

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE NOZ MOSCADA COM DIÓXIDO
DE CARBONO A ALTAS PRESSÕES**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Co-orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

CINTHIA BITTENCOURT SPRICIGO

Florianópolis

1998

**EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE NOZ MOSCADA COM DIÓXIDO DE
CARBONO A ALTAS PRESSÕES**

por

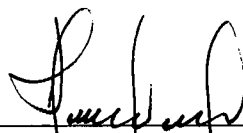
Cinthia Bittencourt Spricigo

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

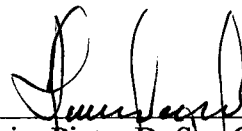
especialidade **Engenharia Química**

Área de Concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**
e aprovada em sua forma final pelo curso de Pós-Graduação em Engenharia Química



Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto
Coordenador

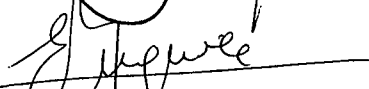
Banca Examinadora:



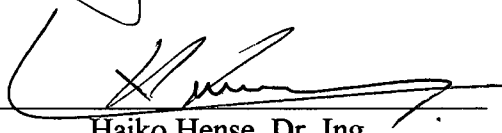
Leonel Teixeira Pinto, D. Sc., Orientador
(Presidente)



Ariovaldo Bolzan, D. Sc., Co-Orientador



Esteban Alberto Brignole, Ph. D.



Haiko Hense, Dr. Ing.

Florianópolis, SC, fevereiro de 1998.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos:

ao meu orientador, Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto e ao meu co-orientador Prof.Dr. Ariovaldo Bolzan.

Aos Professores Dr. Esteban Brignole e Dr. Haiko Hense, por tomarem parte na banca examinadora.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

À Bretzke Alimentos, pelo fornecimento da noz moscada.

À Duas Rodas Industrial, pelo fornecimento de amostras de óleo essencial.

Ao Prof. Adelar Ferreira Novaes, pela amizade, interesse e presença constante.

Ao Luciano, do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, pelo auxílio nas análises laboratoriais.

Ao Prof. Dr. Daniel Barrera Arellano, da UNICAMP, pela gentileza em fornecer as análises cromatográficas dos óleos graxos.

A todos os amigos que não hesitaram em prestar auxílio, especialmente Rodrigo, Luizildo, Ricardo, Lia, Rita e Edevilson. Ao Henri, pelas artes gráficas.

A toda minha família, em especial à minha mãe, Zuleika, pela presença em todas as horas e pelo apoio em todos os sentidos.

Ao meu noivo, Alexandre, pelo carinho e paciência.

*“Para ser grande, sê inteiro: nada
Teu exagera ou exclui.
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim como em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.”*

Fernando Pessoa

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
NOMENCLATURA	xii
RESUMO	xv
SUMMARY	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Introdução	3
2.2 Gases densos	3
2.3 Processo de extração com gases densos	6
2.3.1 Extração de produtos naturais com gases densos	9
2.4 Solubilidade e concentrações de equilíbrio	11
2.5 Modelos matemáticos aplicados à extração de matrizes vegetais com gases densos	12
2.6 Óleo essencial de noz moscada	16
3 MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 Introdução	19
3.2 Equipamento para extração a alta pressão	19
3.3 Procedimento experimental de extração a alta pressão	22
3.3.1 Preparo da matéria-prima	22
3.3.2 Empacotamento do leite com a matéria-prima	22
3.3.3 Operação do equipamento de extração	22
3.4 Procedimentos experimentais complementares	23
3.4.1 Determinação da quantidade de óleo essencial nos extratos	23
3.4.2 Determinação da densidade dos sólidos	24
3.4.3 Determinação da porosidade do leite	26
3.4.4 Determinação do diâmetro médio de partícula	26
3.4.5 Caracterização da noz moscada	27
3.4.6 Determinação da composição do extrato	29

3.4.7 Determinação da densidade do óleo essencial	31
3.5 Procedimentos de cálculo	32
3.5.1 Determinação da vazão volumétrica de CO ₂ no interior do leito de sólidos	32
3.5.2 Determinação da concentração inicial de óleo essencial no sólido	33
3.5.3 Determinação da concentração de soluto no CO ₂ na etapa de taxa constante de extração	34
3.5.4 Cálculo da área interfacial sólido/fluido e do volume total de solvente no extrator	34
3.5.5 Determinação da viscosidade do CO ₂	35
3.5.6 Determinação do coeficiente binário de difusão (D_{AB})	36
4 MODELO MATEMÁTICO	37
4.1 Introdução	37
4.2 Modelo matemático	40
4.2.1 Fase fluida	40
4.2.2 Fase sólida	42
4.3 Equações na forma adimensional	48
4.4 Resolução do modelo	50
4.4.1 Pacote computacional	50
4.4.2 Resolução do sistema de equações	51
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Introdução	53
5.2 Caracterização da noz moscada	54
5.3 Caracterização do óleo essencial e do óleo graxo	54
5.3.1 Massa específica do óleo essencial	54
5.3.2 Resultados das análises cromatográficas	55
5.4 Caracterização das partículas	60
5.4.1 Densidade dos sólidos e porosidade das partículas	60
5.4.2 Diâmetro médio de partícula	61
5.5 Valores calculados	63
5.5.1 Volume molar médio do óleo essencial	63
5.5.2 Massas específicas e viscosidades do CO ₂	64

5.5.3 Coeficiente binário de difusão (D_{AB})	64
5.6 Concentrações de saturação e de equilíbrio	65
5.7 Resultados das extrações	67
5.8 Resultados das aplicações do modelo matemático	79
6 CONCLUSÕES	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
APÊNDICE I - Correlações	91
APÊNDICE II - Dados experimentais	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Valores típicos de densidade e difusividade para gases, líquidos e para fluidos supercríticos nas proximidades do ponto crítico	5
Tabela 2.2 -	Solubilidade qualitativa de alguns compostos em CO ₂ líquido e supercrítico a pressões de até 100 bar	10
Tabela 2.3 -	Taxas de extração para transferência de massa dos modelos matemáticos apresentados na literatura	14
Tabela 5.1 -	Resultados da caracterização da noz moscada	54
Tabela 5.2 -	Resultados da cromatografia gasosa do óleo essencial de noz moscada	56
Tabela 5.3 -	Identificação dos ácidos graxos	58
Tabela 5.4 -	Identificação tentativa dos triglicerídeos presentes no cromatograma do óleo graxo de noz moscada	60
Tabela 5.5 -	Resultados de densidade do sólido e porosidade da partícula calculados a partir da porosimetria a mercúrio	61
Tabela 5.6 -	Diâmetros médios de partícula para as diferentes granulometrias	63
Tabela 5.7 -	Volumes molares dos principais componentes do óleo essencial de noz moscada calculados pelo método de Le Bas	63
Tabela 5.8 -	Massas específicas (ρ) e viscosidades (μ) do CO ₂	64
Tabela 5.9 -	Concentrações de saturação de óleos essenciais em CO ₂ líquido e valor calculado para o óleo essencial de noz moscada	65
Tabela 5.10 -	Concentração de equilíbrio do óleo essencial de noz moscada no CO ₂ líquido para diferentes granulometrias e diferentes tamanhos de leito	66
Tabela 5.11 -	Características dos experimentos com leito de 40 cm	70
Tabela 5.12 -	Características dos experimentos com leito de 10 cm	71
Tabela 5.13 -	Participação percentual do óleo graxo no extrato total em cada experimento	75
Tabela 5.14 -	Melhores resultados obtidos com o ajuste de parâmetros do modelo aos dados experimentais	82

Tabela II.1 -	Dados experimentais da corrida com leito de 40 cm, vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e 2 horas de repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 68,6763 g	93
Tabela II.2 -	Dados experimentais da corrida com leito de 40 cm, vazão de CO ₂ de 200 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e 2 horas de repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 71,0482 g	94
Tabela II.3 -	Dados experimentais da corrida com leito de 40 cm, vazão de CO ₂ de 200 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 72,7196 g	95
Tabela II.4 -	Dados experimentais da corrida com leito de 10 cm, vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 42-48 mesh, massa de noz moscada inicial: 17,7930 g	96
Tabela II.5 -	Dados experimentais da corrida com leito de 10 cm, vazão de CO ₂ de 300 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 42-48 mesh, massa de noz moscada inicial: 17,2665 g	97
Tabela II.6 -	Dados experimentais da corrida com leito de 10 cm, vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 18,7689 g	98
Tabela II.7 -	Dados experimentais da corrida com leito de 10 cm, vazão de CO ₂ de 300 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 20,3785 g	99
Tabela II.8 -	Dados experimentais da corrida com leito de 10 cm, vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 10-14 mesh, massa de noz moscada inicial: 24,2071 g	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Diagrama de fases para um gás	4
Figura 2.2 -	Diagrama PVT generalizado	5
Figura 2.3 -	Dióxido de carbono torna-se supercrítico em um reator do Laboratório Nacional de Los Alamos	7
Figura 2.4 -	Curvas típicas de taxas de extração	8
Figura 3.1 -	Equipamento utilizado para a extração do óleo de noz moscada ...	20
Figura 3.2 -	Equipamentos utilizados para as determinações dos teores de óleo essencial e de água	29
Figura 4.1 -	Representação esquemática do modelo do núcleo de óleo retrátil aplicado à extração de óleos essenciais a partir de partículas vegetais	38
Figura 4.2 -	Desenho esquemático da situação da partícula no instante $t = 0$	43
Figura 4.3 -	Representação esquemática do perfil de concentração inicial na região porosa	44
Figura 5.1 -	Cromatograma do óleo essencial de noz moscada	55
Figura 5.2 -	Análise cromatográfica da composição de ácidos graxos	57
Figura 5.3 -	Análise cromatográfica de triglicerídeos no óleo graxo de noz moscada	59
Figura 5.4 -	Volume de mercúrio acumulado por diâmetro dos poros invadidos na intrusão	61
Figura 5.5 -	Fotografias das partículas de noz moscada tiradas pelo microscópio eletrônico de varredura	62
Figura 5.6 -	Concentração de equilíbrio pela área interfacial/volume total de CO ₂ no extrator	66
Figura 5.7 -	Curvas de extração obtidas com um leito de sólidos de 40 cm. Granulometria: 20-32 mesh, vazão de CO ₂ : 500 cm ³ /min	67
Figura 5.8 -	Curvas de extração por massa de CO ₂ para leitos de 40 cm, partículas de 20 a 32 mesh, com 2 h de repouso ou sem repouso após a pressurização do extrator.....	68

Figura 5.9 -	Curvas de extração por tempo para leitos de 40 cm, partículas de 20 a 32 mesh, com 2 h de repouso ou sem repouso após a pressurização do extrator.....	69
Figura 5.10 -	Curvas de extração para o experimento 1. Granulometria: 42-48 mesh, vazão de CO ₂ : 500 cm ³ /min	72
Figura 5.11 -	Curvas de extração para o experimento 2. Granulometria: 42-48 mesh, vazão de CO ₂ : 300 cm ³ /min	72
Figura 5.12 -	Curvas de extração para o experimento 3. Granulometria: 20-32 mesh, vazão de CO ₂ : 500 cm ³ /min	73
Figura 5.13 -	Curvas de extração para o experimento 4. Granulometria: 20-32 mesh, vazão de CO ₂ : 300 cm ³ /min	73
Figura 5.14 -	Curvas de extração para o experimento 5. Granulometria: 10-14 mesh, vazão de CO ₂ : 500 cm ³ /min	74
Figura 5.15 -	Rendimento em óleo graxo nos experimentos com leitos de 10 cm	74
Figura 5.16 -	Resultados da extração de óleo essencial para diferentes granulometrias e vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min	76
Figura 5.17 -	Curvas de extração para os experimentos da Tabela 5.12	77
Figura 5.18 -	Curvas de extração de óleo essencial obtidas com granulometria de 20-32 mesh	78
Figura 5.19 -	Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 42-48 mesh e vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min	80
Figura 5.20 -	Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 42-48 mesh e vazão de CO ₂ de 300 cm ³ /min	80
Figura 5.21 -	Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 20-32 mesh e vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min	81
Figura 5.22 -	Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 20-32 mesh e vazão de CO ₂ de 300 cm ³ /min	81
Figura 5.23 -	Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 10-14 mesh e vazão de CO ₂ de 500 cm ³ /min	82

NOMENCLATURA

A_i = área interfacial sólido/fluido (m^2/m^3)

C = concentração de soluto na fase fluida (kg/m^3)

C_{eq} = concentração de equilíbrio (kg/m^3)

C_p = concentração de soluto na região porosa do sólido (kg/m^3)

C_{sat} = concentração de saturação do soluto no solvente (kg/m^3)

d = diâmetro do extrator (m)

D_{AB} = coeficiente binário de difusão do soluto no solvente (m^2/s)

D_e = difusividade efetiva (m^2/s)

D_L = coeficiente de dispersão axial (m^2/s)

d_p = diâmetro médio da partícula (m)

e = teor de óleo essencial na noz moscada (g óleo/g noz moscada)

k_f = coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula (m/s)

L = comprimento do leito (m)

M = massa de noz moscada no leito (kg)

$m_{amostra}$ = massa de amostra no penetrômetro (g)

M_B = peso molecular do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP)

m_e = massa de óleo essencial (kg)

m_s = massa de sólidos no leito (g)

N = massa de óleo no núcleo (kg)

n_p = número de partículas no leito

P = massa de óleo dissolvida na região porosa (kg)

\bar{q} = concentração média de soluto na partícula (kg/m^3)

q_0 = concentração inicial de óleo na partícula (kg/m^3)

$Q_{90bar,23^\circ C}$ = vazão volumétrica do CO_2 nas condições de extração (m^3/s)

$Q_{atm}\rho_{CO_2,atm}$ = vazão volumétrica do CO_2 nas condições ambientes (m^3/s)

r = coordenada radial na partícula (m)

R = raio médio da partícula (m)

R_s = razão de solvente (kg/h.kg)

$r_c(t)$ = raio do núcleo retrátil de óleo (m)

r_{c_0} = raio inicial do núcleo retrátil de óleo (m)

t = tempo (s)

T = temperatura (K)

T_r = temperatura reduzida

u = velocidade superficial do CO₂ nas condições de extração (m/s)

v = velocidade intersticial do solvente no leito (m/s)

V = volume da partícula (m³)

V_A = volume molar do soluto (cm³/mol)

V_c = volume do núcleo retrátil (m³)

V_{CO_2} = volume total de CO₂ no extrator (cm³)

V_d = volume de líquido deslocado (m³)

$V_{Hgporos}$ = volume de mercúrio que ocupa os poros da partícula (ml)

$V_{Hgsuperficial}$ = volume de mercúrio que ocupa todos os espaços interparticulares no penetrômetro (ml)

V_{leito} = volume ocupado pelo leito (ml)

$V_{leitobolas}$ = volume do leito preenchido com bolinhas de vidro (cm³)

V_{pen} = volume do penetrômetro (ml)

V_{pic} = volume ocupado no picnômetro (ml)

V_s = volume do penetrômetro ocupado por sólidos (ml)

X = concentração adimensional do soluto na fase fluida $\left(X = C/C_{sat} \right)$

X_p = concentração adimensional do soluto na região porosa do sólido $\left(X_p = C_p/C_{sat} \right)$

$X_p(R)$ = concentração adimensional do soluto na superfície da partícula $\left(X_p(R) = C_p(R)/C_{sat} \right)$

z = distância axial no leito (m)

Z = distância axial adimensional no leito $\left(Z = z/L \right)$

GRUPOS ADIMENSIONAIS

$$a = \text{grupo adimensional} \quad \left(a = vR^2 / D_{AB}L \right)$$

$$Pe = \text{número de Peclet} \quad \left(Pe = Lv / D_L \right)$$

LETRAS GREGAS

ε = porosidade do leito

$\varepsilon_{\text{leitoesferas}}$ = porosidade do leito preenchido com esferas de vidro

ε_p = porosidade da partícula

ϕ = fator de associação do solvente (adimensional)

η = coordenada radial adimensional na partícula $\left(\eta = \frac{r - r_c}{R - r_c} \right)$

η_c = raio adimensional do núcleo retrátil $\left(\eta_c = \frac{r_c}{R} \right)$

μ = viscosidade do CO₂ na temperatura e na pressão do sistema ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)

μ_B = viscosidade do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP)

μ_0 = viscosidade do CO₂ a baixa pressão, calculada na mesma temperatura do sistema a alta pressão ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)

θ = tempo adimensional $\left(\theta = \frac{D_{AB}t}{R^2} \right)$

ρ_a = densidade aparente (g/ml)

$\rho_{\text{CO}_2, \text{atm}}$ = massa específica do CO₂ nas condições ambientes (kg/m^3)

$\rho_{\text{CO}_2, 90\text{bar}, 23^\circ\text{C}}$ = massa específica do CO₂ nas condições de extração (kg/m^3)

ρ_e = densidade do óleo essencial (g/ml)

ρ_{esq} = densidade do esqueleto sólido (g/ml)

ρ_r = densidade reduzida

ρ_s = densidade do sólido poroso (g/ml)

τ = tempo de residência do CO₂ no extrator (s)

RESUMO

Óleo essencial de noz moscada foi extraído com dióxido de carbono líquido a 90 bar e 23 °C. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, e foram investigadas as influências de variáveis de processo, como tamanho de partícula e fluxo de solvente, sobre a taxa e o rendimento da extração. Demonstrou-se que um aumento no fluxo de solvente causou um aumento na velocidade de extração, e que a redução do tamanho de partícula proporcionou um aumento no rendimento em óleo essencial. A extração foi limitada pela resistência interna à transferência de massa. Apesar de o CO₂ líquido ter extraído preferencialmente o óleo essencial, houve a extração simultânea de óleo graxo, presente em grande quantidade na noz moscada. Os resultados experimentais obtidos sugeriram que o óleo graxo pode atuar como uma resistência adicional à extração do óleo essencial. Foi proposto o uso de um modelo matemático baseado no tradicional *shrinking core model*. O modelo assume a existência de um núcleo de óleo essencial no interior de uma partícula esférica, o qual se reduz continuamente com o decorrer da extração. Os coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial foram calculados através de correlações matemáticas obtidas para dióxido de carbono denso. O coeficiente de difusão efetiva foi utilizado como parâmetro de ajuste. O modelo foi capaz de prever o comportamento das curvas experimentais de extração em todas as suas etapas e para todos os tamanhos de partícula utilizados. No entanto, não contempla características das curvas devidas à resistência à transferência de massa causada pelo alto teor de óleo graxo da noz moscada, e algumas restrições foram observadas com relação à concepção de partículas simétricas.

SUMMARY

Nutmeg essential oil was extracted with liquid carbon dioxide at 90 bar and 23 °C. The experiments were performed in a laboratory-scale equipment, and the influence of process variables, like particle size and solvent flow, on extraction rate and essential oil yield was investigated. It was shown that an increase in solvent flow causes an increase in the extraction rate, and that smaller particles give larger yields. The extraction was limited by the internal mass transfer resistance. Although the liquid CO₂ was more selective towards the essential oil, some fatty oil was coextracted. In fact, the experimental results suggested that the high fatty oil content of the nutmeg constitute an additional resistance to the essential oil extraction. The use of a mathematical model based on the traditional shrinking core model was proposed. This model assumes the existence of an essential oil core located inside the spherical particle, and that this core shrinks during the extraction. Axial dispersion and mass transfer coefficients were calculated from mathematical correlations obtained for dense carbon dioxide. The effective diffusion coefficient was used as adjustable parameter. The model was able to predict the behavior of the experimental extraction curves in all its stages and for all the particle sizes used. However, it does not support the influences of mass transfer resistance caused by the high fatty oil content of the nutmeg, and some restrictions were found related to the assumption of symmetric particles.

1 INTRODUÇÃO

No mercado mundial, os óleos essenciais são conhecidos como produtos de alto valor agregado, utilizados, por suas propriedades aromáticas e terapêuticas, em perfumes, drogas medicinais e alimentos. Os processos convencionais de extração desses óleos, a partir de matrizes vegetais como folhas, flores, raízes e sementes, envolvem a utilização de solventes orgânicos ou técnicas de arraste a vapor. Devido à sua termossensibilidade, os óleos essenciais assim obtidos perdem algumas características naturais de aroma, tanto no próprio processo de extração quanto na etapa de remoção do solvente orgânico. A extração de produtos naturais utilizando gases densos é uma alternativa para a produção de óleos essenciais com características de aroma fiéis à matriz vegetal de origem. O CO_2 é o gás mais utilizado neste tipo de extração, por ser atóxico, inerte, ecologicamente correto, barato e disponível, além de possuir propriedades críticas amenas. Apesar de apresentar todas estas vantagens, a extração de óleos essenciais com gases densos ainda é incipiente a nível industrial, principalmente devido ao alto custo da instalação de uma planta para operação a alta pressão. Muitos trabalhos científicos vem sendo realizados visando otimizar o processo de extração de vários óleos essenciais com CO_2 comprimido, tanto no estado líquido quanto no supercrítico. Há um esforço dos pesquisadores para entender a fenomenologia do processo em escala laboratorial e propor modelos matemáticos capazes de suportar um *scale-up*. Neste trabalho, o processo de extração de óleos essenciais com gases densos será realizado utilizando-se a noz moscada, uma semente muito aromática, de uso destacado na indústria de processamento de carnes, tradicional no Estado de Santa Catarina.

O presente trabalho tem como objetivo investigar o processo de extração de óleo essencial de noz moscada com CO_2 líquido sob os pontos de vista experimental e de modelagem matemática. Experimentalmente, pretende-se estudar a influência da granulometria do sólido e da vazão de solvente sobre o rendimento e a velocidade da extração. Sob o ponto de vista de simulação, pretende-se propor um modelo matemático capaz de prever o comportamento do processo de extração do óleo essencial em todas as suas etapas e para todas as situações experimentais empregadas. Para viabilizar a realização destes objetivos, a noz moscada foi submetida a uma caracterização em termos de forma de partícula, porosidade, conteúdo em óleo essencial e óleo graxo, além da caracterização dos extratos obtidos.

Este trabalho está estruturado em capítulos. No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica tratando de algumas propriedades dos gases densos e seu uso em processos de extração de produtos naturais a partir de matrizes vegetais. Também nesse capítulo encontram-se algumas informações fundamentais a respeito dos fenômenos de transferência de massa envolvidos na extração de produtos naturais com gases densos e de alguns modelos matemáticos apresentados na literatura, além de informações referentes à própria noz moscada e seu óleo essencial. O capítulo 3, referente a material e métodos, descreve os detalhes dos experimentos de extração executados e das análises de caracterização da noz moscada. A proposição do modelo matemático é apresentada no capítulo 4, discutindo-se sua formulação conceitual, as hipóteses envolvidas e o equacionamento resultante, além dos métodos utilizados para a sua resolução. Finalmente, no capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados experimentais e os resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático proposto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Dentre todas as aplicações dos fluidos a alta pressão, comumente denominados gases densos, a extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais tem recebido grande atenção da comunidade científica. De fato, os óleos essenciais são produtos termolábeis, delicados e de alto valor agregado, justificando o uso de um processo de extração que requeira um maior investimento inicial. Os processos de extração com gases densos a partir de matrizes sólidas normalmente são realizados em modo semi-contínuo, com o fluido passando continuamente através de um leito fixo.

Apesar de a aplicação industrial de extrações com gases densos ser ainda bastante tímida, a comunidade científica vem realizando uma série de pesquisas acerca dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no processo, e da aplicação de modelos matemáticos capazes de suportar um *scale-up*.

Neste capítulo serão discutidas algumas das características dos gases densos que os tornam tão interessantes como solventes, e sua aplicação na extração de produtos naturais. Também será apresentada uma descrição das etapas dos processos de extração, destacando-se alguns modelos matemáticos propostos na literatura. Ao final do capítulo há uma seção dedicada exclusivamente à noz moscada e seu óleo essencial, utilizados neste trabalho.

2.2 Gases densos

A extração de produtos naturais utilizando gases densos como solventes vem sendo estudada há alguns anos pela comunidade científica. Esse processo apresenta-se como uma

alternativa para a obtenção de compostos de alto valor agregado com elevado grau de pureza, sem a necessidade de uma etapa adicional para a remoção de solventes, como é comum nos processos convencionais (RIZVI *et alii*, 1986).

O poder de solvatação de um gás, comprimido até pressões próximas ou superiores à sua pressão crítica, está diretamente relacionado com o resultante aumento de densidade (McHUGH & KRUKONIS, 1986). A Figura (2.1) apresenta um diagrama de fases para um gás, mostrando o ponto crítico e a região de fluido supercrítico.

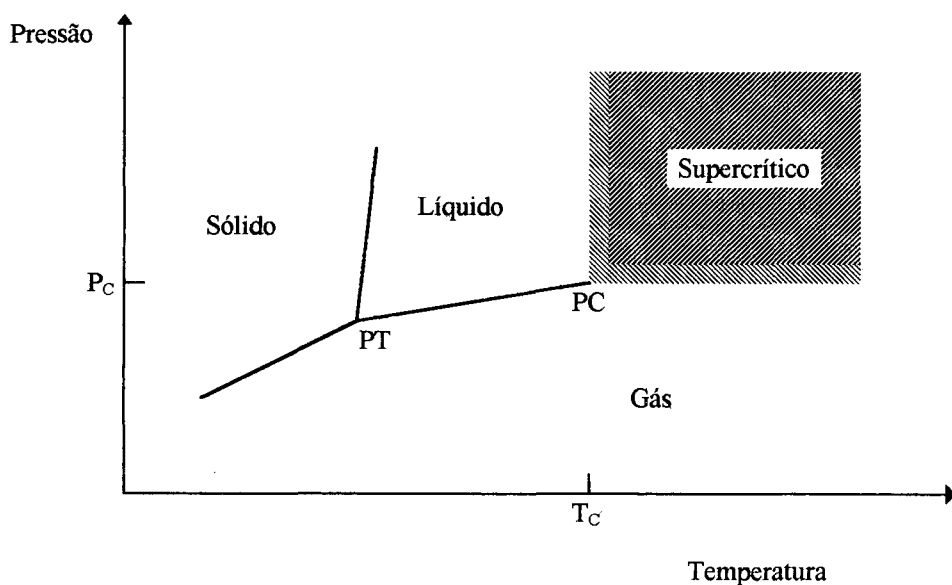


Figura 2.1 - Diagrama de fases para um gás. (PC) ponto crítico, (PT) ponto triplo, (T_c) temperatura crítica, (P_c) pressão crítica (BRUNNER, 1994)

Na região supercrítica, líquido e gás tornam-se uma única fase cujas propriedades físicas são intermediárias entre gases e líquidos. A Tabela (2.1) apresenta valores típicos de densidade, viscosidade e difusividade para as três fases.

Tabela 2.1 - Valores típicos de densidade, viscosidade e difusividade para gases, líquidos e para fluidos supercríticos nas proximidades do ponto crítico (Rizvi *et alii*¹, segundo GERMER, 1991).

ESTADO	Massa específica (g/cm ³)	Difusividade (cm ² /s)	Viscosidade (g/cm.s)
Gasoso	$(0,6 - 2,0) \times 10^{-3}$	0,1 - 0,4	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
<u>Supercrítico</u>			
P _c , T _c	0,2 - 0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
4P _c , T _c	0,4 - 0,9	$0,2 \times 10^{-3}$	$(3,0 - 9,0) \times 10^{-4}$
Líquido	0,6 - 1,6	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3,0) \times 10^{-2}$

Densidades e difusividades altas, associadas a viscosidades baixas, conferem aos fluidos supercríticos alto poder de solvatação e de penetração, o que os torna muito interessantes como solventes (WILLIAMS, 1981). A Figura (2.2) representa um diagrama PVT generalizado, mostrando as isotermas e as alterações de densidade com a pressão. Temperatura, pressão e densidade são indicadas em termos de variáveis reduzidas (T_r , P_r e V_r).

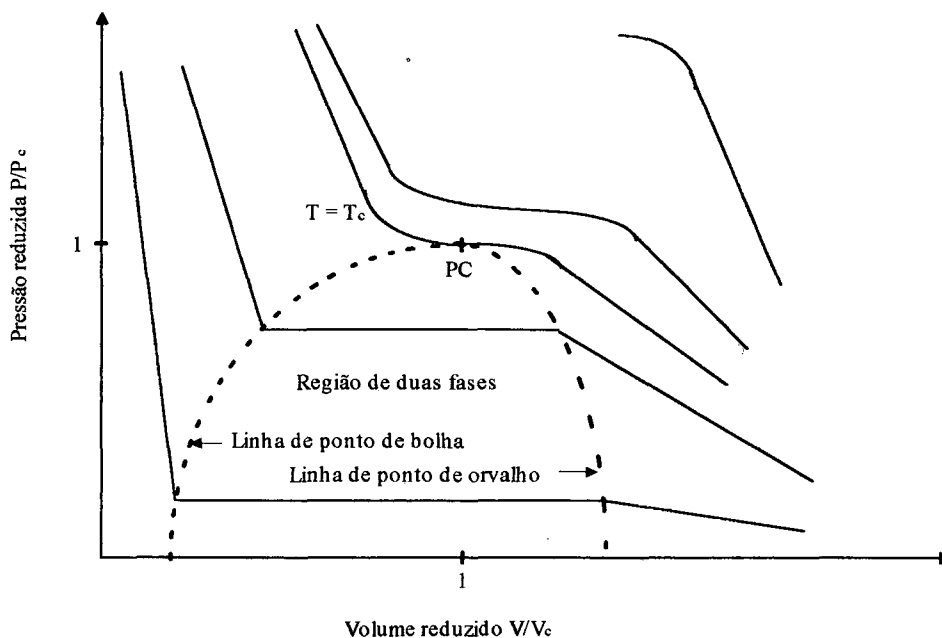


Figura 2.2 - Diagrama PVT generalizado (BRUNNER, 1994)

¹ RIZVI, S. S. H.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A.; DANIELS, J. A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. **Food Tech.** V.40, n.6, p.55-64, 1986.

Observa-se por esta Figura que, na região logo acima do ponto crítico, pequenas variações de pressão ao longo de uma isoterma correspondem a grandes variações de densidade. Esta propriedade permite que a densidade do solvente seja ajustada através da pressão e da temperatura, alterando, conseqüentemente, seu poder de solvatação. A possibilidade de ajustar a densidade do solvente é utilizada para alterar sua seletividade frente a diferentes solutos. No estado líquido, os fluidos também possuem alto poder solvente devido às altas densidades. Neste caso, porém, a densidade é pouco afetada, mesmo por aumentos substanciais de pressão (WILLIAMS, 1981).

Na Figura (2.3) são apresentadas fotos da transformação de um líquido pressurizado em fluido supercrítico. É interessante observar a gradativa formação de uma única fase, semelhante a uma névoa.

2.3 Processo de extração com gases densos

A extração de substâncias a partir de materiais sólidos realiza-se, normalmente, em extratores em forma de coluna, onde o material a ser extraído constitui um leito fixo. O solvente, à temperatura e pressão desejadas, percorre o leito continuamente, carregando consigo o soluto. À saída do extrator o solvente sofre uma expansão, levando à precipitação do soluto. Após a coleta do extrato, o solvente pode ser recomprimido e reutilizado na extração (RIZVI *et alii*, 1986).

Inicialmente, o soluto encontra-se na estrutura porosa do sólido. A extração desse soluto por um fluido denso consiste de duas etapas principais, conforme apresentado pela Figura (2.4), que mostra duas curvas típicas de taxas de extração (BRUNNER, 1994). Na primeira, conhecida como etapa de taxa constante de extração, o soluto mais acessível é extraído pelo solvente com facilidade. Nessa etapa a transferência de massa é constante e relaciona-se com a interface entre sólido e fluido. A segunda etapa é caracterizada por uma taxa decrescente de extração. A quantidade de soluto no interior do extrator diminuiu e não se encontra mais prontamente disponível ao solvente. A estrutura porosa do sólido exerce uma resistência importante ao transporte de massa, causando uma diminuição da concentração do extrato no solvente que deixa extrator. A curva 1 da Figura (2.4) é um exemplo de extração em duas etapas.

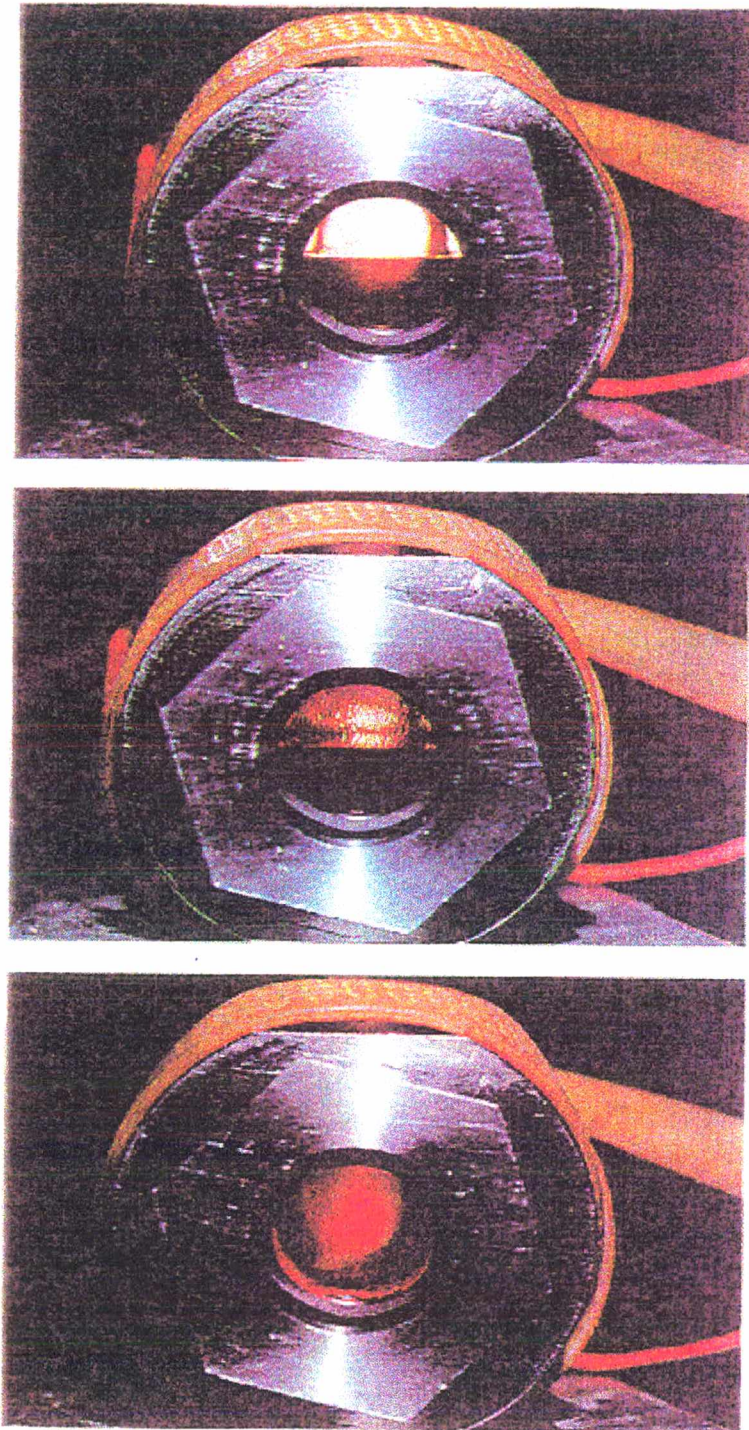


Figura 2.3 - Dióxido de carbono torna-se supercrítico em um reator de 60 ml construído em aço inox no Laboratório Nacional de Los Alamos. O CO_2 encontra-se nas fases líquida e gasosa a 30°C e 1000 psi (foto superior) e começa a transição de fase para o estado supercrítico à medida em que a temperatura aumenta (foto do meio). A solução unifásica de CO_2 supercrítico é mostrada na foto inferior (BLACK, 1996).

BRUNNER (1994) também cita os efeitos da concentração inicial de soluto e do tempo de residência do solvente no extrator sobre o formato da curva de extração. Podem-se observar taxas decrescentes de extração caso o solvente não permaneça tempo suficiente em contato com o soluto para atingir uma concentração máxima. Algumas curvas de extração podem não apresentar uma etapa de transferência de massa constante, como por exemplo a curva 2 da Figura (2.4). Esse efeito pode ser causado por uma baixa concentração inicial de soluto na matriz sólida ou por inacessibilidade do soluto ao solvente, isto é, a resistência interna à transferência de massa domina o processo desde o início.

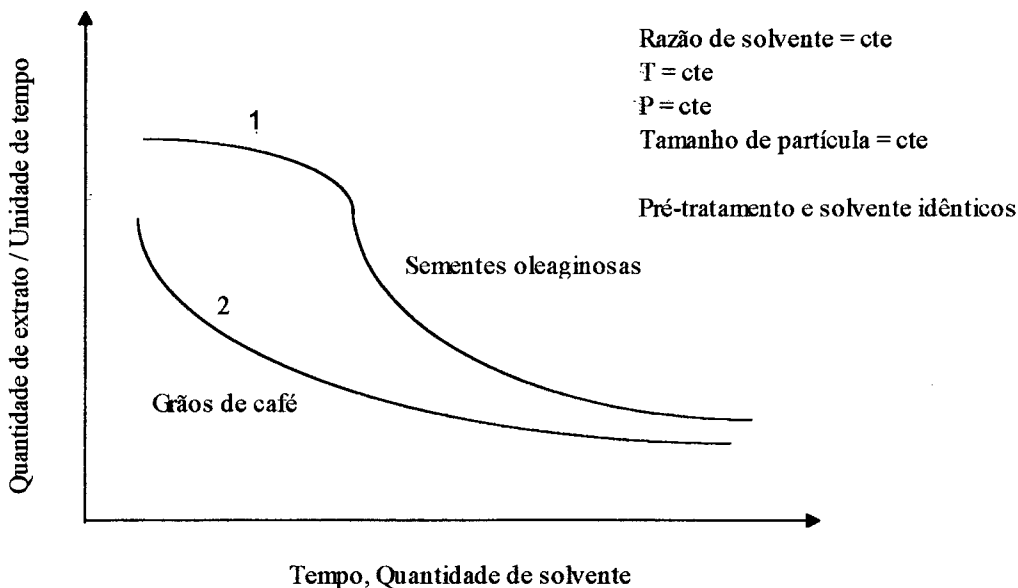


Figura 2.4 - Curvas típicas de taxas de extração (BRUNNER, 1994)

Sob o ponto de vista de rendimento, é preciso considerar alguns fatores que exercem influências importantes sobre a eficiência do processo. Fixadas a pressão e a temperatura de operação, a razão de solvente (*solvent ratio*), definida como a razão entre a vazão mássica de solvente e a massa de sólidos, é um dos fatores mais relevantes para o processo de extração (BRUNNER, 1994). O aumento da vazão mássica de solvente para uma quantidade fixa de sólidos pode resultar em uma redução da carga do solvente, devido a um menor tempo de residência. No entanto, devido à maior vazão, a velocidade de extração tende a aumentar até um valor máximo a partir do qual pode sofrer um declínio (BRUNNER, 1994).

A resistência à transferência de massa no interior das partículas sólidas muitas vezes é dominante no processo. Para reduzi-la e, conseqüentemente, aumentar o rendimento da extração, usa-se reduzir o tamanho das partículas de modo a aumentar a área de contato sólido/solvente e diminuir a distância que o soluto deve percorrer no interior da partícula porosa. A redução da granulometria do sólido não pode ser realizada indefinidamente, pois partículas muito pequenas podem formar aglomerados e interromper a passagem do solvente pelo leito (BRUNNER, 1994). ROY *et alii* (1996), extraíndo óleo de gengibre com CO₂ supercrítico, demonstraram que a taxa de extração aumentou com a redução do tamanho de partícula. SOVOVÁ *et alii* (1994b) estudaram o efeito da moagem de sementes de uva sobre a taxa de extração do óleo e demonstraram que a redução do tamanho de partícula implica em um aumento da taxa de extração. Ao final da extração as curvas para partículas menores atingiram maiores rendimentos.

2.3.1 Extração de produtos naturais com gases densos

Muitos materiais vem sendo submetidos à extração com gases densos, alguns, inclusive, em escala industrial. Dentre eles destacam-se as matrizes vegetais como folhas, raízes e sementes das quais são extraídos óleos graxos e óleos essenciais, os últimos considerados produtos de alto valor agregado (SMITH, 1995). No caso dos óleos essenciais, que são compostos de baixo peso molecular, apolares ou pouco polares, o CO₂ é o solvente normalmente utilizado para a extração. Além das características de não-flamabilidade, atoxicidade e baixo custo, o CO₂ possui propriedades críticas amenas: a temperatura crítica (T_c) é de 31,8°C, e a pressão crítica (P_c) é de 73,8 bar (MOYLER, 1993b). Os óleos essenciais mostram boa solubilidade em CO₂ a alta pressão e, muitas vezes, CO₂ líquido é utilizado na extração desses produtos. A Tabela (2.2) apresenta alguns compostos mais ou menos solúveis em CO₂ líquido e supercrítico a baixas pressões (até 100 bar).

Tabela 2.2 - Solubilidade qualitativa de alguns compostos em CO₂ líquido e supercrítico a pressões de até 100 bar. (MOYLER, 1993b)

Muito solúveis	Pouco solúveis	Quase insolúveis
-orgânicos de PM* até 250	-orgânicos de maior PM*, até 400	-PM* acima de 400
-monoterpenos e sesquiterpenos	-terpenos e sesquiterpenos substituídos	-Açúcares, proteínas
-tióis, pirazinas e tiazóis	-água, ácido oleico, glicerol, decanol	-taninos, ceras
-ácido acético, benzaldeído, hexanol, acetatos de glicerol	-lipídeos saturados	-clorofila, carotenóides, ácidos cítrico e málico
		-aminoácidos, nitratos, pesticidas, inseticidas

*PM - peso molecular.

Extratos de óleos essenciais obtidos com pressões de 200 a 300 bar e temperaturas de 40 a 50°C contêm oleorresinas e pigmentos removidos das matrizes vegetais. Por sua vez, a extração com CO₂ líquido feita a pressões entre 50 e 80 bar e temperaturas entre 0 e 10°C produz extratos mais puros e com características de aroma mais fiéis à matriz vegetal, devido às condições mais amenas de temperatura e pressão (MOYLER, 1993a).

Extratos obtidos com CO₂ líquido podem conter lipídeos de baixo peso molecular, se estes estiverem presentes na matriz vegetal (usualmente sementes). A solubilidade de lipídeos como ácidos graxos, triglicerídeos, gorduras e óleos graxos em CO₂ denso depende das condições de pressão, temperatura e de características estruturais dos compostos. Os compostos com menor cadeia e maior grau de saturação são os mais solúveis. A presença de grupos funcionais que aumentem a pressão de vapor do composto também leva a um aumento de solubilidade. No que se refere ao solvente, a solubilidade aumenta com o aumento de pressão a temperatura constante, mas diminui com o aumento de temperatura a pressão constante (YU *et alii*, 1994). WELLS *et alii* (1990) determinaram a curva de solubilidade da trimiristina em CO₂ supercrítico a 40°C. Os resultados demonstraram um incremento de solubilidade de 0,01%, a pressões em torno de 90 bar, até cerca de 0,8% a pressões na faixa de 300 bar.

SOVOVÁ *et alii* (1994a) observaram a presença de pequenas quantidades de óleo graxo no óleo essencial de sementes de cominho-armênio extraído com CO₂ líquido. As sementes continham, inicialmente, 2,8% de óleo essencial e 13% de óleo graxo. A mesma extração foi

realizada com CO₂ supercrítico a baixa pressão (90 bar, 40°C) e nenhum óleo graxo foi observado no extrato. Nesse trabalho, a extração com CO₂ líquido mostrou ser mais eficiente, porém, menos seletiva quando comparada ao CO₂ supercrítico. REVERCHON *et alii* (1993) utilizaram CO₂ supercrítico na extração de óleo essencial de alfavaca, rosmaninho e manjerona. Em todos os casos, houve co-extração de ceras cuticulares. Essas foram separadas do óleo essencial na saída do extrator através de dois coletores, cujas condições de temperatura e pressão foram selecionadas para recuperar completamente as ceras no primeiro, e o óleo essencial, no segundo. Normalmente, grupos de compostos semelhantes, como óleos essenciais, são analisados como compostos pseudopuros (FERREIRA, 1996). No caso de co-extração de grupos de compostos diferentes, como foi o caso do óleo essencial e das ceras cuticulares, é conveniente separar as curvas de extração para cada grupo.

Uma comparação entre destilação a vapor e extração com CO₂ líquido em termos de rendimento foi apresentada por NAIK *et alii* (1989) para uma série de produtos naturais como cravo-da-índia, gengibre, cardamomo, sândalo, vetiver e macis. Na maioria dos experimentos, a extração com CO₂ líquido resultou em maior rendimento em extrato com menor tempo de processo.

FERREIRA (1991) extraiu óleo essencial de pimenta-do-reino com CO₂ líquido. Utilizando pressões entre 63,5 e 76 bar e temperaturas entre 14 e 20°C, obteve 96% de recuperação do óleo presente nos frutos. GERMER (1989) também utilizou CO₂ líquido para extrair óleo essencial de cravo-da-índia, obtendo rendimentos da ordem de 20% em massa (massa de óleo/massa de sólidos). LEE *et alii* (1994) extraíram óleo de semente de prímula com CO₂ a alta pressão, obtendo rendimentos de até 21% (w/w).

2.4 Solubilidade e concentrações de equilíbrio

Em um processo de extração que se comporta conforme a curva 1 da Figura (2.4), a etapa inicial se caracteriza por uma concentração constante de soluto no solvente. O valor dessa concentração pode variar, sendo influenciado pela razão de solvente e pela transferência de

massa. A solubilidade de equilíbrio do soluto no solvente é o maior valor que pode ser obtido na etapa de taxa constante de extração (BRUNNER, 1994).

FERREIRA (1996) determinou a solubilidade do óleo essencial de pimenta-do-reino a partir da etapa de taxa constante de extração, considerando o soluto como uma substância pseudopura. A determinação foi realizada escoando-se solvente continuamente através do leito de sólidos, conforme procedimento descrito por McHUGH & KRUKONIS (1986). O tempo de contato entre o solvente e o sólido deveria ser longo o suficiente para garantir que a concentração obtida na etapa de taxa constante representasse a solubilidade. Em um procedimento semelhante, SOVOVÁ *et alii* (1994a) determinaram a solubilidade do óleo essencial de cominho-armênio em CO₂ supercrítico. Nesse caso, porém, em vez de sólidos, o extrator foi preenchido com lã de vidro molhada com o óleo essencial.

Em muitos casos, as concentrações obtidas durante a primeira etapa da extração estão longe do valor de solubilidade obtido com o composto puro. Quando se trata de uma matriz sólida, forças de interação internas podem afetar o equilíbrio, limitando a concentração atingida pelo sistema durante o período de taxa constante de extração (BRUNNER, 1994). STUART (1995) verificou que um aumento na granulometria das folhas de alfavaca submetidas à extração com CO₂ denso resultava em uma redução da concentração na etapa de taxa constante de extração. Verificou também que esse efeito era reduzido quando se passava do CO₂ líquido para CO₂ supercrítico, provavelmente devido ao maior poder de penetração do último na amostra.

2.5 Modelos matemáticos aplicados à extração de matrizes vegetais com gases densos

A extração de compostos a partir de matrizes vegetais é um processo que envolve uma série de fenômenos de transferência de massa. Os solutos encontram-se na estrutura porosa do vegetal, de onde devem ser retirados pelo solvente e transportados para a fase fluida. Portanto, o processo deve ser modelado como um sistema heterogêneo composto por duas fases (BRUNNER, 1994). Conforme apresentado na Figura (2.4), a extração pode ocorrer em duas

etapas, uma, com taxa constante de extração, e outra limitada pela resistência interna à transferência de massa. Considerando-se a natureza porosa da matriz vegetal, é comum que a resistência interna à transferência de massa seja um fator extremamente importante no processo, se não decisivo (BRUNNER, 1994).

Uma série de modelos matemáticos vêm sendo propostos na literatura para a extração de óleos e essências vegetais com gases densos. Alguns são extremamente simples, considerando apenas valores médios e ajustando-se a dados experimentais para determinar parâmetros, que podem não ter nenhum sentido físico. Para uma modelagem mais completa seria preciso levar em consideração fatores como dispersão axial e radial, difusão intraparticular, transferência de massa através da interface sólido/fluido, resistência à transferência de massa devido a reações químicas e transições de fase (BRUNNER, 1994). No entanto, modelos mais complexos são limitados pelo grande número de parâmetros a serem determinados e pelas próprias dificuldades matemáticas na sua resolução.

Vários trabalhos propuseram o uso de um modelo que assume a existência de dois períodos no processo: o primeiro, onde o óleo facilmente acessível ao solvente é removido a uma taxa constante, e um segundo período, controlado pela resistência interna à transferência de massa, que corresponde à extração do óleo preso no interior da matriz sólida (COELHO, 1996; FERREIRA, 1996; SOVOVÁ, 1994). O modelo é composto por duas equações, uma para a fase sólida e outra para a fase fluida, representadas pelas equações (2.1) e (2.2), respectivamente:

$$-\rho_s(1-\varepsilon)\frac{\partial x}{\partial t} = J(x,y) \quad (2.1)$$

$$\rho\varepsilon\frac{\partial y}{\partial t} + \rho U\frac{\partial y}{\partial h} = J(x,y) \quad (2.2)$$

onde: h = coordenada axial (m)

$J(x,y)$ = taxa de transferência de massa ($\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)

t = tempo (s)

U = velocidade superficial do solvente (m/s)

x = concentração do soluto na fase sólida relacionada ao sólido livre de soluto

y = concentração do soluto na fase solvente relacionada ao solvente livre de soluto

ε = porosidade do leito

ρ = massa específica do solvente (kg/m^3)

ρ_s = massa específica do sólido (kg/m^3)

O termo $J(x,y)$ é uma força motriz para a extração que toma formas distintas nos períodos anteriores e posteriores ao consumo do óleo facilmente acessível ao solvente. Esta força motriz baseia-se nos coeficientes de transferência de massa na fase fluida e na fase sólida, e recebeu interpretações diversas, conforme apresentado na Tabela (2.3).

Tabela 2.3 - Taxas de extração para transferência de massa dos modelos matemáticos apresentados na literatura (segundo SOVOVÁ, 1994)

Referência	$J(x > x_k, y)$	$J(x \leq x_k, y)$
Lee et alii, 1986	$k_f a_0 \rho (y^* - y)$	—
Cygnarowicz et alii, 1992	$k_f a_0 \rho (y^* - y) \exp \left[\ln(0,001) \frac{x_0 - x}{x_0 - x_k} \right]$	
Lack, 1985	$k_f a_0 \rho (y^* - y)$	$k_f a_0 \rho (y^* - y) x / x_k$
Pekhov e Goncharenko, 1968	—	$k_s a_0 \rho_s x$
SOVOVÁ, 1994	$k_f a_0 \rho (y^* - y)$	$k_s a_0 \rho_s x (1 - y / y^*)$

onde: a_0 = área interfacial específica (m^{-1})

k_f = coeficiente de transferência de massa na fase fluida (m/s)

k_s = coeficiente de transferência de massa na fase sólida (m/s)

x_k = concentração de soluto na fase sólida facilmente acessível ao solvente (adimensional)

x_0 = concentração inicial de soluto na fase sólida (adimensional)

y^* = solubilidade (adimensional)

Os parâmetros $k_f a_0$ e $k_s a_0$ são estimados a partir de curvas de extração experimentais. Uma das maiores dificuldades encontradas quando da utilização deste tipo de modelo é a determinação de x_k , a concentração de soluto de fácil acesso ao solvente (FERREIRA, 1996).

REVERCHON *et alii* (1993) adotaram um modelo baseado em uma única partícula para ser usado na extração a partir de folhas. Nesse trabalho, óleo essencial e ceras cuticulares foram tratados separadamente e a extensão do modelo de uma única partícula para o leito inteiro

baseou-se na consideração de que todas as partículas comportavam-se da mesma maneira. O perfil de concentração da fase sólida ao longo do leito foi desconsiderado. O fluxo difusivo no interior da partícula deveria ser igual ao fluxo através do filme na superfície. O coeficiente de transferência de massa na fase fluida foi obtido através da correlação proposta por Tan *et alii*² e a difusividade na matriz sólida foi utilizada como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais. As difusividades estimadas variaram entre $(1,5 \text{ e } 2,8) \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Esses valores permitiram um bom ajuste do modelo às curvas experimentais para diferentes materiais, tamanhos de partícula e escalas experimentais. Para todas as matrizes analisadas, a difusão intraparticular foi a etapa limitante do processo. O modelo representou bem os dados experimentais, e demonstrou-se que a difusão intrapartícula foi a etapa limitante do processo.

BRUNNER (1994) propôs um modelo mais complexo, considerando dispersão axial na fase fluida e uma relação de equilíbrio na interface sólido/solvente (isoterma de adsorção). O balanço de massa para a fase sólida assumia que esta era uniforme e que o extrato estava igualmente distribuído em todo o material. Fenômenos de transporte como difusão nos poros e difusão no sólido foram incluídos no coeficiente de difusão efetiva. Este modelo foi utilizado para representar dados experimentais, obtidos em laboratório, na extração de teobromina a partir de cascas de semente de cacau. Para tal, os parâmetros dispersão axial, coeficiente de difusão efetiva e coeficiente de transferência de massa foram ajustados às curvas experimentais. Com os valores obtidos o modelo representou bem os resultados das extrações realizadas em uma planta piloto.

O *shrinking core model*, um modelo tradicional na área de reatores químicos, foi adaptado por ROY *et alii* (1996) para a extração de óleo essencial de gengibre. Esse modelo assume a existência de um núcleo de óleo no interior da partícula, que se retrai à medida que se processa a extração. A região entre o núcleo e a superfície da partícula é representada pela lei de Fick, e a variação temporal da concentração média no sólido é igualada à transferência de massa no filme externo à partícula. O raio do núcleo de óleo é recalculado a cada instante, utilizando-se a concentração média de óleo no sólido. Difusividade efetiva e solubilidade foram os parâmetros utilizados para o ajuste do modelo aos dados experimentais.

Observa-se, entre os pesquisadores, uma tendência à utilização de modelos matemáticos cada vez mais representativos do processo real de extração com gases densos. Mesmo dispersões radiais vêm sendo incluídas através da divisão do leito em cilindros coaxiais (BRUNNER, 1994).

² TAN, C. S.; LIANG, S. K.; LIOU, D. C. Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor. **Chem. Eng. J.** v.38, p.17, 1988.

O fato é que fenômenos não levados em consideração nas equações do modelo estão embutidos em parâmetros que ficam mascarados com os ajustes aos resultados experimentais. Em uma concepção ideal, os parâmetros deveriam ser obtidos independentemente do modelo, para que os resultados pudessem ser analisados com maior precisão, sem interferências. No entanto, valores são escassos na literatura, dada a variedade e a complexidade dos compostos extraídos, e a diversidade de condições de temperatura e pressão utilizadas nos processos (BRUNNER, 1994).

2.6 Óleo essencial de noz moscada

Chama-se noz moscada a semente da *Myristica fragrans* Houttuyn, uma árvore de 10 a 15 m cultivada em regiões tropicais. No comércio internacional de especiarias, a noz moscada é classificada como procedente das “Índias Orientais”(Indonésia) ou das “Índias Ocidentais” (Caribe) (FERRAO, 1993). Os maiores produtores são Indonésia e Sri Lanka (UNIVERSITY OF THE WEST INDIES).

A noz moscada é um condimento utilizado em indústrias de carnes e em alimentos como sopas e molhos. Seu sabor é adocicado, picante e quente. Comercialmente é encontrada moída ou na forma de noz inteira, neste caso recoberta por cal para evitar o ataque de insetos (GIACOMETTI, 1989). A noz moscada é envolta por uma membrana vermelha chamada macis, da qual é extraído um óleo essencial semelhante ao da semente e muito bem cotado no mercado de aromas (MOYLER, 1993a). A composição da noz moscada varia muito com a origem, solo e clima. Porém, algumas faixas de valores são fornecidas na literatura. Conforme citado por GERHARDT (1975), o “Manual de Química de los Alimentos” confere valores de 3 a 8% para o conteúdo de água. A perda por dessecação durante duas horas a 100 °C varia entre 9,9 e 16,5%. O extrato etéreo pode variar em uma faixa entre 22,3% e 46,9%.

Em termos de óleos essenciais, o conteúdo gira em torno de 5 a 15%, uma faixa bastante ampla (GIACOMETTI, 1989). A miristicina, perfazendo cerca de 4% do óleo, é o componente característico da noz moscada (GERHARDT, 1975). Estudos revelam que a miristicina, ou metoxi-safrol, é narcótica e tóxica se ingerida em grandes quantidades (10-15 g de noz moscada) (GERHARDT, 1975). Dentre os componentes do óleo essencial, cerca de 80% são representados

por terpenos tais como α , β e χ -pineno, sabineno, limoneno e 4-terpineol. Outros componentes importantes são, além da miristicina, eugenol, elemicina e saffrol (BAUER, 1985). O óleo essencial de noz moscada é utilizado em produtos de padaria, sopas desidratadas, sorvetes, molhos e carnes processadas (DZIEZAK, 1989). Também faz parte da composição de diversas drogas medicinais, perfumes e xampus. Em aromaterapia é utilizado como estimulante e energizante (FRONTIER COOPERATIVE HERBS).

A noz moscada é composta por uma grande quantidade de óleo graxo conforme pode ser verificado pelos valores do extrato etéreo citados anteriormente. Esse óleo é conhecido como manteiga de noz moscada, pois é sólido à temperatura de 20 °C. O principal componente é a trimiristina, um triglicerídeo saturado do ácido mirístico (14 carbonos) (GERHARDT, 1975).

Tradicionalmente, o óleo essencial de noz moscada é extraído por uma corrente de vapor (FERRAO, 1993), porém a exposição ao calor resulta em perda de alguns voláteis com conseqüente perda na qualidade do óleo (MOYLER, 1993a). A extração com CO₂ líquido é uma alternativa para a obtenção de um óleo com o aroma verdadeiro e característico da noz moscada fresca. MOYLER (1993a) apresenta algumas características do óleo de macis (a membrana que recobre a noz moscada) obtido por extração com CO₂ líquido, utilizando condições de 50 a 80 bar e 0 a 10°C. O extrato obtido continha, além do óleo essencial, cerca de 50% de componentes não voláteis, sendo a maioria lipídeos saturados de baixo peso molecular. Conforme MOYLER (1993b), a presença de lipídeos não é prejudicial ao uso dos óleos essenciais. Ao contrário, pode melhorar sua solubilidade em alguns produtos. Em perfumes, os triglicerídeos podem atuar como fixadores naturais.

Extratos de noz moscada obtidos com CO₂ líquido encontram-se comercialmente disponíveis na Universal Flavour Limited, uma empresa com sede em Bletchley, Reino Unido (MOYLER, 1993b). Um trabalho publicado por essa empresa e citado por MOYLER (1993b), reporta um rendimento de 16% obtido na extração de óleo essencial de noz moscada com CO₂ líquido, sendo que o extrato continha 40% em peso de lipídeos saturados de baixo peso molecular.

No Brasil, a noz moscada é um condimento tradicional de uso largamente difundido. Especialmente no sul do país, onde se concentram indústrias de processamento de carnes, é um dos condimentos mais importantes, juntamente com a pimenta-do-reino, cebola e alho. A maioria da noz moscada comercializada no Brasil provém da Indonésia, podendo ser facilmente encontrada na forma de sementes inteiras ou em pó.

↘ Conforme apresentado neste capítulo, o poder solvente dos gases densos está associado à sua alta densidade e ao elevado poder de penetração nas matrizes porosas. O dióxido de carbono é o solvente preferido para a extração de compostos de baixo peso molecular, como óleos essenciais, tanto em escala laboratorial quanto industrial. Além de ser inerte, atóxico e disponível a um baixo custo, possui propriedades críticas amenas, permitindo que a extração de produtos naturais termolábeis se processe a temperaturas próximas à ambiente. ↘

Estudos demonstram que a resistência interna à transferência de massa é um fator decisivo nos processos de extração com gases densos. Diferentes modelos matemáticos vem sendo propostos, observando-se uma tendência entre os pesquisadores a utilizarem modelos cada vez mais completos. Um dos maiores problemas encontrados na modelagem de processos de extração supercrítica é a carência de dados experimentais acerca de parâmetros como coeficiente de transferência de massa, difusividade efetiva e dispersão axial. E devido à diversidade de extratos produzidos e ao grande número de condições de temperatura e pressão em que o CO₂ é empregado nas extrações, a compilação de uma quantidade significativa de dados ainda requer muito trabalho.

Diversos autores reportaram resultados positivos, obtidos a partir de experimentos de extração de óleos essenciais com CO₂ líquido, inclusive utilizando a noz moscada como matriz. A noz moscada é uma semente cujo óleo essencial tem diversas aplicações de interesse comercial, destacando-se o uso em perfumaria e como condimento na indústria de carnes. Por possuir um elevado teor de óleos graxos, a noz moscada apresenta um comportamento peculiar no processo de extração do óleo essencial com CO₂ líquido, como será discutido no capítulo 5.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Introdução

Os experimentos de extração a alta pressão do óleo essencial de noz moscada foram realizados em escala laboratorial. O solvente utilizado foi o dióxido de carbono líquido, à pressão de 90 bar e temperatura de 23°C. Os experimentos tiveram como objetivo verificar a influência de algumas variáveis como granulometria do sólido e vazão de solvente no rendimento da extração.

Este capítulo descreve com detalhes os procedimentos experimentais envolvidos no processo de extração, as análises complementares que auxiliaram a caracterizar a noz moscada e seu óleo essencial, além de procedimentos utilizados no cálculo de alguns valores importantes para a avaliação e modelagem do processo.

3.2 Equipamento para extração a alta pressão

Os experimentos de extração do óleo de noz moscada foram realizados no equipamento esquematizado na Figura (3.1).

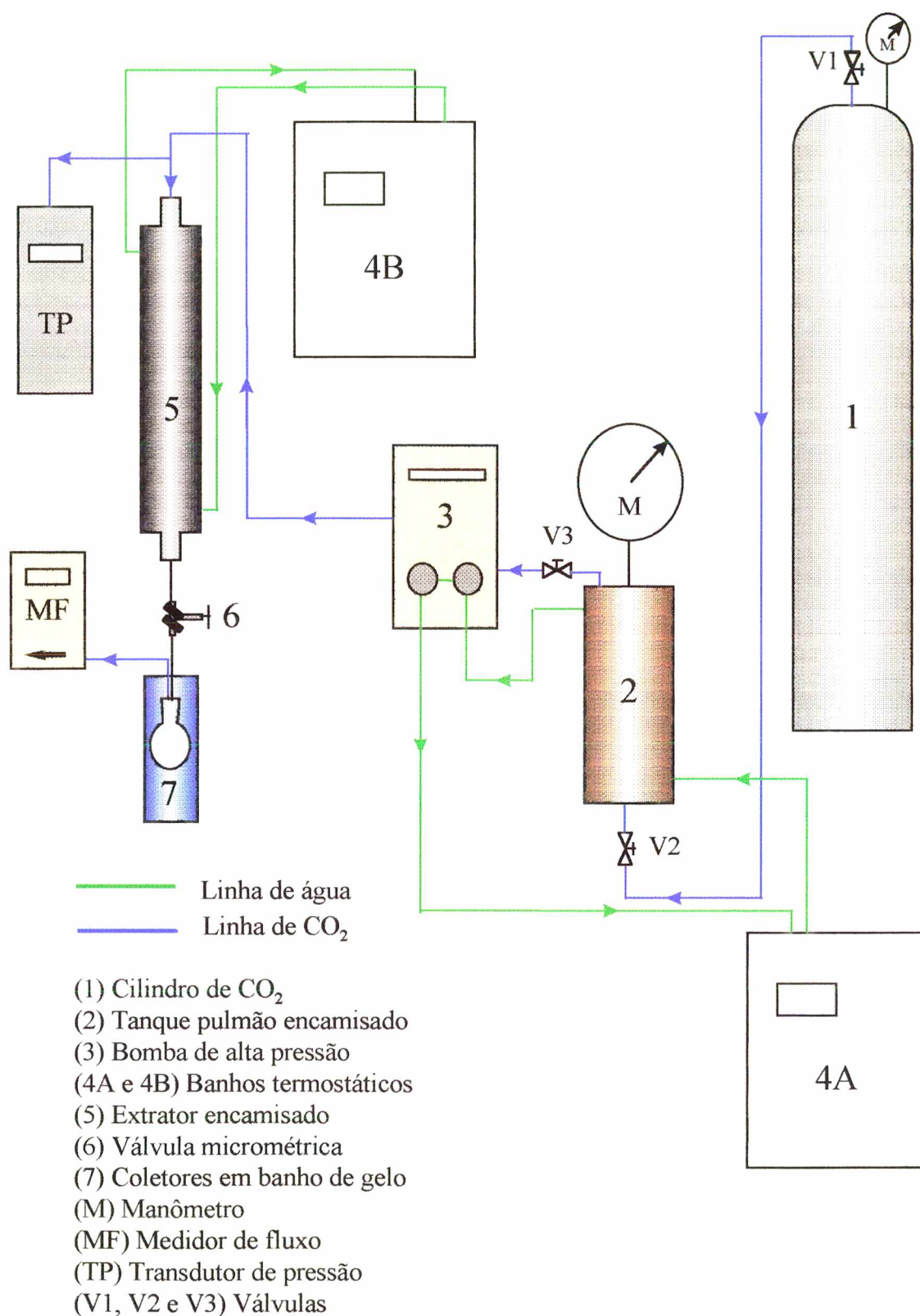


Figura 3.1 - Equipamento utilizado para a extração do óleo de noz moscada.

O cilindro (1), contendo dióxido de carbono com 99,9% de pureza (Liquid Carbonic), conecta-se ao tanque pulmão encamisado (2), construído em aço inox e com tubo pescador. A água que circula na camisa provém de um banho termostático (5A) (modelo MQBTZ99-20, Microquímica, precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$). O tanque pulmão garante a presença de CO_2 líquido na entrada da bomba de alta pressão (4) (modelo 3200 P/F, Constametric/Thermo Separation Products, fluxo máximo de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, pressão máxima de 400 bar), permanecendo conectado ao cilindro de dióxido de carbono durante toda a extração. A água proveniente do banho termostático (5A) também resfria o cabeçote da bomba de alta pressão. O extrator cilíndrico (5), encamisado e em aço inox 316L (Suprilab), possui 40 cm de altura e 2,1 cm de diâmetro interno, perfazendo um volume total de $138,5 \text{ cm}^3$. Suas extremidades possuem roscas para o encaixe de conexões e possibilidade de adaptação interna de duas telas de aço inox de 200 mesh, para que se possa operar com um leito fixo de material sólido. A temperatura de operação no extrator é mantida através de um banho termostático (5B) (modelo MQBTZ99-20, Microquímica, precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) conectado à camisa do mesmo. A pressão de extração é monitorada na entrada do extrator através de um transdutor de pressão (TP) (modelo HT 201, Smar, precisão de $\pm 0,0001$ bar). Na saída do extrator adapta-se uma válvula micrométrica (VM) (modelo SS-31RS4, Whitey) envolvida por uma fita de aquecimento (modelo 5, Fisatom), para evitar possíveis congelamentos causados pela expansão do CO_2 . Para coleta do extrato conectam-se, após a válvula micrométrica, balões de vidro de 50 ml imersos em um banho de gelo e sal (8). A vazão de CO_2 é monitorada logo após a coleta do extrato através de um medidor de fluxo (MF) (modelo 821-1 TopTrak, Sierra Instruments, precisão de $\pm 10 \text{ cm}^3/\text{min}$ de CO_2). Para as operações de pesagem foi utilizada uma balança eletrônica (modelo AS200, OHAUS, precisão de $\pm 0,0001\text{g}$).

3.3 Procedimento experimental de extração a alta pressão

3.3.1 Preparo da matéria-prima

Nozes moscadas inteiras, provenientes da Indonésia e fornecidas pela Bretzke Alimentos S.A, foram escovadas para remover a cal da superfície. Então as sementes foram trituradas em um moedor e separadas em diferentes granulometrias por peneiramento. A noz moscada triturada era armazenada em local fresco dentro de potes plásticos cheios e vedados. Optou-se por não armazená-la em freezer ou refrigerador para evitar condensação de água sobre as partículas, o que poderia afetar os resultados das extrações. É muito provável que o trituração da semente seja acompanhado por certa perda de óleos voláteis (GERHARDT, 1975). Neste sentido, a padronização do procedimento é fundamental.

3.3.2 Empacotamento do leito com a matéria-prima

Por possuir alto teor de gordura, a noz moscada triturada tende a se aglomerar, especialmente quando as partículas são pequenas. Para evitar a formação de grumos densos o leito foi empacotado sem qualquer pressão. As partículas foram apenas acomodadas a cada porção de aproximadamente 1g adicionada ao extrator. Nos experimentos em que a coluna não foi totalmente preenchida com noz moscada, o espaço vazio existente entre a superfície do leito e o topo da coluna foi preenchido com esferas de vidro.

3.3.3 Operação do equipamento de extração

Primeiramente, enchia-se o tanque pulmão abrindo-se lentamente a válvula do cilindro de CO₂ (V1), mantendo-se aberta a válvula V2 e fechada a válvula V3. Atingido o equilíbrio de pressão entre o cilindro de CO₂ e o tanque pulmão, o último era resfriado a 5°C com o auxílio do banho termostático conectado à camisa. O objetivo deste procedimento era garantir a presença de CO₂ líquido na entrada da bomba, evitando a presença de gás na região de sucção. Após o

empacotamento do leito, o extrator era levado à temperatura de operação desejada através da circulação de água pela camisa durante meia-hora. A água de circulação, proveniente do banho termostático (5B), era mantida no valor de operação com uma variação de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Com a válvula micrométrica na saída do extrator aberta, abria-se levemente a válvula V3, passando-se CO_2 pelo leito durante 2 ou 3 minutos para remoção do ar. Fechada a válvula micrométrica, a válvula V3 era totalmente aberta e o CO_2 era bombeado do tanque pulmão para o extrator até que fosse atingida a pressão de operação desejada. Em alguns experimentos foi utilizado um período de repouso, isto é, após atingir a pressão de operação desejada, o extrator permanecia fechado durante um certo período de tempo para que o CO_2 entrasse em contato com a matriz sólida e solubilizasse a maior quantidade possível de soluto. Isto significa que a extração já começava a ocorrer antes do início da retirada do CO_2 do extrator. Cumprido o tempo de repouso particular de cada experimento, a válvula micrométrica era aberta, iniciando a retirada de CO_2 com o extrato solubilizado. O controle da vazão de CO_2 realizava-se através da abertura da válvula micrométrica, enquanto que o controle da pressão no extrator era feito ajustando-se o fluxo de entrada do CO_2 . Devido à passagem do óleo pela válvula micrométrica e à ocorrência de eventuais entupimentos, a vazão era medida com uma variação de ± 25 ml/min. A pressão no extrator sofria flutuações de ± 1 bar.

Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, os balões de coleta de extrato previamente pesados eram trocados e o seu conteúdo determinado gravimetricamente. Os intervalos de tempo utilizados eram mais curtos no início, alongando-se progressivamente até o final da extração.

Ao final do experimento, fechava-se o cilindro de CO_2 e o equipamento era despressurizado lentamente pela válvula micrométrica e pela purga da bomba de alta pressão.

3.4 Procedimentos experimentais complementares

3.4.1 Determinação da quantidade de óleo essencial nos extratos

Observou-se que os extratos obtidos nos experimentos com noz moscada não continham apenas óleo essencial, mas também óleo graxo. Fatos semelhantes já ocorreram na extração de outras matérias-primas, conforme comentado na seção (2.3.1). Em cada experimento realizado, o

extrato obtido era coletado em frações, cada uma correspondente a certo intervalo de tempo. Desejava-se determinar, nestas frações, as quantidades relativas de óleo essencial e de óleo graxo. Esta determinação era realizada gravimetricamente, conforme o procedimento detalhado a seguir.

Uma massa conhecida de extrato é colocada em um tubo de ensaio e levada à estufa a 165°C até peso constante. Nesta temperatura, os óleos essenciais são volatilizados, permanecendo apenas os óleos graxos. A quantidade de óleos essenciais em cada amostra é determinada em termos percentuais relacionando-se a massa perdida na estufa com a massa inicial. Essas análises foram realizadas em duplicata com as diversas frações de extrato que formavam a curva de extração de cada experimento. Desta forma, as curvas de extração foram construídas em termos de massa total de extrato, massa de óleo essencial e massa de óleo graxo.

3.4.2 Determinação da densidade dos sólidos

A densidade da partícula de noz moscada foi calculada a partir de dados obtidos através de uma porosimetria a mercúrio (Pore Sizer 9320, Micromeritics) realizada no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Essa análise consiste na intrusão de mercúrio sobre a amostra, utilizando pressões crescentes até 2000 psi. Inicialmente, uma quantidade conhecida de amostra é colocada no penetrômetro e submetida a vácuo. No caso da noz moscada, foi utilizada uma amostra com granulometria de 20 a 32 mesh submetida previamente à extração. O mercúrio vai sendo introduzido no penetrômetro e ocupando os espaços livres. À medida que a pressão vai crescendo, o mercúrio consegue penetrar em espaços cada vez mais restritos, até atingir os menores poros da amostra. Os resultados da análise relacionam o volume de mercúrio que penetra a amostra com o diâmetro dos poros que podem ser preenchidos em cada intervalo de pressão. A partir destes resultados é possível calcular a densidade do sólido poroso, a densidade do esqueleto e a porosidade da partícula. A densidade do sólido poroso é obtida pela equação (3.1), abaixo:

$$\rho_s = \frac{m_{amostra}}{V_s} \quad (3.1)$$

sendo,

$$V_s = V_{pen} - V_{Hg\text{superficial}} \quad (3.2)$$

onde: $m_{amostra}$ = massa de amostra no penetrômetro (g)

$V_{Hg\text{superficial}}$ = volume de mercúrio que ocupa todos os espaços interparticulares no penetrômetro (ml)

V_{pen} = volume do penetrômetro (ml)

V_s = volume do penetrômetro ocupado por sólidos (ml)

ρ_s = densidade do sólido poroso (g/ml)

A densidade do esqueleto é calculada de maneira semelhante, porém considerando o volume de mercúrio que ocupa espaços interiores à partícula (poros):

$$\rho_{esq} = \frac{m_{amostra}}{V_{Hg\text{poros}}} \quad (3.3)$$

onde: $V_{Hg\text{poros}}$ = volume de mercúrio que ocupa os poros da partícula (ml)

ρ_{esq} = densidade do esqueleto sólido (g/ml)

A porosidade da partícula é calculada conforme a equação (3.4), abaixo:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_{esq}} \quad (3.4)$$

onde: ε_p = porosidade da partícula

Os critérios para a obtenção dos valores $V_{Hg\text{superficial}}$ e $V_{Hg\text{poros}}$ serão discutidos na seção (5.4).

3.4.3 Determinação da porosidade do leito

A densidade aparente do material sólido empacotado no leito é uma relação entre a massa de sólido que ocupa certo volume de leito, sem levar em consideração os espaços interparticulares:

$$\rho_a = \frac{m_s}{V_{leito}} \quad (3.5)$$

onde: m_s = massa de sólidos no leito (g)

V_{leito} = volume ocupado pelo leito de sólidos (ml)

ρ_a = densidade aparente (g/ml)

Com a densidade aparente e a densidade do sólido poroso é possível determinar a porosidade do leito através da equação (3.6), abaixo:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s} \quad (3.6)$$

onde: ρ_a = densidade aparente (g/ml)

ρ_s = densidade do sólido poroso (g/ml)

3.4.4 Determinação do diâmetro médio de partícula

Para partículas com mais de 1 mm de diâmetro utilizou-se o método do deslocamento de volume de um líquido. Em um determinado volume de etanol, colocado em uma proveta, adicionou-se um número conhecido de partículas sólidas e mediu-se o volume de líquido deslocado. Assumindo-se que as partículas fossem esféricas e conhecendo-se o volume ocupado por um certo número delas, calculou-se o seu diâmetro médio pela equação (3.7):

$$V_d = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d_p}{2} \right)^3 n_p \quad (3.7)$$

onde: d_p = diâmetro médio da partícula (m)

n_p = número de partículas

V_d = volume de líquido deslocado (m³)

Para partículas menores que 1mm, devido à dificuldade de contá-las uma a uma, utilizou-se a técnica de medida em fotografia (FOUST *et alii*, 1982). Utilizando-se fotografias tiradas em microscópio, medem-se as partículas de um extremo a outro em uma direção estabelecida. No presente caso foram realizadas, para cada granulometria, medidas nas direções horizontal e vertical, tomando-se a média aritmética de todas elas como sendo o diâmetro médio da partícula. As fotografias das partículas foram tiradas com um Microscópio Eletrônico de Varredura (modelo XL30, Philips) no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

3.4.5 Caracterização da noz moscada

– Extrato etéreo:

A determinação do extrato etéreo foi realizada com o aparelho de Soxhlet conforme procedimento descrito em INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 105°C durante 3 h para a remoção da umidade. Convém salientar que neste processo de secagem também são removidos óleos voláteis. Cerca de 3 g da amostra seca foram colocados em um cartucho previamente seco e submetidos a refluxo com éter etílico anidro durante 6 horas. O extrato resultante foi determinado gravimetricamente após permanecer em estufa a 105°C por 1 hora, e relacionado com a massa inicial de amostra submetida à extração. Este procedimento remove da amostra todos os compostos solúveis em éter, incluindo gorduras e óleos voláteis. A secagem prévia das amostras é importante para evitar a remoção de água e de compostos hidrossolúveis.

– Determinação do teor de óleos essenciais:

A determinação da quantidade de óleos essenciais presentes na noz moscada foi realizada por hidrodestilação em um procedimento semelhante ao descrito por FERREIRA (1996). O equipamento, esquematizado na Figura (3.2a), consiste de um balão de 500 ml aquecido por uma manta elétrica e conectado a um clevenger que, por sua vez, conecta-se a um condensador de bolas. Uma mistura de 250 ml de água e aproximadamente 20 g de noz moscada em pó é aquecida no balão até ebulição. Os vapores d'água carregando óleos voláteis são condensados acumulando-se na haste graduada onde se separam em duas fases por diferença de densidade. O clevenger possui uma torneira na extremidade inferior que permite a remoção do excesso de água que, mais densa, permanece no fundo. A hidrodestilação prossegue até que não mais se observe aumento do volume de óleos voláteis. A quantidade de óleos voláteis na amostra é obtida através do volume de óleo recolhido e da sua densidade.

– Determinação da quantidade de água

Para esta análise utilizou-se a técnica de destilação com fluidos imiscíveis, que é descrita em INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985). Este é considerado um método adequado para determinação de umidade de amostras com alto teor de voláteis que não podem ser submetidas a uma secagem convencional em estufa. O equipamento utilizado está esquematizado na Figura (3.2b) e consiste de um condensador de bolas e de um balão de 500 ml aquecido por uma manta elétrica e conectado a um clevenger sem abertura na extremidade. Aproximadamente 20 g de noz moscada em pó são misturadas no balão com 250 ml de tolueno e submetidas a ebulição. Os vapores d'água e de tolueno condensam-se e acumulam-se na haste graduada do clevenger, formando duas fases. A água, mais densa, permanece no fundo da haste e o excesso de tolueno retorna ao balão. Procede-se a ebulição até que não mais se observe aumento do volume de água extraído. A quantidade de água na amostra é determinada através do volume coletado e da sua densidade.

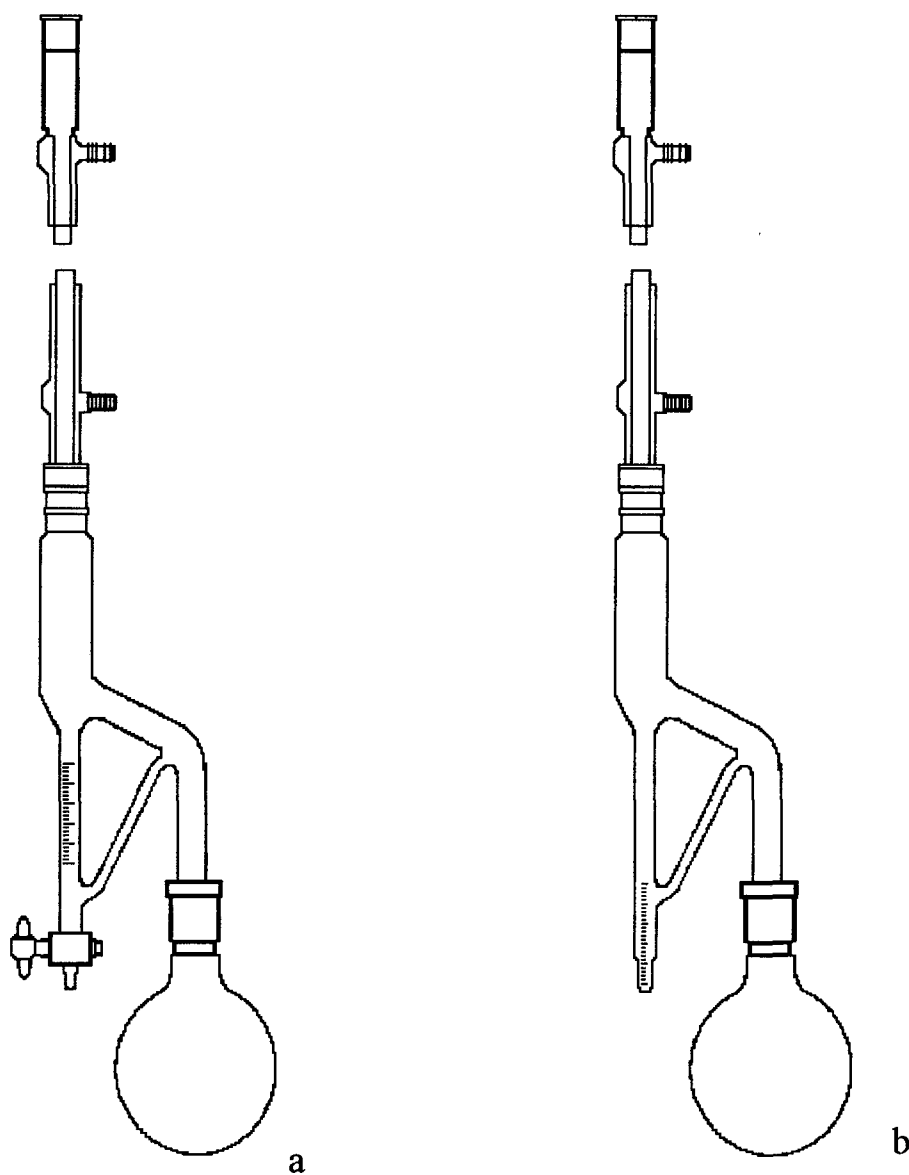


Figura 3.2 - (a) Equipamento utilizado para a determinação do teor de óleo essencial da noz moscada. (b) Equipamento utilizado para a determinação do teor de água da noz moscada.

3.4.6 Determinação da composição do extrato

O extrato obtido nos experimentos era composto de duas frações, uma de óleos essenciais e outra de gorduras. A análise de ambas as frações foi realizada por técnicas de cromatografia,

sendo que as amostras consistiam de misturas entre as frações recolhidas durante toda a extração.

– Óleo essencial:

A análise qualitativa do óleo essencial de noz moscada por cromatografia gasosa foi realizada pelo Laboratório de Análises Orgânicas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). Foi utilizada uma coluna CW-20, de 25 m e 0,25 μm de espessura de filme, com um detector de ionização de chama mantido à temperatura de 280 °C. Foi injetado um volume de 0,2 μl de amostra, e a temperatura do injetor foi mantida em 250 °C. Empregou-se a seguinte programação de temperatura durante a análise: 50 a 70 °C a 3 °C/min e 70 a 200 °C a 10 °C/min.

– Triglicerídeos:

A composição em triglicerídeos foi determinada por cromatografia líquida (HPLC) no Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UNICAMP. Utilizou-se um cromatógrafo líquido Perkin Elmer Series 10 com as seguintes condições de análise: coluna Li Chromosorb RP-18 com 25 cm de comprimento com filme de 5 μm de espessura (Merck), fase móvel composta por acetona e acetonitrila em uma proporção de 62:38, fluxo de 1 ml/min, amostra injetada como uma solução 5% em acetona, volume injetado de 20 μl , detector de índice de refração Sicon Analytic.

– Ácidos graxos:

Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da UNICAMP, utilizando um cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Sigma 3B equipado com uma coluna empacotada Silar 10C (10% Cianopropilsiloxano em chromosorb W) com 4 m de comprimento e 1/8" de diâmetro interno. A temperatura do detector FID e do injetor foi ajustada para 225 °C, e a programação de temperatura para a análise foi a seguinte:

temperatura inicial de 140 °C por 5 minutos, incremento de 140 a 200 °C a uma taxa de 2 °C/min e permanência a 200°C por 25 minutos. O gás de arraste utilizado foi N₂ a um fluxo de 25 ml/min, e o volume de amostra injetado foi de 1 µl.

3.4.7 Determinação da densidade do óleo essencial

Para determinar a densidade do óleo essencial de noz moscada utilizou-se um pequeno picnômetro de vidro semelhante a uma ampulheta. Uma constrição estreita permitia tornar mais precisa a marcação do volume na altura onde estaria o menisco. Inicialmente, determinou-se o volume compreendido entre o fundo do picnômetro e a constrição utilizando-se água destilada a uma temperatura conhecida, no caso, 23 °C. Com o auxílio de uma agulha e de uma seringa, a 23 °C, adicionou-se água destilada ao picnômetro até a altura da constrição. Com uma balança eletrônica (marca AS200, OHAUS, precisão de ± 0,0001 g) e descontando-se a massa do picnômetro vazio, determinou-se a massa de água contida naquele volume. Multiplicando-se a massa de água pela densidade da mesma naquela temperatura e pressão, obteve-se o volume contido naquela região do picnômetro. Para determinar a densidade do óleo essencial, este foi adicionado ao picnômetro com o auxílio de uma agulha e de uma seringa até ocupar o volume aferido conforme o procedimento descrito acima. Pesou-se o picnômetro e, descontando-se a massa deste, obteve-se a massa de óleo essencial que ocupava o volume aferido. A densidade foi calculada pela equação (3.8), abaixo:

$$\rho_e = \frac{m_e}{V_{pic}} \quad (3.8)$$

onde: m_e = massa de óleo essencial (g)

V_{pic} = volume ocupado no picnômetro (ml)

ρ_e = densidade do óleo essencial (g/ml)

3.5 Procedimentos de cálculo

3.5.1 Determinação da vazão volumétrica de CO₂ no interior do leito de sólidos

A vazão volumétrica de CO₂ foi determinada por um medidor de fluxo na saída do extrator, à temperatura e pressão ambientes. O cálculo da vazão volumétrica de CO₂ nas condições de temperatura e pressão no interior do extrator foi realizada utilizando-se as densidades do gás à condição ambiente e à condição de processo, conforme a equação (3.9), abaixo:

$$Q_{90bar,23^{\circ}C} = \frac{Q_{atm}\rho_{CO_2,atm}}{\rho_{CO_2,90bar,23^{\circ}C}} \quad (3.9)$$

onde: $Q_{90bar,23^{\circ}C}$ = vazão volumétrica do CO₂ nas condições de extração (m³/s)

$Q_{atm}\rho_{CO_2,atm}$ = vazão volumétrica do CO₂ nas condições ambientes (m³/s)

$\rho_{CO_2,atm}$ = massa específica do CO₂ nas condições ambientes (kg/m³)

$\rho_{CO_2,90bar,23^{\circ}C}$ = massa específica do CO₂ nas condições de extração (kg/m³)

A densidade do CO₂ à pressão atmosférica e temperatura ambiente foi obtida por tabelas (PERRY e GREEN, 1984). Para a densidade do CO₂ nas condições de extração foi utilizado o valor calculado por SOVOVÁ *et alii* (1994a) com a equação de estado de Altunin e Gadetskii (ANGUS *et alii*, 1976).

Para calcular a velocidade superficial do solvente nas condições de processo, a vazão obtida pela equação (3.9) foi dividida pela área transversal do extrator:

$$u = \frac{Q_{90bar,23^{\circ}C}}{\pi d^2 / 4} \quad (3.10)$$

onde: u = velocidade superficial do CO₂ (m/s)

d = diâmetro do extrator (m)

A velocidade intersticial foi obtida pela razão entre a velocidade superficial e a porosidade do leito (equação (3.11)):

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (3.11)$$

onde: v = velocidade intersticial do solvente no leito (m/s)

ε = porosidade do leito

Dividindo-se a altura do leito de sólidos pela velocidade intersticial, obtém-se o tempo de residência do CO_2 no extrator:

$$\tau = \frac{L}{v} \quad (3.12)$$

onde: τ = tempo de residência do CO_2 no extrator (s)

L = comprimento do leito (m)

3.5.2 Determinação da concentração inicial de óleo essencial no sólido

A concentração inicial de óleo essencial no sólido foi calculada pela equação (3.13), abaixo:

$$q_0 = e \cdot \rho_s \quad (3.13)$$

onde: q_0 = concentração inicial de óleo essencial no sólido (kg/m^3)

e = teor de óleo essencial na noz moscada (g óleo/g noz moscada)

3.5.3 Determinação da concentração de soluto no CO₂ na etapa de taxa constante de extração

As curvas de extração são obtidas representando-se graficamente a massa de extrato coletada pela massa de CO₂ retirada do extrator. Assim, por exemplo, transcorrido certo período de tempo após o início da retirada do solvente, mede-se a massa de extrato coletada e a massa de solvente que saiu do extrator. Repetindo-se este procedimento para diferentes tempos obtém-se a curva de extração. Em muitos processos, e também neste trabalho, a parte inicial desta curva é linear, e representa a etapa de taxa constante de extração (seção 2.3). A inclinação desta reta inicial fornece o valor da concentração de soluto no solvente, em g óleo/g CO₂ ou em g óleo/cm³ CO₂.

Neste trabalho, a inclinação da curva foi determinada através de uma regressão linear com os pontos experimentais obtidos na etapa de taxa constante de extração.

3.5.4 Cálculo da área interfacial sólido/fluido e do volume total de solvente no extrator

A área interfacial sólido/fluido total no extrator foi calculada considerando-se que as partículas de noz moscada fossem esféricas, conforme a equação (3.14):

$$A_i = 4\pi R^2 n_p \quad (3.14)$$

onde: A_i = área interfacial sólido/fluido (m²/m³)

R = raio médio da partícula (m)

O número de partículas (n_p) é calculado conforme a equação (3.15), abaixo:

$$n_p = \frac{3 d^2 L(1 - \varepsilon)}{2 d_p^3} \quad (3.15)$$

O volume de CO₂ no extrator foi calculado conforme a equação (3.16):

$$V_{CO_2} = V_{leito} \varepsilon + V_{leitoesferas} \varepsilon_{leitobolas} \quad (3.16)$$

onde: V_{CO_2} = volume total de CO_2 no extrator (cm^3)

$V_{leitoesferas}$ = volume do leito preenchido com esferas de vidro (cm^3)

$\varepsilon_{leitobolas}$ = porosidade do leito preenchido com esferas de vidro

A relação entre área interfacial sólido/fluido e volume de CO_2 no extrator é dada pela razão A_i / V_{CO_2} .

3.5.5 Determinação da viscosidade do CO_2

A viscosidade do CO_2 nas condições de temperatura e pressão empregadas foi calculada através da correlação de Altunin & Sakhabetdinov (1972), citada por SOVOVÁ & PROCHÁZKA (1993), e válida para temperaturas entre 220 e 1300 K e pressões até 1200 bar:

$$\mu = \mu_0 \exp \sum_{i=1}^4 \sum_{j=0}^1 \frac{a_{ij} \rho_r^i}{T_r^j} \quad (3.17)$$

$$\mu_0 = T_r^{0,5} \left(27,2246461 - \frac{16,6346068}{T_r} + \frac{4,66920556}{T_r^2} \right) \quad (3.18)$$

onde: T_r = temperatura reduzida

ρ_r = densidade reduzida

μ = viscosidade do CO_2 na temperatura e na pressão do sistema ($\mu Pa.s$)

μ_0 = viscosidade do CO_2 a baixa pressão, calculada na mesma temperatura do sistema a alta pressão ($\mu Pa.s$)

Os coeficientes a_{ij} foram determinados para o CO_2 na faixa de temperatura e pressão de validade da correlação e apresentados por SOVOVÁ & PROCHÁZKA (1993), que consideraram esta uma das melhores correlações para a viscosidade do CO_2 .

$$\begin{aligned}
 \alpha_{10} &= 0,248566120 & \alpha_{11} &= 0,004894942 \\
 \alpha_{20} &= -0,37330066 & \alpha_{21} &= 1,22753488 \\
 \alpha_{30} &= 0,363854523 & \alpha_{31} &= -0,774229021 \\
 \alpha_{40} &= -0,0639070755 & \alpha_{41} &= 0,142507049
 \end{aligned}$$

3.5.6 Determinação do coeficiente binário de difusão (D_{AB})

Para predizer o valor do coeficiente binário de difusão (D_{AB}) entre o óleo essencial de noz moscada e o CO₂ líquido, foi utilizada a correlação de Wilke-Chang, uma das mais empregadas para sistemas com fluido supercrítico (RIAZI & WHITSON, 1993):

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (3.19)$$

onde: D_{AB} = coeficiente binário de difusão (cm²/s)

M_B = peso molecular do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP)

T = temperatura (K)

V_A = volume molar do soluto (cm³/mol)

ϕ = fator de associação do solvente (1,0 para o CO₂) (adimensional)

μ_B = viscosidade do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP)

O soluto, um óleo essencial, foi considerado como um composto pseudopuro devido à similaridade entre as mais de 60 substâncias que o compõem, a maioria de origem terpênica. O volume molar do óleo essencial foi calculado como uma média aritmética dos volumes molares dos componentes puros mais abundantes do óleo, que são limoneno, sabineno, α -pineno, β -pineno, 4-terpineol e miristicina. Os volumes molares dos compostos individuais foi calculado conforme o método de Le Bas (REID *et alii*, 1977). Neste método, são atribuídos valores fixos em cm³/gmol para cada componente da molécula, como átomos de carbono, ligações duplas e anéis. Estes valores são somados, resultando no volume molar da molécula.

4 MODELO MATEMÁTICO

4.1 Introdução

A extração de substâncias a partir de matrizes vegetais utilizando solventes é um processo que ocorre em várias etapas, envolvendo vários fenômenos fluidinâmicos e de transferência de massa. Na maior parte dos casos, a operação é semi-contínua: o sólido permanece no interior do extrator, formando um leito fixo, e o solvente flui continuamente através deste leito. Efeitos como dispersões axial e radial podem exercer influências importantes no processo de extração, dependendo das características do leito de sólidos, do fluxo de solvente e do próprio extrator. Poucos modelos apresentados na literatura levam em consideração, nas suas formulações, efeitos de natureza fluidinâmica, que normalmente são considerados secundários frente aos fenômenos de transferência de massa.

Para que a extração de um soluto a partir de uma matriz vegetal aconteça, o solvente precisa penetrar na partícula porosa, solubilizar os compostos e transportá-los até a fase fluida. Os fenômenos de transferência de massa no interior das partículas são extremamente importantes no processo de extração, conforme discutido anteriormente na seção 2.3. Alguns modelos matemáticos, como o proposto por SOVOVÁ (1994), não levam em consideração os fenômenos de difusão no interior da partícula. O problema encontrado com o uso deste tipo de modelo é que ele não é capaz de representar o processo de extração por completo. Por este motivo, a modelagem tem que ser dividida em duas etapas. A primeira é caracterizada por uma taxa constante de extração, que se estende até que o soluto de fácil acesso ao solvente seja esgotado. A partir deste instante inicia-se a segunda etapa, em que a resistência interna à transferência de massa torna-se preponderante.

Modelos mais completos, considerando difusão na partícula e dispersão axial na fase fluida, tem sido propostos por alguns autores, com o objetivo de prever o comportamento das curvas de extração ao longo de todo o processo. Dentre estes modelos, será destacado o *shrinking core model*, traduzido, neste trabalho, como *modelo do núcleo retrátil*. Este é um modelo tradicional da literatura, especialmente na área de reatores químicos, onde é denominado

modelo do núcleo não reagido. É empregado quando partículas porosas estão sendo consumidas, seja por dissolução ou por reação, tal que o núcleo do material vai se reduzindo (FOGLER, 1992). ROY *et alii* (1996) propuseram uma adaptação deste modelo à extração supercrítica de óleo essencial de gengibre. Nesse caso, considerou-se uma partícula vegetal esférica cujo óleo essencial estava contido em um núcleo, que era consumido à medida que prosseguia a extração pelo solvente. O óleo solubilizado era transportado através da região porosa da matriz vegetal situada entre o núcleo e a superfície da partícula. O transporte da fase sólida para a fase fluida ocorria através de um filme externo à partícula, associado a uma resistência à transferência de massa. O desenho esquemático deste tipo de modelo é apresentado na Figura 4.1.

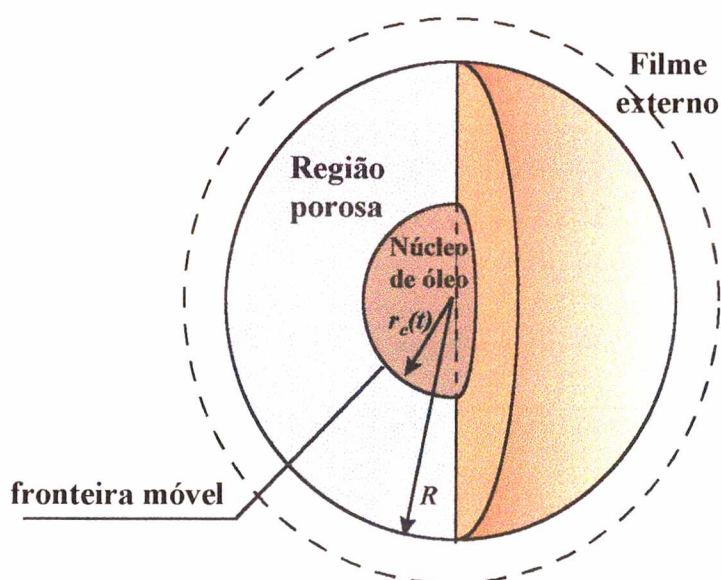


Figura 4.1 - Representação esquemática do modelo do núcleo de óleo retrátil aplicado à extração de óleos essenciais a partir de partículas vegetais (ROY *et alii*, 1996).

Na formulação do modelo apresentada por ROY *et alii* (1996) foi proposto fluxo difusivo em estado estacionário na região porosa. Apesar de o núcleo de óleo estar sendo reduzido com o tempo, tratando-se de um processo transiente, os perfis de concentração em cada instante foram considerados como sendo perfis estacionários na região porosa entre $r_c(t)$ e R . Esta consideração é denominada suposição de Estado Quasi-Estacionário (FOGLER, 1992). Assumiu-se como

condição de contorno na superfície do núcleo de óleo a saturação do solvente presente na região porosa, ou seja:

$$C_p(z, r, t) = C_{sat} \quad \text{em } r = r_c(z, t) \quad (\forall t) \quad (4.1)$$

onde: $C_p(z, r, t)$ = concentração de soluto na região porosa do sólido (kg/m^3)

C_{sat} = concentração de saturação do soluto no solvente (kg/m^3)

r = coordenada radial na partícula (m)

$r_c(z, t)$ = raio do núcleo retrátil de óleo (m)

A variação temporal da concentração média na fase sólida foi igualada à taxa de transferência de massa do soluto no filme externo que envolve a partícula:

$$\frac{\partial \bar{q}(t)}{\partial t} = \frac{3k_f}{R} (C(z, t) - C_p(z, r, t)|_{r=R}) \quad (4.2)$$

onde: $C(z, t)$ = concentração de soluto no solvente na fase fluida (kg/m^3)

$C_p(z, r, t)|_{r=R}$ = concentração de soluto na superfície da partícula (kg/m^3)

k_f = coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula (m/s)

\bar{q} = concentração média de soluto na partícula (kg/m^3)

t = tempo (s)

No entanto, o cálculo do raio do núcleo de óleo era realizado assumindo que o óleo existisse apenas no núcleo, desconsiderando todo o óleo solubilizado na região porosa entre $r = r_c(z, t)$ e $r = R$:

$$\frac{\bar{q}}{q_0} = \left(\frac{r_c(z, t)}{R} \right)^3 \quad (4.3)$$

onde: q_0 = concentração inicial de óleo na partícula (kg/m^3)

Com este modelo, ROY *et alii* (1996) obtiveram bom ajuste aos dados experimentais apenas para o maior diâmetro de partícula utilizado, que foi de 2,56 mm. Os dados experimentais obtidos com partículas menores, de 0,35 e 0,68 mm de diâmetro, não puderam ser simulados pelo modelo, pois, naqueles casos, a massa extraída calculada ficava acima do rendimento máximo em óleo obtido experimentalmente. É muito provável que este fato tenha sido causado pela exaustão do núcleo retrátil de óleo na modelagem das extrações com partículas menores. Como a condição de contorno da equação (4.1) não foi alterada para o caso de o raio do núcleo ser igual a zero, o modelo continuava mantendo uma concentração de saturação no centro da partícula mesmo após a extinção do núcleo de óleo.

Neste trabalho propõe-se o uso do modelo do núcleo retrátil para a extração do óleo essencial de noz moscada com CO₂ líquido. Com a intenção de tornar o modelo aplicável para qualquer tamanho de partícula e evitar os problemas de balanço de massa encontrados por ROY *et alii* (1996), foi proposta a inclusão da região porosa no balanço de massa realizado para o cálculo do raio do núcleo retrátil. Além disso, propôs-se uma alteração da condição de contorno na superfície do núcleo de óleo com a exaustão do mesmo (equação (4.1)), passando-se de uma condição de saturação para uma condição de simetria no centro da partícula. O presente capítulo apresenta a descrição completa da formulação do modelo matemático proposto, das equações obtidas, bem como do método de resolução empregado.

4.2 Modelo matemático

4.2.1 Fase fluida

O modelo proposto para a fase fluida considera variação da concentração apenas na direção do fluxo, incorporando um termo de dispersão axial. Considerou-se que o leito era formado por partículas esféricas, sendo o termo de extração representado pela transferência de massa através do filme externo às partículas (ROY *et alii*, 1996):

$$\varepsilon \frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_L \varepsilon \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - v \varepsilon \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R} \left(C(z,t) - C_p(z,r,t) \Big|_{r=R} \right) \quad (4.4)$$

onde: D_L = coeficiente de dispersão axial (m^2/s)
 L = comprimento do leito (m)
 R = raio médio da partícula (m)
 v = velocidade intersticial do solvente no leito (m/s)
 z = distância axial no leito (m)
 ε = porosidade do leito

As seguintes condições de contorno foram empregadas (ROY *et alii*, 1996):

$$\begin{aligned} z = 0, \quad vC(z,t) - D_L \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad (\forall t) \\ z = L, \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad (\forall t) \end{aligned} \quad (4.5)$$

e a condição inicial,

$$C(z,0) = C_{eq} \quad (0 \leq z \leq L) \quad (4.6)$$

onde: C_{eq} = concentração de equilíbrio (kg/m^3)

O procedimento experimental de pressurizar o extrator com CO_2 e deixá-lo em repouso por certo período de tempo permite que ocorra extração do soluto antes do início da retirada de CO_2 , que é definido como o início do processo para efeitos de modelagem. No tempo $t = 0$, a concentração do solvente no interior do extrator é um valor determinado experimentalmente pela inclinação da curva de extração na etapa de taxa constante, conforme descrito na seção 3.5.3. Em diversos trabalhos, assume-se que o solvente encontra-se inicialmente saturado de óleo, sendo esta concentração de saturação dependente apenas das condições de temperatura e pressão empregadas. Conforme discutido na seção 2.4, a concentração na etapa de taxa constante de extração pode estar longe do valor de saturação. A concentração de saturação do soluto no solvente equivale à maior inclinação que pode ser obtida na etapa linear da curva de extração. Nos experimentos realizados neste trabalho, observou-se que a concentração inicial do soluto no CO_2 dependia da altura do leito e da granulometria da noz moscada, não se tratando, portanto, da concentração de saturação, mas de uma concentração de equilíbrio.

Os valores de concentração inicial do soluto no CO₂ obtidos para experimentos com diferentes granulometrias e diferentes alturas de leito foram relacionados graficamente com a razão entre a área superficial do sólido e o volume de CO₂ no interior do extrator, obtidos conforme descrito na seção 3.5.4. Esta relação forneceu uma curva que foi ajustada com uma equação logarítmica (equação 5.1). O valor da concentração de equilíbrio a ser utilizado pelo modelo foi calculado para cada experimento através da equação ajustada. A discussão desta questão e do procedimento acima descrito será retomada na seção 5.6.

O valor da concentração de saturação do óleo essencial de noz moscada foi estimado com base em dados de literatura referentes a outros óleos essenciais e CO₂ líquido, em condições de temperatura e pressão próximas às utilizadas neste trabalho. A composição de óleos essenciais, apesar da origem diversa, sempre é bastante semelhante, incluindo, basicamente, substâncias terpênicas. Foram utilizados como referência os valores de solubilidade em CO₂ líquido obtidos por GERMER (1989) para o óleo essencial de cravo-da-índia e por FERREIRA (1991) para o óleo essencial de pimenta-do-reino.

4.2.2 Fase sólida

A região porosa limitada pelo núcleo retrátil de óleo e pela superfície da partícula foi modelada com base em partículas esféricas individuais, considerando-se unicamente transporte difusivo na direção radial, em regime transiente. O coeficiente de transporte é interpretado como um coeficiente de difusão efetiva.

$$\frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial t} = \frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p(z,r,t)}{\partial r} \right) \quad (4.7)$$

onde: D_e = difusividade efetiva (m²/s)

Assume-se que o fluxo difusivo que chega à superfície da partícula é igual ao fluxo de massa através do filme externo para a fase fluida. Obtém-se, assim, a seguinte condição de contorno:

$$r = R, \quad \varepsilon_p D_e \frac{\partial C_p(z, r, t)}{\partial r} = k_f \left(C(z, t) - C_p(z, r, t) \Big|_{r=R} \right) \quad (4.8)$$

onde: ε_p = porosidade da partícula

O outro limite da região porosa é o núcleo de óleo, que se reduz continuamente até que seja totalmente consumido. Neste caso, foram escritas duas condições de contorno. Enquanto o núcleo de óleo existe ($r_c(z, t) \neq 0$), assume-se que o solvente em contato com ele permaneça na condição de saturação. Após o total consumo do óleo ($r_c(z, t) = 0$), utiliza-se uma condição de simetria no centro da partícula.

$$\begin{aligned} r = r_c(z, t), \quad C_p(z, r, t) &= C_{sat} \quad (\text{se } r_c(z, t) \neq 0) \\ r = r_c(z, t), \quad \frac{\partial C_p(z, r, t)}{\partial r} &= 0 \quad (\text{se } r_c(z, t) = 0) \end{aligned} \quad (4.9)$$

No instante $t = 0$, definido como sendo o momento em que o solvente começa a ser retirado do extrator, já ocorreu alguma extração, visto que a concentração inicial para a fase fluida é uma concentração de equilíbrio (equação (4.6)). Por esta razão, o núcleo de óleo já se retraiu no instante $t = 0$, não coincidindo mais com o volume total da partícula. A figura 4.2 apresenta um desenho esquemático da situação inicial da partícula.

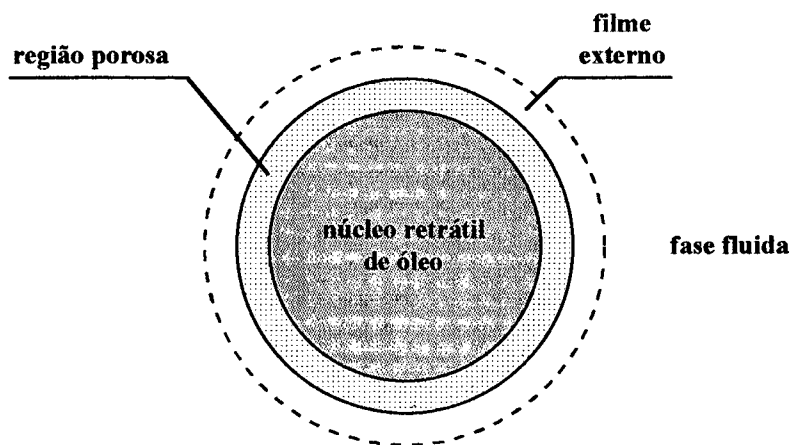


Figura 4.2 - Desenho esquemático da situação da partícula no instante $t = 0$.

A equação (4.7) foi resolvida discretizando-se a região porosa ao longo do raio entre os limites do núcleo de óleo e da superfície da partícula. Conforme a equação (4.9), propõe-se que, enquanto o núcleo de óleo existir, o solvente presente na região porosa e em contato com o núcleo estará saturado de óleo essencial. A condição inicial da fase fluida, por sua vez, impõe concentração de equilíbrio, que é inferior à concentração de saturação. Neste trabalho, assumiu-se que, no instante $t = 0$, exista um perfil linear de concentração na região porosa, partindo da concentração de saturação (C_{sat}) na superfície do núcleo de óleo até a concentração de equilíbrio (C_{eq}) na superfície da partícula. Este perfil é apresentado na equação (4.10), abaixo:

$$C_p(z, r, t) = \frac{\left(1 - \frac{r}{R}\right)}{\left(1 - \frac{r_{c_0}}{R}\right)} (C_{sat} - C_{eq}) + C_{eq} \quad (t = 0) \quad (4.10)$$

onde: r_{c_0} = raio inicial do núcleo retrátil (m)

É importante salientar que outros perfis poderiam ter sido utilizados, como, por exemplo, um perfil de decaimento exponencial. O perfil linear foi apenas uma opção inicial. A Figura (4.3) apresenta esquematicamente o perfil de concentração inicial proposto pelo modelo.

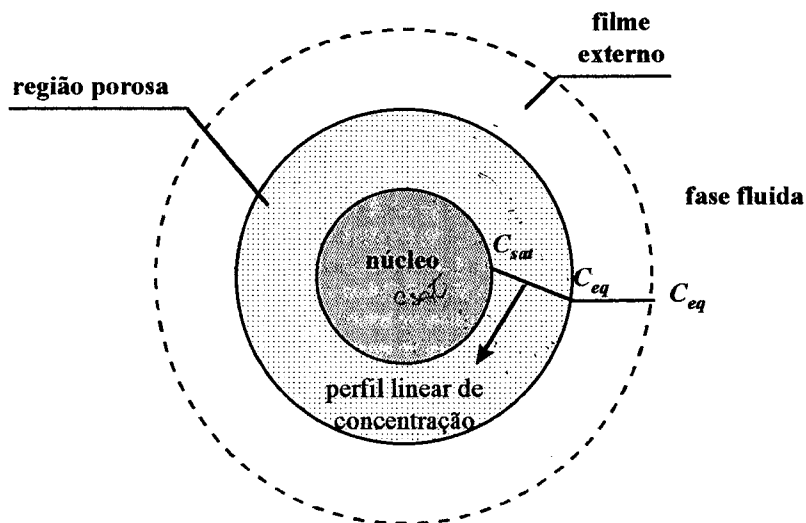


Figura 4.3 - Representação esquemática do perfil de concentração inicial na região porosa.

O raio do núcleo retrátil no instante $t = 0$ (r_{c_0}) é calculado através de um balanço de massa entre o núcleo, a região porosa e a fase fluida. A soma da massa de óleo essencial existente em cada uma destas regiões deve ser igual à massa inicial de óleo presente no leito. Este balanço é apresentado na equação (4.11)

$$\underbrace{\frac{4}{3} \pi r_{c_0}^3 q_0 n_p}_{\text{Massa de óleo no núcleo}} + \underbrace{\pi \varepsilon_p n_p \left[\frac{4}{3} \frac{(R^3 - r_{c_0}^3)}{(R - r_{c_0})} (RC_{sat} - r_{c_0} C_{eq}) - \frac{(R^4 - r_{c_0}^4)}{(R - r_{c_0})} (C_{sat} - C_{eq}) \right]}_{\text{Massa de óleo na região porosa}} + \underbrace{\frac{\pi d^2}{4} L \varepsilon C_{eq}}_{\text{Massa de óleo na fase fluida}} = \underbrace{M e}_{\text{Máxima massa de óleo}} \quad (4.11)$$

sendo

$$n_p = \frac{3 d^2 L (1 - \varepsilon)}{2 d_p^3} \quad (4.12)$$

onde: d = diâmetro do extrator (m)

d_p = diâmetro médio da partícula (m)

e = teor de óleo essencial na noz moscada (g óleo/g noz moscada)

M = massa de noz moscada no leito (kg)

n_p = número de partículas no leito

q_0 = concentração inicial de óleo na partícula (kg/m^3)

Para a resolução das equações do fluido e da partícula é preciso conhecer a variação do raio do núcleo de óleo com o tempo ao longo de todo o leito. Este cálculo foi realizado através de um balanço de massa na partícula, que é formada pelo núcleo retrátil de óleo e pela região porosa onde existe óleo solubilizado. A variação temporal da massa de óleo na partícula (núcleo + região porosa) é igual à massa de óleo que atravessa o filme externo por unidade de tempo. Sendo N a massa de óleo no núcleo e P a massa de óleo dissolvida na região porosa, o balanço de massa é dado pela equação (4.13):

$$\frac{dN(t)}{dt} + \frac{dP(t)}{dt} = k_f \cdot 4\pi R^2 (C(z,t) - C_p(z,r,t) \Big|_{r=R}) \quad (4.13)$$

A massa de óleo no núcleo é dada por:

$$N(t) = \frac{4}{3} \pi r_c^3(z, t) q_0 \quad (4.14)$$

Derivando-se a equação (4.11) com relação ao tempo temos:

$$\frac{dN(t)}{dt} = 4 \pi q_0 r_c^2(z, t) \frac{dr_c(z, t)}{dt} \quad (4.15)$$

A massa de óleo dissolvida na região porosa foi calculada através do perfil de concentração do soluto no CO₂ entre o raio do núcleo naquele instante e a superfície da partícula, conforme a equação (4.16), abaixo:

$$P(t) = \int_{V_c(z, t)}^V C_p(z, r, t) \varepsilon_p dV \quad (4.16)$$

onde: V = volume da partícula (m³)

$V_c(z, t)$ = volume do núcleo retrátil (m³)

O balanço de massa representado pela equação (4.13) foi integrado numericamente em intervalos de tempo muito pequenos. A região porosa da partícula foi discretizada radialmente, e o limite inferior da equação (4.16), o volume do núcleo retrátil, teve seu valor atualizado em cada intervalo de tempo. Por esta razão, a variação de dV com o tempo foi desprezada na diferenciação da equação (4.16):

$$\frac{dP(t)}{dt} = \varepsilon_p \int_{V_c(z, t)}^V \frac{dC_p(z, r, t)}{dt} dV \quad (4.17)$$

A equação (4.17) foi resolvida através da regra dos trapézios, ou seja, foi realizado um somatório da média das variações das concentrações no tempo, em cada intervalo discreto da região porosa da partícula, desde o núcleo até a superfície:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \varepsilon_p \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \left(\left. \frac{dC_p(z,r,t)}{dt} \right|_{i+1} + \left. \frac{dC_p(z,r,t)}{dt} \right|_i \right) \left(\frac{4}{3} \pi r_{i+1}^3 - \frac{4}{3} \pi r_i^3 \right) \quad (4.18)$$

onde $i = 1$ indica o raio do núcleo, recalculado a cada intervalo de tempo, e $i = n + 1$ indica o raio da partícula.

Substituindo-se as equações (4.15) e (4.18) na equação (4.13), temos o balanço de massa para o cálculo do novo raio do núcleo com o tempo e em cada posição discreta do leito:

$$4\pi r_0 r_c(z,t)^2 \frac{dr_c(z,t)}{dt} + \varepsilon_p \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \left(\left. \frac{dC_p(z,r,t)}{dt} \right|_{i+1} + \left. \frac{dC_p(z,r,t)}{dt} \right|_i \right) \left(\frac{4}{3} \pi r_{i+1}^3 - \frac{4}{3} \pi r_i^3 \right) = k_f 4\pi R^2 (C(z,t) - C_p(z,r,t)|_{r=R}) \quad (4.19)$$

Isolando-se $\frac{dr_c(z,t)}{dt}$ tem-se:

$$\frac{dr_c(z,t)}{dt} = \frac{k_f 4\pi R^2 (C(z,t) - C_p(z,r,t)|_{r=R}) - \varepsilon_p \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \left(\left. \frac{dC_p(z,r,t)}{dt} \right|_{i+1} + \left. \frac{dC_p(z,r,t)}{dt} \right|_i \right) \left(\frac{4}{3} \pi r_{i+1}^3 - \frac{4}{3} \pi r_i^3 \right)}{4\pi r_0 r_c(z,t)^2} \quad (4.20)$$

O modelo matemático apresentado neste capítulo é composto, portanto, por uma equação para a fase fluida, uma equação de difusão na fase sólida e por um balanço de massa na partícula para o cálculo da variação do raio do núcleo de óleo com o tempo. Este balanço levou em consideração não apenas o óleo contido no núcleo em si, mas também o óleo solubilizado na região porosa. Pelo próprio procedimento experimental empregado neste trabalho, o solvente já solubiliza algum óleo antes da abertura do extrator, de modo que o núcleo de óleo já apresenta uma redução não instantânea $t = 0$ para fins matemáticos. O raio inicial do núcleo retrátil foi calculado através de um balanço de massa global no leito. No instante $t = 0$, assumiu-se um perfil de concentração linear na região porosa da partícula, partindo da concentração de saturação na superfície do núcleo até a concentração de equilíbrio na superfície da partícula, que é igual à concentração inicial da fase fluida.

4.3 Equações na forma adimensional

Todo o sistema de equações foi adimensionalizado previamente à resolução. As equações, condições de contorno e condições iniciais resultantes são apresentadas abaixo.

Fase fluida:

$$\frac{\partial X(Z, \theta)}{\partial \theta} = \frac{a}{Pe} \frac{\partial^2 X(Z, \theta)}{\partial Z^2} - a \frac{\partial X(Z, \theta)}{\partial Z} - \frac{(1-\varepsilon) 3k_f R}{\varepsilon D_{AB}} \left(X(Z, \theta) - X_p(Z, \eta, \theta) \Big|_{\eta=1} \right) \quad (4.21)$$

Condições de contorno:

$$\begin{aligned} Z = 0, \quad X(Z, \theta) - \frac{1}{Pe} \frac{\partial X(Z, \theta)}{\partial Z} &= 0 \quad (\forall t) \\ Z = 1, \quad \frac{\partial X(Z, \theta)}{\partial Z} &= 0 \quad (\forall t) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Condição inicial:

$$\theta = 0, \quad X(Z, \theta) = \frac{C_{eq}}{C_{sat}} \quad (0 \leq Z \leq 1) \quad (4.23)$$

onde: a = grupo adimensional $\left(a = vR^2 / D_{AB} L \right)$

D_{AB} = coeficiente binário de difusão do soluto no solvente (m^2/s)

Pe = número de Peclet $\left(Pe = Lv / D_L \right)$

$X(Z, \theta)$ = concentração adimensional do soluto na fase fluida $\left(X(Z, \eta, \theta) = \frac{C(z, r, t)}{C_{sat}} \right)$

$X_p(Z, \eta, \theta)|_{\eta=1}$ = concentração adimensional do soluto na superfície da partícula

$$\left(X_p(Z, \eta, \theta)|_{\eta=1} = \frac{C_p(z, r, t)|_{r=R}}{C_{sat}} \right)$$

Z = distância axial adimensional no leito $\left(Z = \frac{z}{L} \right)$

θ = tempo adimensional $\left(\theta = \frac{D_{AB}}{R^2} t \right)$

Fase sólida:

$$\frac{\partial X_p(Z, \eta, \theta)}{\partial \theta} = \frac{D_e}{D_{AB}} \left(\frac{1}{(1 - \eta_c(Z, \theta))^2} \frac{\partial^2 X_p(Z, \eta, \theta)}{\partial \eta^2} + \frac{2}{(1 - \eta_c(Z, \theta))[(1 - \eta_c(Z, \theta))\eta + \eta_c(Z, \theta)]} \frac{\partial X_p(Z, \eta, \theta)}{\partial \eta} \right) \quad (4.24)$$

Condições de contorno:

$$\eta = 1, \quad \varepsilon_p D_e \frac{\partial X_p(Z, \eta, \theta)}{\partial \eta} = k_f R (1 - \eta_c(Z, \theta)) \left(X(Z, \theta) - X_p(Z, \eta, \theta)|_{\eta=1} \right) \quad (4.25)$$

$$\eta = 0, \quad X_p(Z, \eta, \theta) = 1 \quad (\text{se } \eta(Z, \theta)_c \neq 0)$$

$$\eta = 0, \quad \frac{\partial X_p(Z, \eta, \theta)}{\partial \eta} = 0 \quad (\text{se } \eta_c(Z, \theta) = 0) \quad (4.26)$$

Condição inicial:

$$X_p(Z, \eta, \theta) = \frac{1}{C_{sat}} \left(\frac{(C_{sat} - C_{eq})\eta - C_{sat} + C_{eq}}{(\eta_{c_0} - 1)} + C_{eq} \right) \quad (\theta = 0) \quad (4.27)$$

onde: $X_p(Z, \eta, \theta)$ = concentração adimensional do soluto na região porosa do sólido

$$\left(X_p(Z, \eta, \theta) = \frac{C_p(z, r, t)}{C_{sat}} \right)$$

$$\eta = \text{coordenada radial adimensional na partícula} \quad \left(\eta = \frac{r - r_c(z, t)}{R - r_c(z, t)} \right)$$

$$\eta_c = \text{raio adimensional do núcleo retrátil} \quad \left(\eta_c = \frac{r_c(z, t)}{R} \right)$$

Raio do núcleo retrátil:

$$\frac{d\eta_c(Z, \theta)}{d\theta} = \frac{\frac{k_f R C_{sat}}{D_{AB}} (X(Z, \theta) - X_p(R)(Z, \theta)) - \frac{C_{sat} \epsilon_p}{6} \sum_{i=1}^n \left(\frac{dX_p(Z, \eta_i, \theta)}{d\theta} \Big|_{\eta_{i+1}} + \frac{dX_p(Z, \eta_i, \theta)}{d\theta} \Big|_{\eta_i} \right) \left((1 - \eta_c(\theta))\eta_{i+1} + \eta_c(\theta) \right)^3 - \left((1 - \eta_c(\theta))\eta_i + \eta_c(\theta) \right)^3}{q_0(\eta_c(Z, \theta))^2}$$

(4.28)

4.4 Resolução do modelo

4.4.1 Pacote computacional

O presente modelo foi resolvido através do PDECOL, um pacote computacional para a resolução de sistemas de equações diferenciais parciais (EDPs) na dimensão do tempo e em uma dimensão espacial. O pacote implementa métodos de colocação em diferenças finitas com base em

polinômios contínuos por partes para as técnicas de discretização espacial (MADSEN e SINCOVEC, 1979). O usuário deve escolher a ordem dos polinômios, o número de intervalos em que o domínio espacial deve ser dividido, além do número de condições de continuidade a serem impostas nas fronteiras dos elementos. A integração no tempo é realizada utilizando-se generalizações de métodos convencionais (MADSEN e SINCOVEC, 1979). Estes métodos possuem seleção automática de tamanho do passo no tempo e da ordem da fórmula de integração, de modo a efetivamente resolver o problema, respeitando um erro de integração imposto pelo usuário. Pela sua generalidade, o PDECOL pode ser utilizado para a resolução dos mais diversos problemas. DAVESAC (1997) utilizou o pacote com sucesso na resolução de um sistema de EDPs referente à modelagem de bombeamento paramétrico térmico. É evidente que também são encontradas algumas limitações. Talvez a mais importante delas relacione-se com o fato de que as condições iniciais do problema a ser resolvido devem satisfazer às condições de contorno no tempo inicial. Porém, é possível, com alguns artifícios matemáticos, resolver problemas com descontinuidades nas condições de contorno com respeito à variável tempo (MADSEN e SINCOVEC, 1979). Outra limitação é a restrição do problema a uma única variável espacial, aliada ao fato de os métodos implementados pelo PDECOL eventualmente não se adequarem à resolução de certos tipos de problemas.

4.4.2 Resolução do sistema de equações

O sistema de equações que compunha o modelo matemático foi resolvido pelo PDECOL nas variáveis tempo (t) e distância axial no leito (z). Optou-se pela resolução numérica mesmo para o caso da equação da partícula (equação (4.7)), que possui solução analítica. Esta última, escrita em função do raio, foi discretizada através de diferenças finitas centrais. A região entre o núcleo e a superfície da partícula foi dividida radialmente em 10 intervalos iguais, totalizando onze equações. Com as equações da fase fluida e do raio do núcleo retrátil, o sistema era formado por 13 equações. A resolução do modelo fornecia, para cada intervalo de tempo, os perfis axiais de concentração na fase fluida em 21 pontos, raio do núcleo retrátil e concentração na região porosa em onze pontos internos à partícula.

Os parâmetros k_f e D_L foram estimados através das correlações de Wakao e de Tan & Liou, respectivamente, apresentadas no Apêndice I. O coeficiente de difusão efetiva (D_e) foi utilizado como parâmetro de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Objetiva-se, com o uso do modelo matemático proposto, prever o comportamento das curvas de extração em todas as suas etapas, para todos os diâmetros de partícula, obtendo-se valores coerentes para os parâmetros ajustados. No capítulo 5 serão apresentados os resultados obtidos com a aplicação do modelo proposto às curvas experimentais de extração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Introdução

Para a extração do óleo essencial de noz moscada foi utilizado CO₂ líquido a 90 bar e 23 °C, condições empregadas por SOVOVÁ *et alii* (1994a) na extração de óleo essencial de cominho-armênio. A utilização de CO₂ líquido para a extração de compostos voláteis de baixo peso molecular, como é o caso dos óleos essenciais, foi reportada por diversos autores, sendo discutida na seção 2.3.1 deste trabalho. A noz moscada foi escolhida como matriz para extração pelo alto teor de óleo essencial, pelo uso deste óleo nas indústrias de processamento de carne, muito desenvolvidas no Estado de Santa Catarina, e pela sua disponibilidade comercial na região.

Os experimentos de extração foram realizados utilizando-se diferentes vazões de solvente e diferentes granulometrias do sólido, com o intuito de analisar a influência destas variáveis no rendimento do processo. Observou-se que a extração do óleo essencial foi acompanhada pela extração de óleo graxo, abundante na semente, e composto, fundamentalmente, por triglicerídeos de baixo peso molecular. Óleos essenciais e óleos graxos foram separados em cada fração de extrato obtida, e suas curvas de extração analisadas separadamente. O modelo matemático foi aplicado exclusivamente à extração do óleo essencial, e seus resultados ajustados aos dados experimentais.

Este capítulo tem como objetivos apresentar e discutir os resultados dos experimentos de extração e da aplicação do modelo matemático ao processo. Também são apresentados os resultados das análises descritas no capítulo 3, referentes às caracterizações da noz moscada, das partículas e dos extratos, além dos resultados dos procedimentos de cálculo descritos na seção 3.5.

5.2 Caracterização da noz moscada

Os resultados da caracterização da noz moscada, realizada conforme os procedimentos descritos na seção 3.4.5, são apresentados na Tabela abaixo como valores médios de análises realizadas em duplicata. Os resultados obtidos são condizentes com os valores apresentados na literatura e referenciados na seção 2.6.

Tabela 5.1 - Resultados da caracterização da noz moscada

	Resultado médio
Extrato etéreo	46,45%
Teor de óleo essencial	6,9%
Teor de água	8,22%

Pela Tabela 5.1 pode-se observar que a noz moscada possui um teor elevado de óleo essencial, o que permite a obtenção de uma boa massa de extrato com uma pequena quantidade de sólidos nos experimentos de extração. A grande quantidade de óleo graxo presente, como pode ser observado pelo valor do extrato etéreo, tem influência sobre a porosidade do leito e sobre a composição dos extratos obtidos com CO₂ líquido, conforme discutido na seção 5.7.

5.3 Caracterização do óleo essencial e do óleo graxo

5.3.1 Massa específica do óleo essencial

A massa específica do óleo essencial determinada segundo o procedimento descrito na seção 3.4.7 foi de 0,905 g/ml a 20 °C (análise realizada em triplicata), equivalendo a uma densidade de 0,9066 (20/20 °C). Este valor está de acordo com a faixa especificada pela Norma ISO (FERRAO, 1993) para o óleo essencial de noz moscada proveniente da Indonésia:

$$\text{Densidade } 20/20 \text{ } ^\circ\text{C} = 0,883 \text{ a } 0,917$$

5.3.2 Resultados das análises cromatográficas

– Óleo essencial:

Os resultados da análise do óleo essencial de noz moscada, realizada por cromatografia gasosa segundo o procedimento descrito na seção 3.4.6, são apresentados na Figura 5.1 e na Tabela 5.2.

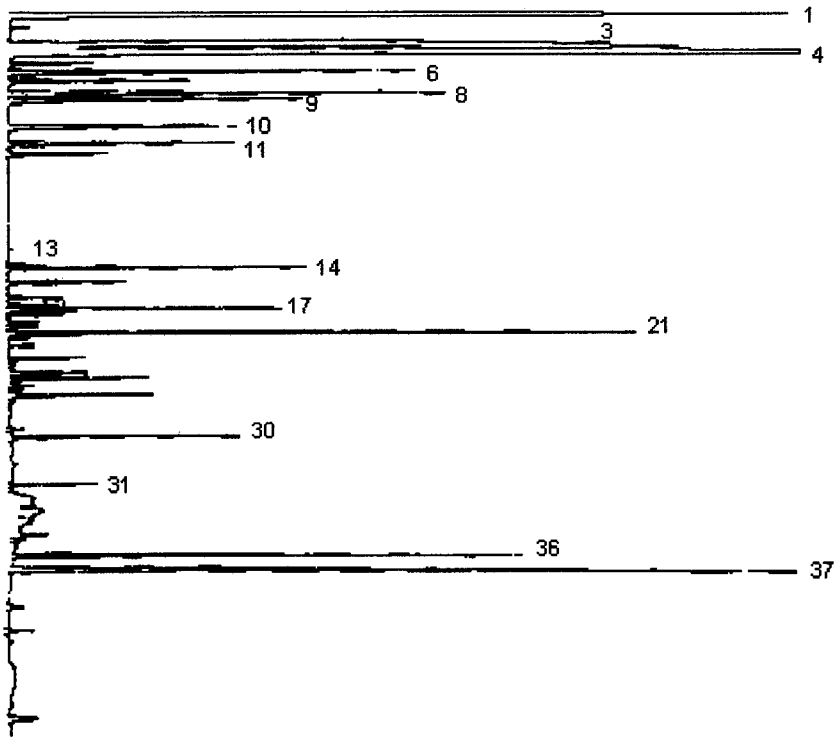


Figura 5.1 - Cromatograma do óleo essencial de noz moscada.

Tabela 5.2 - Resultados da cromatografia gasosa do óleo essencial de noz moscada.

Número do pico	Tempo de Retenção (min)	% Área	Identificação*
1	2.880	11.0520	α - pineno
3	3.898	10.1872	β - pineno
4	4.175	36.6348	sabineno
6	4.763	3.1476	mirceno
8	5.470	3.7710	limoneno
9	5.655	2.2727	β - felandreno
10	6.545	1.8826	γ - terpineno
11	7.097	1.6559	cimeno
14	11.287	1.8101	1-metil-4(1-metiletil)2-ciclohexen-1-ol(cis)
17	12.658	1.7945	1-metil-4(1-metiletil)2-ciclohexen-1-ol(trans)
21	13.455	3.6766	terpinen-4-ol
30	16.907	1.0075	safrol
31	18.512	0.3965	metileugenol
36	20.907	3.2933	elemicina
37	21.393	6.9835	miristicina

*Os picos sem identificação não foram enumerados.

Por estes resultados podem-se verificar os elevados teores de α -pineno, β -pineno e de sabineno, destacando-se a presença da miristicina, o componente característico do aroma da noz moscada.

– Ácidos graxos:

A Figura 5.2 apresenta o cromatograma resultante da análise de ácidos graxos realizada conforme as condições descritas na seção 3.4.6. A identificação dos picos foi realizada com base em padrões e encontra-se na Tabela 5.3.

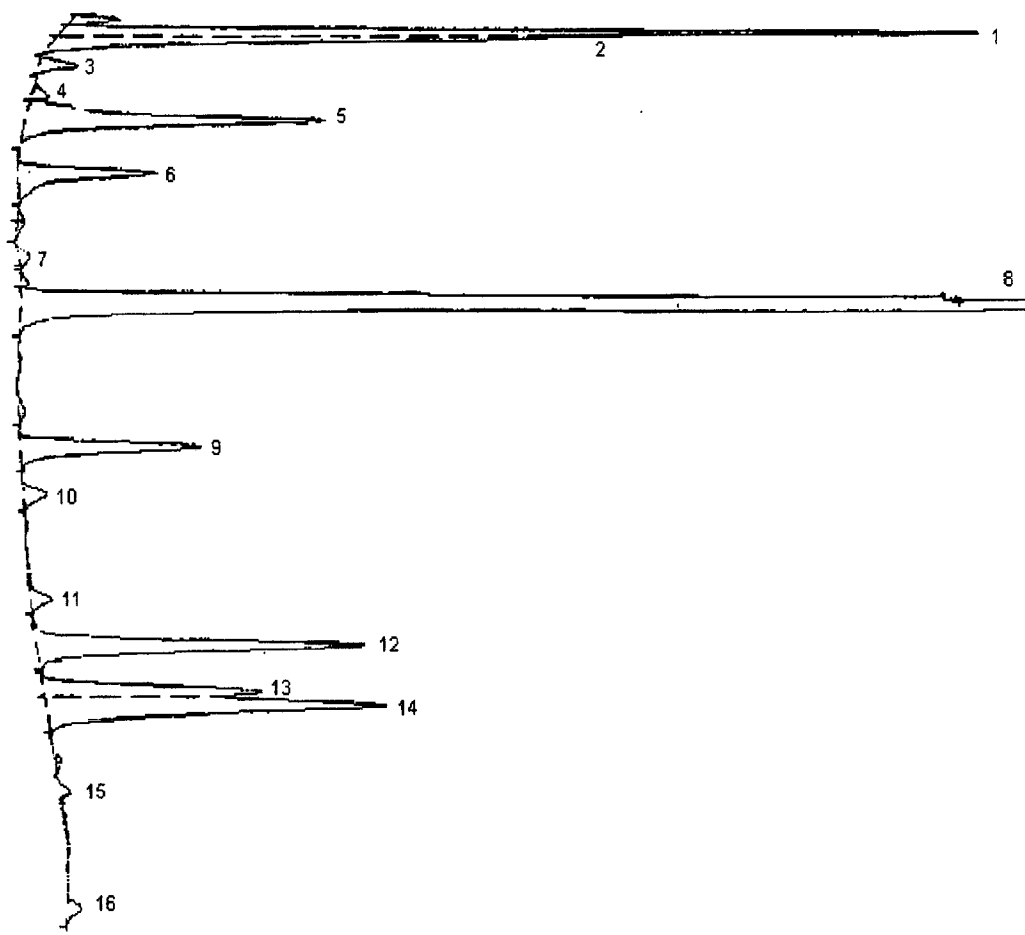


Figura 5.2 - Análise cromatográfica da composição de ácidos graxos.

Tabela 5.3 - Identificação dos ácidos graxos.

Número do pico	Tempo de Retenção (min)	% Área (corrigido)	Identificação
1	3,266	10,76	C8:0 (ácido caprílico)
2	3,516	5,36	C10:0 (ácido cáprico)
3	4,650	0,62	N.I*
4	5,900	0,30	N.I
5	6,85	6,60	N.I
6	8,966	2,99	C12:0 (ácido láurico)
7	12,250	0,26	N.I
8	14,050	46,74	C14:0 (ácido mirístico)
9	19,933	3,94	C16:0 (ácido palmítico)
10	21,800	0,53	C16:1 (ácido palmitoleico)
11	25,983	0,51	C18:0 (ácido esteárico)
12	27,783	7,58	C18:1 (ácido oleico)
13	29,650	4,14	C18:2 (ácido linoleico)**
14	30,216	9,15	C18:2 (ácido linoleico)**
15	33,766	0,16	C18:3 (ácido linolênico)
16	38,200	0,35	N.I

* N.I. - não identificado

** problemas na separação dos picos, dificultando identificação exata.

A partir destes resultados pode-se destacar o elevado teor de ácido mirístico e a presença significativa de ácidos graxos saturados de baixo peso molecular, como os ácidos caprílico, cáprico e láurico (vide seção 2.6).

– Triglicerídeos:

Os resultados na análise cromatográfica de triglicerídeos no óleo graxo de noz moscada são apresentados na Figura 5.3. Esta análise foi realizada conforme as condições apresentadas na seção 3.4.6.



Figura 5.3 - Análise cromatográfica de triglicerídeos no óleo graxo de noz moscada.

A noz moscada possui um perfil incomum de triglicerídeos, caracterizado pela presença de ácidos graxos de baixo peso molecular. A ausência de padrões para este tipo de amostra dificultou a identificação dos picos, que foi realizada de maneira tentativa, com base na experiência do laboratório que realizou a análise. A identificação tentativa é apresentada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Identificação tentativa dos triglicerídeos presentes no cromatograma do óleo graxo de noz moscada.

Número do pico	Tempo de Retenção (min)	% Área (corrigido)	Identificação tentativa
1	8,13	11,48	MLaOc, MLaNi, OcDM, MLOc, MLD
2	8,92	5,63	MLM, MLL, MMD, MOD
3	9,56	46,91	MMM
4	10,95	12,73	MOM
5	11,78	16,75	MLO, MOO
6	13,39	6,49	LLL, LLO

Sendo: Oc = ác. caprílico

D = ác. cáprico

La = ác. láurico

M = ác. mirístico

O = ác. oleico

L = ác. linoleico

Ni = não identificado

Conforme reportado na seção 2.5, o principal triglicerídeo do óleo graxo de noz moscada é a trimiristina (MMM), fato que reforça a identificação tentativa do maior pico do cromatograma da Figura 5.3.

5.4 Caracterização das partículas

5.4.1 Densidade dos sólidos e porosidade da partícula

A Figura 5.4 apresenta os resultados da porosimetria a mercúrio realizada com partículas de noz moscada conforme procedimento descrito na seção 3.4.2. Nesta Figura é representado graficamente o volume acumulado de mercúrio pelo diâmetro dos poros que são invadidos.

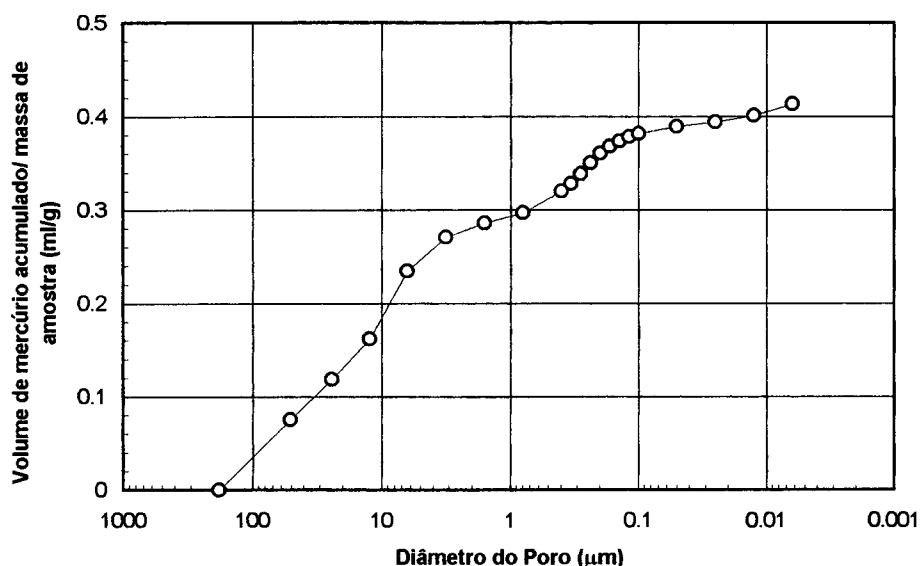


Figura 5.4 - Volume de mercúrio acumulado por diâmetro dos poros invadidos na intrusão.

Até a abcissa de $1\mu\text{m}$ considera-se que o mercúrio tenha ocupado apenas o espaço entre as partículas. Ao volume acumulado até este valor denominou-se $V_{Hg\text{superficial}}$. A partir de $1\mu\text{m}$, o mercúrio passa a ocupar os poros das partículas, e a este volume adicional denominou-se $V_{Hg\text{poros}}$. Utilizando-se as equações 3.1 a 3.4, os seguintes resultados foram obtidos:

Tabela 5.5 - Resultados de densidade do sólido e porosidade da partícula calculados a partir da porosimetria a mercúrio.

	Valor calculado
Massa específica da partícula porosa (ρ_s)	1,05 g/ml
Porosidade da partícula (ϵ_p)	0,15
Massa específica do esqueleto da partícula (ρ_{esq})	1,24 g/ml

5.4.2 Diâmetro médio de partícula

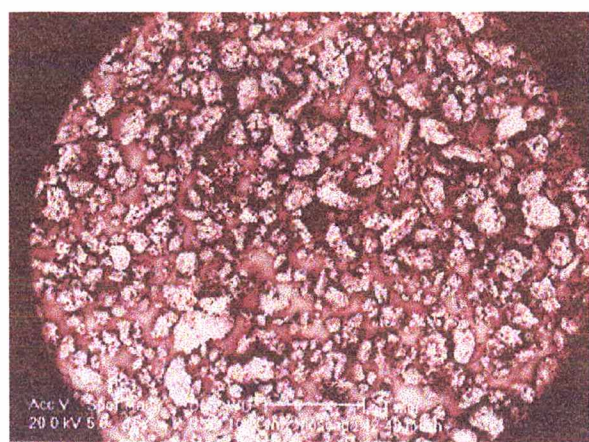
A Figura 5.5 apresenta as fotografias das partículas de noz moscada tiradas pelo microscópio eletrônico.



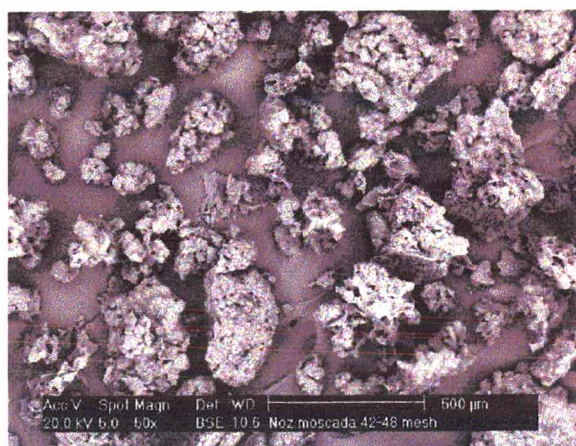
(1)



(2)



(3)



(4)

Figura 5.5 - Fotografias das partículas de noz moscada tiradas pelo microscópio eletrônico de varredura. **Foto (1)**: partículas de 10 a 14 mesh, aumento de 15x; **foto(2)**: partículas de 20 a 32 mesh, aumento de 15x; **foto(3)**: partículas de 42 a 48 mesh, aumento de 15x; **foto(4)**: partículas de 42 a 48 mesh, aumento de 50x.

Estas fotos mostram claramente que as partículas não são esféricas como proposto pelo modelo apresentado no capítulo 4. Algumas, inclusive, apresentam-se na forma de lâminas. A redução no tamanho associada ao elevado teor de gordura da noz moscada aumenta a tendência de aglomeração das partículas. Nas fotos (3) e (4), referentes à granulometria de 42 a 48 mesh, é difícil fazer uma distinção entre uma partícula isolada e um aglomerado.

A Tabela 5.6 apresenta os diâmetros médios das partículas obtidos conforme os procedimentos descritos na seção 3.4.4.

Tabela 5.6 - Diâmetros médios de partícula para as diferentes granulometrias.

Granulometria (mesh/mm)	Diâmetro médio das partículas
10-14 mesh / 1,19-1,68 mm	1,454 mm
20-32 mesh / 0,50-0,85 mm	0,678 mm
42-48 mesh / 0,30-0,35 mm	0,300 mm

Para as granulometrias de 10-14 mesh e 20-32 mesh, os diâmetros médios de partícula ficaram muito próximos das médias entre as aberturas das peneiras. No caso da granulometria de 42-48 mesh, no entanto, o diâmetro médio de partícula foi igual à abertura da peneira inferior. Neste caso, é possível que a aglomeração das partículas finas tenha influenciado a operação de peneiramento.

5.5 Valores calculados

5.5.1 Volume molar médio do óleo essencial

Os volumes molares dos principais componentes do óleo essencial de noz moscada, calculados pelo método de Le Bas (seção 3.5.6), são apresentados na Tabela (5.7).

Tabela 5.7 - Volumes molares dos principais componentes do óleo essencial de noz moscada calculados pelo método de Le Bas.

Componente	Volume molar (cm³/gmol)
limoneno	192,2
α -pineno	183,7
β -pineno	183,7
sabineno	186,2
4-terpineol	207,0
miristicina	203,0
Volume molar médio:	192,6 cm³/gmol

Pela similaridade estrutural entre seus compostos, os óleos essenciais são normalmente tratados como substâncias pseudopuras (FERREIRA, 1996), como é o caso neste trabalho.

5.5.2 Massas específicas e viscosidades do CO₂

Os valores de massa específica e de viscosidade do CO₂, obtidos conforme descrito nas seções 3.5.1 e 3.5.2, respectivamente, são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Massas específicas (ρ) e viscosidades (μ) do CO₂

	Valor obtido
$\rho_{CO_2, 90\text{bar}, 23^\circ\text{C}}$	0,819 g/ml
$\rho_{CO_2, 1\text{bar}, 25^\circ\text{C}}$	$1,7986 \times 10^{-3}$ g/ml
μ_0 (1 bar, 23°C)	14,81 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$
μ (90 bar, 23°C)	75,36 $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$

Os valores de viscosidade do CO₂ calculados neste trabalho são coerentes com os dados experimentais apresentados por STEPHAN e LUCAS (1979).

5.5.3 Coeficiente binário de difusão (D_{AB})

O coeficiente binário de difusão entre o óleo essencial e o CO₂ a 90 bar e 23 °C foi calculado através da equação 3.19, obtendo-se o valor de $8,21 \times 10^{-9}$ m²/s. SASSIAT *et alii* (1987) mediram o coeficiente de difusão do pireno, uma molécula cujo volume molar é de 159 cm³/gmol, em CO₂ a 115 bar e 30 °C ($\rho = 0,8$ g/cm³), e obtiveram um valor de $9,3 \times 10^{-9} \pm 0,2$ m²/s. Verifica-se, portanto, que o valor de D_{AB} obtido neste trabalho é coerente com dados experimentais encontrados na literatura.

5.6 Concentrações de saturação e de equilíbrio

Conforme citado na seção 4.2, o valor da concentração de saturação do óleo essencial de noz moscada em CO₂ líquido foi obtido com base em dados de literatura, tomando-se a média dos dados de literatura apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Concentrações de saturação de óleos essenciais em CO₂ líquido e valor calculado para o óleo essencial de noz moscada.

Referência	Pressão de operação (bar)	Temperatura de operação (°C)	Massa específica do CO ₂ (g/cm ³)	Origem do óleo essencial	Concentração de saturação (g _{óleo} /g _{CO₂})
GERMER, 1989	65 ± 5	11,1 a 16	≈ 0,8	cravo-da-índia	0,0685
FERREIRA, 1991	63 a 73	16 a 20	≈ 0,8	pimenta-do-reino	0,0665
Este trabalho	90	23	0,819	noz moscada	0,0675

A massa específica do CO₂ líquido é pouco alterada por variações de pressão e temperatura. Mesmo com condições de temperatura e pressão diferentes, a massa específica do CO₂ nos experimentos de GERMER (1989) e FERREIRA (1991) é semelhante à deste trabalho. E considerando a semelhança entre a composição básica de óleos essenciais de diferentes origens, conforme discutido na seção 4.2, pode-se admitir que as concentrações de saturação de diferentes óleos essenciais em CO₂ líquido sejam semelhantes entre si. LEE *et alii* (1994) obtiveram uma solubilidade em torno de 0,05 g/g para o óleo de semente de primula em CO₂ líquido, a 100 bar e 20°C.

Na Tabela 5.10 são apresentados os valores de concentração de equilíbrio e de área interfacial/volume de CO₂ para diferentes experimentos, obtidos conforme descrito nas seções 3.5.3 e 3.5.4, respectivamente. Estes valores são representados graficamente na Figura 5.6.

Tabela 5.10 - Concentração de equilíbrio do óleo essencial de noz moscada no CO₂ líquido para diferentes granulometrias e diferentes tamanhos de leito.

Altura do leito e granulometria da partícula	A_i/V_{CO_2} (cm ² /cm ³)	C_{eq} (g óleo/g CO ₂)
40 cm, 42-48 mesh	192,16	0,07094
40 cm, 20-32 mesh	92,51	0,05079
10 cm, 42-48 mesh	56,28	0,04591
10 cm, 20-32 mesh	26,97	0,03205
10 cm, 10-14 mesh	21,36	0,01028

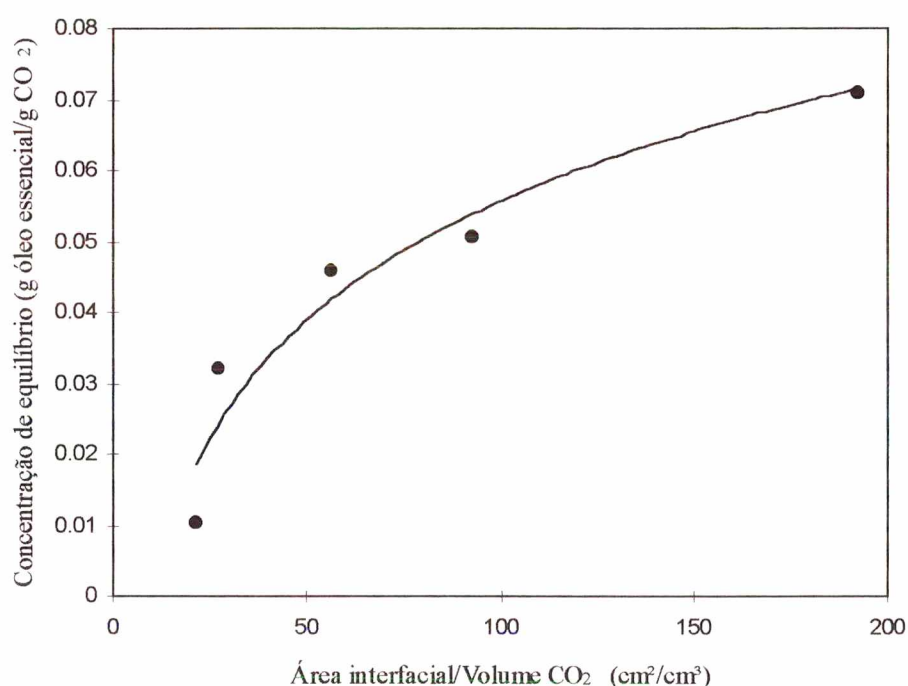


Figura 5.6 - Concentração de equilíbrio pela área interfacial/volume total de CO₂ no extrator.

Observa-se por esta Figura que a concentração de equilíbrio é diretamente proporcional à área interfacial por volume de CO₂ no leito. Isto indica que a redução do tamanho de partícula aumenta a disponibilidade de óleo essencial, tornando o CO₂ mais concentrado. Reduzindo-se infinitamente o tamanho da partícula seria alcançada uma situação limite em que a concentração do solvente atingiria um valor máximo, ou seja, a concentração de saturação. A curva da Figura 5.6 recebeu um ajuste logarítmico (equação 5.1) com coeficiente de correlação igual a 0,96.

$$C_{eq} [\text{g} / \text{g}] = -5,524 \times 10^{-2} + 2,41 \times 10^{-2} \ln(A_i / V_{CO_2} [\text{cm}^2 / \text{cm}^3]) \quad (5.1)$$

Os valores de concentração de equilíbrio utilizados no modelo matemático foram obtidos a partir da equação 5.1. É importante salientar que esta equação é válida apenas para a região estudada neste trabalho.

5.7 Resultados das extrações

Conforme discutido na seção 3.4.1, as curvas de extrato total obtidas em cada experimento foram separadas para o óleo essencial e para o óleo graxo. A Figura 5.7 apresenta estas curvas de extração obtidas em um experimento realizado com um leito de sólidos de 40 cm.

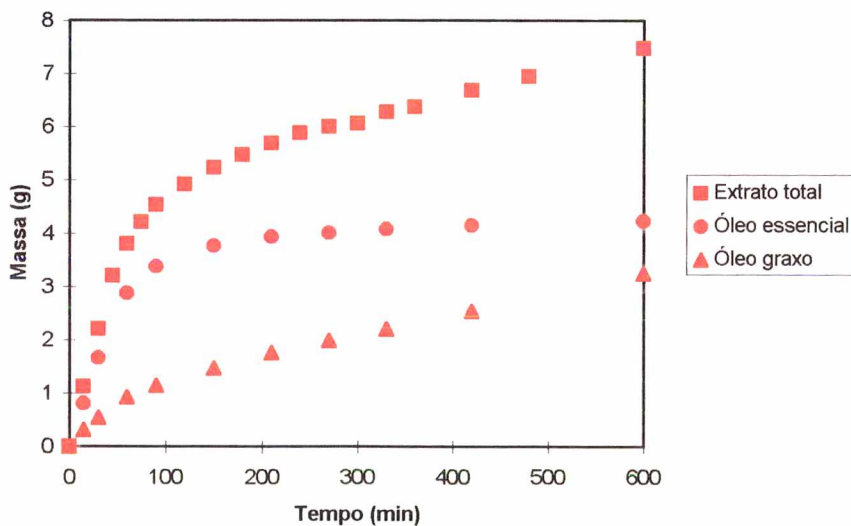


Figura 5.7 - Curvas de extração obtidas com um leito de sólidos de 40 cm. Granulometria: 20-32 mesh, vazão de CO_2 : $500 \text{ cm}^3/\text{min}$

Por esta Figura observa-se que a extração do óleo essencial foi preferencial à extração do óleo graxo, e que o teor relativo deste no extrato aumentou do início para o final da extração. No decorrer deste capítulo serão analisadas com prioridade as curvas de extração do óleo essencial,

que é o produto desejado do processo. Para a análise dos experimentos, as extrações de óleos essenciais e de óleos graxos foram consideradas como processos paralelos e sem interação entre si, do mesmo modo como REVERCHON *et alii* (1993) trataram a extração de ceras cuticulares com óleos essenciais a partir de matrizes vegetais (**vide** seção 2.3.1).

Na Figura 5.8 são apresentadas curvas de extração do óleo essencial obtidas com diferentes condições de processo. São representados, graficamente, o rendimento em óleo essencial (massa de óleo essencial extraída por massa inicial de sólidos) pela massa de CO₂ retirada do extrator. Os dados referem-se a uma granulometria de 20 a 32 mesh, vazões de 200 e 500 cm³/min (1bar, 25°C), sem repouso ou com um repouso de 2 horas após a pressurização do extrator (**vide** seção 3.3.3).

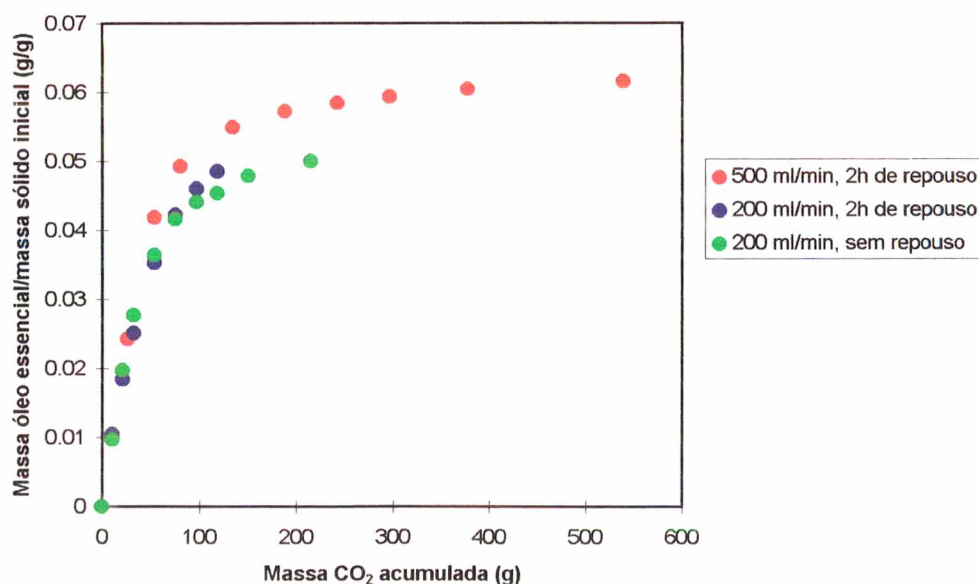


Figura 5.8 - Curvas de extração por massa de CO₂ para leitos de 40 cm, partículas de 20 a 32 mesh, com 2 h de repouso ou sem repouso após a pressurização do extrator.

Na Figura 5.9 as mesmas curvas de extração da Figura 5.8 são apresentadas com relação ao tempo.

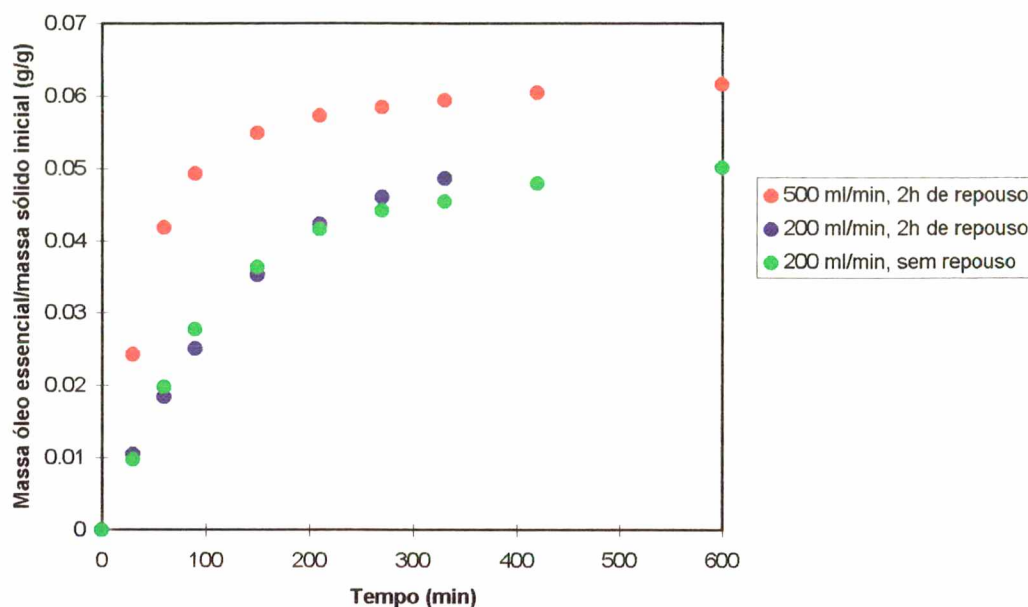


Figura 5.9 - Curvas de extração por tempo para leitos de 40 cm, partículas de 20 a 32 mesh, com 2 h de repouso ou sem repouso após a pressurização do extrator

Observando-se as curvas da Figura 5.8, verifica-se que o período de repouso não afetou a concentração do CO_2 na etapa de taxa constante de extração. Isto indica que a solubilização do óleo essencial em CO_2 líquido é bastante rápida, não sendo necessária a utilização de um período de contato entre sólido e fluido antes do início da retirada do solvente do extrator. SOVOVÁ *et alii* (1994a), em seu trabalho com cominho-armênio, observaram que a concentração de óleo em CO_2 líquido alcançava rapidamente o valor de equilíbrio. Uma possível explicação dada pelos autores foi a de que o óleo facilmente acessível seria vigorosamente agitado na passagem do CO_2 de gás para líquido durante a pressurização do extrator, solubilizando-se rapidamente.

A Figura 5.9, que apresenta a massa de extrato obtida com o tempo, mostra que a velocidade de extração pode ser aumentada com o aumento da vazão de solvente. Analisando-se a Figura 5.8, verifica-se que o aumento da vazão de CO_2 de 200 para 500 cm^3/min resultou em um aumento da massa de óleo essencial extraída por massa de CO_2 logo após o período de taxa constante de extração. Este efeito pode ter duas razões: uma relacionada com o aumento da velocidade do solvente no extrator, o que reduz a espessura do filme externo às partículas. A outra razão é o aumento do gradiente de concentração entre as fases sólida e fluida devido à

maior quantidade de solvente passando no extrator por unidade de tempo. O aumento do gradiente resulta em uma maior concentração de soluto na saída do extrator.

A Tabela 5.11 apresenta algumas características importantes dos experimentos com leito de 40 cm.

Tabela 5.11 - Características dos experimentos com leito de 40 cm.

	Experimento		
	200 cm ³ /min sem repouso	200 cm ³ /min 2h de repouso	500 cm ³ /min 2h de repouso
Tempo de residência	cerca de 160 minutos	cerca de 160 minutos	cerca de 60 minutos
Porosidade do leito	0,501	0,512	0,528
Razão de solvente	0,2966 kg/h.kg	0,3038 kg/h.kg	0,78568 kg/h.kg
Massa inicial de sólidos	72,7196 g	71,0482 g	68,6763 g
Vazão a 90 bar e 23°C	0,439 cm ³ /min	0,439 cm ³ /min	1,098 cm ³ /min

Como pode ser observado na Tabela 5.11, os tempos de residência do CO₂ nos leitos de 40 cm são altos, e as razões de solvente baixas. BRUNNER (1994) cita como valores normais de operação, tanto em escala laboratorial como em escala piloto, razões de solvente da ordem de 100 kg/h.kg (kg de gás por hora por kg de sólido) (vide seção 2.3). Com o intuito de utilizar maiores razões de solvente e reduzir o tempo de residência no extrator, optou-se por realizar experimentos em leitos menores, com apenas 10 cm de comprimento. A outra opção, que seria o aumento da vazão de solvente para valores maiores que 500 cm³/min, não foi possível por limitações experimentais. Os leitos de 10 cm foram empacotados no fundo do extrator, preenchendo-se o volume restante com esferas de vidro, que formaram um leito de porosidade 0,41. A Tabela 5.12 apresenta algumas características dos experimentos realizados com leitos de 10 cm.

Tabela 5.12 - Características dos experimentos com leitos de 10 cm.

	Experimento				
	1	2	3	4	5
Granulometria (mesh)	42 a 48	42 a 48	20 a 32	20 a 32	10 a 14
Vazão de CO ₂ (1 bar, 25°C) (cm ³ /min)	500	300	500	300	500
Porosidade do leito	0,510	0,525	0,480	0,440	0,366
Tempo de residência do CO ₂ (min)	16	27	15	23	11
Massa inicial de sólidos (g)	17,793	17,2665	18,7689	20,3785	24,2071
Razão de solvente (kg/h.kg)	3,03	1,875	2,87	1,59	2,23
Vazão de CO ₂ (90 bar, 23°C) (cm ³ /min)	1,098	0,6588	1,098	0,6588	1,098

Por esta Tabela, pode-se observar que a porosidade do leito diminuiu com o aumento do diâmetro de partícula, comportamento contrário ao esperado. A forma das partículas e a tendência à aglomeração, discutidas na seção 5.4.2, associadas ao procedimento utilizado no empacotamento do leito, podem ter sido os fatores responsáveis por este comportamento. Verifica-se que a redução do comprimento do leito permitiu a redução do tempo de residência do solvente para um máximo de 27 minutos.

Experimentos preliminares realizados para cada granulometria demonstraram que a inclusão de um período de repouso não exerceu influência sobre a concentração de óleo essencial no CO₂ na etapa de taxa constante de extração, confirmando os resultados obtidos com os leitos de 40 cm. Estabeleceu-se, então, como procedimento padrão para todos os experimentos: um período de repouso de 10 minutos após ter sido alcançada a pressão de operação no extrator. As curvas de extração obtidas com os experimentos listados na Tabela 5.12 são apresentadas nas Figuras 5.10 a 5.14.

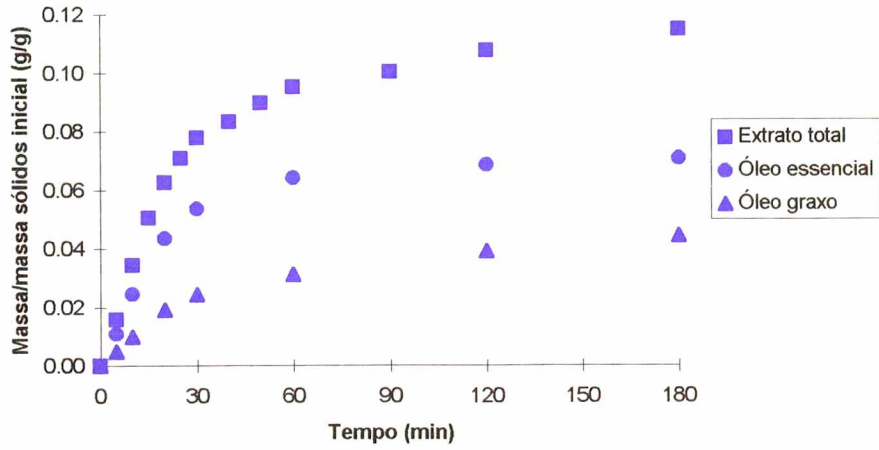


Figura 5.10 - Curvas de extração para o experimento 1. Granulometria: 42-48 mesh, vazão de CO_2 : $500 \text{ cm}^3/\text{min}$

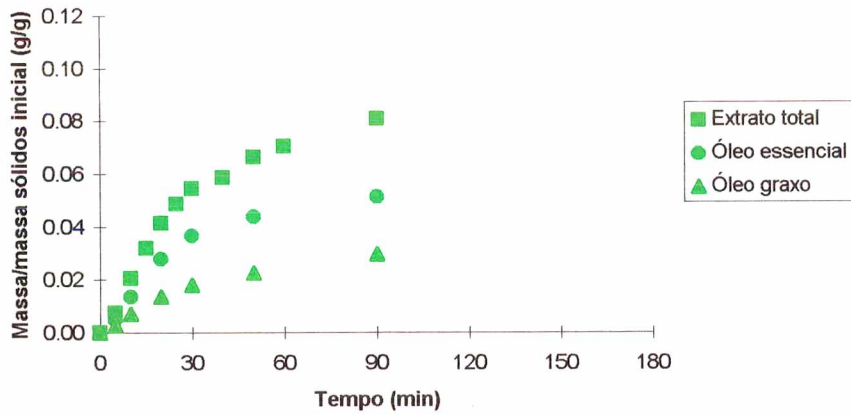


Figura 5.11 - Curvas de extração para o experimento 2. Granulometria: 42-48 mesh, vazão de CO_2 : $300 \text{ cm}^3/\text{min}$

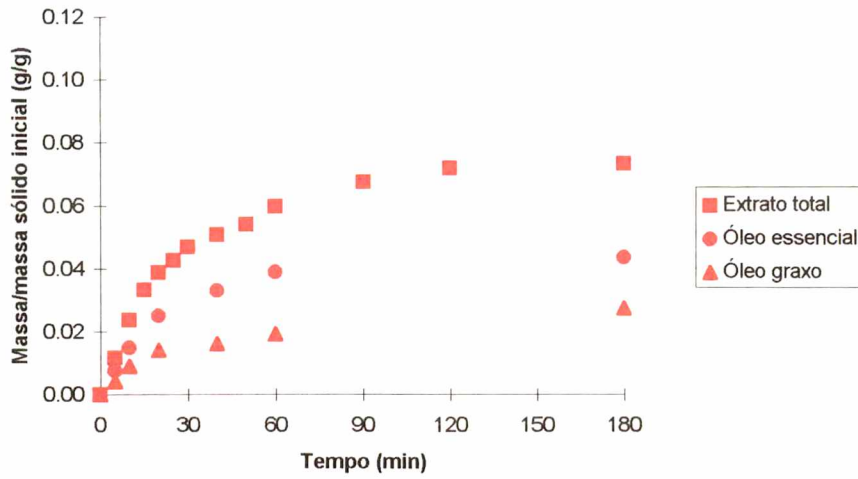


Figura 5.12 - Curvas de extração para o experimento3. Granulometria: 20-32 mesh, vazão de CO_2 : $500 \text{ cm}^3/\text{min}$

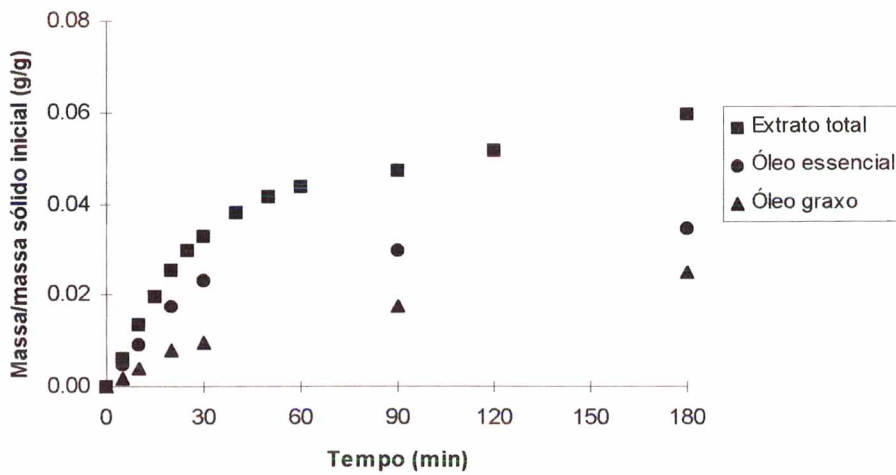


Figura 5.13 - Curvas de extração para o experimento 4. Granulometria: 20-32 mesh, vazão de CO_2 : $300 \text{ cm}^3/\text{min}$

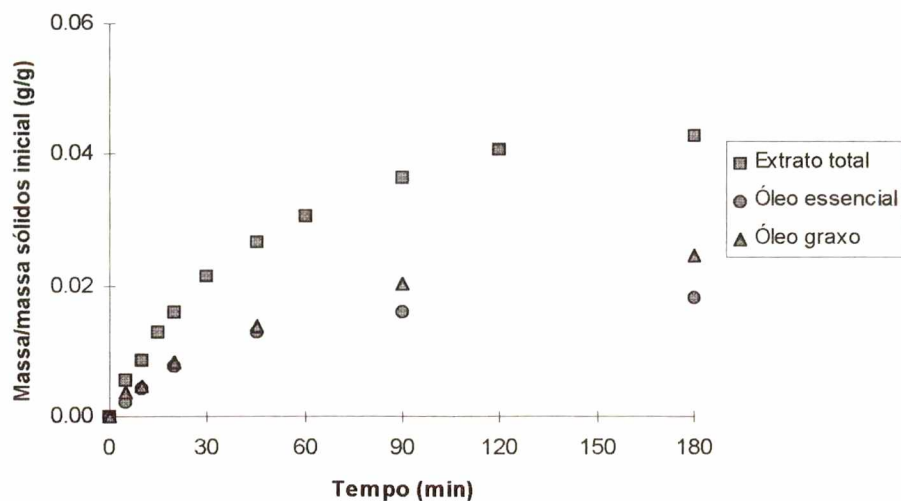


Figura 5.14 - Curvas de extração para o experimento 5. Granulometria: 10-14 mesh, vazão de CO_2 : $500 \text{ cm}^3/\text{min}$

Pelas Figuras 5.10 a 5.14, observa-se que, com exceção dos experimentos realizados com partículas de 10 a 14 mesh, a extração do óleo essencial foi preferencial à extração do óleo graxo, do mesmo modo como ocorreu com os experimentos em leitos de 40 cm, realizados com partículas de 20-32 mesh (Figura 5.7). A Figura 5.15 mostra o rendimento em óleo graxo obtido em cada um dos 5 experimentos da Tabela 5.12.

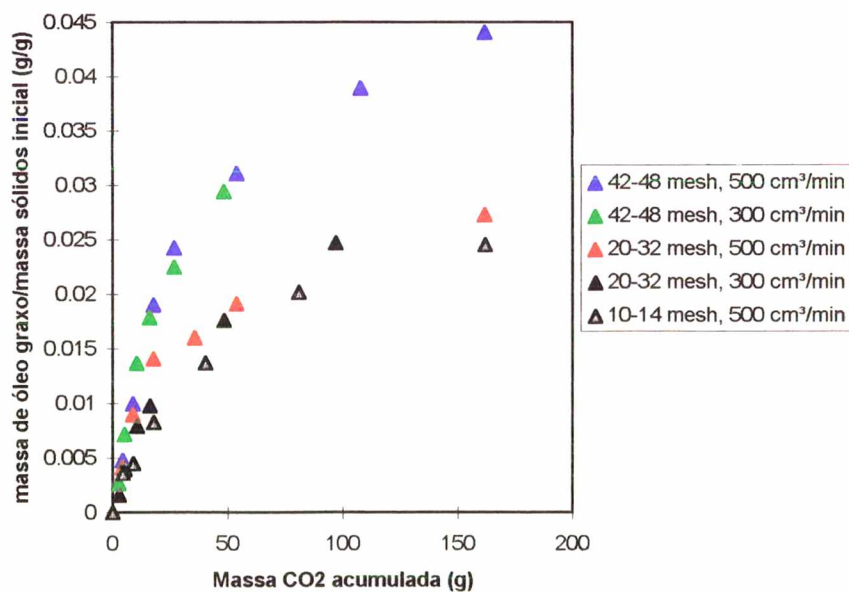


Figura 5.15 - Rendimento em óleo graxo nos experimentos com leitos de 10 cm

Por esta Figura observa-se que não houve diferença significativa na extração de óleo graxo entre as granulometrias de 10 a 14 mesh e de 20 a 32 mesh. O alto teor de óleo graxo na noz moscada (seção 5.2) pode ter atuado como uma barreira à extração do óleo essencial, barreira cujo efeito se torna mais pronunciado com o aumento do tamanho de partícula. A Tabela 5.13 apresenta a participação percentual do óleo graxo no extrato total em cada um dos experimentos.

Tabela 5.13 - Participação percentual do óleo graxo no extrato total em cada experimento

Experimento	% óleo graxo no extrato total
42-48 mesh, 300 cm ³ /min	36,40
42-48 mesh, 500 cm ³ /min	38,41
20-32 mesh, 300 cm ³ /min	41,69
20-32 mesh, 500 cm ³ /min	37,20
10-14 mesh, 500 cm ³ /min	57,44

Apesar dos lipídeos não serem substâncias muito solúveis em CO₂ líquido, vários autores observaram a sua extração juntamente com os óleos essenciais, conforme discutido na seção 2.3.1. No presente trabalho, o CO₂ líquido extraiu de 2,45 a 4,5% em massa de óleo graxo. Considerando-se que a noz moscada tem um extrato etéreo de 46%, o rendimento foi bastante baixo, mas, pelos dados apresentados na Tabela 5.13, suficiente para que mais de 35% do extrato total fosse constituído por óleo graxo.

Na Figura 5.16 são comparados os resultados das extrações do óleo essencial obtidos com diferentes granulometrias e com vazões de solvente de 500 cm³/min.

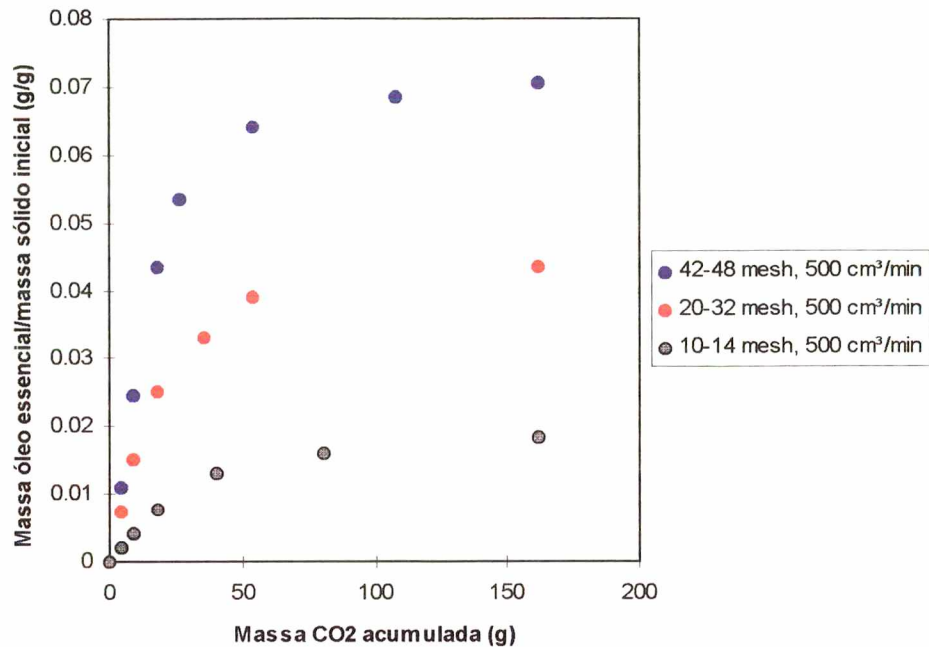


Figura 5.16 - Resultados da extração de óleo essencial para diferentes granulometrias e vazão de CO₂ de 500 cm³/min

Por esta Figura pode-se observar uma redução significativa do rendimento da extração com o aumento do diâmetro de partícula. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de ROY *et alii* (1996) e SOVOVÁ *et alii* (1994b) citados na seção 2.3, e demonstram que a resistência interna à transferência de massa é um fator relevante no processo. As curvas representando as diferentes granulometrias seguem paralelas entre si ao final da extração, em um perfil semelhante ao obtido por SOVOVÁ *et alii* (1994b) na extração do óleo de semente de uva. É muito provável que o aumento do diâmetro de partícula e a grande quantidade de gordura presente dificultem o acesso do solvente ao óleo essencial contido na matriz porosa, reduzindo o rendimento da extração. STUART (1995) observou que o efeito do aumento da granulometria sobre a diminuição no rendimento da extração era menos pronunciado quando se utilizava como solvente CO₂ supercrítico em vez de CO₂ líquido. Atribuiu-se este fato ao maior poder de penetração do CO₂ supercrítico no sólido poroso.

As curvas de extração de óleo essencial de todos os 5 experimentos listados na Tabela 5.12 são apresentadas juntas na Figura 5.17. Nesta mesma Figura também estão indicadas as inclinações das etapas lineares das curvas de extração para cada granulometria.

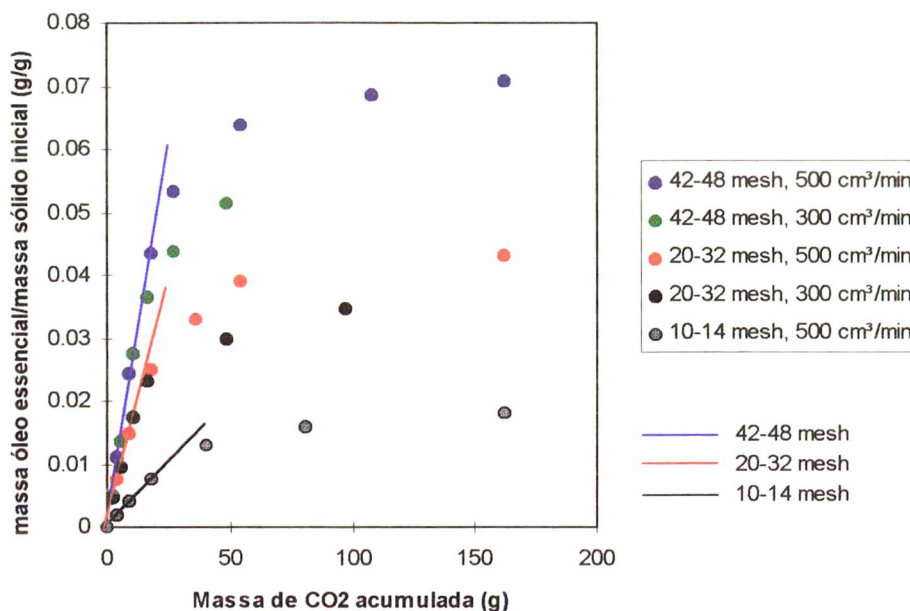


Figura 5.17 - Curvas de extração para os experimentos da Tabela 5.12.

As concentrações nas etapas de taxa constante de extração, representadas pela inclinação inicial de cada curva, apresentam valores diferentes para cada granulometria. Como discutido anteriormente na seção 2.3, a concentração na etapa de taxa constante de extração pode estar relacionada com a quantidade de soluto facilmente acessível ao solvente, sofrendo, portanto, alterações com a granulometria do sólido. Pelo fato de não ser um valor fixo, as concentrações das etapas de taxa constante de extração nos casos apresentados na Figura 5.17 são denominadas concentrações de equilíbrio. Foi obtida uma relação entre a concentração de equilíbrio de cada experimento e a respectiva razão entre a área interfacial e o volume de CO₂ no extrator, e os resultados foram apresentados na seção 5.6.

Analisando-se na Figura 5.17 os experimentos de mesma granulometria, verifica-se que houve um aumento na velocidade de extração com o aumento da vazão de solvente, apesar da redução no tempo de residência (**vide** Tabela 5.12). BRUNNER (1994) afirma que o aumento na vazão de solvente para uma mesma massa de sólidos pode levar a um aumento da velocidade de extração (seção 2.3), como discutido anteriormente para resultados semelhantes apresentados na Figura 5.8. Comparando-se os experimentos realizados com os leitos de 10 e de 40 cm e uma mesma granulometria (Figura 5.18), observa-se que tanto a velocidade quanto o rendimento da extração estão relacionados com a razão de solvente e com o tempo de residência no extrator.

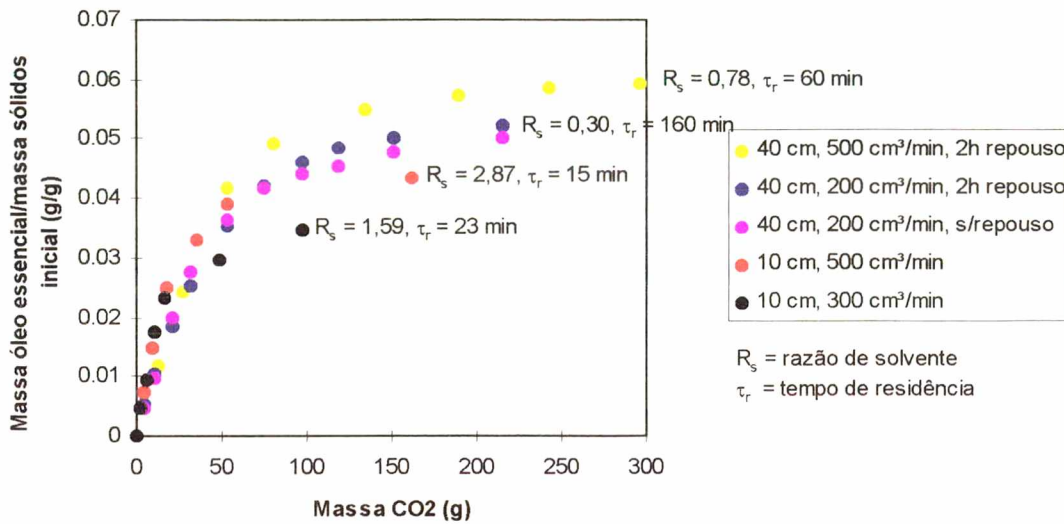


Figura 5.18 - Curvas de extração de óleo essencial obtidas com granulometria de 20-32 mesh.

Na etapa de taxa constante de extração, os experimentos com leitos de 10 cm, que tem maiores razões de solvente, apresentaram uma maior velocidade de extração que os experimentos com leitos de 40 cm. Comparando-se entre si as curvas com mesma altura de leito, verifica-se que o aumento da vazão está relacionado com um aumento da velocidade na etapa de taxa decrescente de extração, conforme discutido anteriormente. Também pode-se observar pela Figura 5.18 que os experimentos com maior tempo de residência apresentaram um maior rendimento em extrato, sendo que as curvas de extração começam a se separar durante a etapa de taxa decrescente de extração, quando a resistência interna à transferência de massa domina o processo. Pode-se chegar a conclusões mais definitivas a respeito da influência do tempo de residência e da razão de solvente sobre o processo de extração com a realização de estudos mais aprofundados.

De maneira geral, a extração do óleo essencial de noz moscada com CO₂ líquido demonstrou ser um processo fortemente influenciado pelo tamanho das partículas. Verificou-se a ocorrência de co-extração de óleos graxos, que chegaram a representar mais de 50% do extrato total. É possível que a grande quantidade de gordura presente na semente dificulte a extração do óleo essencial, especialmente no caso de partículas maiores. Demonstrou-se nos experimentos que pode ser obtido um excelente rendimento em óleo essencial com a redução do tamanho de partícula. Em seguida, serão apresentados os resultados da aplicação do modelo matemático ao processo.

5.8 Resultados da aplicação do modelo matemático

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático, proposto no capítulo 4, às curvas experimentais de extração do óleo essencial de noz moscada. Conforme pode ser verificado pela Figura 5.16, apresentada na seção 5.7, o rendimento em óleo essencial diminuiu com o aumento do diâmetro de partícula, e as curvas de extração tomaram direções paralelas. Para a modelagem das extrações realizadas com diferentes granulometrias, foi necessário considerar os rendimentos de extração obtidos em cada uma delas. A discussão deste procedimento será retomada mais adiante.

O ajuste do modelo aos dados experimentais poderia ser feito através de três parâmetros: coeficiente de dispersão axial (D_L), coeficiente de transferência de massa (k_f) e difusividade efetiva (D_e). Observou-se, durante o ajuste do modelo aos dados experimentais, que as curvas calculadas são muito mais sensíveis ao parâmetro difusividade efetiva do que à dispersão axial e ao coeficiente de transferência de massa. Adotou-se, portanto, o seguinte procedimento: estimar o valor do coeficiente de dispersão axial através da correlação de TAN & LIU (1989), e o coeficiente de transferência de massa, através da correlação de Wakao¹ (MADRAS *et alli*, 1994), ambas apresentadas no Apêndice I. Apenas a difusividade efetiva foi utilizada como parâmetro de ajuste, entrando na correlação de Wakao para o cálculo do correspondente coeficiente de transferência de massa. As Figuras 5.19 a 5.23 apresentam os resultados da aplicação do modelo matemático a cada um dos 5 experimentos listados na Tabela 5.12. As curvas de extração calculadas são apresentadas juntamente com as curvas experimentais.

¹ WAKAO, N. & KAGUEI, S. **Heat and Mass Transfer in Packed Beds**, New York: Gordon and Breach, 1982.

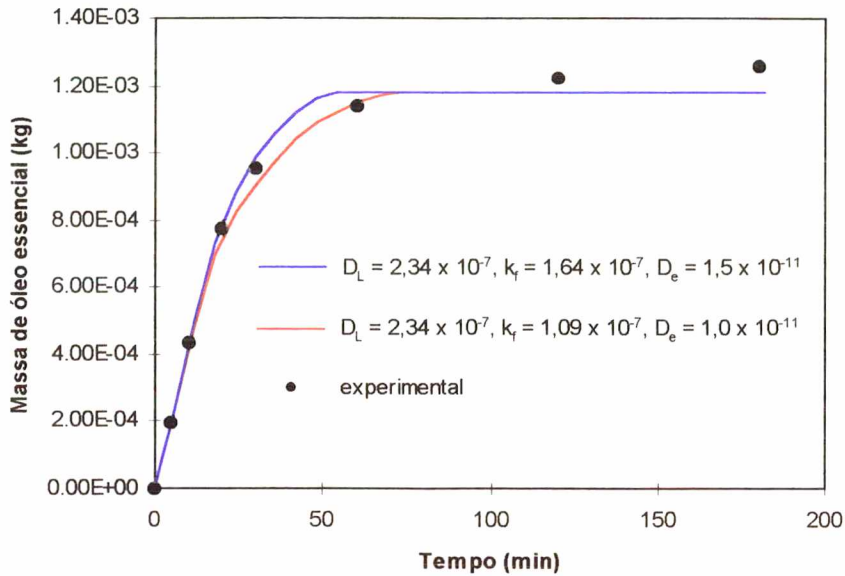


Figura 5.19 - Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 42-48 mesh e vazão do CO_2 de $500 \text{ cm}^3/\text{min}$. (k_f e D_L obtidos através da equações I.1 e I.2, respectivamente)

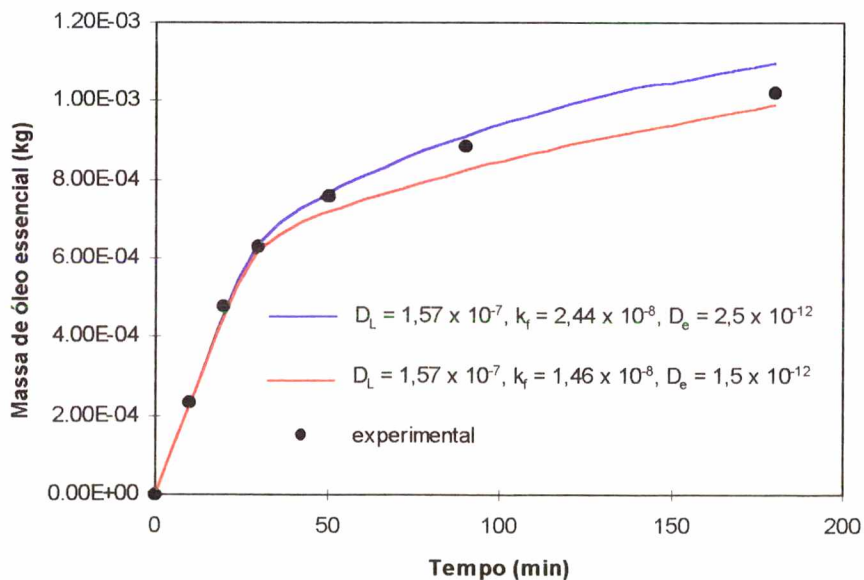


Figura 5.20 - Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 42-48 mesh e vazão do CO_2 de $300 \text{ cm}^3/\text{min}$. (k_f e D_L obtidos através da equações I.1 e I.2, respectivamente)

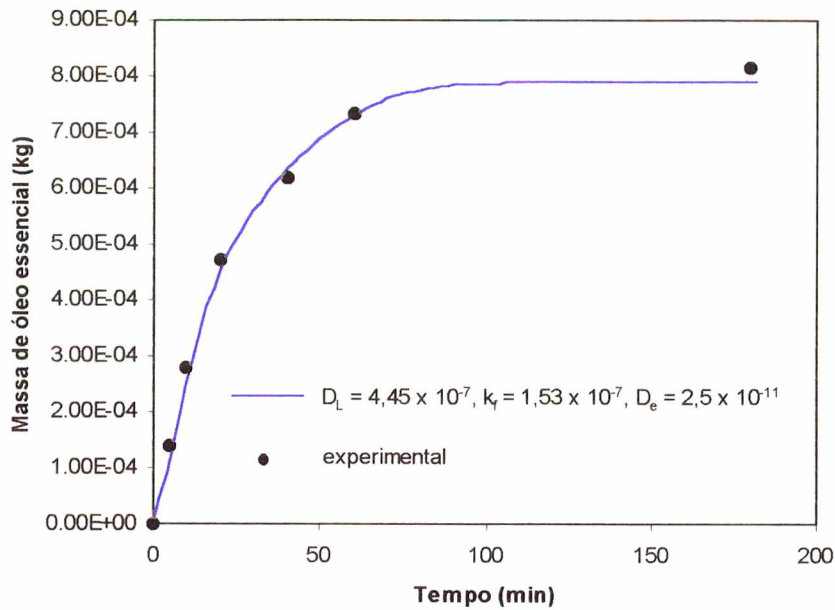


Figura 5.21 - Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 20-32 mesh e vazão do CO₂ de 500 cm³/min. (k_f e D_L obtidos através das equações I.1 e I.2, respectivamente)

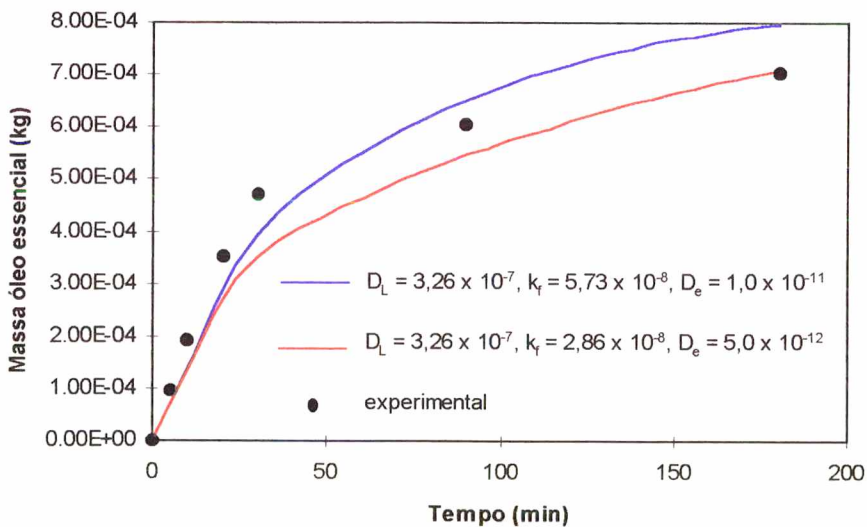


Figura 5.22 - Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 20-32 mesh e vazão do CO₂ de 300 cm³/min. (k_f e D_L obtidos através das equações I.1 e I.2, respectivamente)

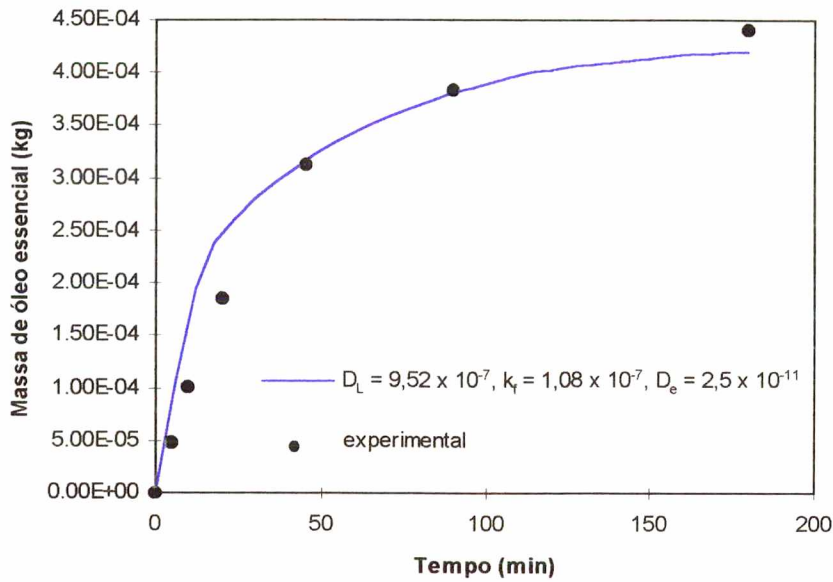


Figura 5.23 - Resultados experimentais e calculados através do modelo para a granulometria de 10-14 mesh e vazão do CO₂ de 500 cm³/min. (k_f e D_L obtidos através da equações I.1 e I.2, respectivamente)

A Tabela 5.14 Mostra os valores dos parâmetros correspondentes às curvas calculadas apresentadas nas figuras acima.

Tabela 5.14 - Melhores resultados obtidos com o ajuste de parâmetros.

Experimento	D_L (m ² /s)	k_f (m/s)	D_e (m ² /s)
42-48 mesh, 500 cm ³ /min	$2,34 \times 10^{-7}$	$(1,09 - 1,64) \times 10^{-7}$	$(1,0 - 1,5) \times 10^{-11}$
42-48 mesh, 300 cm ³ /min	$1,57 \times 10^{-7}$	$(1,46 - 2,44) \times 10^{-8}$	$(1,5 - 2,5) \times 10^{-12}$
20-32 mesh, 500 cm ³ /min	$4,45 \times 10^{-7}$	$1,53 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-11}$
20-32 mesh, 300 cm ³ /min	$3,26 \times 10^{-7}$	$(2,86 - 5,73) \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-11} - 5 \times 10^{-12}$
10-14 mesh, 500 cm ³ /min	$9,52 \times 10^{-7}$	$1,08 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-11}$

Como pode ser verificado pelas Figuras 5.19 a 5.23, o modelo matemático foi capaz de prever todas as etapas das curvas de extração experimentais obtidas com todos os diâmetros de partícula. A implementação da mudança da condição de contorno por ocasião da extinção do

núcleo de óleo permitiu que o modelo atendesse ao balanço de massa global e se mantivesse estável até o esgotamento do óleo na fase sólida.

A sensibilidade à difusividade efetiva indica que o modelo é controlado pela transferência de massa no interior da partícula. Os valores obtidos para D_e , conforme a Tabela 5.14, encontram-se na faixa de 10^{-11} a 10^{-12} m²/s. BRUNNER (1994) reporta, para a extração de teobromina a partir de cascas de semente de cacau com CO₂ supercrítico, coeficientes de difusividade efetiva da ordem de 10^{-13} m²/s. REVERCHON *et alii* (1993) obteve valores de D_e entre $(1,5 \text{ e } 2,8) \times 10^{-13}$ m²/s para a extração de óleos essenciais com CO₂ supercrítico (80-100 bar, 40-50 °C) a partir de folhas. Para o gengibre, ROY *et alii* obtiveram, com o ajuste do modelo do núcleo retrátil aos dados experimentais, uma difusividade efetiva de $2,5 \times 10^{-10}$ m²/s. Estes dados mostram que os valores de D_e obtidos neste trabalho estão dentro da faixa de valores normalmente apresentados na literatura. No caso dos coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial, a análise é limitada, tanto pela falta de dados na literatura relacionados a CO₂ líquido, quanto pela baixa sensibilidade do modelo a estes parâmetros. ROY *et alii* (1996) também estimaram k_f através da correlação de Wakao (Apêndice I), obtendo um valor de $4,3 \times 10^{-5}$ m/s para CO₂ supercrítico a 245 bar e 313 K. Nestas condições, o CO₂ supercrítico possui densidade e viscosidade semelhantes ao CO₂ líquido utilizado neste trabalho: $\rho = 806,2$ kg/m³ e $\mu = 68,5 \times 10^{-6}$ Pa.s. O coeficiente de dispersão axial, estimado pela correlação de TAN & LIOU (1989), depende da densidade e da viscosidade do CO₂. Os valores apresentados na Tabela 5.14 correspondem aos valores experimentais obtidos naquele trabalho para a dispersão de metano em CO₂ supercrítico, nas condições de densidade e viscosidade próximas às do CO₂ líquido utilizado neste trabalho.

Comparando-se os valores de D_e obtidos para uma mesma granulometria, observa-se uma redução com a diminuição da vazão de CO₂, um fato não esperado. Porém, BRUNNER (1994) demonstrou que, na extração supercrítica de teobromina a partir de cascas de semente de cacau, o coeficiente de difusão efetiva aumentava com o aumento da velocidade do solvente, aproximando-se de um valor limite a velocidades muito altas. Da mesma forma, comparando-se os valores de D_e obtidos para uma mesma vazão e granulometrias diferentes, verifica-se que o aumento do diâmetro de partícula não foi acompanhado por uma redução no valor de D_e , como era esperado que ocorresse. O comportamento apresentado pelo coeficiente de difusão efetiva pode indicar que o processo de extração no interior das partículas não ocorre de forma simétrica, como proposto pelo modelo. As partículas de noz moscada utilizadas nos experimentos são

formadas a partir da quebra de um sólido maior, apresentando-se nos mais diversos formatos (Figura 5.5). Sugere-se o estudo de um modelo que considere a assimetria das partículas, com efeitos de convecção dentro dos poros.

Conforme discutido na seção 5.7, a noz moscada tem uma quantidade muito grande de óleo graxo que pode estar atuando como um obstáculo à extração do óleo essencial. O rendimento em óleo obtido com as partículas maiores é muito inferior ao rendimento máximo, que foi alcançado apenas com a granulometria de 42 a 48 mesh. Acredita-se que, após um tempo muito longo de extração, o CO₂ conseguiria extrair a maior parte do óleo essencial contido na matriz sólida. Pela concepção do modelo proposto, a existência de um núcleo de óleo em cuja superfície o solvente se encontra saturado impõe um gradiente de concentração entre a fase sólida e a fluida que resulta no consumo total do núcleo, fato que não é observado experimentalmente, ao menos na mesma escala de tempo. A utilização, na modelagem, de rendimentos em óleo essencial diferentes para cada granulometria foi uma solução encontrada para o fato de, experimentalmente, a extração terminar antes do consumo total do óleo presente na fase sólida. Para suprir estas deficiências, é possível que a extração do óleo graxo não possa ser considerada como um processo paralelo e sem interação com a extração do óleo essencial, como foi o caso neste trabalho. Sugere-se, também, o uso de coeficientes de difusão efetiva variáveis com o raio da partícula, de modo à transferência de massa tornar-se progressivamente mais difícil à medida que o núcleo de óleo vai se retraindo.

O modelo proposto comportou-se conforme esperado, prevendo todas as etapas do processo de extração, para todas as granulometrias utilizadas. Os parâmetros estimados, apesar das limitações de análise, são coerentes com os valores normalmente encontrados na literatura para sistemas semelhantes. Quanto às limitações do modelo, associadas ao elevado teor de óleo graxo da noz moscada e à assimetria da partícula, sugere-se, para estudos futuros, a aplicação de um modelo que considere partículas sem simetria e convecção nos poros. Também é sugerido utilizar coeficientes de difusão efetiva variáveis, além de tentar considerar a extração de óleo graxo e de óleo essencial como processos interativos.

6 CONCLUSÕES

A noz moscada é uma semente que possui um elevado teor de óleo essencial (6,9%), caracterizando-se também por um elevado teor de óleo graxo (extrato etéreo igual a 46%). O último é composto, basicamente, por triglicerídeos de baixo peso molecular, sendo conhecido como *manteiga de noz moscada* por ser sólido a 20 °C. A extração do óleo essencial da noz moscada com CO₂ líquido a 90 bar e 23 °C foi realizada com sucesso, observando-se, no entanto, a co-extração de óleos graxos. Na grande maioria dos experimentos realizados, a extração do óleo essencial foi preferencial à extração do óleo graxo. A inclusão de um tempo de repouso antes do início da retirada do CO₂ do extrator mostrou não ter influência sobre a concentração obtida no início do processo, confirmando a elevada solubilidade dos óleos essenciais em CO₂ líquido prevista pela literatura.

A granulometria das partículas exerceu efeitos importantes sobre a velocidade e o rendimento de extração, indicando que a resistência interna à transferência de massa é limitante no processo. Verificou-se que o maior rendimento em óleo essencial e a maior velocidade de extração foram obtidos com o menor tamanho de partícula utilizado. É possível que o elevado teor de óleo graxo da noz moscada tenha atuado como uma barreira à extração do óleo essencial, especialmente no caso das partículas maiores. Mesmo durante a etapa de taxa constante de extração, a concentração de soluto no CO₂ mostrou ser dependente da granulometria da partícula, não atingindo o valor esperado de saturação. A concentração na fase fluida na etapa de taxa constante de extração foi tomada como uma concentração de equilíbrio, obtendo-se uma relação de dependência com a área interfacial do sólido pelo volume de CO₂ no interior do extrator.

O modelo matemático proposto foi capaz de prever o comportamento das curvas de extração em todas as suas etapas e para todas as granulometrias de partícula utilizadas neste trabalho, caracterizando um avanço com relação ao modelo proposto por ROY *et alii* (1996). Estes resultados são consequência direta das proposições feitas com relação à alteração da condição de contorno na superfície do núcleo de óleo quando da extinção do mesmo, e à inclusão da região porosa da partícula no balanço de massa para o cálculo da variação do raio do núcleo retrátil de óleo com o tempo.

Os valores obtidos para D_e com o ajuste do modelo aos dados experimentais estão na faixa encontrada na literatura para sistemas de extração com CO₂ supercrítico. A análise dos

coeficientes de dispersão axial e de transferência de massa, por sua vez, foi limitada, devido à falta de dados na literatura e à baixa sensibilidade do modelo a estes parâmetros. Idealmente, para uma análise completa, todos os parâmetros deveriam ser obtidos através de medidas ou de correlações.

A concepção do modelo matemático não prevê que a extração possa terminar antes da extinção do núcleo de óleo. Experimentalmente, no entanto, observou-se que o aumento da granulometria da partícula resultou em uma diminuição da massa de óleo extraída. Para que o modelo pudesse prever o comportamento das curvas experimentais, foi preciso incluir rendimentos diferentes de extração para cada granulometria. Foi sugerida, como possível solução para esta limitação do modelo, o uso de um coeficiente de difusividade efetiva variável com o raio da partícula de modo a tornar a transferência de massa mais difícil à medida que o óleo é consumido. Também levantou-se a hipótese de que as extrações do óleo graxo e do óleo essencial não possam ser consideradas como processos paralelos e não interagentes, como foi o caso neste trabalho.

O coeficiente de difusão efetiva sofreu uma redução com a diminuição da vazão de CO_2 , e não apresentou redução significativa com o aumento do tamanho de partícula, como era esperado. Levantou-se a hipótese de que o processo de extração no interior da partícula não seja simétrico como proposto pelo modelo matemático. Sugere-se o estudo de um modelo que considere partículas assimétricas e convecção nos poros.

Neste trabalho, demonstrou-se ser possível a realização da extração do óleo essencial de noz moscada com CO_2 líquido, obtendo-se bons resultados em termos de rendimento. O óleo essencial obtido é amarelo claro, bastante límpido, e com o aroma característico da noz moscada fresca. O maior problema encontrado no processo foi a co-extração de óleos graxos, que demonstrou ter influência sobre a extração dos óleos essenciais. Verificou-se que os maiores rendimentos de extração foram obtidos com o menor tamanho de partícula, e que o aumento da vazão de solvente resulta em um aumento da velocidade de extração. Sugere-se, para futuros trabalhos, que seja estudada a extração do óleo essencial de noz moscada em outras condições de temperatura e pressão, de modo a tentar reduzir a quantidade de óleo graxo no extrato obtido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; de REUCK, K. M. **International thermodynamic tables of the fluid state carbon dioxide**. Oxford; New York: Pergamon Press. Cap. 2, v.3, 1976.
- BAUER, K. **Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses**. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985, 213p.
- BLACK, H. Supercritical carbon dioxide: the "greener" solvent. **Environmental Science & Technology**, v.30, n.3, p.124A-127A, 1996.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes**. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994, v.4. 386p.
- COELHO, L. A. F. **Extração supercrítica de óleo essencial de Rosmarinus officinalis L.: dados experimentais, modelagem do processo e predição da solubilidade**. Florianópolis, 1995, 189p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- DAVESAC, R. R. **Desenvolvimento de um pacote computacional para a simulação dos processos de separação por bombeamento paramétrico térmico**. Florianópolis, 1997, 132p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- DZIEZAK, J. D. Spices. **Food Technology**. Jan., p. 102-115, 1989.
- FERRAO, J. E. M. **Especiarias: cultura, tecnologia, comércio**. Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical, 1993, 413p.
- FERREIRA, S. R. S. **Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino**. Campinas, 1991, 191p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FERREIRA, S. R. S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino**. Campinas, 1996, 218p. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 2 ed. New Jersey:Prentice Hall, 1992, 838p.
- FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro:Guanabara Dois S.A., 1982, 670p.

- FRONTIER COOPERATIVE HERBS [online]. Disponível na Internet via [www.URL;](http://www.frontierherb.com/aromatherapy/esso.oildir.html)
<http://www.frontierherb.com/aromatherapy/esso.oildir.html>. Arquivo capturado em 02 de abril de 1997.
- GERHARDT, U. **Especiais y condimentos**. Zaragoza: Acribia, 1975, 58p.
- GERMER, S. P. M. **Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico**. Campinas, 1989, 140p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- GIACOMETTI, D. C. **Ervas condimentares e especiarias**. São Paulo: Nobel, 1989, 158p.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. 3 ed. São Paulo: O Instituto, 1985. V.1 - Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos.
- LEE, B. C.; KIM, J.D.; HWANG, K. Y.; LEE, Y. Y. Extraction of oil from evening primrose seed with supercritical carbon dioxide. In: RIZVI, S. S. H. **Supercritical fluid processing of food and biomaterials**. Glasgow: Chapman & Hall, 1994, 257p. Cap. 13, p. 168-180.
- MADRAS, G.; THIBAUD, C.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. Modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. **AIChE Journal**. v.40, n.5, p.777-785, 1994.
- MADSEN, N. K.; SINCOVEC, R. F. PDECOL: General Collocation Software for Partial Differential Equations, **ACM Trans. Math. Software**, v.5, n.3, p.326-351, 1979.
- McHUGH, M.; KRUKONIS, V. **Supercritical fluid extraction**. 2 ed. Boston:Butterworth-Heinemann, 1994, 512p.
- MOYLER, D. A. Extraction of essential oils with carbon dioxide. **Flavour and Fragrance Journal**, v.8, p. 235-247, 1993a.
- MOYLER, D. A. Extraction of flavours and fragrances with compressed CO₂. In: KING, M. B. e BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near-critical solvents**. London: Chapman & Hall, 1993b, 325p. Cap 6, p.140-183.
- NAIK, S. N.; LENTZ, H.; MAHESHWARI, R. C. Extraction of perfumes and flavours from plant materials with liquid carbon dioxide under liquid-vapor equilibrium conditions. **Fluid Phase Equilibria**, v.49, p.115-126, 1989.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. **Perry's chemical engineers' handbook**. 6 ed. Japan:McGraw Hill, 1984.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids**. 3 ed. New York:McGraw Hill, 1977, 688p.

- REVERCHON, E.; DONSI, G.; OSSÉO, L. S. Modeling of supercritical fluid extraction from herbaceous matrices. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2721-2726, 1993.
- RIAZI, M. R.; WHITSON, C. H. Estimating diffusion coefficients of dense fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, n.12, p.3081-3088, 1993.
- RIZVI, S. S. H.; DANIELS, J. A.; BENADO, A. L.; ZOLLWEG, J. A. Supercritical fluid extraction: operating principles and food applications. **Food Technology**. Jul. 1986, p.57-64.
- ROY, B. C.; GOTO, M.; HIROSE, T. Extraction of ginger oil with supercritical carbon dioxide: experiments and modeling. **Ind. Chem. Eng. Res.**, v. 35, p.607-612, 1996.
- SASSIAT, P. R.; MOURIER, P.; CAUDE, M. H.; ROSSET, R. H. Measurement of diffusion coefficients in supercritical carbon dioxide and correlation with the equation of Wilke and Chang. **Analytical Chemistry**, v.59, n.8, p.1164-1170, 1987.
- SMITH, R. E. Supercritical fluid extraction of natural products. **LC-CG**, v.13, n.12, p.930-939.
- SOVOVÁ, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - I. Modeling of extraction curves. **Chemical Engineering Science**, v.49, n.3, p.409-414, 1994.
- SOVOVÁ, H.; KOMERS, R.; KUCERA, J.; JEZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of caraway essential oil. **Chemical Engineering Science**, v.49, n. 15, p. 2499-2505, 1994a.
- SOVOVÁ, H.; KUCERA, J.; JEZ, J. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂ - II. Extraction of grape oil. **Chemical Engineering Science**, v.49, n. 3, p. 415-420, 1994b.
- SOVOVÁ, H.; PROCHÁZKA, J. Calculation of compressed carbon dioxide viscosities. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, n.12, p.3162-3169, 1993.
- STEPHAN, K.; LUCAS, K. **Viscosity of dense gas**. New York:Plenum Press, 1979, p.77
- STUART, G. R. **Extração subcrítica e supercrítica de óleo essencial de *Ocimum basilicum* I**. Florianópolis, 1995, 98p. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- TAN, C. S.; LIOU, D. C. Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds. **Ind. Eng. Chem. Res.** v.28, p.1246-1250, 1989.
- UNIVERSITY OF THE WEST INDIES, Mona Campus - Jamaica [online]. Disponível na Internet via [www.URL; http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/lectures/nutmeg.html](http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/lectures/nutmeg.html). Arquivo capturado em 18 de agosto de 1997.
- WELLS, P. A.; FOSTER, N. R.; LINO, K. K.; CHAPLIN, L. L. Supercritical fluid extraction of triglycerides. **Separation Science and Technology**, v. 25, p. 139-154, 1990.
- WILLIAMS, D. F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, v.38, n.11, p.1769-1788.

YU, Z.; SINGH, B.; RIZVI, S. S. H.; ZOLLWEG, J. A. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 7, p.51-59, 1994.

APÊNDICE I - Correlações

I.1 Estimativa do coeficiente de transferência de massa (k_f)

A estimativa do coeficiente de transferência de massa (k_f) foi feita utilizando-se a correlação de Wakao, citada por MADRAS *et alii* (1994). Esta correlação foi desenvolvida para processos convencionais, mas tem sido utilizada com sucesso em extração supercrítica (MADRAS *et alii*, 1994):

$$Sh = 2 + 1,1Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (I.1)$$

onde: D_{AB} = coeficiente de difusão binária (m²/s)

D_e = difusividade efetiva (m²/s)

d_p = diâmetro da partícula (m)

k_f = coeficiente de transferência de massa (m/s)

Re = número de Reynolds $\left(Re = \frac{d_p v \rho_f}{\mu_f} \right)$

Sh = número de Sherwood $\left(Sh = \frac{d_p k_f}{D_e} \right)$

Sc = número de Schmidt $\left(Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{AB}} \right)$

v = velocidade intersticial do fluido (m/s)

μ_f = viscosidade do fluido (Pa.s)

ρ_f = massa específica do fluido (kg/m³)

I.2 Estimativa do coeficiente de dispersão axial (D_L)

O valor de D_L foi estimado através da correlação proposta por TAN & LIOU (1989):

$$Pe_{pd} = 0,817 Re^{0,265} Sc^{-0,919} \quad (I.2)$$

onde: Pe_{pd} = número de Peclet para a partícula $\left(Pe_{pd} = \frac{Rv}{D_L} \right)$

Esta correlação foi obtida com metano em CO_2 supercrítico em intervalos de pressão de 60 a 140 bar e temperaturas entre 308 e 328 K. A correlação proposta gerou os dados experimentais com um desvio médio de 8,5% (TAN & LIOU, 1989).

APÊNDICE II - Dados experimentais

As Tabelas II.1 a II.8 mostram os dados obtidos nos experimentos discutidos no capítulo 5. São apresentados, com o tempo e com a massa de CO₂ que passou pelo leito, os resultados referentes ao extrato total, óleo essencial e óleo graxo. Os dados de massa de óleo essencial estão em menor número porque foram obtidos, na maioria das vezes, a partir de duas amostras de extrato total consecutivas.

Tabela II.1 - Dados experimentais da corrida com leito de 40 cm, vazão de CO₂ de 500 cm³/min (1 bar, 25 °C) e 2 horas de repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 68,6763 g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
15	13,489	1,1169	0,8030	0,3139
30	26,979	2,2066	1,6660	0,5406
45	40,468	3,2056		
60	53,958	3,8035	2,8721	0,9314
75	67,447	4,2147		
90	80,937	4,5324	3,3842	1,1482
120	107,916	4,9228		
150	134,895	5,2367	3,7685	1,4682
180	161,874	5,4729		
210	188,853	5,6904	3,9321	1,7583
240	215,832	5,8855		
270	242,811	5,9975	4,0098	1,9877
300	269,790	6,0657		
330	296,769	6,2811	4,0779	2,2032
360	323,748	6,3811		
420	377,706	6,6928	4,1516	2,5412
480	431,664	6,9516		
600	539,580	7,4790	4,2291	3,2499

Tabela II.2 - Dados experimentais da corrida com leito de 40 cm, vazão de CO₂ de 200 cm³/min (1 bar, 25 °C) e 2 horas de repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 71,0482 g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
15	5,396	0,6308	0,5003	0,1305
30	10,792	0,9998	0,7403	0,2595
45	16,187	1,3718		
60	21,583	1,6725	1,3064	0,3661
75	26,979	2,0400		
90	32,375	2,3719	1,7837	0,5882
120	43,166	2,9519		
150	53,958	3,4458	2,5049	0,9409
180	64,750	3,8509		
210	75,541	4,2395	3,0005	1,2390
240	86,333	4,4719		
270	97,124	4,6879	3,2694	1,4185
300	107,916	4,8458		
330	118,708	5,0243	3,4500	1,5743
360	129,499	5,1487		
420	151,082	5,3923	3,5547	1,8376
480	172,666	5,6463		
600	215,832	6,1454	3,7077	2,4377

Tabela II.3 - Dados experimentais da corrida com leito de 40 cm, vazão de CO₂ de 200 cm³/min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 72,7196 g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
15	5,396	0,4370	0,3480	0,0890
30	10,792	1,4412	0,7084	0,7328
45	16,187	1,8964		
60	21,583	2,3130	1,4374	0,8756
75	26,979	2,7125		
90	32,375	3,2551	2,0146	1,2405
120	43,166	3,6810		
150	53,958	4,0129	2,6446	1,3683
180	64,750	4,4111		
210	75,541	4,7028	3,0247	1,6781
240	86,333	4,8290		
270	97,124	4,9696	3,2056	1,7640
300	107,916	5,0576		
330	118,708	5,3606	3,2971	2,0635
360	129,499	5,6926		
420	151,082	5,9526	3,4778	2,4748
480	172,666	5,9516		
600	215,832	6,4826	3,6382	2,8444

Tabela II.4 - Dados experimentais da corrida 1, com leito de 10 cm, vazão de CO₂ de 500 cm³/min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 42-48 mesh, massa de noz moscada inicial: 17,7930g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
5	4,496	0,2803	0,1957	0,0846
10	8,993	0,6124	0,4350	0,1769
15	13,489	0,8998		
20	17,985	1,1111	0,7730	0,3379
25	22,481	1,2617		
30	26,978	1,3827	0,9510	0,4313
40	35,970	1,4808		
50	44,963	1,5958		
60	53,956	1,6907	1,1385	0,5522
90	80,933	1,7857		
120	107,944	1,9123	1,2194	0,6929
180	161,834	2,0414	1,2572	0,7842

Tabela II.5 - Dados experimentais da corrida 2, com leito de 10 cm, vazão de CO₂ de 300 cm³/min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 42-48 mesh, massa de noz moscada inicial: 17,2665g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
5	2,694	0,1303	0,0850	0,0453
10	5,389	0,3564	0,2340	0,1224
15	8,083	0,5534		
20	10,770	0,7150	0,4793	0,2357
25	13,464	0,8396		
30	16,159	0,9381	0,6301	0,3080
40	21,548	1,0089		
50	26,937	1,1450	0,7573	0,3877
60	32,326	1,2149		
90	48,493	1,3950	0,8872	0,5078

Tabela II.6 - Dados experimentais da corrida 3, com leito de 10 cm, vazão de CO₂ de 500 cm³/min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 18,7689g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
5	4,496	0,2186	0,1408	0,0778
10	8,993	0,4400	0,2800	0,1600
15	13,489	0,6224		
20	17,985	0,7300	0,4700	0,2600
25	22,481	0,8004		
30	26,978	0,8809		
40	35,970	0,9500	0,6180	0,3320
50	44,963	1,0138		
60	53,956	1,1200	0,7310	0,389
90	80,933	1,2671		
120	107,944	1,3461		
180	161,834	1,3700	0,8128	0,5572

Tabela II.7 - Dados experimentais da corrida 4, com leito de 10 cm, vazão de CO₂ de 300 cm³/min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 20-32 mesh, massa de noz moscada inicial: 20,3785g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
5	2,694	0,1280	0,0958	0,0322
10	5,389	0,2721	0,1914	0,0807
15	8,083	0,4021		
20	10,770	0,5150	0,3540	0,1610
25	13,464	0,6089		
30	16,159	0,6689	0,4698	0,1991
40	21,548	0,7734		
50	26,937	0,8419		
60	32,326	0,8929		
90	48,493	0,9637	0,6057	0,3580
120	64,660	1,0544		
180	97,051	1,2079	0,7043	0,5036

Tabela II.8 - Dados experimentais da corrida 5, com leito de 10 cm, vazão de CO₂ de 500 cm³/min (1 bar, 25 °C) e sem repouso. Granulometria: 10-14 mesh, massa de noz moscada inicial: 24,2071g.

Tempo (min)	Massa CO ₂ (g)	Extrato total (g)	Óleo essencial (g)	Óleo graxo (g)
0	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
5	4,496	0,1358	0,0484	0,0874
10	8,993	0,2105	0,1020	0,1085
15	13,489	0,3145		
20	17,985	0,3852	0,1853	0,1999
30	26,978	0,5212		
45	49,410	0,6443	0,3132	0,3311
60	53,956	0,7416		
90	80,933	0,8784	0,3828	0,4956
120	107,944	0,9825		
180	161,834	1,0343	0,4406	0,5937