

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA DE *HUMULUS LUPULUS* L. COM CO₂**

SÉRGIO CARLOS KUPSKI

**TOLEDO – PR - BRASIL
MARÇO DE 2015**

SÉRGIO CARLOS KUPSKI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA DE *HUMULUS LUPULUS L.* COM CO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Palú

TOLEDO – PR - BRASIL

MARÇO DE 2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)

K96m	<p>Kupski, Sérgio Carlos Modelagem matemática do processo de extração supercrítica de <i>Humulus lupulus</i> L. com CO₂ / Sérgio Carlos Kupski. – Toledo, 2015. 110 p.</p> <p>Orientador: Dr. Fernando Palú</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, 2015.</p> <p>1. Extração com fluido supercrítico. 2. Essências e óleos essenciais. 3. Dióxido de carbono. I. Palú, Fernando. II. Título.</p> <p>CDD 22.ed. 660.2844 CIP-NBR 12899</p>
------	--

Ficha catalográfica elaborada por Marcia Elisa Sbaraini Leitzke CRB-9/539

PÁGINA DE APROVAÇÃO
DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM 26/02/2015

SÉRGIO CARLOS KUPSKI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO
SUPERCRÍTICA DE *HUMULUS LUPULUS L.* COM CO₂**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CAMPUS DE TOLEDO PR
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS**

FERNANDO PALÚ

EDSON ANTÔNIO DA SILVA

CARLOS EDUARDO BORBA

EDUARDO EYNG

DATA DE APROVAÇÃO

TOLEDO-PR

2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Agradeço aos meus familiares, amigos e a minha namorada pelo apoio e compreensão pela ausência e mau humor inerentes.

Agradeço ao meu orientador, Fernando Palú. Agradeço ao Professor Edson, que desde a graduação confiou no meu trabalho. Aos demais componentes da banca, Carlos Eduardo Borba e Eduardo Eyng.

Agradeço à assistente do Programa de Pós-graduação, Cleusa, pela paciência e pelo auxílio. Ao meu colega Elissandro Klein, pois sem ele esse trabalho não seria possível.

Ao meu gerente que sempre foi compreensivo com minhas ausências.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO.....	iii
NOMENCLATURA.....	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 OBJETIVOS	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS	19
2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS	19
2.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM CO ₂	19
2.4 PARÂMETROS DE PROCESSO	22
2.4.1 Vazão de solvente: convecção natural e forçada.....	22
2.4.2 Temperatura e pressão.....	24
2.4.3 Diâmetro da partícula, morfologia da matriz vegetal e umidade	26
2.4.4 Co-solventes	27
2.5 <i>HUMULUS LUPULUS</i> L.	27
2.5.1 Extratos de lúpulo	29
2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA	30
2.6.1 Modelo de dessorção de primeira ordem	32
2.6.2 Modelo baseado na relação de equilíbrio entre a fase fluida e a sólida	32
2.6.3 Modelo de núcleo retrátil	33

2.6.4 Modelo de células quebradas e intactas	35
2.6.5 Modelo híbrido SC-BICM	37
2.6.6 Resumo e limitações dos modelos apresentados.....	40
2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1 MATERIAIS.....	43
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	43
3.2.1 Preparo da matriz vegetal para a extração.....	43
3.2.2 Extração supercrítica.....	45
3.2.3 Parâmetros de processo	47
3.3 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DO SOLVENTE	48
3.3.1 Cálculo da massa específica.....	48
3.3.2 Vazão de solvente	49
3.3.3 Velocidade intersticial do solvente	49
3.3.4 Cálculo da viscosidade do solvente.....	50
3.4 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DE MISTURA ÓLEO + CO ₂ E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	50
3.4.1 Coeficiente de difusão binária.....	50
3.4.2 Solubilidade do óleo no solvente	51
3.4.3 Volume molar do soluto no ponto de ebulição normal.....	51
3.4.4 Coeficiente de transferência de massa na fase fluida.....	52
3.5 CARACTERIZAÇÃO DO LEITO POROSO E DA MATRIZ VEGETAL.....	52
3.5.1 Diâmetro da partícula e distribuições granulométricas.....	52
3.5.2 Porosidade do leito.....	54
3.5.3 Área superficial específica do leito	54
3.5.4 Massa específica do sólido.....	55
3.5.5 Diâmetro da célula vegetal contentora de óleo	55

3.5.6	Concentração inicial de extrato no sólido	55
3.6	MODELAGEM MATEMÁTICA	56
3.6.1	Balanço de massa na fase sólida	58
3.6.2	Balanço de massa na fase fluida.....	58
3.6.3	Mecanismo de transferência de massa	59
3.7	RESOLUÇÃO DOS MODELOS	60
3.7.1	Discretização	61
3.7.2	Condições iniciais e de contorno.....	63
4	RESULTADOS	65
4.1	DADOS AUXILIARES.....	65
4.1.1	Caracterização das partículas e do leito poroso	65
4.1.2	Determinação da dimensão <i>L_p</i> para as brácteas de lúpulo antes da moagem ..	65
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	66
4.1.4	Volume molar do soluto.....	71
4.1.5	Propriedades do solvente e de transferência de massa calculadas	71
4.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA AS CURVAS DE EXTRAÇÃO.....	72
4.2.1	Solubilidade do óleo no solvente a partir das curvas de extração.....	76
4.2.2	Rendimentos das extrações	78
4.3	RESULTADOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA.....	79
4.3.1	Dessorção de primeira ordem.....	81
4.3.2	Relação de equilíbrio	83
4.3.3	Núcleo retrátil.....	86
4.3.4	Células quebradas e intactas.....	88
4.3.5	Híbrido <i>SC-BICM</i>	91
4.3.6	Modelo proposto – brácteas	96
4.4	SÍNTESE DOS RESULTADOS E APLICAÇÃO DO MODELO PROPOSTO PARA EXTRAÇÃO DE LÚPULO EM PELLET	99

5 CONCLUSÕES	104
5.1 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	105

NOMENCLATURA

A	Área da secção transversal do extrator (m^2)
a_0	Área superficial específica do leito poroso com partículas esféricas (m^{-1})
A_p	Área superficial das partículas no leito (m^2)
a_p	Área superficial de uma partícula (m^2)
C	Concentração de soluto no solvente expressa por volume ($kg_{\text{sóluto}} m^{-3}$)
C_i	Concentração do soluto no solvente nos poros da partícula ($kg_{\text{sóluto}} m^{-3}$)
C_s	Concentração inicial de óleo no sólido por volume ($kg_{\text{sóluto}} m^{-3}$)
C_{sat}	Solubilidade do extrato no solvente, expressa por volume ($kg_{\text{sóluto}} m^{-3}$)
d_c	Diâmetro da célula vegetal contidora de óleo (m)
d_i	Diâmetro de passagem da tela i (m)
d_p	Diâmetro médio da partícula da matriz vegetal (m)
D_{AB}	Difusividade do soluto no solvente ($m^2 s^{-1}$)
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial ($m^2 s^{-1}$)
D_e	Difusividade efetiva do soluto nos poros do sólido ($m^2 s^{-1}$)
D_i	Difusividade interna ($m^2 s^{-1}$)
E	Somatório dos quadrados das diferenças - função objetivo (kg^2)
e	Espessura da partícula em formato de placa (m)
F	Massa da matriz vegetal alimentada no extrator em base seca (kg)
f_i	Fração mássica da amostra retida na tela i (adimensional)
G_j	Volume molar específico por grupo ($m^3 mol^{-1}$)
Gr	Número de Grashof (adimensional)
H	Altura do leito (m)
$J(x, y)$	Taxa de transferência de massa entre as fases sólida e fluida ($kg_{\text{sóluto}} s^{-1} m^{-3}$)
K	Coefficiente de transferência de massa interno ($m s^{-1}$)
k_c	Coefficiente de transferência de massa na parede celular ($m s^{-1}$)
k_d	Coefficiente de desorção (s^{-1})
k_f	Coefficiente de transferência de massa na fase fluída ($m s^{-1}$)
K_i	Coefficiente de transferência de massa para o modelo de Fiori ($m s^{-1}$)
k_i	Coefficiente de transferência de massa entre as células intactas e o solvente ($m s^{-1}$)
\bar{k}_i	Coefficiente de transferência de massa total para o modelo proposto ($m s^{-1}$)
k_s	Coefficiente de transferência de massa na fase sólida ($m s^{-1}$)

k_s^1	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida, para a fração livre (m s^{-1})
k_s^2	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida, para a fração ligada (m s^{-1})
k_p	Coeficiente de partição (adimensional)
K_ψ	Constante de equilíbrio entre o soluto livre e o solvente (kg m^{-3})
K_ϕ	Constante de equilíbrio entre o soluto nas células intactas e o solvente (kg m^{-3})
L	Fator de correção para o Método de Schotte (adimensional)
l	Razão entre o volume e a área superficial da partícula (m)
L_p	Comprimento do lado da partícula modelada como placa (m)
M	Massa molar do solvente (kg mol^{-1})
m	Massa de extrato extraída (kg)
m^∞	Massa de extrato extraída extrapolada para tempo infinito (kg)
m^i	Massa de extrato extraída no ponto de inflexão da curva de extração (kg)
N	Número de camadas da partícula (adimensional)
P	Pressão (Pa)
P_c	Pressão crítica (Pa)
P_r	Pressão reduzida (adimensional)
Q	Vazão mássica do solvente (kg s^{-1})
Q_B	Vazão volumétrica do solvente na bomba (ml min^{-1})
q	Concentração do soluto na matriz vegetal expressa por volume ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$)
\bar{q}	Concentração média do soluto na matriz vegetal ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$)
q^*	Concentração de soluto na interface matriz vegetal/solvente ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$)
q_0	Concentração inicial do soluto na matriz vegetal ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{m}^{-3}$)
r	Coordenada radial da partícula sólida (m)
r_c	Raio do núcleo retrátil (m)
R_p	Raio da partícula (m)
Re	Número de Reynolds (adimensional)
Sc	Número de Schmidt (adimensional)
Sh	Número de Sherwood (adimensional)
T	Temperatura (K)
t	Tempo (s)
T_c	Temperatura crítica (Pa)
t_i	Tempo de difusão interna (s)
T_r	Temperatura reduzida (adimensional)

U	Velocidade intersticial do solvente no leito (m s^{-1})
V	Volume do extrator (m^3)
V_A	Volume molar do soluto no ponto de ebulição normal ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
V_f	Volume ocupado pelo fluido (m^3)
X	Grau de exaustão da partícula (adimensional)
x	Concentração de extrato na matriz vegetal ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$)
x_0	Concentração inicial de extrato na fase sólida ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$)
x_k	Concentração do extrato na fase sólida, no instante em que termina a extração do soluto livre ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$)
x_v	Concentração do extrato ligado na fase sólida ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido}}^{-1}$)
y	Concentração do extrato no solvente ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{solvente}}^{-1}$)
y_r	Solubilidade do extrato no solvente ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{solvente}}^{-1}$)
z	Coordenada axial do extrator (m)

LETRAS GREGAS

ε	Porosidade do leito (adimensional)
μ	Viscosidade do solvente ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
μ_r	Viscosidade reduzida do solvente ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ψ	Fração das células quebradas ocupadas por óleo livre (adimensional)
ρ	Massa específica do solvente (kg m^{-3})
ρ_B	Massa específica do solvente na bomba (kg m^{-3})
ρ_o	Massa específica do soluto (kg m^{-3})
ρ_r	Massa específica reduzida do solvente (kg m^{-3})
ρ_s	Massa específica da matriz vegetal (kg m^{-3})
ϑ	Fator de forma para o Modelo de Reverchon
Φ	Fator de associação (adimensional)
Φ_t	Fração volumétrica de células intactas (adimensional)
Φ_f	Fração volumétrica de células quebradas (adimensional)

DEMAIS SÍMBOLOS

\wp	Concentração de soluto no sólido em termos do sólido seco ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{kg}_{\text{sólido seco}}^{-1}$)
\mathcal{R}	Constante dos gases ($\text{m}^3 \text{Pa mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Detalhe do cone de lúpulo.....	28
Figura 2.2 – <i>Humulus Lupulus</i> L.....	28
Figura 2.3 – Fórmulas estruturais dos principais componentes do extrato de lúpulo	30
Figura 2.4 – Curva de extração típica (■ dados experimentais e — simulados).....	31
Figura 2.5 – Mecanismo de transferência de massa do modelo de equilíbrio.....	33
Figura 2.6 – Mecanismo de transferência para o modelo de núcleo retrátil.....	34
Figura 2.7 – Etapa de extração controlada pela fase fluida	36
Figura 2.8 – Etapa da extração controlada pela fase sólida.....	36
Figura 2.9 – Representação esquemática de uma partícula sólida no modelo híbrido	38
Figura 2.10 – Mecanismo de transferência de massa para o modelo <i>SC-BIC</i>	39
Figura 3.1 – Pellet de lúpulo como adquirido do fornecedor	43
Figura 3.2 – Brácteas de lúpulo como adquiridas do fornecedor	44
Figura 3.3 – Pellets de lúpulo após moagem e classificação.....	44
Figura 3.4 – Brácteas de lúpulo após moagem.....	44
Figura 3.5 – Diagrama do módulo de extração supercrítica.....	45
Figura 3.6 – Fotografia do módulo experimental	46
Figura 3.7 – Distribuições granulométricas.....	54
Figura 3.8 – Representação do elemento de volume	56
Figura 3.9 – Mecanismo de transferência de massa para o modelo proposto	60
Figura 3.10 – Diagrama simplificado do algoritmo usado para resolução dos modelos.....	62
Figura 3.11 – Divisão do leito poroso em n partes.....	62
Figura 4.1 – Brácteas de lúpulo e as respectivas áreas medidas pelo software <i>ImageJ</i>	66
Figura 4.2 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo antes da extração com CO ₂ supercrítico – ampliação 200 X.....	66
Figura 4.3 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo após a extração com CO ₂ supercrítico – ampliação 200 X.....	67
Figura 4.4 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo antes da extração com CO ₂ supercrítico – ampliação 5000 X.....	67
Figura 4.5 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo após a extração com CO ₂ supercrítico – ampliação 5000 X.....	68
Figura 4.6 – Imagem obtida por MEV de uma bráctea do cone de lúpulo antes da extração – ampliação 1000 X.....	68

Figura 4.7 – Imagem obtida por MEV de uma bráctea do cone de lúpulo antes da extração com CO ₂ supercrítico – ampliação 3000 X	69
Figura 4.8 – Imagem obtida por MEV de uma bráctea do cone de lúpulo antes da extração com CO ₂ supercrítico – ampliação 3000 X (2).....	69
Figura 4.9 – Determinação da espessura de uma bráctea do cone de lúpulo	70
Figura 4.10 – Imagem obtida por MEV mostrando 5 partículas obtidas pela moagem de brácteas do cone de lúpulo e a demarcação da área para obtenção do lado equivalente.....	70
Figura 4.11 – Curvas de extração para os experimentos nº 1 a 5, todos com diâmetro da partícula $5,13 \times 10^{-4}$ m, amostras oriundas de pellets.....	72
Figura 4.12 – Curvas de extração para os experimentos nº 1, 6 e 7, todos a 35° C e 100 bar	73
Figura 4.13 – Curvas de extração para os experimentos nº 1, 8 e 9, todos a 35° C, 100 bar e diâmetro médio equivalente a $5,1 \times 10^{-4}$ m.....	74
Figura 4.14 – Curvas de extração para os experimentos nº 8, 10 e 11, realizados a 35° e 100 bar	75
Figura 4.15 – Curvas de extração para os experimentos nº 5, 12 e 13	75
Figura 4.16 – Obtenção das taxas de extração na etapa inicial	76
Figura 4.17 – Correlação entre a massa específica do solvente e a solubilidade estimada .	77
Figura 4.18 – Representação gráfica dos valores das funções objetivo obtidos	80
Figura 4.19 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de dessorção para os experimentos 1, 2, 3 e 4	81
Figura 4.20 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de dessorção para os experimentos 8 e 9	82
Figura 4.21 – Curvas de extração experimental e simulada com o modelo dessorção para o experimento nº 12	83
Figura 4.22 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de relação de equilíbrio para os experimentos 1, 2, 3 e 4.....	84
Figura 4.23 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de relação de equilíbrio para os experimentos 6, 7, 8 e 9.....	84
Figura 4.24 – Comparativo entre as curvas de extração simuladas com o modelo de equilíbrio original e revisado.....	85
Figura 4.25 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de núcleo retrátil para os experimentos 1, 2, 3 e 4	87

Figura 4.26 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de núcleo retrátil para os experimentos 6, 7, 8 e 9	87
Figura 4.27 – Curvas de extração experimental e simulada pelo modelo de núcleo retrátil para o experimento nº 12.....	88
Figura 4.28 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de células quebradas e intactas para os experimentos 1, 2, 3 e 4	88
Figura 4.29 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de células quebradas e intactas para os experimentos 6, 7, 8 e 9	89
Figura 4.30 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo híbrido SC-BICM para os experimentos 1, 2, 3 e 4	91
Figura 4.31 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo híbrido SC-BICM para os experimentos 6, 7, 8 e 9	92
Figura 4.32 – Coeficientes de transferência de massa obtidos para diferentes espessuras das camadas da partícula sólida	93
Figura 4.33 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo híbrido SC-BICM granulométrico para os experimentos 6, 7, 8 e 9.....	95
Figura 4.34 – Análise da curva de extração do experimento nº 6	97
Figura 4.35 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto granulométrico para os experimentos 10 e 11	98
Figura 4.36 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto para os experimentos 1, 2, 3 e 4.....	101
Figura 4.37 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto para os experimentos 6, 7, 8 e 9.....	102
Figura 4.38 – Comparativo em termos da função objetivos entre os modelos proposto para pellets e o de SOVOVÁ (1995).....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais componentes do extrato de lúpulo e suas fórmulas moleculares e massa molar	29
Tabela 2.2 – Resumo das características dos modelos apresentados	40
Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 1 a 5 – constantes nesses experimentos: diâmetro da partícula: $5,13 \times 10^{-4}$ m, vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas de pellets de lúpulo	47
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 6 a 9 – constantes nesses experimentos: temperatura: 308 K, pressão: 100 bar, vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas de pellets de lúpulo	48
Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 10 e 11 – constantes nesses experimentos: temperatura: 308 K, pressão: 100 bar, vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas a partir de brácteas secas.....	48
Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 12 e 13 – constantes nesses experimentos: vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas de pellets de lúpulo	48
Tabela 3.5 – Parâmetros para o cálculo da massa específica do CO ₂	49
Tabela 3.6 – Coeficientes para o cálculo da viscosidade do solvente	50
Tabela 3.7 – Classes granulométricas	52
Tabela 3.8 – Composição das amostras utilizadas nos experimentos nº 8, 9 e 10	53
Tabela 4.1 – Dados experimentais obtidos para caracterização das partículas e do leito poroso	65
Tabela 4.2 – Volumes molares dos cinco principais componentes do extrato de lúpulo e do pseudo-componente utilizado na modelagem matemática	71
Tabela 4.3 – Propriedades calculadas por correlação para cada experimento.....	71
Tabela 4.4 – Solubilidades do óleo no solvente obtidas.....	77
Tabela 4.5 – Rendimentos das extrações.....	78
Tabela 4.6 – Parâmetros ajustáveis obtidos.....	79
Tabela 4.7 – Valores das funções objetivo calculados	80
Tabela 4.8 – Coeficientes de transferência de massa internos calculados.....	86
Tabela 4.9 – Comparativo entre os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa	90
Tabela 4.10 – Parâmetros do modelo de SC-BICM para espessuras da camada diferentes	93

Tabela 4.11 – Análise dos desvios padrão dos coeficientes de transferência de massa na parede celular.....	94
Tabela 4.12 – Parâmetros do modelo SC-BICM granulométrico obtidos.....	95
Tabela 4.13 – Frações de óleo livre calculadas para cada classe granulométrica	96
Tabela 4.14 – Teores iniciais do extrato ligado obtidos utilizando-se a equação (4.3).....	97
Tabela 4.15 – Parâmetros ajustáveis obtidos com o modelo proposto	98
Tabela 4.16 – Análise do impacto da área superficial específica nos coeficientes de transferência de massa	99
Tabela 4.17 – Coeficientes de transferência de massa obtidos com cálculo alternativo da área superficial.....	99
Tabela 4.18 – Parâmetros obtidos para o modelo proposto para pellets	102

MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE *HUMULUS LUPULUS L.* COM CO₂

AUTOR: SÉRGIO CARLOS KUPSKI

ORIENTADORES: FERNANDO PALÚ

MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA

REGINALDO GUIRARDELLO

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 26 de fevereiro de 2015. 110 p.

RESUMO

O processo de extração supercrítica (SFE – supercritical fluid extraction) de óleos vegetais com CO₂ é uma alternativa aos tradicionais, com vantagens relacionadas à qualidade do produto final, rendimento da extração e simplificação das etapas de separação. Os cones de lúpulo (*Humulus lupulus L.*) são amplamente utilizados na produção de cerveja e seus óleos essenciais contêm substâncias com potencial uso na indústria farmacêutica. A modelagem matemática dos mecanismos de transferência de massa que governam a SFE pode fornecer informações sobre a influência dos parâmetros de processo no rendimento total e na taxa de extração. Este trabalho propõe analisar a influência dos seguintes parâmetros: temperatura (de 35 a 55° C), pressão (100 a 200 bar), diâmetro da partícula (de $3,28 \times 10^{-4}$ a $1,02 \times 10^{-3}$ m), distribuição granulométrica das partículas e a forma de preparo da matéria prima. Foi realizada a extração de lúpulo com dióxido de carbono supercrítico com equipamento em escala experimental. Os dados obtidos foram utilizados para ajustar as curvas de extração simuladas utilizando cinco modelos fenomenológicos disponíveis na literatura. Além destes, os dados permitiram testar o modelo proposto, aplicado para a extração a partir das brácteas da inflorescência do lúpulo. Os modelos testados ajustaram de forma satisfatória os dados experimentais e a análise dos parâmetros estimados permitiu fundamentar um segundo modelo proposto.

Palavras-chave: extração supercrítica; CO₂; óleos essenciais; modelagem matemática; *Humulus lupulus L.*; lúpulo.

MATHEMATICAL MODELING OF SUPERCRITICAL EXTRACTION PROCESS OF *HUMULUS LUPULUS* L. WITH CO₂

AUTHOR: SÉRGIO CARLOS KUPSKI

SUPERVISORS: FERNANDO PALÚ

MELISSA GURGEL ADEODATO VIEIRA

REGINALDO GUIRARDELLO

Master Dissertation; Chemical Engineering Master Graduation Program; State University of West Paraná; Faculdade St., 645; z/c: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February 24th, 2015. 110 p.

ABSTRACT

Supercritical fluid extraction (SFE) process of vegetable oils with CO₂ is an alternative to the traditional processes, with advantages related to final product quality, extraction yield and simpler separation stages. Hops (*Humulus Lupulus* L.) are widely used for beer brewing and their essential oils contain substances with potential pharmaceutical use. Mathematical modeling of the mass transfer mechanisms that rule the SFE may provide information about the process parameters influence on the total yield and extraction rate. This work intends to analyze the influence of the following parameters: temperature (de 35 a 55° C), pressure (100 a 200 bar), particle size (de 3,28 X 10⁻⁴ m a 1,02 X 10⁻³ m), particle size distribution and raw material treatment. Extraction of hop with supercritical carbon dioxide was performed on experimental scale. The data obtained was used to adjust the extraction curves simulated with five models available at literature. Besides those, the data allowed to test a proposed model, applied for the extraction from hop bracts. Tested models adjusted the experimental data satisfactorily and the estimated parameters analysis allowed building another model.

Key words: supercritical extraction; CO₂; essential oils; mathematical modelling; *Humulus lupulus* L.; hops.

1 INTRODUÇÃO

Devido às suas propriedades aromáticas e terapêuticas, os óleos essenciais são amplamente utilizados pelas indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética. Diversas plantas são utilizadas para extração de óleos essenciais, destacando-se no Brasil o eucalipto, a menta e a laranja. O método de extração mais comumente utilizado é o de destilação a vapor, entretanto, devido às altas temperaturas utilizadas, pode ocorrer degradação térmica de determinados componentes do óleo, o que diminui a qualidade do produto final. Outro método utilizado é a extração com solventes orgânicos. Como esses solventes geralmente são tóxicos, esse processo acarreta custos para removê-los do óleo essencial. A extração supercrítica (SFE – supercritical fluid extraction) com CO₂ é uma alternativa aos processos mencionados, com as seguintes vantagens: utilizar um solvente atóxico e facilmente removível e operar em temperaturas moderadas.

A inflorescência fêmea (cones) da planta *Humulus lupulus* L. (lúpulo) é utilizada principalmente na produção de cerveja e a extração de seus extratos com CO₂ supercrítico já é realizada em escala industrial. O extrato de lúpulo é constituído basicamente de duas frações: a composta por substâncias resinosas que conferem o típico amargor das cervejas e outra de óleos essenciais que conferem o aroma.

A modelagem matemática de um processo, em conjunto com seus dados experimentais, permite analisar como determinados parâmetros (pressão, temperatura, vazão, etc.) influenciam nos resultados (rendimento, taxa de extração). Além disso, por meio de um modelo fenomenológico, é possível prever o comportamento do processo em condições diferentes daquelas testadas experimentalmente. Um modelo robusto e validado por dados experimentais pode ser utilizado para dimensionar os equipamentos e a demanda energética de uma planta de extração supercrítica, permitindo minimizar os custos de implantação e de operação, além de reduzir os impactos ambientais da indústria. Há diversos modelos fenomenológicos na literatura que descrevem o processo de extração supercrítica, mas muitos deles utilizam simplificações que reduzem sua abrangência ou geram inconsistências que impedem a sua utilização para dimensionamento de equipamentos em escala industrial. Modelos mais complexos requerem a estimação de muitos parâmetros, pois estes não são facilmente medidos ou faltam dados para serem calculados.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo principal: avaliar os modelos matemáticos comumente utilizados para descrever a extração de óleos vegetais com dióxido de carbono supercrítico.

Objetivos específicos:

- Avaliar a influência da temperatura, pressão, diâmetro da partícula e distribuição granulométrica no processo de extração de *Humulus Lupulus* L. com CO₂ supercrítico, a partir de experimentos em escala laboratorial.
- Identificar quais mecanismos de transferência de massa são determinantes no processo de extração supercrítica de lúpulo a partir do ajuste dos dados experimentais da cinética de extração.
- Desenvolver e testar um modelo matemático para descrever o processo de extração supercrítica de lúpulo, usando como matéria prima as brácteas de suas inflorescências – partículas com formato plano.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS

“Óleo essencial” é uma classificação geral dada a substâncias voláteis presentes em plantas e que são extraídas por destilação a vapor (MELO *et al.*, 2014). Podem ser encontrados em folhas, flores, raízes, frutos e caules. Possuem propriedades farmacológicas e aromáticas, sendo utilizados nas indústrias farmacêutica, alimentícia e cosmética. Os componentes básicos dos óleos essenciais são terpenos – moléculas formadas por unidades de isopreno (C_5H_8) – metabólitos secundários dos vegetais, ou seja, não estão diretamente envolvidos com o crescimento e reprodução.

O mercado de óleos essenciais movimentou cerca de 5,3 milhões de reais no Brasil em 2012, com expectativa de crescimento de 6,5% ao ano até 2017. As principais fontes de óleos essenciais no Brasil são laranja, menta/hortelã, limão e eucalipto, responsáveis por 81% do faturamento. Dentre os onze principais, somente no mercado de óleo essencial de laranja o Brasil não apresenta déficit comercial e há potencial para crescimento principalmente para o limão, cravo, alecrim, gengibre e eucalipto (BAIN & COMPANY, 2014).

2.2 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

O método de extração dos óleos essenciais mais difundido é a destilação a vapor (hidro destilação), entretanto, devido às altas temperaturas utilizadas, pode ocorrer degradação térmica de determinados componentes do óleo, o que diminui a qualidade do produto final (STEFFANI, 2003). Outro método utilizado é a extração com solventes orgânicos. Como esses solventes geralmente são tóxicos, esse processo acarreta custos para remoção do solvente do óleo essencial. A extração supercrítica com CO_2 é uma alternativa aos processos mencionados, com a vantagem de utilizar um solvente atóxico, facilmente removível e de operar em temperaturas moderadas.

2.3 EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA COM CO_2

Um fluido está em seu estado supercrítico quando submetido a temperaturas e pressões acima do ponto crítico. Define-se como temperatura crítica a temperatura acima da qual não é possível liquefazer um gás por compressão isotérmica. A pressão crítica é a pressão mais alta em que é possível converter líquido em gás aumentando a temperatura

(CAVALCANTI & MEIRELES, 2012). Nas proximidades do ponto crítico, um fluido apresenta alta densidade e baixa viscosidade, propriedades que favorecem a extração de óleos essenciais de matrizes sólidas (BRUNNER, 2005).

O CO₂ possui as seguintes propriedades que favorecem a sua utilização como solvente supercrítico:

- Temperatura crítica 304,12 K e pressão crítica 73,77 bar (HEIDARYAN & JARRAHIAN, 2013)
- Atóxico (STEFFANI, 2003)
- Não inflamável
- Inodoro
- Estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão.

Como sua temperatura crítica é relativamente baixa, o processo de extração pode ser efetuado em condições que minimizam ou até inibem completamente a degradação térmica dos compostos dos óleos essenciais, preservando a sua qualidade (REVERCHON, 1997). Por ser atóxico e inodoro, não são necessários processos para remoção de CO₂ residual do óleo. Além disso, a separação é simples, pois ao despressurizar a mistura solvente-extrato até a pressão atmosférica, o CO₂ é gaseificado e o óleo permanece líquido. Caso seja viável economicamente, é possível reaproveitar o CO₂ utilizado, comprimindo-o e realimentando-o no extrator. Ao contrário de muitos solventes orgânicos, como o hexano, o CO₂ não é inflamável, o que reduz os riscos operacionais. Além das vantagens citadas acima, SAHENA *et al.* (2009) apontam as seguintes:

- A baixa viscosidade do CO₂ supercrítico favorece o processo de extração, pois solvente permeia os poros das matrizes vegetais com mais facilidade.
- Seletividade ajustável, bastando alterar a temperatura e/ou a pressão. Ou seja, é possível priorizar a extração de determinado componente do óleo essencial em detrimento de outros para aumentar a pureza do produto final apenas ajustando esses dois parâmetros de processo.
- O processo de extração supercrítica pode ser facilmente acoplado a um aparelho de cromatografia.
- SFE pode ser utilizada desde a escala experimental até a industrial.

A SFE com CO₂ pode ser usada para obter extratos brutos, por exemplo, óleo essencial de gengibre, ou para obtenção produtos com alto grau de pureza de determinada molécula. Os primeiros podem ser obtidos em grandes quantidades, porém com valores de

mercado inferiores, se comparados com os últimos, que, por outro lado, são obtidos em menor quantidade. MELO *et al.* (2014) obteve valores no atacado europeu para diversos óleos essenciais e produtos com alto teor de pureza. Um exemplo marcante foi o óleo de eucalipto, que em sua versão bruta custava 23 Euros por quilograma, enquanto o ácido betulínico 90%, que pode ser obtido do eucalipto, chegava a custar mais do que 600 mil Euros por quilograma.

A extração supercrítica geralmente ocorre em extratores cilíndricos, onde é montado um leito com o material do qual se deseja extrair o óleo essencial. Pode-se utilizar o material em sua forma natural ou processada, por meio de moagem, peneiramento e secagem. O extrator é pressurizado com o solvente até a pressão de operação desejada, quando é aberta a válvula de saída. O solvente então é alimentado continuamente no extrator e a mistura solvente-extrato é coletada na saída do extrator para posterior separação (BRUNNER, 2005). Processos contínuos podem não ser economicamente viáveis, pois requerem grande quantidade de energia para alimentar e remover o material bruto (matrizes vegetais) dos equipamentos de separação (BRUNNER, 2010). A duração da extração depende do rendimento desejado, ou seja, de quanto óleo é necessário extrair da planta para que o processo seja considerado economicamente viável; da composição desejada do óleo essencial, pois substâncias diferentes são extraídas ao longo da extração, em função da sua disponibilidade na matriz vegetal e de sua afinidade com o solvente (ZANCAN *et al.*, 2002); da taxa de extração atingida nas condições da extração e ainda de fatores econômicos.

Comparativamente a outros processos de extração, no âmbito dos óleos essenciais, pode-se citar FERREIRA (1996) que obteve rendimentos similares ao extrair óleo de pimenta do reino com dióxido de carbono supercrítico e por hidrodestilação e CONDORI (2005) que obteve rendimentos maiores com a SFE com CO₂ de *Artemisia annua* L. em relação à hidrodestilação, mas inferiores se comparados à extração com hexano. Todavia, a pureza da substância artemisinina foi maior usando o solvente supercrítico.

Processos de extração supercrítica em escala industrial são utilizados mundialmente na descafeinização de grãos de café e de chá preto. Processos em escalas menores são utilizados para extração e concentração de óleos essenciais, resinas e outros compostos aromatizantes de alto valor agregado de vegetais. A SFE é usada também para remoção de pesticidas de alimentos. De forma geral, entende-se que um processo de extração supercrítica é em escala industrial quando possui vasos separadores maiores do que 1 m³.

Além das aplicações já mencionadas, pode-se citar (BRUNNER, 2005 e BRUNNER, 2010):

- Remoção de gordura de alimentos (batata frita, por exemplo);
- Produção de vitamina E a partir de fontes naturais;
- Remoção de álcool de vinho e cerveja;
- Descontaminação de rolhas para garrafas de vinho;
- Tratamento de pneus usados, removendo o cheiro característico da borracha para que esta seja utilizada em outras aplicações.

2.4 PARÂMETROS DE PROCESSO

Diversos fatores interferem no rendimento e na velocidade da extração dos óleos essenciais de plantas, dentre os quais se destacam: vazão do solvente, temperatura e pressão no extrator, diâmetro das partículas do sólido e uso de co-solventes.

2.4.1 Vazão de solvente: convecção natural e forçada.

A vazão do solvente é diretamente relacionada ao coeficiente de transferência de massa na fase fluida, pois este é proporcional à velocidade do fluido em contato com o sólido. Para a extração de óleo de pimenta-do-reino, observou-se que o coeficiente de transferência de massa pode ser correlacionado à raiz quadrada da velocidade intersticial do solvente (SOVOVÁ *et al.*, 1995). Uma vazão maior implica também em um menor tempo de residência do solvente no extrator, o que acarreta em menores concentrações do extrato na fase fluida, ou seja, a extração ocorre mais distante do equilíbrio e as taxas de transferência de massa são maiores. PUIGGENÉ *et al.* (1996) descrevem a fase inicial da extração supercrítica como um processo de transferência de massa líquido-fluido supercrítico análogo à evaporação de água no ar, no qual o soluto líquido está livre, não adsorvido na superfície do sólido. Neste processo, a taxa de transferência de massa seria diretamente proporcional a um coeficiente de transferência de massa. Segundo SHI *et al.* (2007), quando a variação da densidade da solução dentro do extrator e os efeitos gravitacionais são desprezíveis (convecção forçada), o coeficiente de transferência de massa pode ser calculado através de correlações empíricas que seguem a forma:

$$k_f = \frac{ShD_{AB}}{d_p} \quad (2.1)$$

$$Sh = m (Re^{n1} Sc^{n2}) \quad (2.2)$$

Diversos autores, através de ajuste de dados experimentais de curvas de extração com SC-CO₂, obtiveram valores para $n1$ variando de 0,5 a 0,83, a depender do número de Reynolds (SHI *et al.*, 2007), o que ratifica a influência da vazão no processo de SFE. Por outro lado, se o processo de extração é limitado pelo mecanismo de transferência de massa interno, aumentar a vazão de solvente não altera a taxa de extração (REVERCHON, 1997).

Se um fluido escoar devido ao efeito da diferença de densidade no meio, resultante de diferenças de concentração e temperatura, o processo é chamado de convecção natural (FERREIRA, 1996). Uma avaliação das forças gravitacionais agindo sobre o escoamento pode ser obtida pelo número de Grashof, que é uma relação entre as forças de empuxo e as viscosas (SHI *et al.*, 2007):

$$Gr = \frac{d_p^3 g \rho \Delta \rho}{\mu^2} \quad (2.3)$$

FERREIRA (1996) avaliou a composição do óleo essencial de pimenta do reino extraído com SFE e usando as frações molares e propriedades críticas de cada componente, calculou o termo $\Delta \rho$ da Equação (2.3), ou seja, a diferença de massa específica entre o solvente puro e a solução na saída do extrator. Com base nos dados experimentais, formulou uma equação baseada em números adimensionais para cálculo do número de Sherwood para processos com convecção forçada e natural atuando simultaneamente (convecção mista):

$$Sh = 1,451 \cdot (ScGr)^{1/4} \left(\frac{Re}{Gr^{1/2}} \right)^{0,525} \quad (2.4)$$

Como mostrado por SHI *et al.* (2007), a correlação acima revela pouca dependência do número de Sherwood do número de Grashof. SILVA & MARTÍNEZ (2014) utilizaram uma variante do modelo proposto por SOVOVÁ (1994) para determinar os valores do coeficiente de transferência de massa na fase fluida na extração de pimenta malagueta. Um termo representando a convecção natural foi adicionado à correlação geral para determinação do número de Sherwood (2.2):

$$Sh = m (Re^{n1} Sc^{n2} + n_3)^2 \quad (2.5)$$

Após ajuste dos dados experimentais, a correlação mostrada na Equação (2.6) mostrou erros médios de 21,69 % para Re variando de 0,73 a 17,63, considerados satisfatórios pelos autores.

$$Sh = 0,0122 (Re^{0,5} Sc^{1/3} - 0,412)^2 \quad (2.6)$$

Cabe ressaltar que a correlação acima foi obtida com experimentos nos quais o fluxo de solvente era ascendente, ou seja, a convecção natural agia contra a forçada. SILVA & MARTÍNEZ (2014), com os mesmos dados experimentais, também correlacionaram os coeficientes de transferência de massa desprezando a convecção natural, com erros médios de 22,38 %:

$$Sh = 0,0234 (Re^{1,027} Sc^{1/3}) \quad (2.7)$$

Vazões muito altas podem provocar o efeito de canalização, prejudicando o contato do solvente com o extrato vegetal, o que acarreta em diminuição na eficiência do processo (KUMORO & HASAN, 2007). Efeito similar foi observado por CAMPOS *et al.* (2005), que obtiveram a vazão ideal de CO₂ de 1,83 kg s⁻¹ e, ao aumentar além desse valor, observou-se que o rendimento caiu, indicando que parte do vegetal no extrator não entrou em contato com o solvente. YONEI *et al.* (1995) observaram que a composição do óleo de gengibre extraído variava em função da vazão utilizada, provavelmente porque em vazões elevadas, o solvente consegue extrair componentes menos voláteis.

2.4.2 Temperatura e pressão

A temperatura e a pressão impactam no processo de extração pois afetam tanto as propriedades do solvente quanto as do extrato. O dióxido de carbono supercrítico tem suas propriedades de solvatação alteradas em função de sua massa específica, atingindo capacidade similar ao de solventes orgânicos quando esta é superior a 800 kg m⁻³ (MELO *et al.*, 2014). Além disso, a difusividade do soluto no solvente varia em função da temperatura e da pressão, o que influencia tanto a transferência de massa externa (para o soluto livre) quanto a interna.

No âmbito da extração supercrítica com CO₂, o ajuste da pressão é preferencial em relação à temperatura, pois possui margens amplas para a alteração, com pesquisas usando desde 100 até 800 bar, enquanto a temperatura, devido à natureza das matrizes vegetais e dos extratos, normalmente é usada na faixa de 40°C (MELO *et al.*, 2014).

Para a extração de pimenta do reino, foi observado aumento de cerca de 200% na taxa de transferência de massa controlada pelo sólido ao aumentar a temperatura 24 para 60°C (SOVOVÁ *et al.*, 1995). Foi observado que o aumento da temperatura de 25°C para 35°C aumenta o rendimento da extração de gengibre e o aumento na pressão favorece a taxa de extração (ZANCAN *et al.*, 2002). Entretanto, para plantas com alto teor de carboidratos, temperaturas acima de 40°C podem provocar gelatinização, o que bloqueia o acesso do solvente ao interior das células (MONTEIRO, 1999, citado por ZANCAN *et al.*, 2002). Diminuição no rendimento ao aumentar a temperatura para acima de 40° C também foi observada por JAHN (2004) ao estudar a extração de óleo de farelo de arroz.

CAMPOS *et al.* (2005), ao estudar a extração de calêndula, observaram aumento tanto no rendimento quanto na taxa de extração ao aumentar a pressão de 12 para 20 Mpa. A melhoria foi atribuída ao aumento na densidade do solvente, que por sua vez aumenta a solubilidade do soluto. Ainda, segundo esses autores, a influência da temperatura é complexa, por alterar tanto a pressão de vapor do soluto quanto a densidade do solvente. Ao aumentar a temperatura, a pressão de vapor do soluto aumentaria, favorecendo a solubilidade. Por outro lado, a densidade do solvente diminuiria prejudicando o poder de solvatação. VARGAS *et al.* (2006) ao extrair óleos essenciais de carqueja, observaram aumento no rendimento e diminuição na taxa de extração ao aumentar a temperatura. Atribuiu-se o aumento do rendimento à maior difusividade do soluto no solvente, o que favorece a extração do óleo contido no interior das células vegetais. A diminuição na taxa foi atribuída à redução na densidade do solvente, o que diminui a solubilidade. FERREIRA (1996) e KITZBERGER (2005) também verificaram a relação direta entre a densidade do solvente e a taxa de extração ao aplicar a SFE à pimenta-do-reino e ao *shiitake*, respectivamente.

Temperatura e pressão também interferem na composição do extrato, de forma que, em determinadas condições, substâncias não desejáveis podem ser extraídas. Variando esses dois parâmetros é possível ajustar a seletividade da extração. De forma geral, resultados experimentais mostram que a temperaturas entre 40° e 50° e a pressões abaixo de 100 bar, substâncias de alta massa molecular não são extraídas com CO₂ supercrítico. Óleos essenciais de baixa massa molecular apresentam alta solubilidade no dióxido de carbono supercrítico, entretanto, geralmente são encontrados no interior das células vegetais enquanto ceras e parafinas estão na superfície. Deste modo, caso deseja-se um produto de baixo peso molecular, recomenda-se usar o solvente com relativo baixo poder de solvatação (baixa densidade) e altas temperaturas para favorecer a difusão no interior

das células (REVERCHON, 1997). OPSTAELE *et al.* (2012) obtiveram a extração completa do óleo essencial de lúpulo em pellets somente quando a massa específica do CO₂ ultrapassava 500 kg m⁻³ (110 atm e 50° C). Além disso, com esses parâmetros operacionais, apenas 10% da fração resinosa foi extraída.

2.4.3 Diâmetro da partícula, morfologia da matriz vegetal e umidade

O diâmetro da partícula afeta a extração, pois o processo é altamente dependente da área de contato entre o solvente e a matriz sólida e também da resistência à transferência de massa interna. Foi observado que quanto menor a partícula, maiores as taxas de transferência de massa e também o rendimento no processo de extração supercrítica com CO₂ de óleos essenciais de *andrographis paniculata* (KUMORO & HASAN, 2007). FIORI *et al.* (2008) e BALACHANDRAN *et al.* (2006) verificaram comportamento similar estudando a extração de sementes de uva e gengibre, respectivamente. Entretanto, é observado que em leitos formados por partículas com diâmetro abaixo de 0,4 mm, há ocorrência de canalização (SOVOVÁ, 2005). Como a redução do diâmetro médio das partículas é realizada por meio de moagem, um segundo efeito contribui positivamente para o rendimento e também para a velocidade de extração: a liberação do extrato das células vegetais pela quebra da parede celular. O extrato livre é facilmente solubilizado no fluido supercrítico, se comparado com o extrato no interior da matriz sólida. As curvas de extração geralmente são divididas em pelo menos duas fases. Na primeira é extraído o soluto livre e é controlada pelo coeficiente de transferência de massa na fase fluida. Na segunda, extrai-se o soluto no interior da matriz sólida. Esta fase é geralmente mais lenta que a primeira, devido à baixa difusividade efetiva do soluto no interior das células vegetais. REVERCHON & MARRONE (2001), observaram que o rendimento máximo da extração também é dependente do diâmetro das partículas. Como, a princípio, a quantidade de óleo nas partículas independe de seu diâmetro, esse comportamento foi atribuído à ineficiência do solvente em atingir o interior das partículas quando estas são muito grandes. Outra explicação, dada pelos mesmos autores está relacionada ao teor de lignina na matriz vegetal. Lignina é um polímero natural muito compactado e impediria o acesso ao interior da partícula pelo solvente. Quanto maior for a eficiência da moagem, isto é, quanto menor o diâmetro da partícula, mais a lignina seria quebrada, expondo o soluto ao solvente.

Algumas plantas, como a calêndula e camomila armazenam os óleos essenciais em dutos secretórios (similares em forma aos vasos sanguíneos) e foi observado que, para

essas plantas, a redução no diâmetro das partículas não provocou melhorias nas taxas ou rendimento (ZIZOVIC *et al.*, 2008).

BALACHANDRAN *et al.* (2006) analisaram o rendimento e os parâmetros cinéticos (difusividade efetiva e solubilidade) da extração de óleo de gengibre de raízes frescas com umidade de 96,0% e compararam com dados obtidos da extração dessas mesmas raízes após secagem por liofilização. A difusividade efetiva para as raízes frescas foi cerca de 5 vezes maior enquanto que o rendimento caiu pela metade nas raízes secas. As explicações fornecidas pelos autores são relacionadas ao inchamento da matriz vegetal pela umidade, o que aumenta a porosidade interna, facilitando o fluxo do extrato do interior da partícula para a fase fluida e também à perda de óleo durante a secagem. ROCHOVÁ *et al.* (2008) estudaram a extração supercrítica de óleo de soja após submeter a semente ao tratamento *DIC* (processo de despressurização brusca controlada). O tratamento praticamente quadruplicou o coeficiente de transferência de massa interno. Ao analisar microscopias eletrônicas de varredura das sementes antes e após o tratamento, os autores observaram a formação de macro poros, o que explicaria a significativa melhora na eficiência do processo de extração.

2.4.4 Co-solventes

Co-solventes podem ser utilizados para aumentar o rendimento, velocidade de extração ou ainda para alterar a especificidade do processo. O rendimento da extração de óleo essencial de pimenta do reino pode aumentar de cerca de 8% para até aproximadamente 20% ao se adicionar propano ao CO₂ na razão molar de 58,8:41,2. (KHURZALS *et al.*, 1980 citado por SOVOVÁ *et al.*, 1995). ZANCAN *et al.* (2002) verificaram que a adição de etanol e álcool isopropílico a 1,17% ao CO₂ não aumentou significativamente o rendimento da extração supercrítica de óleos essenciais de gengibre. Entretanto, observou-se mudança na composição do extrato ao longo da extração, ou seja, a adição do co-solvente favoreceu a extração de determinados componentes em detrimento de outros.

2.5 HUMULUS LUPULUS L.

A planta *Humulus lupulus* L. pertence à família Cannabinacea, originária da região onde hoje é a China e atualmente é cultivada principalmente em regiões temperadas. Sua inflorescência fêmea (conhecida como cone do lúpulo, formado por brácteas, estruturas semelhantes a folhas) é utilizada como ingrediente na fabricação de cervejas por seu efeito

conservante e para fornecer à bebida seu aroma e sabor característicos. Na Figura 2.2 e na Figura 2.1 são mostrados o cone em detalhe e a planta de lúpulo.



Figura 2.1 – Detalhe do cone de lúpulo

Fonte: University Of Georgia's Center For Invasive Species And Ecosystem Health (2015). Fotografia por Steven Katovich.



Figura 2.2 – *Humulus Lupulus L.*

Fonte: University Of Georgia's Center For Invasive Species And Ecosystem Health (2015). Fotografia por Caleb Slemmons.

O lúpulo também é usado na medicina tradicional para tratar distúrbios do sono, como sedativo e digestivo. Para armazenamento e posterior uso, os cones são secos até atingir cerca de 10% de umidade. (ZANOLI & ZAVATTI, 2008).

2.5.1 Extratos de lúpulo

O extrato dos cones de lúpulo contém uma fração resinosa, responsável pelo sabor amargo da cerveja e uma fração volátil, que influencia no aroma (KATSIOTIS *et al.*, 1989). A fração resinosa é formada principalmente por substâncias classificadas como α -ácidos (principalmente humulona) e β -ácidos (principalmente lupulona). A fração volátil é formada por terpenos, sendo os mais abundantes o mirceno, α -Humuleno e seu isômero, β -cariofileno. Esta última fração é também chamada de óleo essencial de lúpulo. As resinas podem compor até 20% da massa dos cones após secagem (ZANOLI & ZAVATTI, 2008). As centenas de variedades de *Humulus Lupulus* L. são classificadas em dois grupos principais: amargos e aromáticos (NANCE & SETZER, 2011). O primeiro grupo é caracterizado por possuir de 6 a 13% de α -ácidos em massa, em relação ao cone seco, enquanto o segundo contém de 3 a 7,5% de α -ácidos. Além disso, nos lúpulos aromáticos o α -Humuleno é predominante em relação ao mirceno (BERNOTIENE *et al.*, 2004). Na Tabela 2.1 são encontradas informações básicas das cinco principais substâncias encontradas nos extratos de lúpulo e na Figura 2.3 as estruturas moleculares desses componentes. Além da variedade, fatores como clima, região, solo, idade da planta, época da colheita podem alterar a composição do extrato de lúpulo (EYRES & DUFOUR, 2009).

Tabela 2.1 – Principais componentes do extrato de lúpulo e suas fórmulas moleculares e massa molar

Componente	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Fração
Humulona	$C_{21}H_{30}O_5$	362,46	Resina
Lupulona	$C_{26}H_{38}O_4$	414,58	Resina
Mirceno	$C_{10}H_{16}$	136,23	Óleo essencial
α -Humuleno	$C_{15}H_{24}$	204,35	Óleo essencial
β -Cariofileno	$C_{15}H_{24}$	204,35	Óleo essencial

Fonte: U.S. Department of Health & Human Services (2014)

KATSIOTIS *et al.* (1989) extraíram óleos essenciais de lúpulo de treze variedades de diferentes, obtendo rendimentos de 0,1 a 2% (em relação à massa do cone seco). Nestes óleos, foram identificadas 60 substâncias diferentes. NANCE & SETZER (2011) identificaram 105 substâncias diferentes nos óleos essenciais de sete variedades de lúpulo. LANGEZAAL *et al.* (1990) aplicaram a extração supercrítica com dióxido de carbono em cones de lúpulo da variedade Wye Northdown a 40° C e pressões 125, 200 e 275 bar,

obtendo o melhor rendimento a 200 bar: 11 % em massa após três horas de extração. A composição do extrato nessas condições foi 25% de α -ácidos e 10% de β -ácidos.

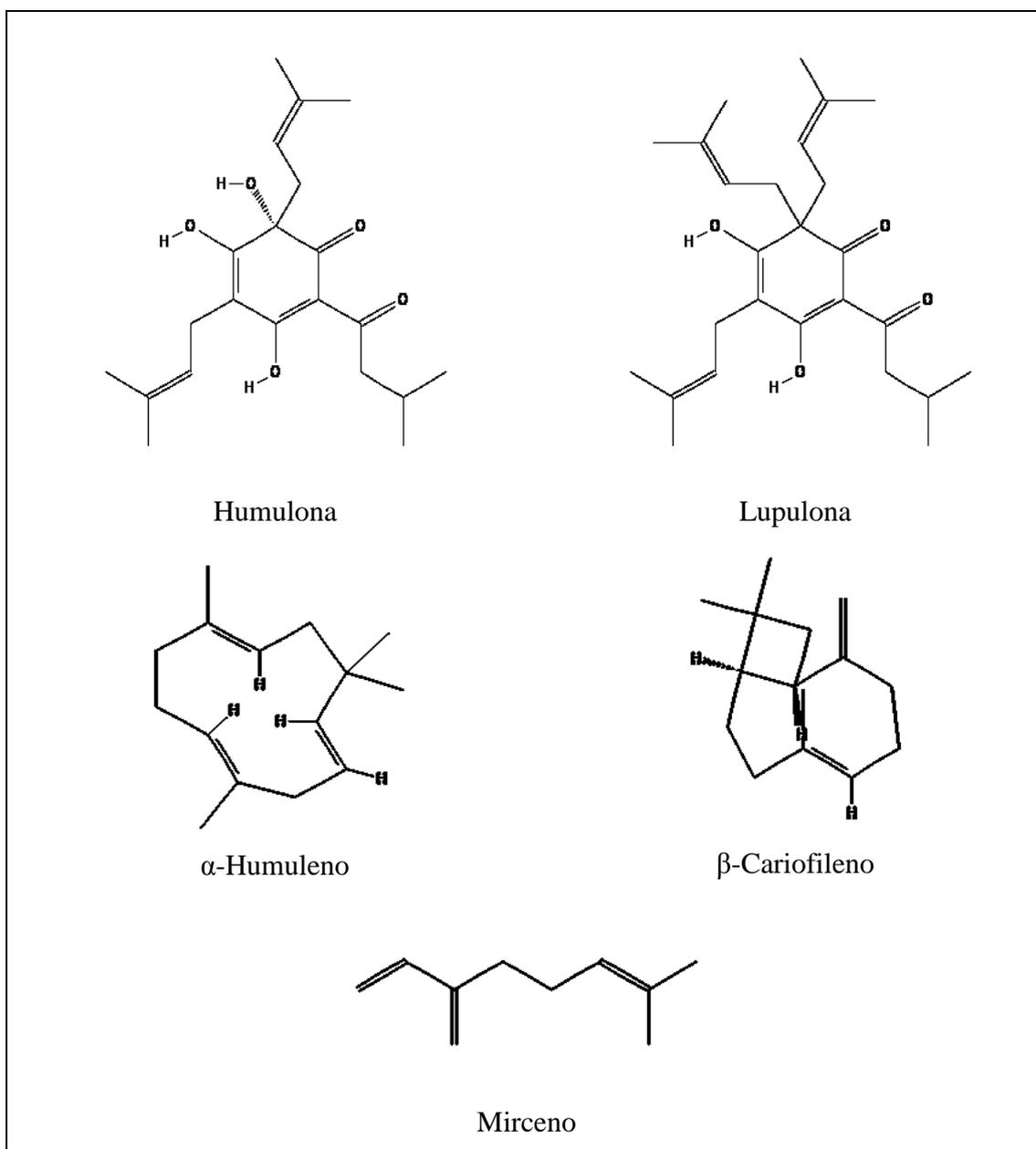


Figura 2.3 – Fórmulas estruturais dos principais componentes do extrato de lúpulo
Fonte: U.S. Department of Health & Human Services (2014)

2.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Pode-se classificar os modelos matemáticos para descrever processos de extração supercrítica em empíricos e fenomenológicos. Modelos empíricos não descrevem o processo de extração usando fundamentação teórica e são meramente ajustes de curvas.

Grande parte modelos matemáticos disponíveis na literatura são comparados com os dados experimentais por meio das chamadas curvas de extração, nas quais é mostrada a evolução da extração – expressa em massa de extrato acumulado ou rendimento em relação à quantidade de material abastecida – em função do tempo ou da massa de solvente utilizada, que, para processos com vazão, pressão e temperatura constantes, é diretamente proporcional ao tempo. A Figura 2.4 mostra uma curva de extração típica:

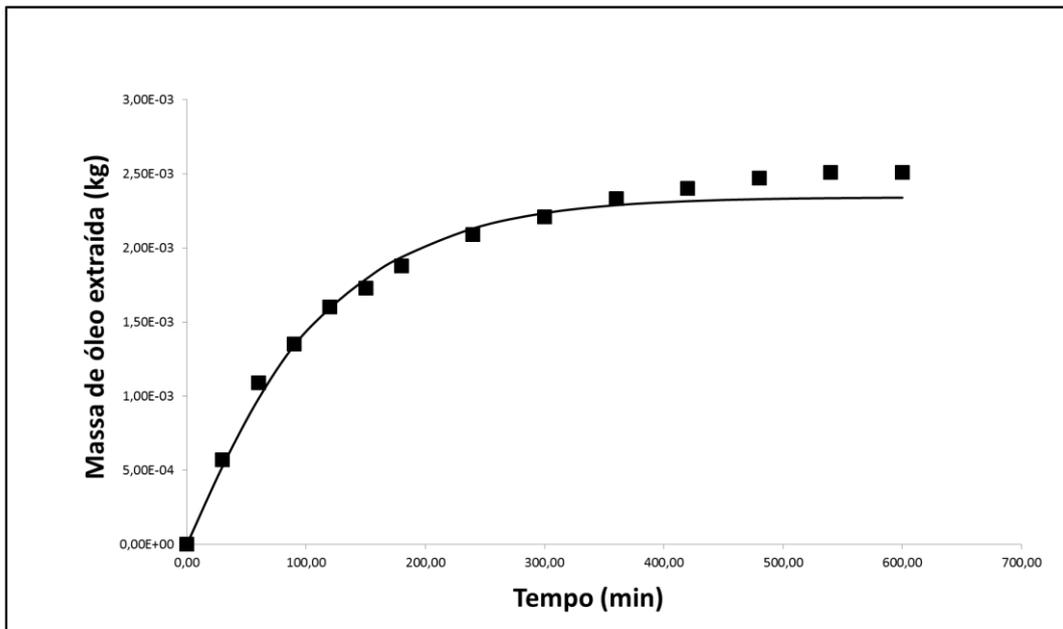


Figura 2.4 – Curva de extração típica (■ dados experimentais e — simulados)

CAMPOS *et al.* (2005), FIORI (2009), FERREIRA (1996), JAHN (2004), KUMORO & HASAN (2007), SOVOVÁ *et al.* (1995), entre outros autores citados neste trabalho obtiveram curvas de extração típicas, similares à da Figura 2.4 ao estudar a extração supercrítica de diversos vegetais.

A curva simulada é obtida pela integração da concentração do soluto no solvente na saída do extrator em função do tempo:

$$m = \int_0^{t=t_{ext}} Q \cdot y(t, L) dt \quad (2.8)$$

Grande parte dos modelos matemáticos encontrados na literatura para descrever o processo de extração supercrítica com CO₂ é derivada de um balanço de massa na partícula sólida, combinado com um balanço de massa da fase fluida no extrator. Se a dispersão axial na fase fluido for desprezada, a Equação (2.9) é o balanço de massa para a fase sólida e a Equação (2.10) é o balanço para a fase fluida:

$$\rho_s(1 - \varepsilon) \frac{\partial x}{\partial t} = -J(x, y) \quad (2.9)$$

$$\rho\varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial y}{\partial z} = J(x, y) \quad (2.10)$$

A forma de calcular a taxa de transferência de massa $J(x, y)$ pode ser considerada como o cerne de determinado modelo.

2.6.1 Modelo de dessorção de primeira ordem

TAN & LIOU (1989) utilizam um modelo que considera que o soluto é transferido para a fase fluida por um mecanismo de dessorção de primeira ordem. Neste modelo, as concentrações são expressas em função do volume e os balanços de massa para a fase fluida e sólida são dados pelas Equação (2.11) e (2.12) respectivamente:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial z} = -(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -k_d q \quad (2.12)$$

Neste modelo há apenas um parâmetro ajustável, o coeficiente de dessorção.

2.6.2 Modelo baseado na relação de equilíbrio entre a fase fluida e a sólida

Neste modelo, apresentado por REVERCHON (1997) usa-se uma relação de equilíbrio para determinar a concentração do soluto na interface líquido-sólido. Além disso, as concentrações são expressas em função do volume e não da massa. Desta forma, as equações deste modelo para a fase sólida, para a fase fluida e a relação de equilíbrio são, respectivamente:

$$V(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = -A_p K(q - q^*) \quad (2.13)$$

$$\varepsilon V \frac{\partial C}{\partial t} + UV \frac{\partial C}{\partial z} + V(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2.14)$$

$$q^* = \frac{C}{k_p} \quad (2.15)$$

REVERCHON (1997) denomina o termo $(1 - \varepsilon)V/A_p K$ como tempo de difusão interna t_i , que é característico do processo de extração, visto que depende da porosidade, volume do extrator, área superficial (tamanho das partículas) e do coeficiente de transferência de massa. Desta forma, a Equação (2.15) é reescrita na forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{1}{t_i}(q - q^*) \quad (2.16)$$

Ainda pelo autor, é possível expressar o tempo de difusão interna em função de um coeficiente de difusão interna D_i pela seguinte expressão:

$$t_i = \vartheta \frac{l^2}{D_i} \quad (2.17)$$

Onde ϑ é um coeficiente que depende do formato da partícula (3/5 para esferas, 1/2 para cilindros e 1/3 para placas)

Nesse modelo, são dois os parâmetros ajustáveis obtidos a partir das curvas cinéticas: o coeficiente de difusão interna e o coeficiente de partição. A Figura 2.5 representa o mecanismo de transferência de massa:

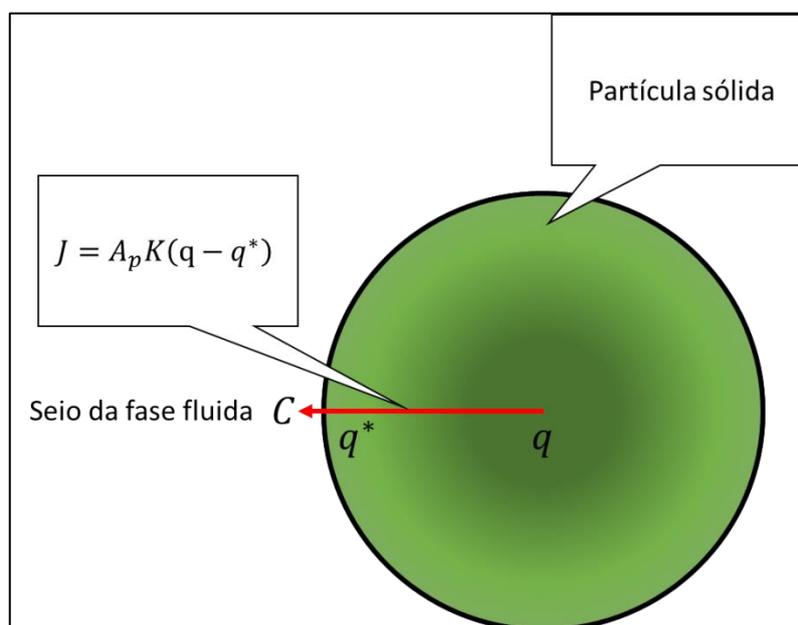


Figura 2.5 – Mecanismo de transferência de massa do modelo de equilíbrio

2.6.3 Modelo de núcleo retrátil

ROY *et al.* (1996) descrevem um modelo denominado de núcleo retrátil ou SC (do inglês *shrinking core*). Neste modelo, a partícula sólida é dividida em duas partes: uma região exaurida (ou esgotada), na qual não há mais soluto adsorvido na matriz vegetal e outra, denominada de núcleo, na qual o soluto está em sua concentração original. Conforme a extração prossegue, o núcleo diminui de tamanho. Na região exaurida, o solvente ocupa os poros do sólido e o soluto difunde no solvente em direção à fase fluido do leito. O fluxo de soluto na extremidade da partícula sólida é equivalente à transferência de massa por convecção no filme externo. Os autores utilizam a concentração tanto na fase

fluida quanto na sólida em termos de volume. A Figura 2.6 descreve o mecanismo de transferência de massa proposto neste modelo:

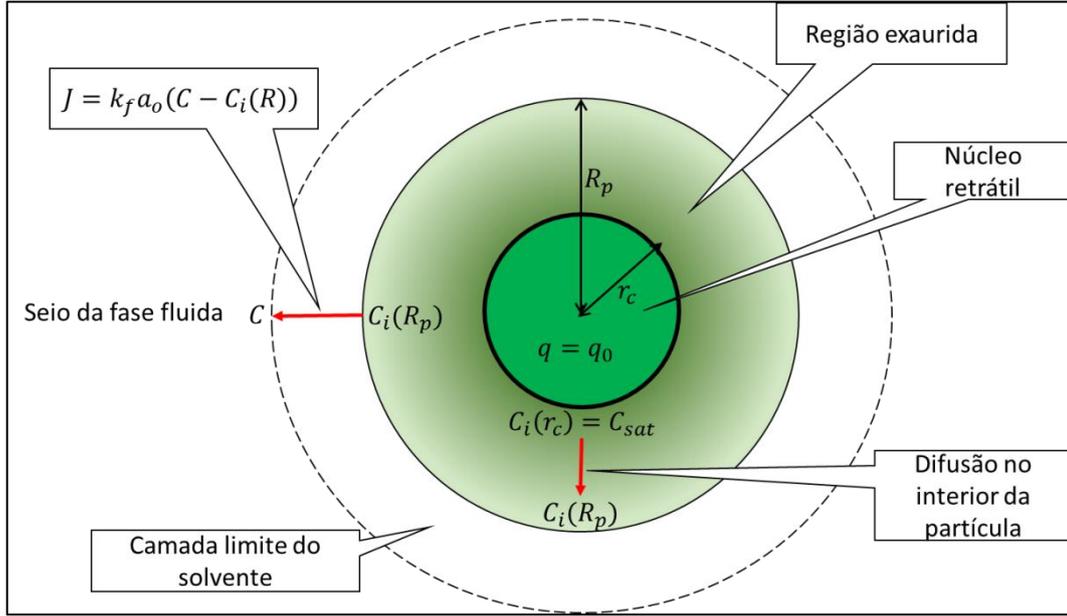


Figura 2.6 – Mecanismo de transferência para o modelo de núcleo retrátil

Considera-se que na interface entre o núcleo retrátil e a região externa (exaurida) a concentração de soluto é igual à solubilidade no solvente. A concentração na partícula sólida como um todo é avaliada pela razão entre o volume do núcleo retrátil e o volume da partícula. As seguintes equações descrevem as hipóteses postuladas acima:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{a_0}{1 - \varepsilon} k_f (C - C_i(R_p)) \quad (2.18)$$

$$\bar{q} = q_0 \left(\frac{r_c(t)}{R_p} \right)^3 \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial z} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{a_0}{\varepsilon} \cdot k_f (C - C_i(R_p)) \quad (2.20)$$

$$\frac{D_e}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (2.21)$$

$$C_i = C_{sat} \quad \text{em } r = r_c \quad (2.22)$$

$$\left(D_e \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)_{r=R_p} = k_f (C - C_i(R_p)) \quad (2.23)$$

$$C_i(R_p) = \frac{k_f (C - C_i(R_p))}{D_e} \cdot R_p^2 \cdot \left(\frac{1}{R_p} - \frac{1}{r_c(t)} \right) + C_{sat} \quad (2.24)$$

Neste modelo, há apenas um parâmetro ajustável: o coeficiente de difusão efetiva, pois o coeficiente de transferência de massa k_f é obtido por correlação. Nota-se que as variáveis nesse modelo são: a concentração na fase fluida, a concentração nos poros do sólido na região exaurida e o raio do núcleo retrátil.

2.6.4 Modelo de células quebradas e intactas

SOVOVÁ (1994) estabeleceu três etapas para o processo de extração: quando a concentração de soluto na fase sólida é alta, o que controla a transferência de massa é a solubilidade do soluto na fase líquida; quando a concentração na fase sólida é baixa, o que controla a extração é a interação matriz-soluto e a concentração na fase líquida é muito menor do que a solubilidade. E há uma etapa intermediária, na qual ambos os mecanismos estão atuando. Neste modelo, o extrato é dividido em duas partes: o que está contido em células quebradas, livre, não sofrendo interações com a matriz vegetal e o que está no interior das células intactas. Na primeira etapa da extração, o solvente extrai o soluto livre e a resistência à transferência de massa é relativamente baixa, por isso o que controla o processo é a solubilidade. Na última etapa, o soluto precisa ser extraído do interior das células intactas, processo relativamente mais lento. Este modelo e outros derivados são conhecidos como *BICM*, da sigla em inglês para “modelo de células quebradas e intactas”. A taxa de transferência de massa é definida por duas equações, uma para a primeira etapa, que despreza os efeitos da concentração na fase sólida e a segunda equação, que despreza a solubilidade do extrato no solvente:

$$J(x > x_k, y) = k_f a_0 \rho (y_r - y) \quad (2.25)$$

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a_0 \rho_s x \quad (2.26)$$

Neste modelo são três os parâmetros ajustáveis: os dois coeficientes de transferência de massa e a concentração do extrato na fase sólida quando o soluto livre é completamente extraído. A Figura 2.7 e a Figura 2.8 representam os mecanismos de transferência de massa do modelo *BICM*:

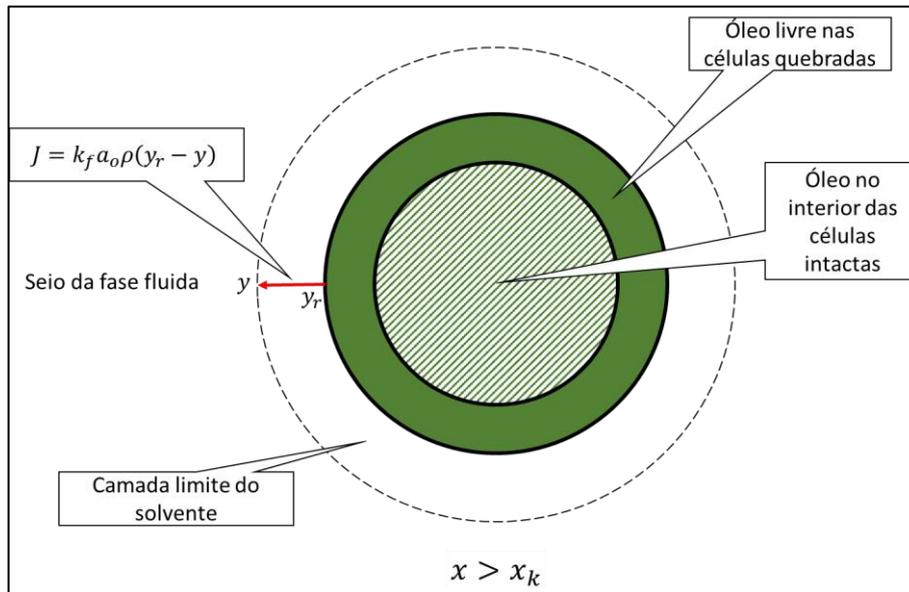


Figura 2.7 – Etapa de extração controlada pela fase fluida

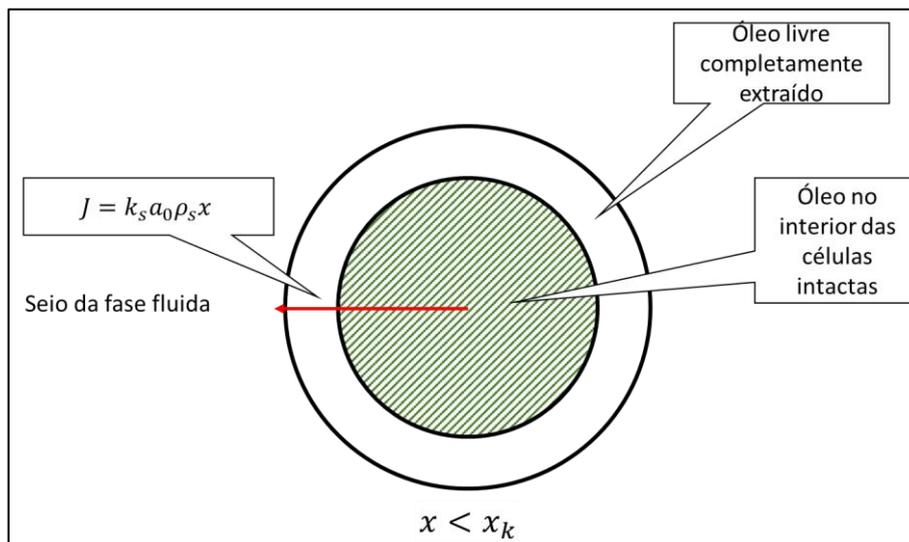


Figura 2.8 – Etapa da extração controlada pela fase sólida

SOVOVÁ *et al.* (1995) propuseram uma modificação na equação que representa a transferência de massa na etapa controlada pela fase sólida. Ao invés de considerar como força motriz apenas a concentração na fase sólida, nesse novo modelo a taxa de transferência de massa é ponderada pela concentração do soluto na fase fluida:

$$J(x \leq x_k, y) = k_s a_o \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y_r}\right) \quad (2.27)$$

REVERCHON & MARRONE (2001) descrevem um modelo baseado na teoria das células intactas e quebradas, separando estas em duas fases sólidas separadas. O óleo no interior das células ocupa uma fração volumétrica da matriz vegetal (Φ_t) constante,

enquanto o óleo livre ocupa a fração $\psi\Phi_f$. A concentração de soluto na fração Φ_t é denominada \wp e a concentração na fração $\psi\Phi_f$ é considerada como a massa específica do soluto ρ_o . O balanço de massa para as três fases é representado pelas Equações (2.28), (2.29), (2.30):

$$\varepsilon\rho_f D_{ax} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} + \varepsilon\rho_f \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_f U \frac{\partial y}{\partial z} + (1 - \varepsilon)\Phi_t \rho_s \frac{\partial \wp}{\partial t} + (1 - \varepsilon)\Phi_f \rho_o \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{k_f a_o (\rho_o - K_\psi y)}{(1 - \varepsilon)\Phi_f \rho_o}, \psi > 0 \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \psi = 0 \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \wp}{\partial t} = \frac{k_i a_o (\wp - K_\wp y)}{(1 - \varepsilon)\Phi_t} \quad (2.30)$$

A massa específica do sólido nesse modelo refere-se apenas à fração com células intactas.

Neste trabalho, REVERCHON & MARRONE (2001) observaram que considerar ou não a dispersão axial no modelo não alterou os resultados das simulações (o número de Reynolds nos experimentos foi em torno de 50). As frações volumétricas Φ_f e Φ_t são obtidas analisando a matriz vegetal por microscopia eletrônica de varredura.

2.6.5 Modelo híbrido SC-BICM

FIORI *et al.* (2009) propuseram um modelo híbrido entre o *BICM* e o *SC*. A fase sólida é modelada como partículas esféricas constituídas de N cascas, numeradas de 1 (camada externa) até N (camada mais interna). Cada casca possui espessura equivalente ao diâmetro de uma célula contidora de óleo do vegetal e o número de cascas é calculado por:

$$N = \frac{R_p}{d_c} \quad (2.31)$$

Considera-se que o diâmetro da célula contidora de óleo d_c é fixo para determinado tipo de matriz vegetal. Portanto, quanto maior a fragmentação da matriz (raio da partícula menor), menor será o número de camadas. A Figura 2.9 representa uma partícula vegetal com três camadas:

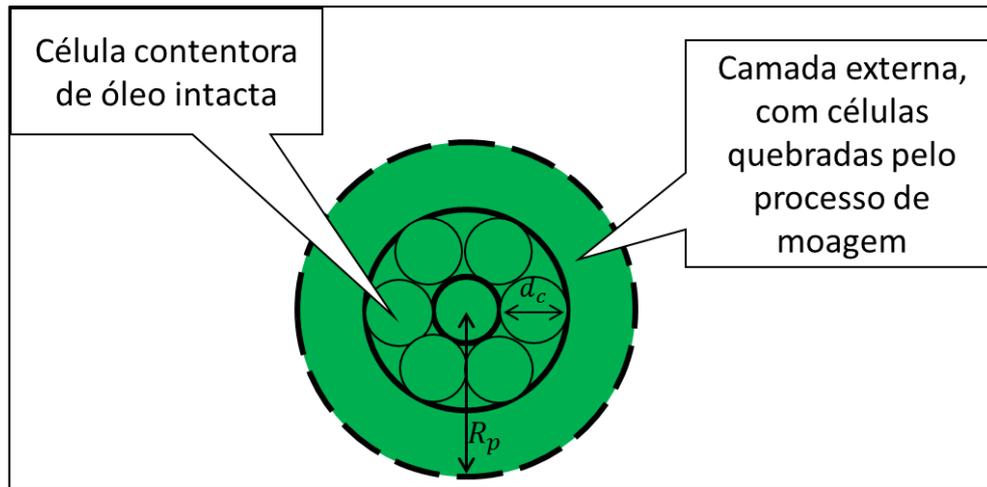


Figura 2.9 – Representação esquemática de uma partícula sólida no modelo híbrido

Considera-se que o soluto está livre na camada exterior (células vegetais quebradas pelo processo de moagem) e que nas camadas internas o óleo está no interior das células. Considera-se que o óleo é extraído primeiramente da camada externa apenas. Quando todo o óleo dessa camada é extraído, começa-se a extração na camada subsequente e assim por diante, até todo óleo ser extraído. A taxa de transferência de massa externa é expressa por:

$$J(x, y) = K_i a_0 \rho (y_r - y) \quad (2.32)$$

Para as camadas interiores, o coeficiente de transferência de massa é calculado como a média harmônica entre o coeficiente de transferência de massa externo e o coeficiente de transferência de massa através da parede celular, ponderada por um fator geométrico e pelo número de paredes celulares que o óleo precisa difundir por até chegar à camada externa:

$$\frac{1}{K_i} = \frac{1}{k_f} + \frac{1}{K_c} \cdot \sum_{m=1}^{i-1} \left[\frac{N}{N-m} \right]^2 \quad (2.33)$$

Em suma, o modelo considera que para o óleo livre, a resistência à transferência de massa externa controla o processo de extração, ou seja, não há resistência no interior da partícula. Quando todo o óleo das camadas externas é extraído, a transferência de massa é controlada tanto pela fase fluida quanto pela resistência à transferência de massa pela parede celular. Como o óleo nas camadas mais internas precisa atravessar todas as outras camadas, o coeficiente de transferência de massa efetivo diminui consideravelmente.

O modelo, a partir de uma mudança de variável, modela a fase sólida não em termos da concentração, mas do grau de exaustão (X), que representa, em volume, o quanto

do óleo originalmente no sólido já foi extraído de modo que no início da extração o grau de exaustão é 0 e no fim, 1. Desta forma, os balanços de massa são:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = 3 \frac{K_i}{R_p} \cdot \frac{y_r - y}{C_s} \cdot \rho \quad (2.34)$$

$$\rho \varepsilon \frac{\partial y}{\partial t} + \rho \varepsilon U \frac{\partial y}{\partial z} - \rho \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 y}{\partial z^2} = \frac{K_i \cdot a_0 \cdot R_p C_s}{3} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} \quad (2.35)$$

$$K_i = K(X) \quad X_{i-1} \leq X < X_i \quad (2.36)$$

$$X_i = 1 - \left[\frac{N - i}{N} \right]^3 \quad (2.37)$$

Na Equação (2.37), o índice i indica de qual das cascas o óleo está sendo extraído. O mecanismo de transferência de massa desse modelo é demonstrado na Figura 2.10, na qual as células intactas foram omitidas para melhorar a clareza do desenho:

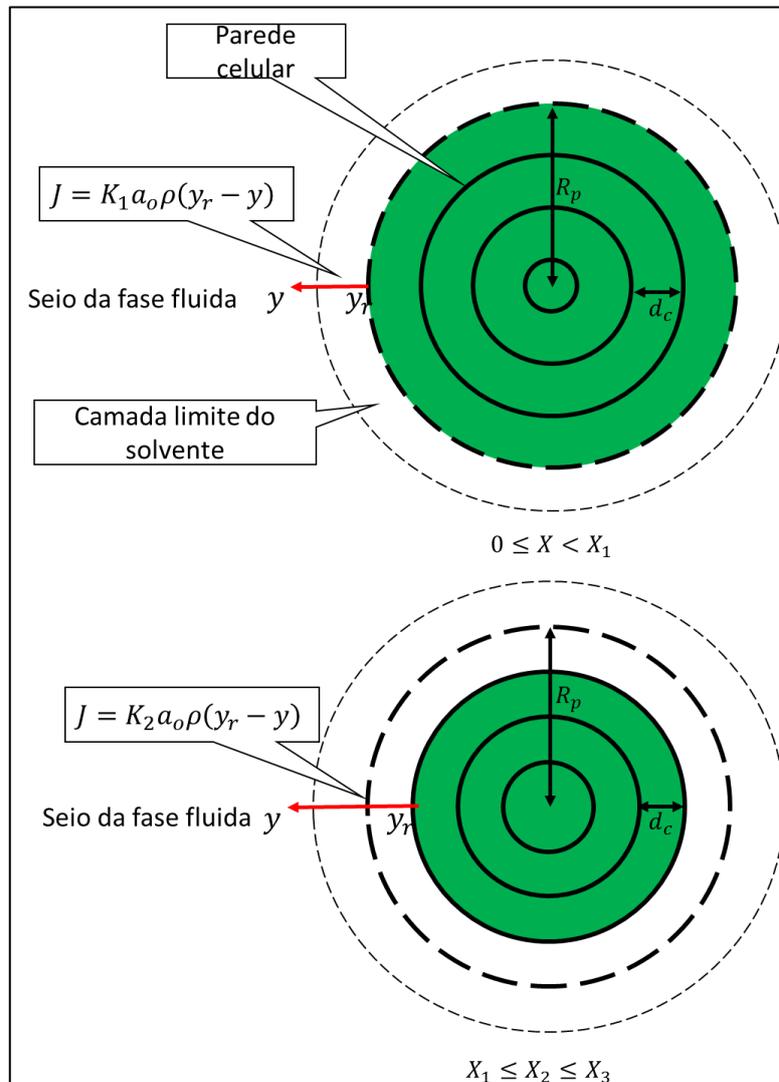


Figura 2.10 – Mecanismo de transferência de massa para o modelo SC-BIC

Em um trabalho posterior, FIORI (2009) divide as partículas vegetais em 20 diferentes classes granulométricas. Cada uma dessas classes é tratada como uma fase individual, com área superficial, raio de partícula e grau de exaustão exclusivos. A transferência de massa é calculada pelo somatório da contribuição individual de cada classe granulométrica. A motivação para modelar cada classe individualmente surgiu após estudo de FIORI *et al.* (2008), que ao ajustar os dados experimentais do processo de extração supercrítica de sementes de uva, observou divergências de até 160% no valor estimado para o coeficiente de transferência de massa interna, quando sementes com o mesmo diâmetro médio, mas com distribuição granulométrica diferentes eram utilizadas.

2.6.6 Resumo e limitações dos modelos apresentados

A Tabela 2.2 mostra os parâmetros ajustáveis obtidos através dos dados experimentais e os que devem ser calculados ou obtidos por experimentos auxiliares para implementação do modelo.

Tabela 2.2 – Resumo das características dos modelos apresentados

Modelo	Parâmetros ajustáveis	Parâmetros calculados por correlação	Parâmetros necessários obtidos experimentalmente
Dessorção de primeira ordem	<ul style="list-style-type: none"> • Coef. de dessorção (k_d) 	-	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade do leito
Relação de equilíbrio	<ul style="list-style-type: none"> • Coef. de partição (k_p) • Coef. de difusão interna (D_i) 	-	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade do leito
Células quebradas / intactas	<ul style="list-style-type: none"> • Coef. de transf. de massa na fase fluida (k_f) • Coef. de transf. de massa na fase sólida (k_s) • Fração de óleo nas células intactas (x_k)* 	<ul style="list-style-type: none"> • Massa específica do solvente 	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade do leito • Solubilidade do soluto no solvente • Massa específica do sólido • Diâmetro médio das partículas
Núcleo retrátil	<ul style="list-style-type: none"> • Coeficiente de difusão efetiva (D_e) 	<ul style="list-style-type: none"> • Coef. de transferência de massa na fase fluida** • Coef. de dispersão axial 	<ul style="list-style-type: none"> • Porosidade do leito • Solubilidade do soluto no solvente • Diâmetro médio das partículas • Porosidade do leito • Solubilidade do soluto no solvente
Modelo híbrido SC-BICM	<ul style="list-style-type: none"> • Coef. de transf. de massa na parede celular (K_c) 	<ul style="list-style-type: none"> • Coef. de transferência de massa na fase fluida** • Coef. de dispersão axial 	<ul style="list-style-type: none"> • Solubilidade do soluto no solvente • Massa específica do sólido • Diâm. médio das partículas • Diâm. da célula contentora de óleo

*Pode ser obtido por microscopia eletrônica de varredura (REVERCHON & MARRONE (2001))

**Para o cálculo desse coeficiente, são necessários: viscosidade do solvente, massa específica do solvente, volume molar do soluto e difusividade do soluto no solvente, obtidos experimentalmente ou por correlações.

Nota-se claramente que o modelo de dessorção de primeira ordem é o mais simples dos apresentados nesse trabalho, pois requer apenas a porosidade do leito para ser implementado (além das concentrações iniciais na fase sólida e fluida, parâmetros

necessários em todos os modelos). Entretanto, seu único parâmetro ajustável não permite identificar como as variáveis de processo (temperatura, pressão, vazão, etc.) estão interferindo na extração individualmente. Além disso, como não é levada em consideração a solubilidade no solvente, o modelo pode gerar situações impossíveis, como concentração na fase fluida acima da saturação. Essa última limitação também é característica da etapa controlada pela fase sólida do modelo de SOVOVÁ (1994), mas com o ajuste proposto por SOVOVÁ *et al.* (1995), essa restrição é solucionada.

O modelo baseado na relação de equilíbrio simplifica a análise fenomenológica, mesclando a área superficial – característica das partículas sólidas – com o coeficiente de transferência de massa por convecção – característica dependente do diâmetro das partículas sólidas, vazão de solvente, temperatura, pressão e propriedades de mistura óleo/solvente – em um único parâmetro ajustável. Além disso, a solubilidade do óleo no solvente também não é levada em conta. Entretanto, a relação de equilíbrio estabelece um valor máximo para a concentração na fase fluida, vide Equação (2.15).

Além da limitação citada, o modelo de SOVOVÁ (1994) possui três parâmetros ajustáveis, o que pode gerar inconsistências, pois é possível que combinações diferentes desses parâmetros gerem curvas de extração simuladas semelhantes.

Nos modelos de núcleo retrátil e híbrido, o coeficiente de transferência de massa por convecção é obtido por correlações que se aplicam a intervalos específicos de número de Reynolds e requerem dados de obtenção complicada, geralmente obtidos por outras correlações. Na forma como esses modelos foram apresentados, é possível modelar a extração de óleo de vegetais cujas partículas podem ser consideradas como esféricas. O modelo híbrido requer o conhecimento do diâmetro da célula contentora de óleo e não se aplica a vegetais nos quais o óleo está distribuído de outras formas.

2.7 CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO

Identificaram-se diversos fatores que podem influenciar a eficiência (taxa de extração e rendimento) do processo de extração supercrítica de matrizes vegetais mas não foram encontrados dados de como esses parâmetros afetam a extração do lúpulo. O extrato de lúpulo tem natureza complexa, com substâncias de pesos moleculares significativamente diferentes o que pode afetar a dinâmica da extração supercrítica, pois cada substância pode reagir de forma diferente na presença do solvente. Além disso, é possível que a distribuição dessas substâncias na matriz seja heterogênea. A modelagem matemática do processo SFE está consolidada na literatura, com modelos que consideram

diversos mecanismos de transferência de massa como limitantes. Dentre os artigos estudados, os modelos foram capazes de ajustar os dados experimentais, sendo o modelo híbrido entre o de células quebradas / intactas e o de núcleo retrátil os destaques, pois é capaz de descrever a extração com fundamentação fenomenológica e com apenas um parâmetro ajustável. Entretanto, ele foi aplicado a sementes, que possuem morfologia significativamente diferente das brácteas de lúpulo.

Este trabalho focou em analisar a eficácia de cinco modelos matemáticos para descrever o processo de extração supercrítica de lúpulo em pellet e, com os resultados, identificar quais são os mecanismos de transferência de massa determinantes para a matriz vegetal em estudo. Um modelo baseado no de células quebradas e intactas foi formulado, considerando as especificidades das brácteas de lúpulo e de seus extratos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A matriz vegetal utilizada foi lúpulo em pellets T90 e também em brácteas secas, ambos adquiridos da WE Consultoria[®] via comércio eletrônico. A variedade escolhida foi a *Hallertau Mittelfrüh*, com valor nominal de α -ácidos de 5,5%, portanto um lúpulo aromático. O pellet é produzido com cones de lúpulo secos e a denominação T90 significa que houve perdas de 10% em massa do cone seco durante o processo de peletização.

O dióxido de carbono utilizado foi adquirido da Linde[®] em cilindro com 25 kg de gás armazenado a 60 bar.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Preparo da matriz vegetal para a extração

O lúpulo em pellet e em brácteas secas foram moídos separadamente em liquidificador doméstico e as partículas resultantes classificadas por peneiramento. Cada classe granulométrica foi separada e as amostras armazenadas sob refrigeração a 5°C. Para ilustrar, são mostradas imagens das matrizes na Figura 3.1, Figura 3.2, Figura 3.3 e na Figura 3.4. Notou-se que a moagem do pellet acabou por desagregar parte das brácteas usadas para gera-lo.



Figura 3.1 – Pellet de lúpulo como adquirido do fornecedor



Figura 3.2 – Brácteas de lúpulo como adquiridas do fornecedor



Figura 3.3 – Pellets de lúpulo após moagem e classificação



Figura 3.4 – Brácteas de lúpulo após moagem

3.2.2 Extração supercrítica

Foi utilizado módulo de extração supercrítica TELEDYNE® modelo 500D, apresentado na Figura 3.5 e na Figura 3.6. As dimensões da célula de extração, onde o leito empacotado é formado, são 1,91 cm de diâmetro interno e 16,8 cm de altura. A célula foi abastecida completamente com as amostras em todos os experimentos, exceto no nº 4, no qual a altura do leito empacotado foi 15,1 cm, pois a amostra se esgotou antes que fosse possível preencher completamente o leito.

A matriz vegetal da qual se deseja extrair os óleos deve ser alimentada no leito de extração encamisado. Fecham-se todas as válvulas do módulo antes de se iniciar o procedimento de pressurização do solvente.

Para efetuar a extração da matriz vegetal no leito encamisado, primeiramente alimenta-se o compartimento da bomba com o CO₂ do cilindro, abrindo as válvulas nº 1 e nº 2. Como o solvente armazenado no cilindro está no estado gasoso a 60 bar e temperatura ambiente e a bomba é refrigerada pelo banho Julabo® modelo FP-50, a 5° C, após a alimentação, a pressão na bomba é ligeiramente menor do que 60 bar. Fecham-se as válvulas nº 1 e 2, isolando o cilindro do restante do módulo. Por meio do módulo de controle, deve-se acionar a bomba para aumentar a pressão do solvente até a desejada para a extração. Após atingir essa pressão, abre-se a válvula nº 3 e o solvente flui para o leito encamisado.

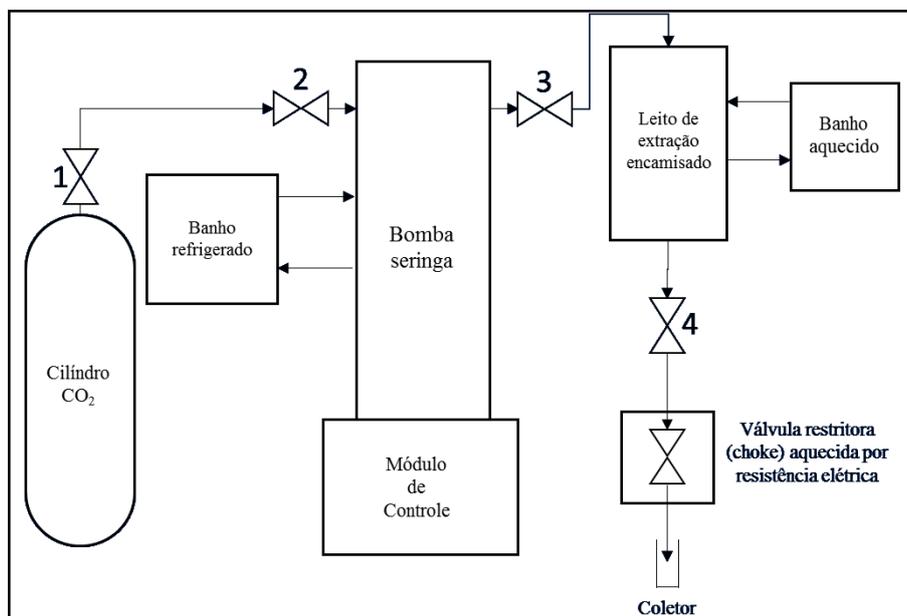


Figura 3.5 – Diagrama do módulo de extração supercrítica

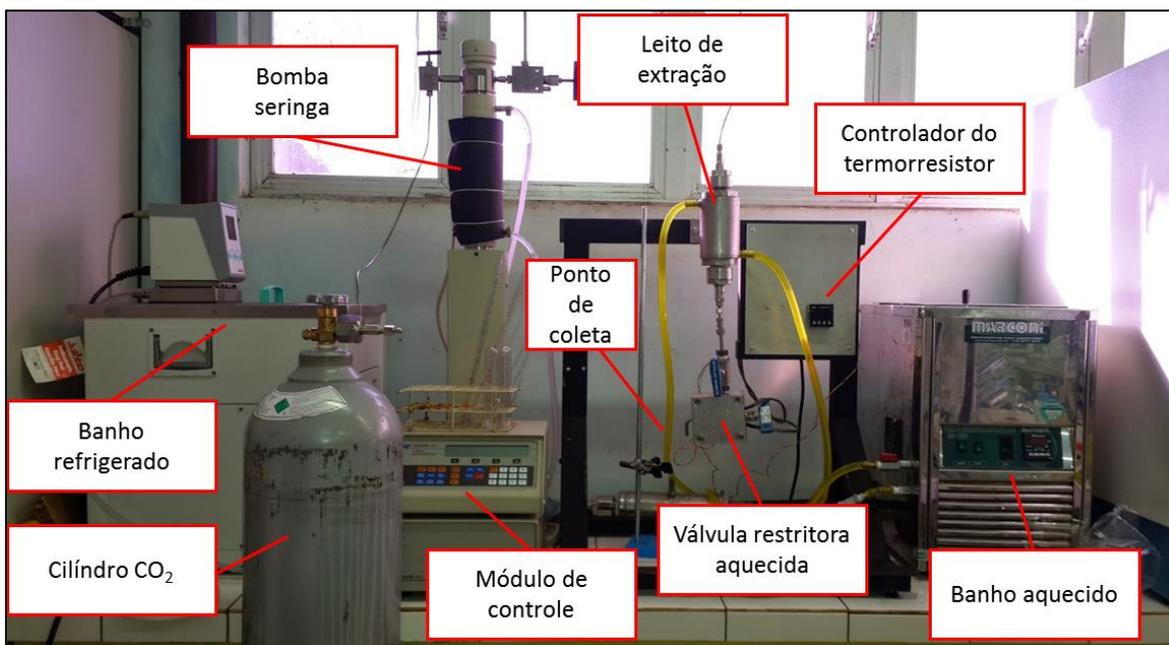


Figura 3.6 – Fotografia do módulo experimental

Neste trabalho, o módulo de controle foi configurado para o modo de pressão constante, logo, ao detectar a queda de pressão provocada pelo fluxo de solvente para o extrator, a bomba é acionada automaticamente para que a pressão retorne ao valor desejado. Após a estabilização, as válvulas nº 4 e a restritora são abertas. A vazão de solvente é controlada pela abertura da válvula restritora, que é mantida aquecida por um termorregulador Tholz[®], modelo MSC-04E para que o resfriamento causado pela expansão do solvente neste ponto não provoque o congelamento da umidade do ar em volta e conseqüente obstrução do circuito. O leito de extração é mantido aquecido por meio de um banho Marconi[®], modelo MA-184, que circula água pela camisa. À jusante da válvula restritora o extrato é coletado em um recipiente de vidro na cor âmbar. Como o CO₂ é submetido à pressão e temperatura ambiente, difunde-se para a atmosfera.

Este módulo de extração não possui recursos de alimentação automática, então eventualmente o solvente na bomba se extinguirá e é necessário reabastecer. Para isso, a extração é interrompida, fechando-se as válvulas restritora, nº 4 e 3 e efetuando o procedimento de abastecimento e pressurização descrito acima.

Em intervalos de tempo determinados o recipiente coletor é pesado em balança Shimadzu[®] modelo AY220 e com os valores medidos da massa de extrato acumulada no recipiente foram geradas as curvas da cinética de extração. Os experimentos foram limitados a cerca de 3 horas de extração.

3.2.3 Parâmetros de processo

Os parâmetros de processo utilizados nos experimentos foram escolhidos para que fosse possível analisar a influência da temperatura, da pressão, do diâmetro da partícula, da distribuição granulométrica e da forma da matéria prima (pellet ou brácteas). A vazão mássica de solvente foi mantida constante em todos os experimentos e limitada a $3,25 \times 10^{-5} \text{ kg s}^{-1}$ para diminuir as interrupções na extração para abastecimento da bomba seringa.

Os experimentos foram divididos em quatro grupos:

1. Experimentos nº 1 a 5, todos com diâmetro da partícula de $5,13 \times 10^{-4} \text{ m}$, proveniente da moagem do lúpulo em pellet, para verificar a influência da temperatura e da pressão (Tabela 3.1).
2. Experimentos de nº 6 a 9, todos a 308 K e 100 bar, para analisar a influência do tamanho da partícula e da distribuição granulométrica (Tabela 3.2).
3. Experimentos nº 10 e 11, a 308 K e 100 bar, a partir de brácteas intactas e moídas, para analisar a influência do formato da matéria prima e também do tamanho da partícula (Tabela 3.3).
4. Experimentos nº 12 e 13, efetuados utilizando-se lúpulo em pellet como amostra, com o objetivo de se obter a solubilidade do extrato no CO_2 em dois valores adicionais de massa específica. Variou-se também o diâmetro da partícula, visando aumentar o intervalo de tamanhos da análise (Tabela 3.4).

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 1 a 5 – constantes nesses experimentos: diâmetro da partícula: $5,13 \times 10^{-4} \text{ m}$, vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$, amostras obtidas de pellets de lúpulo

Experimento	Temperatura (K)	Pressão (bar)
1	308	100
2	318	150
3	308	200
4	328	200
5	328	100

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 6 a 9 – constantes nesses experimentos: temperatura: 308 K, pressão: 100 bar, vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas de pellets de lúpulo

Experimento	Granulometria
6	$d_p = 7,25 \times 10^{-4}$ m
7	$d_p = 3,90 \times 10^{-4}$ m
8	Distribuição Tipo A
9	Distribuição Tipo B

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 10 e 11 – constantes nesses experimentos: temperatura: 308 K, pressão: 100 bar, vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas a partir de brácteas secas

Experimento	Granulometria
10	$L_p = 9,7 \times 10^{-3}$ m
11	$L_p = 1,04 \times 10^{-3}$ m

Tabela 3.4 – Parâmetros utilizados nos experimentos nº 12 e 13 – constantes nesses experimentos: vazão de solvente: $3,25 \times 10^{-5}$ kg/s, amostras obtidas de pellets de lúpulo

Experimento	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Granulometria
12	318	100	$d_p = 10,15 \times 10^{-3}$ m
13	328	110	$d_p = 3,28 \times 10^{-4}$ m

3.3 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DO SOLVENTE

3.3.1 Cálculo da massa específica

Para o cálculo da massa específica do CO₂ supercrítico foi utilizada a equação de estado de Redlich-Kwong modificada por HEIDARYAN & JARRAHIAN (2013) com um coeficiente β , ajustado com 3742 dados experimentais para temperatura, pressão e coeficiente de compressibilidade encontrados na literatura:

$$\rho = \frac{P \cdot M}{Z \cdot \mathcal{R} \cdot T} \quad (3.1)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.2)$$

$$A = \frac{\beta a P}{(\mathcal{R} T)^2} \quad (3.3)$$

$$B = \frac{b P}{\mathcal{R} T} \quad (3.4)$$

$$a = 0,42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3.5)$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.6)$$

$$\beta = \frac{\beta_1 + \beta_2 \ln(T_r) + \beta_3 \ln(P_r)}{1 + \beta_4 \ln(T_r) + \beta_5 \ln(P_r) + \beta_6 \ln^2(P_r)} \quad (3.7)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.8)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (3.9)$$

Os parâmetros utilizados nas equações acima são mostrados na Tabela 3.5

Tabela 3.5 – Parâmetros para o cálculo da massa específica do CO₂

Parâmetro	Valor
\mathcal{R}	8,31 m ³ Pa K ⁻¹ mol ⁻¹
M	44,01 X 10 ⁻³ kg mol ⁻¹
β_1	1,00257031 X 10 ⁰
β_2	-3,60123418 X 10 ⁻¹
β_3	-8,19348589 X 10 ⁻²
β_4	4,45472775 X 10 ⁻¹
β_5	-1,92850236 X 10 ⁻¹
β_6	2,40911796 X 10 ⁻²

Os valores de T_c e P_c utilizados foram 304,13 K e 73,77 bar, respectivamente.

3.3.2 Vazão de solvente

O controlador do módulo de extração mede a velocidade de deslocamento da seringa da bomba e, juntamente com o diâmetro da bomba, calcula e fornece a vazão de solvente em ml min⁻¹. Como nos modelos usados neste trabalho a vazão de solvente é dada em kg s⁻¹, é necessário calcular a vazão mássica:

$$Q = \frac{Q_B \rho_B}{60 \cdot 10^6} \quad (3.10)$$

A massa específica é calculada com o modelo descrito na seção 3.3.1. Cabe ressaltar que nas condições de alimentação do CO₂ na bomba seringa usadas nesse trabalho, o dióxido de carbono está no estado líquido.

3.3.3 Velocidade intersticial do solvente

A velocidade intersticial é calculada pela Equação (3.11):

$$U = \frac{Q}{\rho A \varepsilon} \quad (3.11)$$

3.3.4 Cálculo da viscosidade do solvente

A viscosidade do CO₂ supercrítico foi calculada usando a correlação empírica e explícita de OUYANG (2011):

$$\mu = E_0 + E_1P + E_2P^2 + E_3P^3 + E_4P^4 \quad (3.12)$$

Na Equação (3.12) viscosidade do CO₂ é calculada em centipoise, a pressão deve ser expressa em psia e os coeficientes E_i são funções da temperatura, que deve ser expressa em graus Celsius:

$$E_i = g_{i0} + g_{i1}T + g_{i2}T^2 + g_{i3}T^3 + g_{i4}T^4 \quad (3.13)$$

Os valores dos coeficientes g_{ij} são mostrados na Tabela 3.6:

Tabela 3.6 – Coeficientes para o cálculo da viscosidade do solvente

i	g_{i0}	g_{i1}	g_{i2}	g_{i3}	g_{i4}
0	$-1,958099 \times 10^1$	$1,123243 \times 10^0$	$-2,320379 \times 10^{-2}$	$2,06706 \times 10^{-4}$	$-6,740205 \times 10^{-7}$
1	$4,187281 \times 10^{-2}$	$-2,425667 \times 10^{-3}$	$5,051177 \times 10^{-5}$	$-4,527585 \times 10^{-7}$	$1,483580 \times 10^{-9}$
2	$-3,164425 \times 10^{-5}$	$1,853494 \times 10^{-6}$	$-3,892244 \times 10^{-8}$	$3,511600 \times 10^{-10}$	$-1,156613 \times 10^{-12}$
3	$1,018085 \times 10^{-8}$	$-6,013996 \times 10^{-10}$	$1,271925 \times 10^{-11}$	$-1,154170 \times 10^{-13}$	$3,819260 \times 10^{-16}$
4	$-1,185835 \times 10^{-12}$	$7,052301 \times 10^{-14}$	$-1,500321 \times 10^{-15}$	$1,368104 \times 10^{-17}$	$-4,545473 \times 10^{-20}$

3.4 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DE MISTURA ÓLEO + CO₂ E DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

3.4.1 Coeficiente de difusão binária

O coeficiente de difusão binária foi calculado utilizando correlação de Wilke-Chang (REID *et al.*, 1987):

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

O fator de associação do solvente Φ foi considerado igual a 1. Nessa correlação o coeficiente de difusão binária é calculado em cm² s⁻¹, a massa molar do solvente deve ser inserida em g mol⁻¹, a viscosidade do solvente em cP e o volume em cm³ mol⁻¹ e a temperatura em K.

3.4.2 Solubilidade do óleo no solvente

A solubilidade do extrato no dióxido de carbono foi obtida a partir das curvas de extração (massa de soluto extraída vs. tempo de extração) em cada experimento. Considera-se que, devido ao alto tempo de residência, o solvente na saída do extrator esteja saturado durante a etapa de taxa de extração constante (etapa inicial). A inclinação da reta ajustada fornece a taxa de extração Tx ($\text{kg}_{\text{soluto}} \text{s}^{-1}$) dividindo pela vazão do solvente, obteve-se a concentração:

$$y_r = \frac{Tx}{Q} \quad (3.14)$$

Este procedimento também foi utilizado por FIORI *et al.* (2009) e REVERCHON & MARRONE (2001), entre outros.

3.4.3 Volume molar do soluto no ponto de ebulição normal

Para o cálculo do coeficiente de difusão binária, é necessário o volume molar do soluto no ponto de ebulição normal. O soluto foi considerado como um pseudo-componente formado pelas cinco substâncias mais abundantes no extrato de lúpulo do tipo Hallertau: mirceno, α -Humuleno, β -Cariofileno, humulona e lupulona (NANCE & SETZER, 2011 e ZANOLI & ZAVATTI, 2008). As frações mássicas de cada um dos componentes foram adquiridas das especificações do lúpulo, divulgadas pela empresa que o forneceu: 3,0 a 5,5% de α -ácidos, 3,0 a 5,0% de β -ácidos (percentuais em massa), 0,7 a 1,3 mL de óleo essencial a cada 100 g de lúpulo. Segundo o fornecedor, o óleo essencial é composto de 20 a 28% de mirceno, 45 a 55% de humuleno e 10 a 15% de cariofileno. Neste trabalho, considerou-se que há na amostra 4,25% em massa de humulona, 4,00% de lupulona e 1% em massa de óleo essencial, que foi considerado como composto exclusivamente por 28% de mirceno, 56% de humuleno e 16% de cariofileno.

O volume molar de cada uma das substâncias foi estimado usando o método proposto por SCHOTTE (1992), que atribui a cada grupo que forma a molécula um volume molar característico e o volume molar da substância é calculado pela Equação (3.15):

$$V_A = 0,32L(L - 1) + \sum n_j G_j \quad (3.15)$$

em que L é um fator de correção que varia conforme o comprimento da cadeia de carbono da substância, n_j é a quantidade de elementos do grupo j na substância e G_j é o volume molar característico do grupo j . O volume molar do pseudo-componente foi calculado como a média dos volumes molares das cinco substâncias, ponderados pela fração molar.

3.4.4 Coeficiente de transferência de massa na fase fluida

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase fluida, foi utilizada a correlação de SILVA & MARTÍNEZ (2014), válida para números de Reynolds entre 0,73 a 17,63, representada pelas seguintes equações:

$$k_f = \frac{ShD_{AB}}{d_p} \quad (2.1)$$

$$Sh = 0,0234 (Re^{1,027} Sc^{1/3}) \quad (3.16)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (3.17)$$

$$Re = \frac{d_p U \rho}{\mu} \quad (3.18)$$

A escolha da correlação baseou-se na dificuldade de obtenção dos dados necessários para o cálculo do número de Grashof.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO LEITO POROSO E DA MATRIZ VEGETAL

3.5.1 Diâmetro da partícula e distribuições granulométricas

As partículas, após a moagem, foram classificadas por peneiramento e a cada classe granulométrica foi atribuído um diâmetro médio característico, correspondente à média aritmética entre a abertura da peneira onde as partículas foram retidas e a abertura da peneira imediatamente acima. Desta forma, cinco classes granulométricas foram criadas, conforme Tabela 3.7:

Tabela 3.7 – Classes granulométricas

Classe granulométrica	Mesh Tyler das peneiras passagem/retenção	Abertura das peneiras passagem / retenção ($m \times 10^3$)	Diâmetro médio característico d_p ($m \times 10^3$)
1	42/48	0,355 / 0,300	0,328
2	35/42	0,425 / 0,355	0,390
3	28/35	0,600 / 0,425	0,513
4	20/28	0,850 / 0,600	0,725
5	14/20	1,180 / 0,850	1,020

Para as partículas modeladas como placas, as dimensões L_p e e foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o equipamento modelo Leo 440i, marca LEO Electron Microscopy/Oxford, do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), na Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Para as brácteas antes da moagem, a medida L_p foi obtida a partir de fotografias com escala graduada para referência e com o auxílio de software de processamento de imagens *ImageJ*. Para o

cálculo do número de Reynolds e da área superficial específica, a dimensão característica da placa foi considerada como o diâmetro de uma partícula esférica com o mesmo volume de uma partícula com forma de placa:

$$d_p]_{placas} = \sqrt[3]{\frac{6eL_p^2}{\pi}} \quad (3.19)$$

Para os experimentos nº 8, 9 e 10, o extrator foi abastecido com amostras com diâmetro médio de Sauter semelhantes, mas com distribuições granulométricas diferentes. As amostras foram compostas com frações de cada classe granulométrica conforme Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Composição das amostras utilizadas nos experimentos nº 8, 9 e 10

Experimento	Classe(s) granulométrica(s) utilizada(s)	Fração mássica	Diâmetro médio de Sauter - d_p ($m \times 10^3$)
8 Distribuição granulométrica Tipo A	1	0,200	0,504
	2	0,200	
	3	0,200	
	4	0,200	
	5	0,200	
9 Distribuição granulométrica Tipo B	1	0,111	0,507
	2	0,222	
	3	0,334	
	4	0,222	
	5	0,111	
1 Distribuição granulométrica Tipo C	3	1	0,513

A Figura 3.7 representa as distribuições granulométricas usadas. Para as amostras dos experimentos nº 8 e 9, o diâmetro característico utilizado foi o diâmetro médio de Sauter, que representa o diâmetro de uma partícula que possui a mesma relação entre área e volume que o conjunto de todas as partículas do leito poroso. É calculado utilizando a Equação (3.20) na qual o diâmetro d_i foi considerado como o diâmetro característico de cada classe granulométrica.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{f_i}{d_i}} \quad (3.20)$$

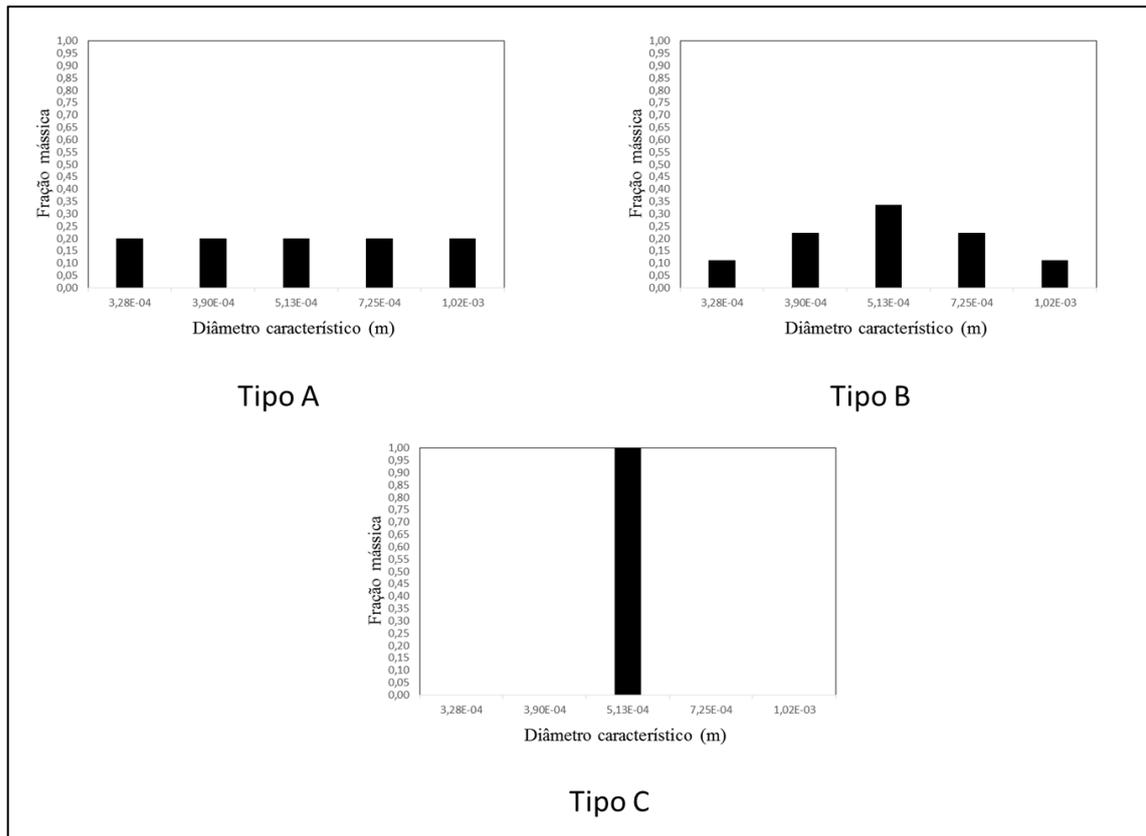


Figura 3.7 – Distribuições granulométricas

3.5.2 Porosidade do leito

A porosidade do leito foi calculada pela seguinte equação:

$$\varepsilon = \frac{V_f}{V} \quad (3.21)$$

$$V_f = V - V_s, V_s = \frac{F}{\rho_s} \quad (3.22)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{F}{\rho_s V} \quad (3.23)$$

3.5.3 Área superficial específica do leito

É a relação entre a área superficial das partículas no leito poroso em relação ao volume do leito:

$$a_0 = \frac{n a_p}{V} \quad (3.24)$$

$$V = \frac{n V_p}{1 - \varepsilon} \quad (3.25)$$

$$a_0 = \frac{a_p(1 - \varepsilon)}{V_p} \quad (3.26)$$

Para partículas esféricas, a razão $\frac{a_p}{V_p}$ é calculada por:

$$\frac{a_p}{V_p} = \frac{4\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^2}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{d_p}{2}\right)^3} = \frac{6}{d_p} \quad (3.27)$$

$$a_0 = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (3.28)$$

3.5.4 Massa específica do sólido

A massa específica do sólido utilizada para calcular a porosidade do leito e também em alguns dos modelos estudados neste trabalho foi arbitrada em 1200 kg/m³, baseando-se nos valores utilizados por SOVOVÁ *et al.* (1995) – pimenta do reino, 1339 kg/m³, FIORI *et al.* (2009) – sementes de uva, 1080 kg/m³, STEFFANI (2003) – HoSho, 1314 kg/m³, VARGAS *et al.* (2006) – carqueja, 1087 kg/m³, FIORI (2009) – semente de girassol, 922 kg/m³ e POVH *et al.* (2001) – camomila, 1364 kg/m³.

3.5.5 Diâmetro da célula vegetal contentora de óleo

Para o modelo *SC-BICM*, que necessita do diâmetro da célula vegetal contentora de óleo, foi usado o valor de 29 µm, conforme estudo realizado por FIORI (2009). Nas imagens obtidas por MEV (ver seção 3.5.1) não foi possível caracterizar a célula contentora de óleo nas brácteas de lúpulo.

3.5.6 Concentração inicial de extrato no sólido

Para cada uma das extrações realizadas foi calculada a concentração inicial de extrato no lúpulo. Como as amostras são homogêneas, em tese os teores de óleos essenciais e resinas deveriam ser iguais para todos os experimentos, entretanto, como visto na seção 2.4.3, parte do extrato pode estar inacessível ao solvente. Portanto, neste trabalho a concentração inicial de óleo foi calculada pela razão entre a massa extraída ao final da extração, extrapolando para um tempo infinito, nos casos necessários:

$$x_0 = \frac{m^\infty}{F} \quad (3.29)$$

A extrapolação consistiu em utilizar o mesmo decaimento na taxa de extração observado nos instantes finais dos experimentos para calcular a quantidade de óleo que teria sido extraída até a taxa de extração ser nula.

3.6 MODELAGEM MATEMÁTICA

Propõe-se um modelo baseado no modelo de SOVOVÁ (1995), considerando partículas planas (brácteas do lúpulo antes da peletização) mas com definição diferente de óleo livre e óleo ligado.

Como visto na seção 2.6, a modelagem matemática fenomenológica do processo de extração supercrítica é baseada em balanços de massa. A Figura 3.8 representa o leito poroso e o elemento de volume sobre o qual são aplicados os balanços:

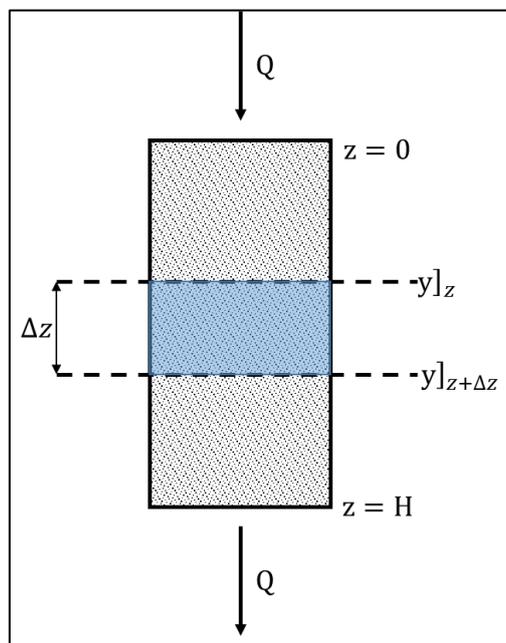


Figura 3.8 – Representação do elemento de volume

O extrator cilíndrico possui área de seção transversal constante e equivalente à A , portanto o elemento de volume é:

$$\Delta V = A\Delta z \quad (3.30)$$

Antes de detalhar os balanços de massa propriamente ditos, é necessário apresentar as hipóteses do modelo:

- a) A temperatura é mantida constante ao longo de todo o extrator. Ou seja, não há gradiente térmico no leito poroso.

- b) Devido à baixa viscosidade do dióxido de carbono supercrítico e à vazão relativamente reduzidas, as perdas de carga no leito poroso são desconsideradas. Portanto, assume-se que a pressão é constante ao longo de todo o extrator.
- c) A porosidade do leito não muda em função do tempo de extração. Isso significa que a provável redução do volume das partículas causada pela remoção do extrato não será considerada.
- d) Assume-se que a concentração de extrato na fase fluida não afeta a massa específica desta última devido à baixa solubilidade. Logo, a massa específica é considerada constante ao longo do extrator.
- e) Os diversos componentes do extrato são modelados como um único pseudo-componente.
- f) A distribuição das partículas no leito poroso é homogênea.
- g) O fluxo do solvente no leito poroso é modelado como *plug flow* e, como temperatura, pressão e porosidade são homogêneas no extrator, a velocidade do solvente é única e constante ao longo dos eixos radial e axial do leito.
- h) A dispersão axial é desprezada, em função dos resultados obtidos por REVERCHON & MARRONE (2001), descritos na seção 2.6.4.
- i) Assume-se que o extrato do lúpulo está presente na matriz vegetal em duas frações: uma distribuída uniformemente sobre a superfície das brácteas - chamada de livre - e outra distribuída no interior das células vegetais - chamada de ligada. Considera-se que a razão entre a fração livre e a ligada independe da fragmentação das partículas.
- j) A fração livre é composta majoritariamente por elementos de alto peso molecular e sua extração pode não ser completa se o solvente utilizado não tiver poder de solvatação suficiente.
- k) A fração ligada é composta majoritariamente por óleos essenciais, extraídos completamente pelo dióxido de carbono supercrítico, no intervalo de massa específica do solvente utilizado nesse trabalho.
- l) Considera-se que o teor da fração ligada é a mesma para todas as amostras e característica da variedade do lúpulo utilizada.

3.6.1 Balanço de massa na fase sólida

A variação da massa de soluto (extrato) na fase sólida do elemento de volume ΔV é dada pela Equação (3.31):

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{fase\ sólida} = -J \cdot \Delta V \quad (3.31)$$

A taxa de extração ou taxa de transferência de massa “ J ” é expressa por unidade de volume do extrator. A massa de soluto pode ser expressa em função de sua concentração na fase sólida:

$$m_{fase\ sólida} = x \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \Delta V \quad (3.32)$$

Como os fatores do produto “ $\rho_s \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \Delta V$ ” são considerados constantes, substituindo (3.32) em (3.31), tem-se:

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{-J}{\rho_s \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.33)$$

Tomando o limite $\Delta t \rightarrow 0$, o balanço de massa do soluto na fase sólida toma a forma:

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{-J}{\rho_s \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (3.34)$$

A Equação (3.34) implica que a variação da massa do soluto na fase sólida é função apenas da taxa de extração para a fase fluida (solvente).

3.6.2 Balanço de massa na fase fluida

Além do termo referente à transferência de massa, como o solvente está em movimento no interior do leito, o balanço de massa para a fase fluida possui os termos convectivos. O balanço de massa para o elemento de volume ΔV é dado pela Equação (3.35):

$$\left(\frac{\Delta m}{\Delta t}\right)_{fase\ fluida} = Qy_z - Qy_{z+\Delta z} + J \cdot \Delta V \quad (3.35)$$

Expressando a massa de soluto na fase fluido em função de sua concentração:

$$(m)_{fase\ fluida} = y \cdot \rho \cdot \varepsilon \cdot \Delta V \quad (3.36)$$

Considerando que a massa específica do solvente, o elemento de volume e a porosidade são constantes e substituindo na equação (3.35):

$$\frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{Q(y_z - y_{z+\Delta z})}{\rho \varepsilon \Delta V} + \frac{J}{\rho \varepsilon} \quad (3.37)$$

A vazão de solvente pode ser expressa em função de sua velocidade no interior do leito:

$$Q = U \cdot \varepsilon \cdot \rho \cdot A \quad (3.38)$$

Substituindo (3.38) e (3.30) na Equação (3.36):

$$\frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{U(y_z - y_{z+\Delta z})}{\Delta z} + \frac{J}{\rho \varepsilon} \quad (3.39)$$

Se o comprimento do elemento de volume for infinitesimal e novamente tomando o limite $\Delta t \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left(\frac{U \cdot (y_z - y_{z+\Delta z})}{\Delta z} \right) = -U \frac{\partial y}{\partial z} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = \frac{J}{\rho \varepsilon} - U \frac{\partial y}{\partial z} \quad (3.41)$$

3.6.3 Mecanismo de transferência de massa

Considera-se que o extrato livre recobre a superfície das brácteas do lúpulo e somente ele é extraído na etapa inicial da extração. Essa etapa é controlada pela fase fluida, pelo mecanismo de convecção forçada, sendo a força motriz a diferença entre a concentração no seio da fase fluida e na interface com a camada de extrato livre, na qual se considera que o solvente esteja saturado. O fim desta etapa acontece quando todo o extrato livre é removido da superfície da matriz vegetal e a concentração na fase sólida atinge x_v , equivalente ao teor de óleo ligado no sólido (considerado como fixo neste modelo). Desta forma, a taxa de transferência de massa para a etapa inicial é calculada por:

$$J = k_f a_0 \rho (y_r - y) \quad \text{para} \quad x_0 \geq x > x_v \quad (3.42)$$

Na etapa final, há a resistência à transferência de massa no sólido e, de forma análoga ao modelo de SOVOVÁ (1995), a taxa durante a extração do óleo ligado é calculado por:

$$J = k_s a_0 \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y_r} \right) \quad \text{para} \quad x < x_v \quad (3.43)$$

Os coeficientes k_s e k_f são parâmetros ajustáveis neste modelo. A Figura 3.9 demonstra esquematicamente um corte transversal na partícula e o mecanismo de transferência de massa para o modelo:

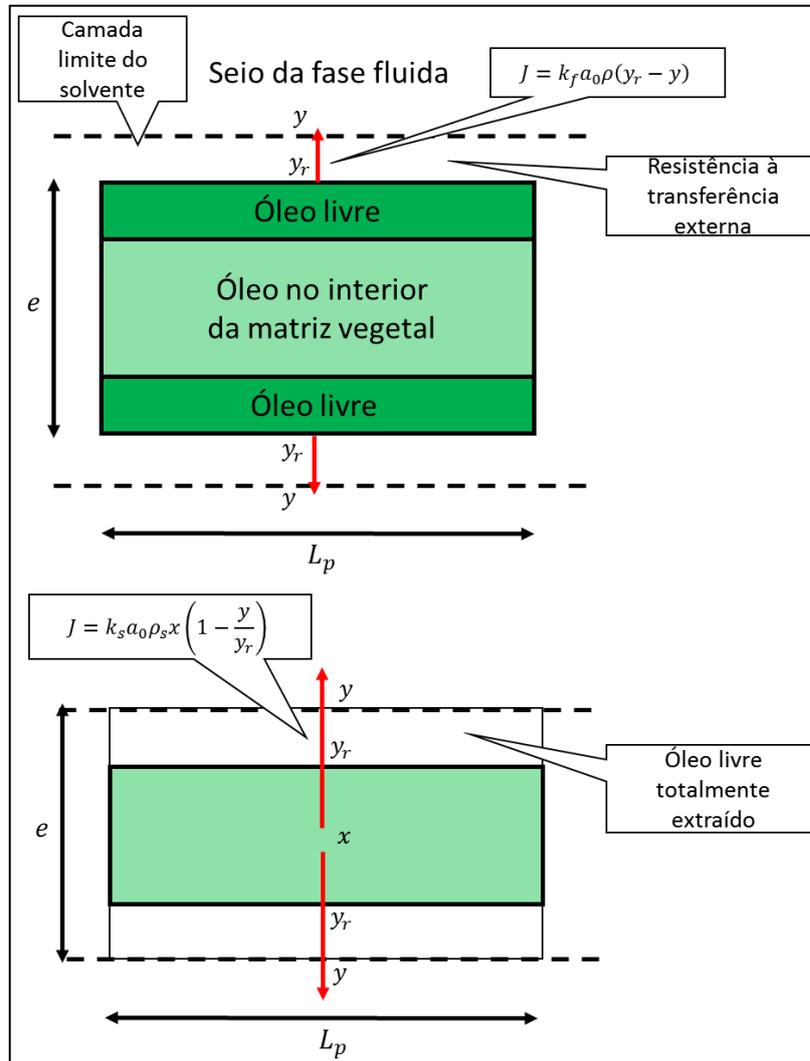


Figura 3.9 – Mecanismo de transferência de massa para o modelo proposto

3.7 RESOLUÇÃO DOS MODELOS

Além do modelo proposto, outros cinco encontrados na literatura foram implementados para ajuste dos dados experimentais e obtenção dos parâmetros cinéticos:

- Modelo de dessorção de primeira ordem, descrito na seção 2.6.1;
- Modelo baseado na relação de equilíbrio, conforme capítulo 2.6.2;
- Modelo de núcleo retrátil, na forma dimensional, como visto no capítulo 2.6.3;
- Modelo de SOVOVÁ *et al.* (1995), visto na seção 2.6.4;

- Modelo híbrido proposto por FIORI *et al.* (2009), detalhado no capítulo 2.6.5.

Todos os modelos foram implementados no Microsoft Excel[®] com auxílio dos suplementos VBA[®] e SOLVER[®]. As derivadas parciais em relação ao espaço (dimensão axial do extrator) foram discretizadas pelo método das diferenças finitas de forma a gerar um conjunto de equações diferenciais ordinárias que, por sua vez, foi resolvido pelo método de Euler. Os dados simulados foram comparados com os experimentais pela seguinte função objetivo:

$$E = \frac{1}{n} \sum_j^n (m_{exp} - m_{sim})^2 \quad (3.44)$$

onde n é o número de dados experimentais para a curva de extração em análise. Esse ajuste foi utilizado para melhorar a comparação dos resultados, pois o número de pontos experimentais obtidos não foi igual para todas as corridas.

A função objetivo foi minimizada pelo SOLVER[®], ajustando-se os parâmetros estimados. O diagrama apresentado na Figura 3.10 demonstra o algoritmo simplificado para resolução dos modelos.

3.7.1 Discretização

A dimensão axial do leito poroso foi discretizada pelo método das diferenças finitas para trás. A Figura 3.11 demonstra a divisão do leito poroso em n unidades, cada uma com suas concentrações de soluto na fase fluida e na fase sólida. Desta forma, a derivada da concentração de soluto no solvente em relação ao eixo axial do extrator é:

$$\frac{\partial y}{\partial z} = \frac{y_{j-1} - y_j}{\Delta z} \quad (3.45)$$

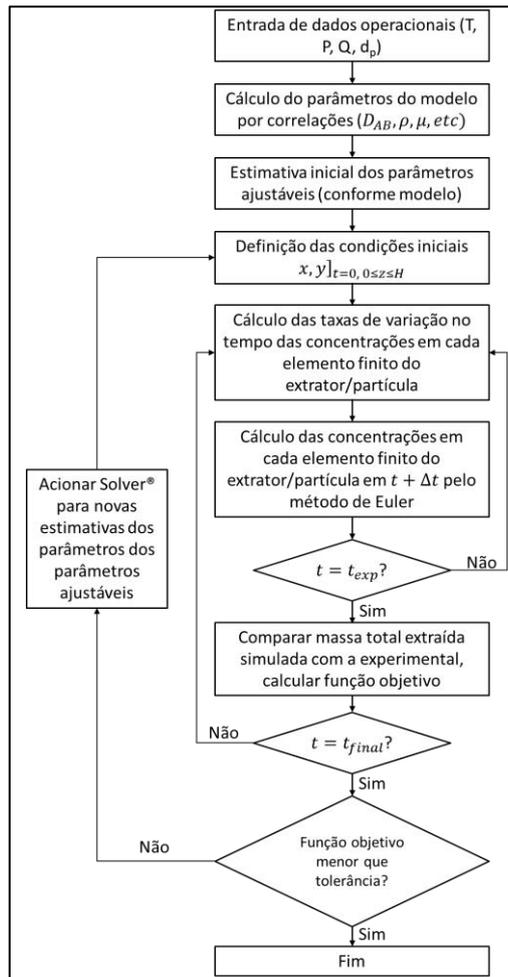


Figura 3.10 – Diagrama simplificado do algoritmo usado para resolução dos modelos

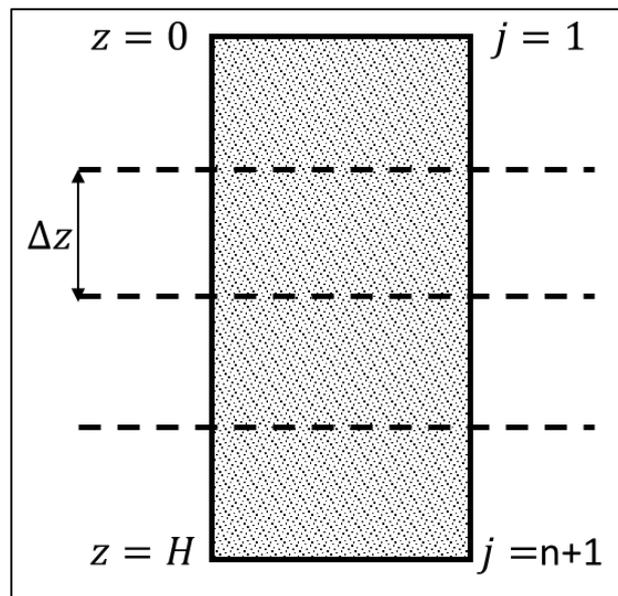


Figura 3.11 – Divisão do leito poroso em n partes

3.7.2 Condições iniciais e de contorno

3.7.2.1 Modelos de dessorção de primeira ordem, baseado na relação de equilíbrio, *BICM* e proposto

As condições iniciais para a fase fluida e a fase sólida são semelhantes para os modelos de dessorção de primeira ordem, baseado na relação de equilíbrio, *BICM* e proposto. Para fins de simplificação, as concentrações nas equações abaixo serão expressas em termos da massa de solvente para a fase fluida e da massa de sólido em base seca para a fase sólida. Cabe ressaltar que algumas das condições não são as mesmas propostas pelos autores originais dos modelos.

- Considera-se que durante a estabilização da pressão no interior do leito poroso a extração já está ocorrendo, de modo que ao se abrir a válvula na saída, o solvente encontra-se saturado:

$$y|_{0 < z \leq H} = y_r \quad \text{para } t = 0 \quad (3.46)$$

- Com base no postulado anterior, a concentração na fase sólida é menor do que a original, pois parte do soluto foi extraída. A quantidade de óleo extraída é equivalente ao produto da concentração do solvente saturado pelo volume poroso. Desta forma:

$$x|_{0 \leq z \leq H} = x_0 - \frac{y_r \varepsilon \rho}{\rho_s (1 - \varepsilon)} \quad \text{para } t = 0 \quad (3.47)$$

- A concentração de soluto na alimentação do extrator é considerada igual a zero, ou seja, o solvente é alimentado puro. Desta forma:

$$y|_{z=0} = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (3.48)$$

- Na saída do extrator, considera-se que não há mais variações nas concentrações do soluto na fase fluida. Assim:

$$\left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_{z=H} = 0 \quad \text{para } t \geq 0 \quad (3.49)$$

3.7.2.2 Modelo de núcleo retrátil

Como visto na seção 2.6.3, as condições de contorno para a fase fluida no interior dos poros da partícula são:

$$C_i|_{r=r_c} = C_{sat} \quad \text{para } t \geq 0 \quad (3.50)$$

$$D_e \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_f (C - C_i(R_p)) \quad \text{para } t \geq 0 \quad (3.51)$$

As condições de contorno e a inicial para a fase fluida são similares às dos modelos descritos acima, bastando apenas adaptá-las para usar como base o volume do leito e não a massa de solvente.

Para a partícula sólida, a condição inicial é:

$$C_i|_{r_c \leq r \leq R_p} = C_{sat} \quad \text{para } t = 0 \quad (3.52)$$

Como parte do soluto já foi extraída durante a pressurização do leito, a concentração média na fase sólida é menor do que a inicial. Como acima, considera-se que todo soluto já extraído está saturando o solvente. Desta forma:

$$\bar{q}|_{0 \leq z \leq H} = q_0 - \left(\frac{C_{sat} \varepsilon}{1 - \varepsilon} \right) \quad \text{para } t = 0 \quad (3.53)$$

Substituindo a Equação (2.19) na Equação (3.53) e rearranjando, obtém-se:

$$r_c|_{0 \leq z \leq H} = R_p \cdot \sqrt[3]{\left(1 - \frac{C_{sat} \varepsilon}{q_0(1 - \varepsilon)} \right)} \quad \text{para } t = 0 \quad (3.54)$$

3.7.2.3 Modelo híbrido SC-BICM

As condições de contorno e iniciais para a fase fluida são as mesmas descritas no capítulo 3.7.2.1. Para a fase sólida, que é tratada em termos de graus de exaustão, utiliza-se a seguinte condição:

$$X|_{0 \leq z \leq H} = \frac{y_r \varepsilon \rho}{\rho_s (1 - \varepsilon) x_0} \quad \text{para } t = 0 \quad (3.55)$$

4 RESULTADOS

4.1 DADOS AUXILIARES

4.1.1 Caracterização das partículas e do leito poroso

Os valores obtidos para as propriedades das partículas e do leito poroso são resumidos na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Dados experimentais obtidos para caracterização das partículas e do leito poroso

Experimento	Diâmetro da partícula ($m \times 10^4$)	Alimentação no extrator (kg)	Área superficial específica ($\frac{1}{m}$)	Porosidade do leito
1	5,13	0,0145	2935	0,7493
2	5,13	0,0143	2898	0,7524
3	5,13	0,0141	2865	0,7553
4	5,13	0,0126	2845	0,7570
5	5,13	0,0135	2727	0,7671
6	7,25	0,0175	2514	0,6962
7	3,90	0,0123	3267	0,7877
8	5,04	0,0153	3160	0,7345
9	5,07	0,0149	3060	0,7414
10	15,6	0,0043	289	0,9250
11	3,54	0,0045	1346	0,9214
12	10,2	0,0215	2200	0,6278
13	3,28	0,0128	4069	0,7776

4.1.2 Determinação da dimensão L_p para as brácteas de lúpulo antes da moagem

Quatro brácteas foram coletadas dentre as amostras e fotografadas com escala graduada para referência. A partir da imagem gerada (Figura 4.1), com auxílio do software *ImageJ*, as áreas das projeções superiores das partículas foram calculadas por integração e de cada uma extraída a raiz quadrada para a obtenção da dimensão L_p , lado de uma base quadrada com a mesma área da projeção superior. Para as simulações, foi utilizada a média das dimensões estimadas: 9,7 mm.



Figura 4.1 – Brácteas de lúpulo e as respectivas áreas medidas pelo software *ImageJ*

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.2 e a Figura 4.3 mostram imagens feitas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de partículas originárias do pellet de lúpulo antes e depois da extração, com ampliação de 200 vezes:

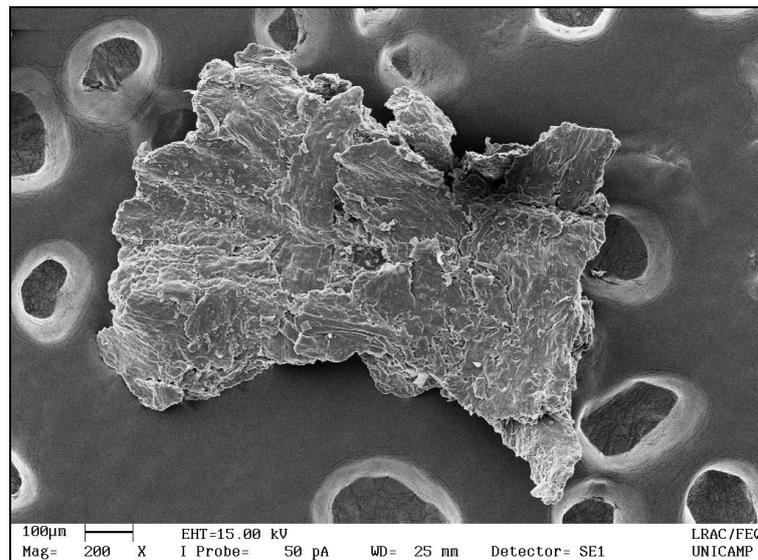


Figura 4.2 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo antes da extração com CO₂ supercrítico – ampliação 200 X

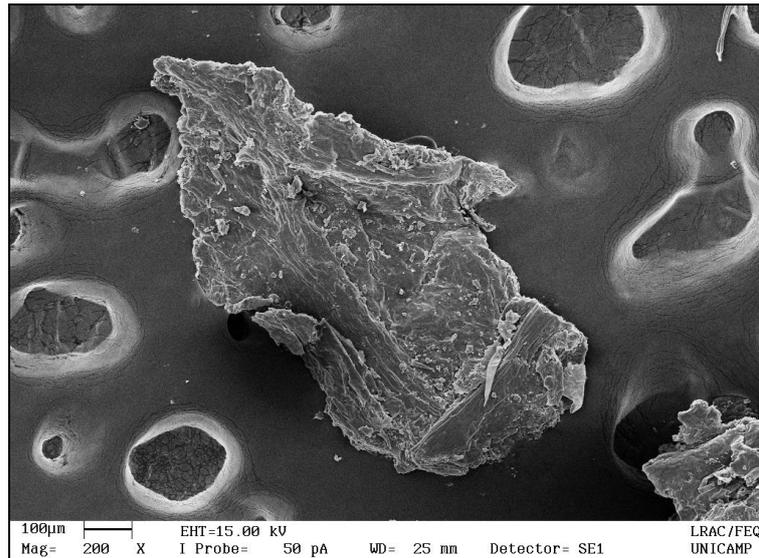


Figura 4.3 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo após a extração com CO₂ supercrítico – ampliação 200 X

Nota-se que as partículas são formadas por escamas agregadas. O processo de peletização deve ter fragmentado as brácteas da inflorescência do lúpulo e em seguida as aglomerou. O processo de moagem utilizado neste trabalho apenas dividiu o pellet em porções menores, mantendo a estrutura original do pellet. Nota-se também que a partícula antes da extração apresenta rugosidade maior.

Na Figura 4.4 e na Figura 4.5 são mostradas as partículas obtidas do pellet com ampliação de 5000 vezes, antes e depois da extração:

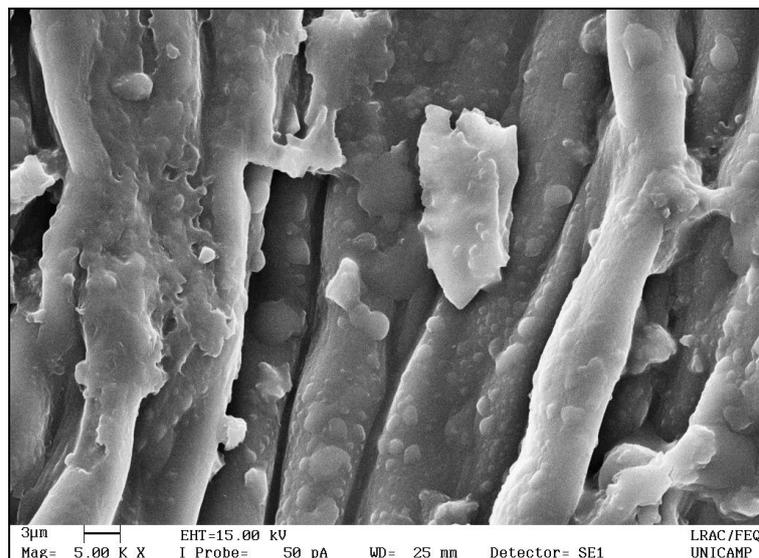


Figura 4.4 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo antes da extração com CO₂ supercrítico – ampliação 5000 X

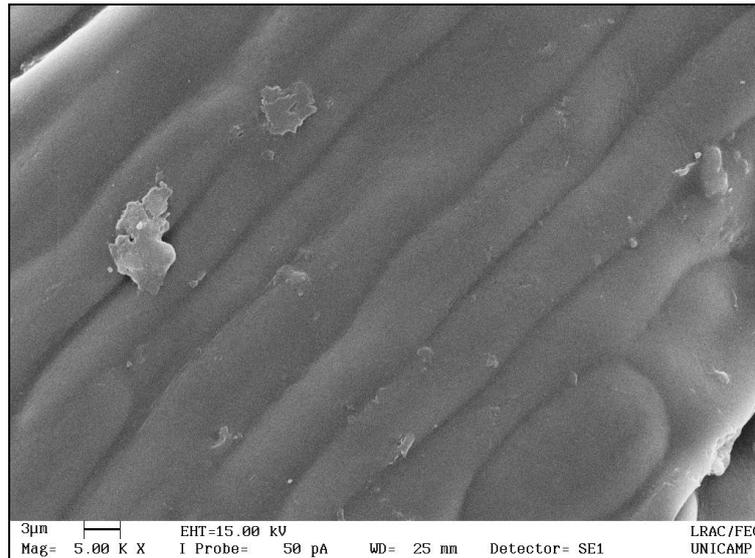


Figura 4.5 – Imagem obtida por MEV de uma partícula originária de um pellet de lúpulo após a extração com CO₂ supercrítico – ampliação 5000 X

Nota-se que a superfície da partícula é formada por vilosidades e que o processo de extração removeu a camada que revestia praticamente toda a superfície. Na Figura 4.6, Figura 4.7 e na Figura 4.8 são mostradas imagens das brácteas de lúpulo secas, sem passar pelo processo de pelletização, antes da extração. Nota-se novamente a superfície com vilosidades e com uma camada com formas parecidas com gotas a revestindo.

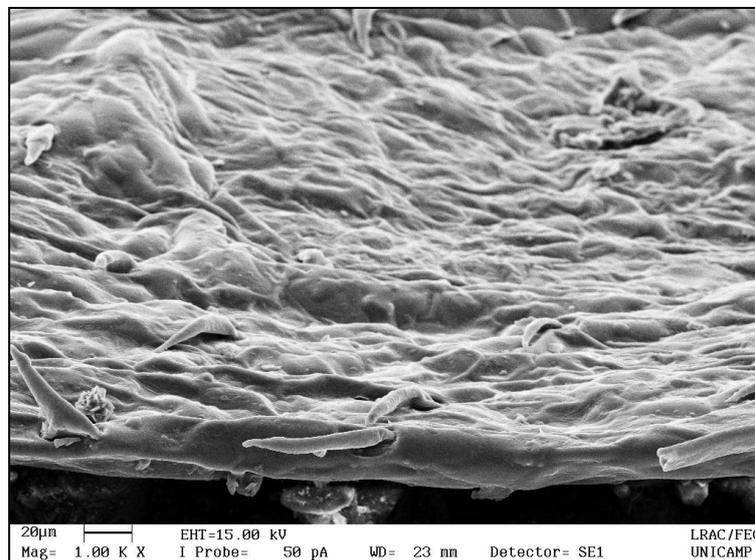


Figura 4.6 – Imagem obtida por MEV de uma bráctea do cone de lúpulo antes da extração – ampliação 1000 X

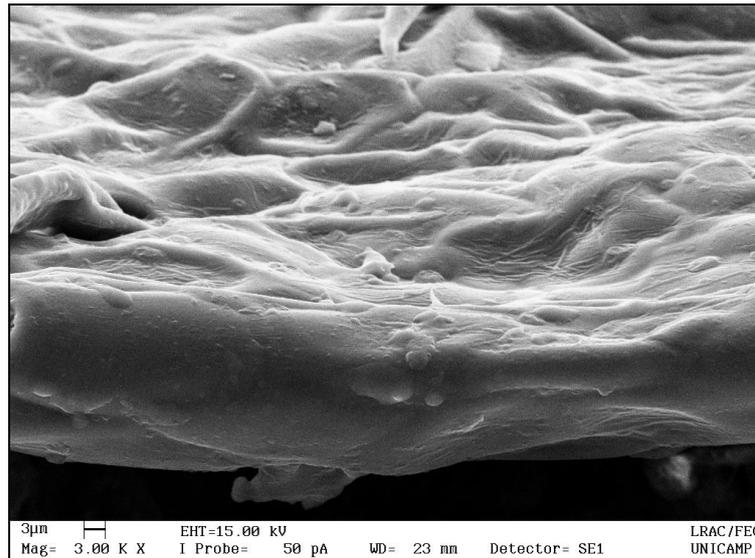


Figura 4.7 – Imagem obtida por MEV de uma bráctea do cone de lúpulo antes da extração com CO₂ supercrítico – ampliação 3000 X

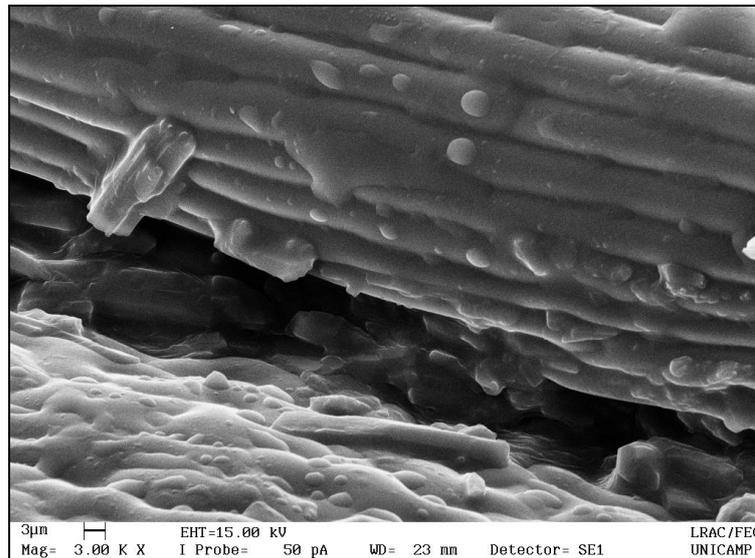


Figura 4.8 – Imagem obtida por MEV de uma bráctea do cone de lúpulo antes da extração com CO₂ supercrítico – ampliação 3000 X (2)

Para o modelo proposto, são necessárias as seguintes informações: lado equivalente e espessura da partícula em formato de placa que é usada para representar um fragmento de bráctea do cone de lúpulo. A espessura da placa foi obtida diretamente do software do equipamento usado para obtenção das imagens, como pode ser visto na Figura 4.9. O valor utilizado na modelagem foi 21 μm, média dos valores lidos na imagem.

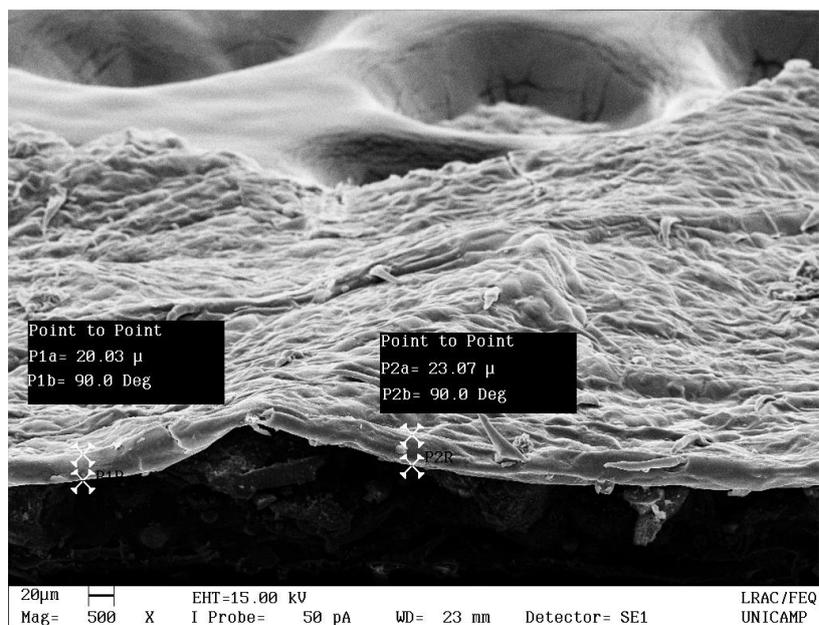


Figura 4.9 – Determinação da espessura de uma bráctea do cone de lúpulo

Para obter o lado equivalente, a partir de uma imagem obtida por MEV (Figura 4.10), foi medida a área da projeção superior de cinco partículas novamente com o auxílio do programa em domínio público *ImageJ* versão 1.48. A partir da área de cada partícula, extraiu-se a raiz quadrada que foi considerada como lado equivalente de cada uma. Da média dos lados equivalentes, obteve-se o valor usado na modelagem matemática: 1035 μm .

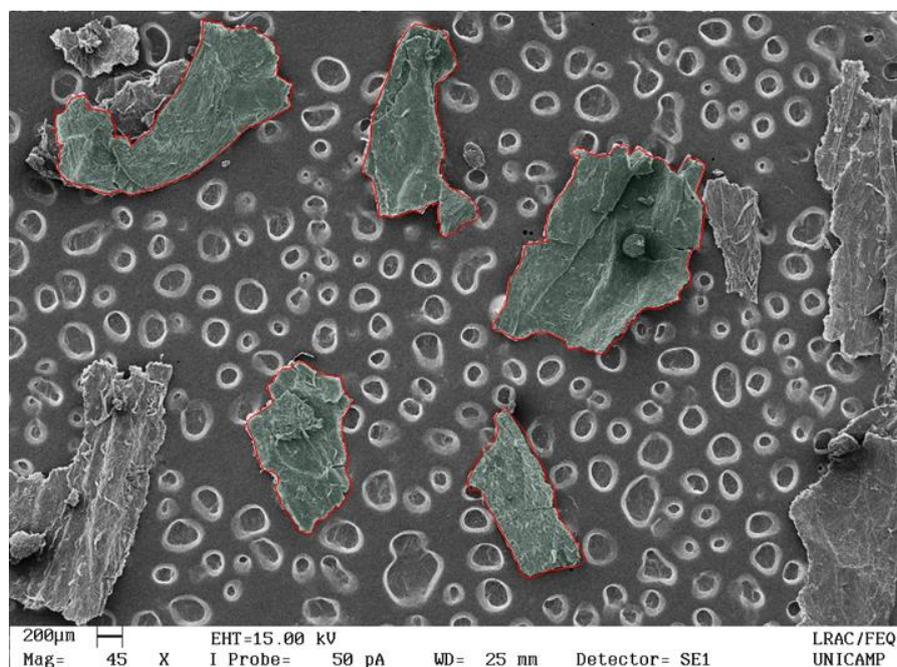


Figura 4.10 – Imagem obtida por MEV mostrando 5 partículas obtidas pela moagem de brácteas do cone de lúpulo e a demarcação da área para obtenção do lado equivalente

As diversas estruturas similares a círculos são falhas na fita de carbono utilizadas como suporte para as amostras.

4.1.4 Volume molar do soluto

O volume molar do soluto no ponto de ebulição normal estimado pelo método de SCHOTTE (1992) foi de $479 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, conforme Tabela 4.2. As frações molares foram obtidas conforme descrito na seção 3.4.3.

Tabela 4.2 – Volumes molares dos cinco principais componentes do extrato de lúpulo e do pseudo-componente utilizado na modelagem matemática

Componente	Fração molar ajustada	Volume molar $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}} \times 10^6\right)$
Mirceno	0,076	215,30
α -Humuleno	0,102	276,08
β -Cariofileno	0,029	276,30
Humulona	0,435	485,39
Lupulona	0,358	602,54
Soluto (pseudo-componente)	1	479,37

4.1.5 Propriedades do solvente e de transferência de massa calculadas

Os valores das propriedades do solvente e de transferência de massa calculadas por correlações ou equações de estado para cada experimento são mostrados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 – Propriedades calculadas por correlação para cada experimento

Exp.	Massa específica do solvente $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)$ (Seção 3.3.1 – p. 48)	Viscosidade do solvente $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m s}} \times 10^5\right)$ (Seção 3.3.4 – p. 50)	Coefficiente de difusão binária $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \times 10^9\right)$ (Seção 3.4.1 – p. 50)	Coefficiente de transferência de massa por convecção $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \times 10^7\right)$ (Seção 3.4.4 – p. 52)	Velocidade intersticial do solvente $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \times 10^4\right)$ (Seção 3.3.3 – p. 49)	Número de Reynolds (Seção 3.4.4 – p. 52)
1	655,30	6,02	6,19	9,01	2,31	1,288
2	720,74	6,29	6,13	8,38	2,09	1,229
3	850,66	8,41	4,43	5,20	1,77	0,915
4	746,10	6,40	6,21	8,21	2,01	1,201
5	352,52	2,59	15,4	35,6	4,19	2,930
6	655,30	6,02	6,19	9,81	2,49	1,961
7	655,30	6,02	6,19	8,50	2,20	0,932
8	655,30	6,02	6,19	9,19	2,36	1,292
9	655,30	6,02	6,19	9,11	2,33	1,288
10	655,30	6,02	6,19	7,48	1,87	3,170
11	655,30	6,02	6,19	7,21	1,88	0,724
12	524,25	3,62	10,1	24,2	3,45	5,071
13	457,14	3,11	12,8	24,8	3,19	1,539

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA AS CURVAS DE EXTRAÇÃO

Para facilitar a análise dos resultados, as curvas de extração foram agrupadas em gráficos, cada um demonstrando a influência da variação de um grupo de parâmetros. Notou-se durante os experimentos que há um atraso para que o extrato comece a sair pela válvula restritora. Os pontos experimentais foram, portanto, deslocados no eixo horizontal (tempo), para que esse atraso não interferisse na análise dos resultados.

Primeiramente, na Figura 4.11 são mostrados os resultados obtidos com configurações de temperatura e pressão variadas, mantendo-se constante o diâmetro médio da partícula:

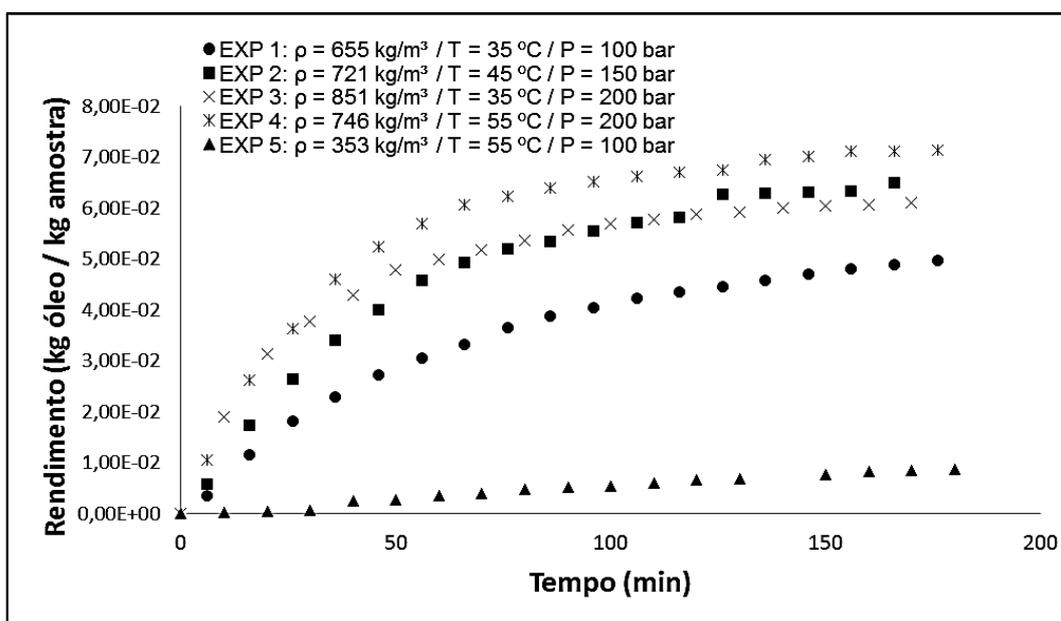


Figura 4.11 – Curvas de extração para os experimentos nº 1 a 5, todos com diâmetro da partícula $5,13 \times 10^{-4} \text{ m}$, amostras oriundas de pellets

Nota-se nas curvas dos experimentos nº 2 e 4 uma mudança brusca no comportamento da extração após cerca de 130 minutos. Esse comportamento deve-se à necessidade de se abastecer a bomba seringa com CO_2 quando pistão atinge o fim de curso. Enquanto o módulo de extração é abastecido, como a válvula de saída é mantida fechada, a transferência de massa na célula de extração prossegue, aumentando a concentração do extrato no solvente. Quando a válvula é reaberta e o experimento retomado, o solvente é removido mais concentrado, em comparação ao momento anterior ao abastecimento.

A Figura 4.11 evidencia a relação entre a massa específica do solvente com a taxa de extração inicial e também ao rendimento total. Os resultados são coerentes com os obtidos por CAMPOS *et al.* (2005), FERREIRA (1996) e KITZBERGER (2005). Os rendimentos acima de 1% (teor de óleo essencial indicado pelo fornecedor do lúpulo) nos

experimentos nº 1 a 4 indicam que a fração resinosa também foi extraída, resultado coerente com o observado por REVERCHON (1997). Analisando os experimentos nº 3 e 4, ambos a 200 bar, mas a 35° e 55° respectivamente, nota-se que o aumento da temperatura provocou um aumento no rendimento e também na taxa de extração após a etapa de extração constante, resultado de acordo com o observado por SOVOVÁ *et al.* (1995) e ZANCAN *et al.* (2002).

A Figura 4.12 mostra os resultados para os experimentos nº 1, 6 e 7, nos quais a temperatura e pressão são as mesmas (35°C e 100 bar), mas os diâmetros médios das partículas são diferentes:

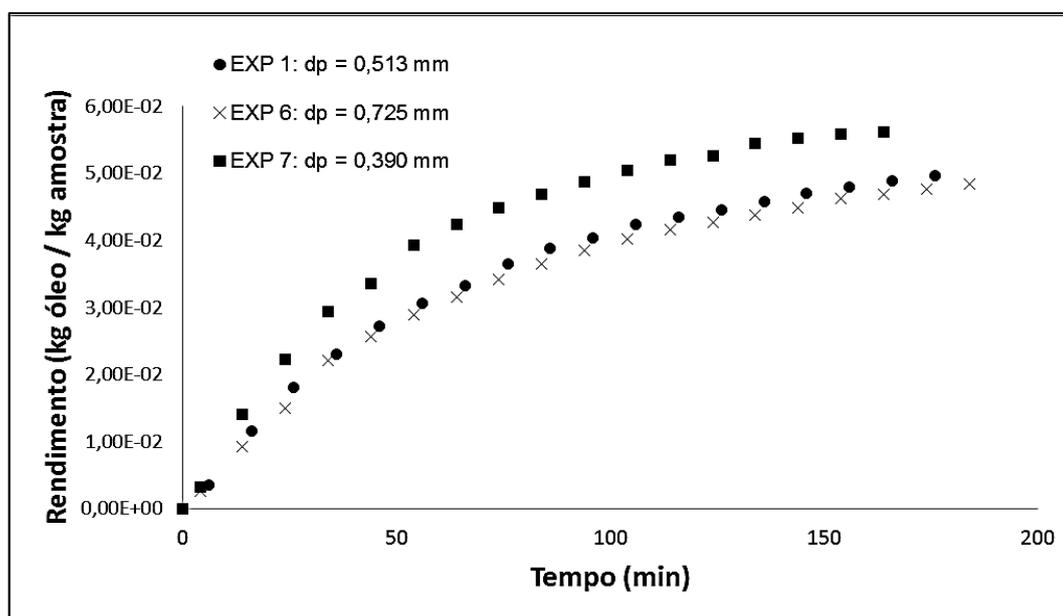


Figura 4.12 – Curvas de extração para os experimentos nº 1, 6 e 7, todos a 35° C e 100 bar

Enquanto a mudança de diâmetro entre os experimentos nº 1 e 6 não resultou em mudança na taxa de extração, a redução para $3,90 \times 10^{-4}$ m no diâmetro médio das partículas provocou melhoria considerável na taxa de extração após a etapa inicial. O rendimento pode parecer maior para o experimento nº 7, mas é importante notar pelo comportamento da curva de extração que os outros dois experimentos atingiriam rendimentos maiores caso a extração prosseguisse. De fato, a extrapolação da massa total extraída indica rendimentos semelhantes para os três experimentos, como mostrado seção 4.2.2.

Na Figura 4.13 são mostrados os resultados para os experimentos nº 1, 8 e 9, nos quais o diâmetro médio das partículas, a temperatura e a pressão são mantidos constantes, mas a distribuição granulométrica é diferente em cada experimento:

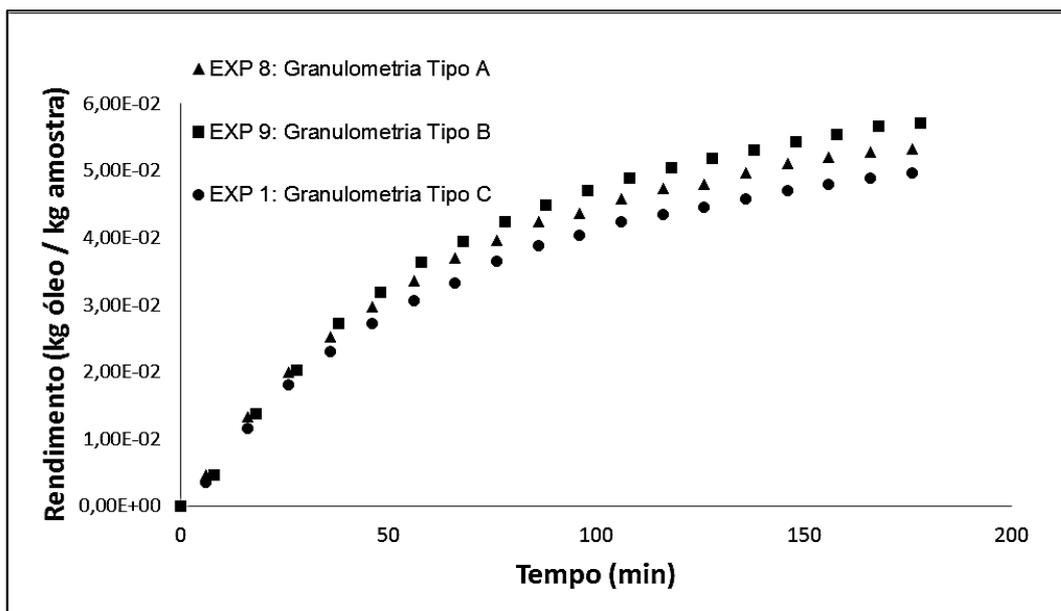


Figura 4.13 – Curvas de extração para os experimentos n° 1, 8 e 9, todos a 35° C, 100 bar e diâmetro médio equivalente a $5,1 \times 10^{-4}$ m

Nota-se que a granulometria tipo C, que foi formada por partículas retidas entre as peneiras mesh 28 e 35, ou seja, amostra homogênea, obteve resultados inferiores aos das granulometrias tipo A e B. Analisando a Tabela 3.8, verifica-se que a granulometria tipo B possui 66,7% de suas partículas com diâmetro menor ou igual ao diâmetro de Sauter da amostra, enquanto que a tipo A possui 60% das partículas menores ou iguais. A maior quantidade de partículas menores pode ter provocado a melhoria nas taxas de extração.

Na Figura 4.14 são mostradas as curvas de extração quando se utilizou as brácteas do lúpulo secas, ao invés do pellet. Para fins de comparação, a curva de extração do experimento n° 8 também é mostrada. É possível observar que tanto o rendimento quanto a taxa de extração foram melhores ao se utilizar a bráctea moída e que o comportamento da curva é similar ao obtido ao se utilizar pellets.

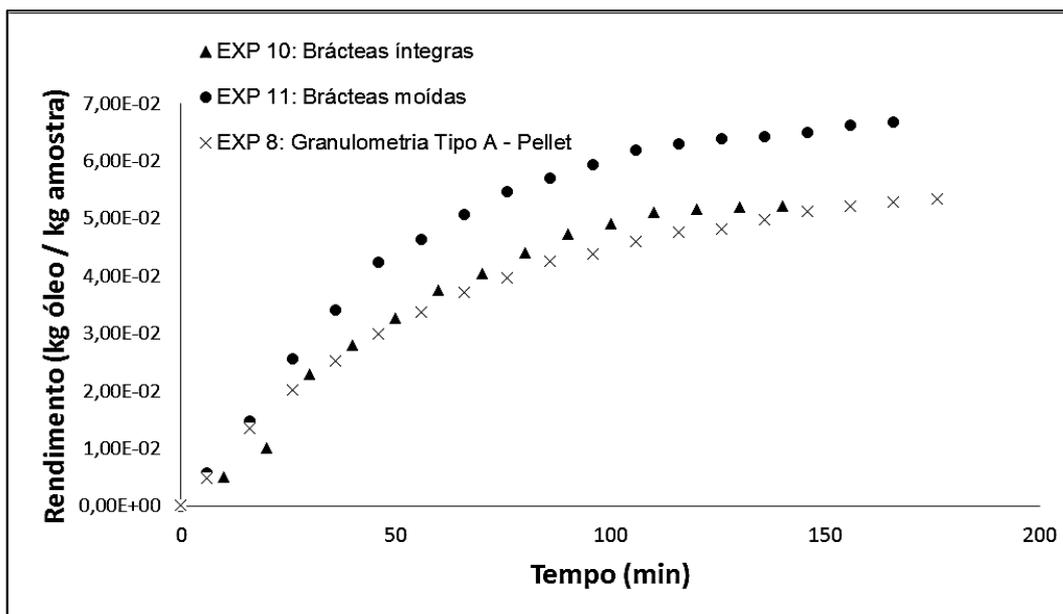


Figura 4.14 – Curvas de extração para os experimentos nº 8, 10 e 11, realizados a 35° e 100 bar

Adicionalmente, outros dois experimentos foram realizados para determinação da solubilidade do extrato no dióxido de carbono supercrítico em mais dois valores de massa específica. As curvas de extração são mostradas na Figura 4.15, juntamente com a do experimento nº 5, para comparação:

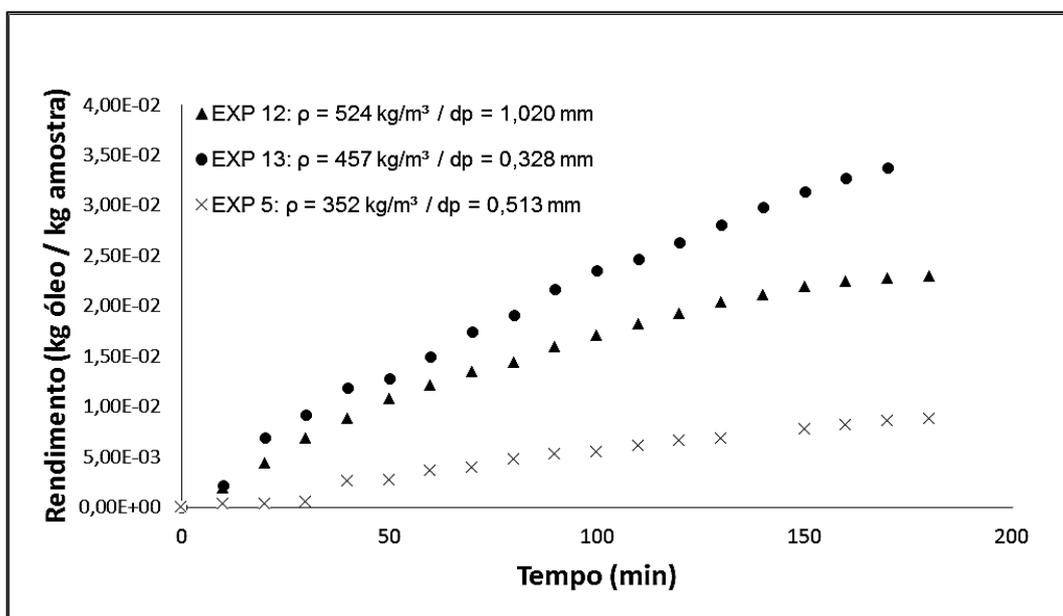


Figura 4.15 – Curvas de extração para os experimentos nº 5, 12 e 13

O experimento nº 13 apresentou taxa de extração (em relação à massa da amostra) e rendimento superiores à do nº 12, mesmo com solubilidade inferior e até o término da extração não foi possível identificar mudança na taxa de extração, indicando que o

rendimento poderia ser ainda maior. Em tese, como o solvente é mais denso no experimento nº 12, o rendimento deveria ser maior, pois o CO₂ seria capaz de solubilizar compostos com peso molecular superior. Entretanto, este experimento foi realizado com pellets com diâmetro médio de $1,02 \times 10^{-3}$ m contra $3,28 \times 10^{-4}$ do nº 13. É possível que o tamanho relativamente elevado tenha criado regiões no interior das partículas inacessíveis ao solvente, o que explicaria o baixo rendimento, como também foi verificado por REVERCHON & MARRONE (2001).

4.2.1 Solubilidade do óleo no solvente a partir das curvas de extração

Conforme descrito na seção 3.4.2, a análise da etapa inicial das curvas de extração permite obter a solubilidade do extrato no dióxido de carbono supercrítico. Para manter o trabalho conciso, a Figura 4.16 ilustra a técnica utilizada sobre as curvas dos experimentos nº 3, 1 e 5, que obtiveram solubilidades máxima, intermediária e mínima, respectivamente. Para os demais experimentos a técnica foi repetida e os resultados, após a aplicação da Equação (3.14), são expostos na Tabela 4.4.

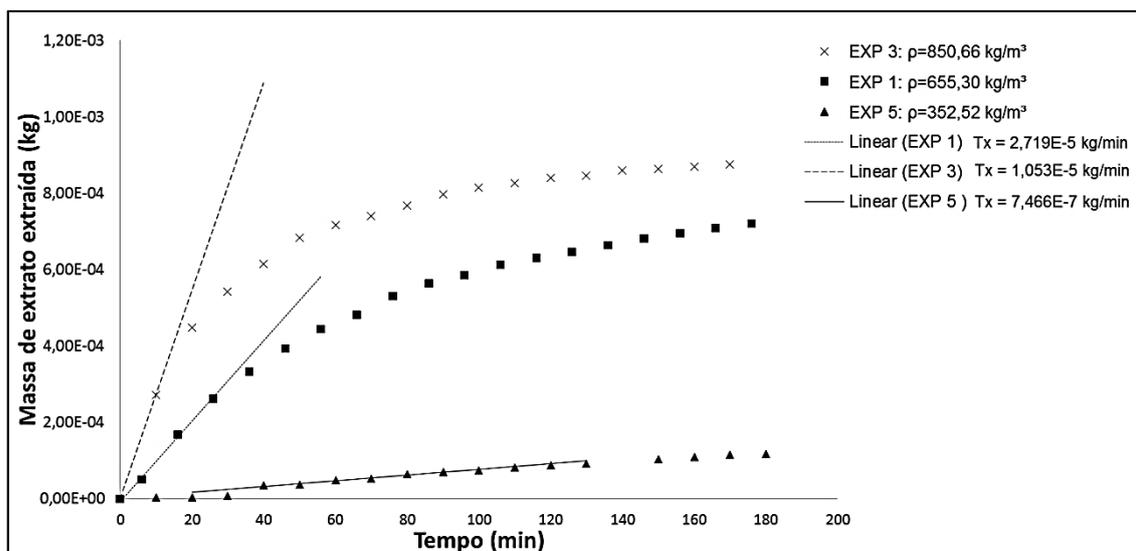


Figura 4.16 – Obtenção das taxas de extração na etapa inicial

É possível observar na Figura 4.17 a correlação entre a massa específica do solvente a solubilidade. Cabe ressaltar que as solubilidades foram estimadas pelas curvas de extração, assumindo que o solvente sai do extrator saturado.

Tabela 4.4 – Solubilidades do óleo no solvente obtidas

Exp.	Massa específica do solvente ($\frac{kg}{m^3}$)	Taxa de extração na etapa inicial ($\frac{kg}{min}$)	Solubilidade do óleo no solvente ($\frac{kg_{soluto}}{kg_{solvente}}$)	Parâmetros de processo
1	655,30	$1,053 \times 10^{-5}$	$5,40 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
2	720,74	$1,478 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-3}$	T = 318 K, P = 150 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
3	850,66	$2,719 \times 10^{-5}$	$1,39 \times 10^{-2}$	T = 308 K, P = 200 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
4	746,10	$1,970 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-2}$	T = 328 K, P = 200 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
5	352,52	$7,466 \times 10^{-7}$	$3,98 \times 10^{-4}$	T = 328 K, P = 100 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
6	655,30	$1,128 \times 10^{-5}$	$5,78 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 7,25 \times 10^{-4}$ m, pellet
7	655,30	$1,166 \times 10^{-5}$	$5,98 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 3,90 \times 10^{-4}$ m, pellet
8	655,30	$1,175 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p =$ Tipo A, pellet
9	655,30	$1,171 \times 10^{-5}$	$6,01 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p =$ Tipo B, pellet
10	655,30	$2,115 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 9,7 \times 10^{-3}$ m, bráctea
11	655,30	$4,400 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-3}$	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 1,0 \times 10^{-3}$ m, bráctea
12	524,25	$4,766 \times 10^{-6}$	$2,44 \times 10^{-3}$	T = 318 K, P = 100 bar, $d_p = 10,2 \times 10^{-4}$ m, pellet
13	457,14	$3,375 \times 10^{-6}$	$1,73 \times 10^{-3}$	T = 328 K, P = 110 bar, $d_p = 3,28 \times 10^{-4}$ m, pellet

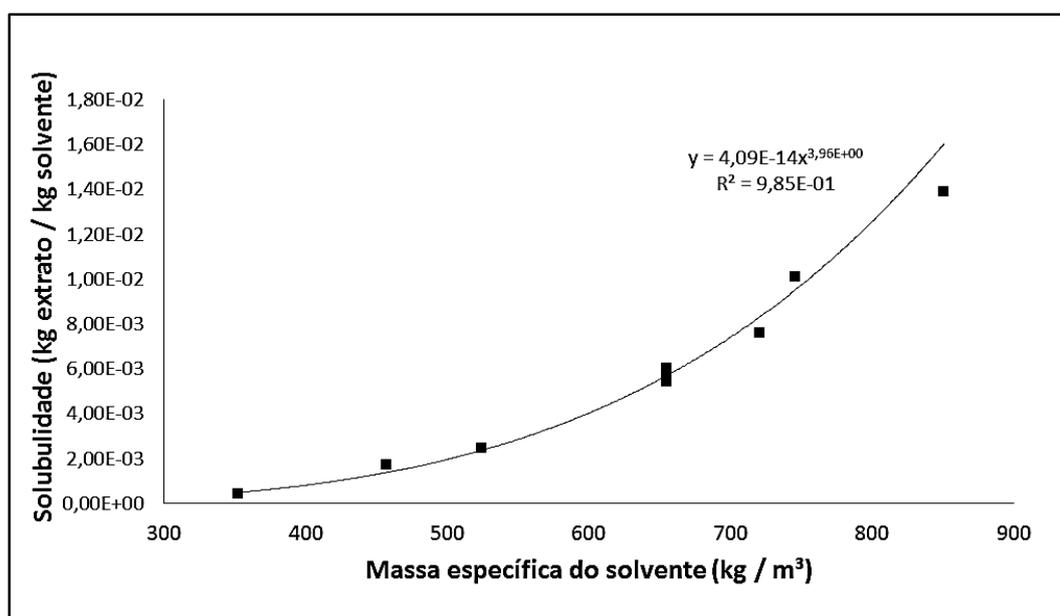


Figura 4.17 – Correlação entre a massa específica do solvente e a solubilidade estimada

As solubilidades calculadas para os experimentos nº 10 e 11 foram significativamente inferiores dos que as calculadas para os experimentos nº 1, 6, 7, 8 e 9,

apesar da temperatura e a pressão serem as mesmas. Pode-se explicar esse comportamento pela menor quantidade de amostra alimentada no extrator quando se usou as brácteas (massa específica aparente menor), implicando em menos extrato disponível para a extração e o solvente saindo da célula de extração insaturado. Para a modelagem matemática destes dois experimentos, foi considerada como a média das solubilidades obtidas nos experimentos nº 6 a 9.

4.2.2 Rendimentos das extrações

Os rendimentos – razão entre a massa de extrato recuperada e a massa da amostra alimentada no extrator – foram calculados pela Equação (3.29). Com exceção dos experimentos nº 5 e 13, foi observado comportamento assintótico da curva de extração, indicando que as amostras foram quase completamente esgotadas do extrato acessível. A Tabela 4.5 mostra os rendimentos calculados extrapolando as curvas de extração (conforme descrito na seção 3.5.6):

Tabela 4.5 – Rendimentos das extrações

Exp.	Rendimento ao término da extração $\left(\frac{kg_{\text{óleo}}}{kg_{\text{amostra}}}\right)$	Rendimento extrapolado $\left(\frac{kg_{\text{óleo}}}{kg_{\text{amostra}}}\right)$	Parâmetros de processo
1	5,0%	5,6%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
2	6,5%	6,5%	T = 318 K, P = 150 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
3	6,2%	6,4%	T = 308 K, P = 200 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
4	7,1%	7,1%	T = 328 K, P = 200 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
5	1,1%	-	T = 328 K, P = 100 bar, $d_p = 5,13 \times 10^{-4}$ m, pellet
6	4,8%	5,7%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 7,25 \times 10^{-4}$ m, pellet
7	5,6%	5,6%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 3,90 \times 10^{-4}$ m, pellet
8	5,3%	5,4%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p =$ Tipo A, pellet
9	5,7%	5,8%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p =$ Tipo B, pellet
10	5,2%	5,2%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 9,7 \times 10^{-3}$ m, bráctea
11	6,7%	6,7%	T = 308 K, P = 100 bar, $d_p = 1,0 \times 10^{-3}$ m, bráctea
12	2,3%	2,3%	T = 318 K, P = 100 bar, $d_p = 10,2 \times 10^{-4}$ m, pellet
13	3,4%	-	T = 328 K, P = 110 bar, $d_p = 3,28 \times 10^{-4}$ m, pellet

Como os experimentos nº 1, 6, 7, 8 e 9 foram realizados nas mesmas condições de temperatura e pressão, mas variando-se o diâmetro da partícula e/ou a distribuição granulométrica, pode-se afirmar que estas duas últimas variáveis não interferiram no rendimento da extração. Entretanto, com exposto acima, o experimento nº 12 apresentou rendimento aquém do obtido no nº 13, mesmo com solubilidade do solvente superior. Pode-se explicar a diferença no rendimento dos experimentos nº 10 e 11 por duas hipóteses: o processo de moagem liberou extrato antes inacessível ao solvente - conforme explicado por REVERCHON & MARRONE (2001) - ou pode ter havido má distribuição das brácteas íntegras no extrator (diâmetro interno do extrator cerca de 2 vezes o lado equivalente das partículas) que formou caminhos preferenciais ou “pontos mortos”, inacessíveis ao solvente.

4.3 RESULTADOS DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Por meio do ajuste das curvas de extração com os modelos fenomenológicos descritos na seção 2.6 foi gerado o conjunto de parâmetros ajustáveis mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros ajustáveis obtidos

Exp	Dessorção de primeira ordem	<i>BICM</i> - SOVOVÁ (1994)			Relação de equilíbrio	Núcleo retrátil	<i>SC</i> - <i>BICM</i>	
	k_d ($\frac{1}{s} \times 10^4$)	$k_f a_0$ ($\frac{1}{s} \times 10^3$)	$k_s a_0$ ($\frac{1}{s} \times 10^5$)	$\frac{x_k}{x_0}$	D_i ($\frac{m^2}{s} \times 10^{12}$)	k_p	D_e ($\frac{m^2}{s} \times 10^{11}$)	k_c ($\frac{m}{s} \times 10^7$)
1	1,96	3,45	6,01	0,686	1,30	0,093	1,60	4,27
2	3,09	3,88	11,1	0,575	2,14	0,166	3,11	8,40
3	2,74	7,99	8,69	0,567	1,74	0,283	0,76	2,44
4	4,03	2,45	11,4	0,476	2,30	0,295	2,93	8,45
6	1,80	2,10	5,30	0,518	1,81	0,259	3,26	9,67
7	3,27	7,62	9,51	0,656	1,38	0,107	2,06	5,36
8	2,82	5,44	10,0	0,621	2,31	0,094	2,84	7,66
9	2,69	2,25	9,80	0,496	2,28	0,083	3,06	8,60
12	2,27	6,96	17,3	0,854	12,3	0,059	1,54	49,8

Os valores das funções objetivo, calculados pela Equação (3.44), são mostradas na Tabela 4.7 e na Figura 4.18.

Tabela 4.7 – Valores das funções objetivo calculados

Exp.	Dessorção de primeira ordem	Relação de equilíbrio	Núcleo retrátil	BICM	SC-BICM
1	$2,23 \times 10^{-10}$	$1,40 \times 10^{-10}$	$3,38 \times 10^{-10}$	$1,21 \times 10^{-10}$	$8,36 \times 10^{-11}$
2	$6,16 \times 10^{-10}$	$2,29 \times 10^{-10}$	$1,41 \times 10^{-09}$	$2,60 \times 10^{-10}$	$7,54 \times 10^{-10}$
3	$4,48 \times 10^{-10}$	$1,10 \times 10^{-10}$	$4,86 \times 10^{-10}$	$1,50 \times 10^{-10}$	$4,63 \times 10^{-10}$
4	$3,26 \times 10^{-10}$	$1,47 \times 10^{-10}$	$1,19 \times 10^{-09}$	$1,62 \times 10^{-10}$	$1,20 \times 10^{-09}$
6	$3,83 \times 10^{-10}$	$4,01 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-09}$	$8,64 \times 10^{-11}$	$7,80 \times 10^{-10}$
7	$3,35 \times 10^{-10}$	$6,87 \times 10^{-11}$	$4,13 \times 10^{-10}$	$4,74 \times 10^{-11}$	$1,22 \times 10^{-10}$
8	$4,21 \times 10^{-10}$	$8,91 \times 10^{-11}$	$5,04 \times 10^{-10}$	$1,06 \times 10^{-10}$	$1,76 \times 10^{-10}$
9	$8,05 \times 10^{-10}$	$1,60 \times 10^{-10}$	$4,70 \times 10^{-10}$	$1,12 \times 10^{-10}$	$1,53 \times 10^{-10}$
12	$7,29 \times 10^{-10}$	$2,35 \times 10^{-10}$	$5,30 \times 10^{-11}$	$8,54 \times 10^{-11}$	$5,42 \times 10^{-11}$

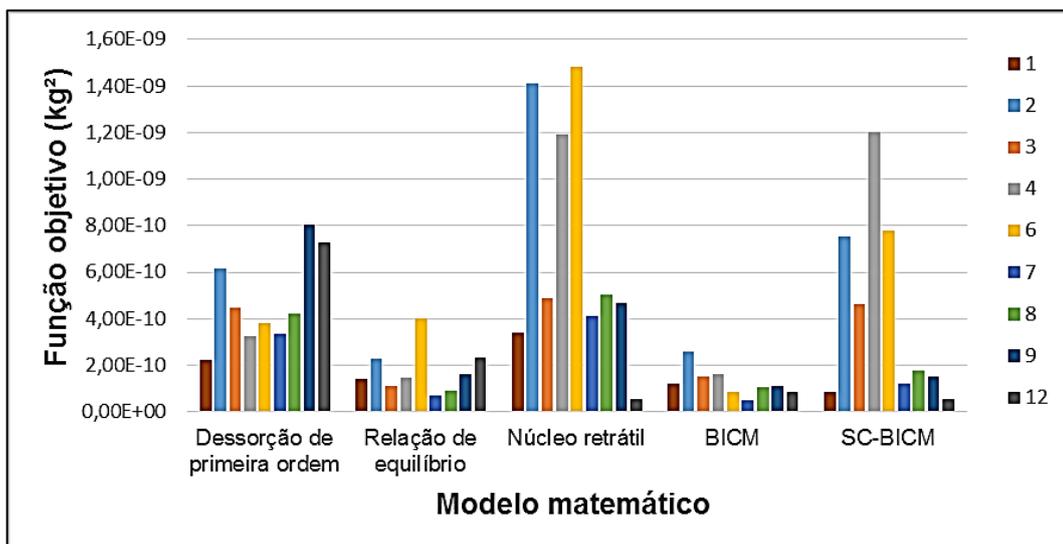


Figura 4.18 – Representação gráfica dos valores das funções objetivo obtidos

Como esperado, os modelos com mais de um parâmetro ajustável obtiveram ajustes melhores. Tanto o de núcleo retrátil como o híbrido obtiveram resultados relativamente ruins para os experimentos com maior massa específica do solvente (2, 3 e 4) e também para o experimento nº 6.

Os experimentos número 5 e 13 não foram ajustados com os modelos pois a extração não ultrapassou a primeira etapa – taxa de extração constante – e o gráfico obtido foi praticamente uma reta. Os experimentos nº 10 e 11 foram simulados apenas pelo modelo proposto.

Para a análise dos parâmetros, cada modelo foi analisado individualmente e os resultados são apresentados nas seções seguintes.

4.3.1 Dessorção de primeira ordem

Na Figura 4.19 são mostradas as curvas de extração para os experimentos nº 1, 2, 3 e 4 e as respectivas curvas simuladas pelo modelo de dessorção de primeira ordem.

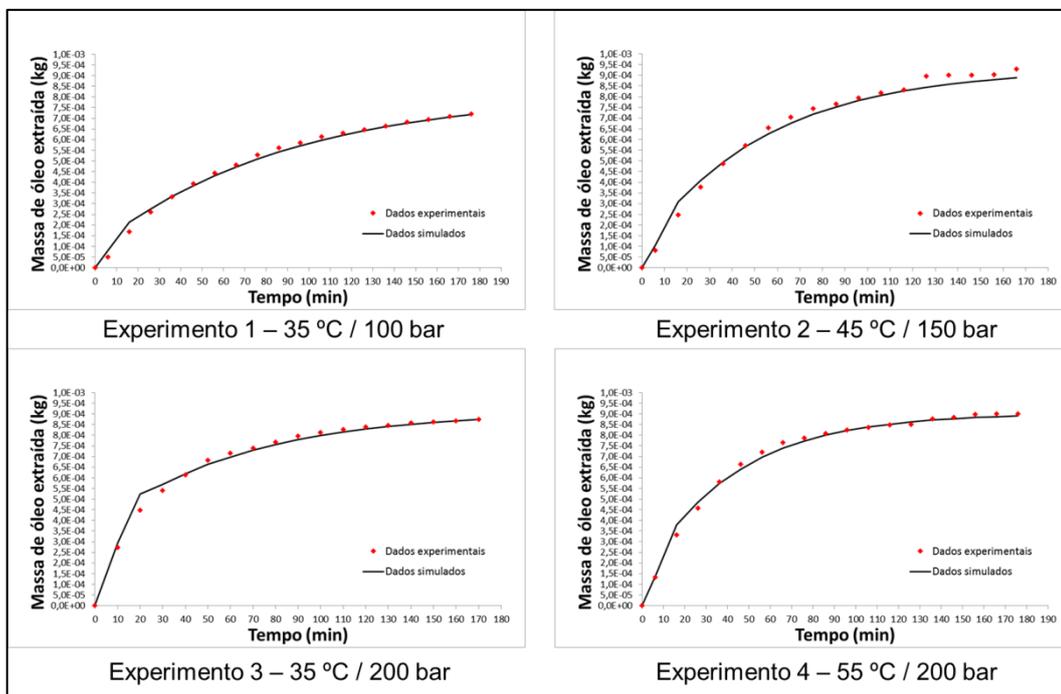


Figura 4.19 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de dessorção para os experimentos 1, 2, 3 e 4

É possível notar que na etapa inicial a taxa de extração simulada é maior do que a experimental. Considerando que a válvula de saída do extrator é aberta apenas após o sistema estar em equilíbrio e que o solvente inicialmente sai do extrator saturado, o modelo falha em descrever a primeira etapa do processo, pois a concentração de óleo no solvente calculada na saída do extrato é maior do que a saturação (solubilidade). Esse comportamento é explicado pelo fato de que no modelo a taxa de extração é dependente exclusivamente da concentração de óleo na fase sólida. Por outro lado, a etapa final, teoricamente controlada apenas pela fase sólida, é simulada quase que exatamente. A divergência observada no experimento nº 2 a partir de 120 minutos de extração é explicada pela parada para abastecimento da bomba seringa com CO₂.

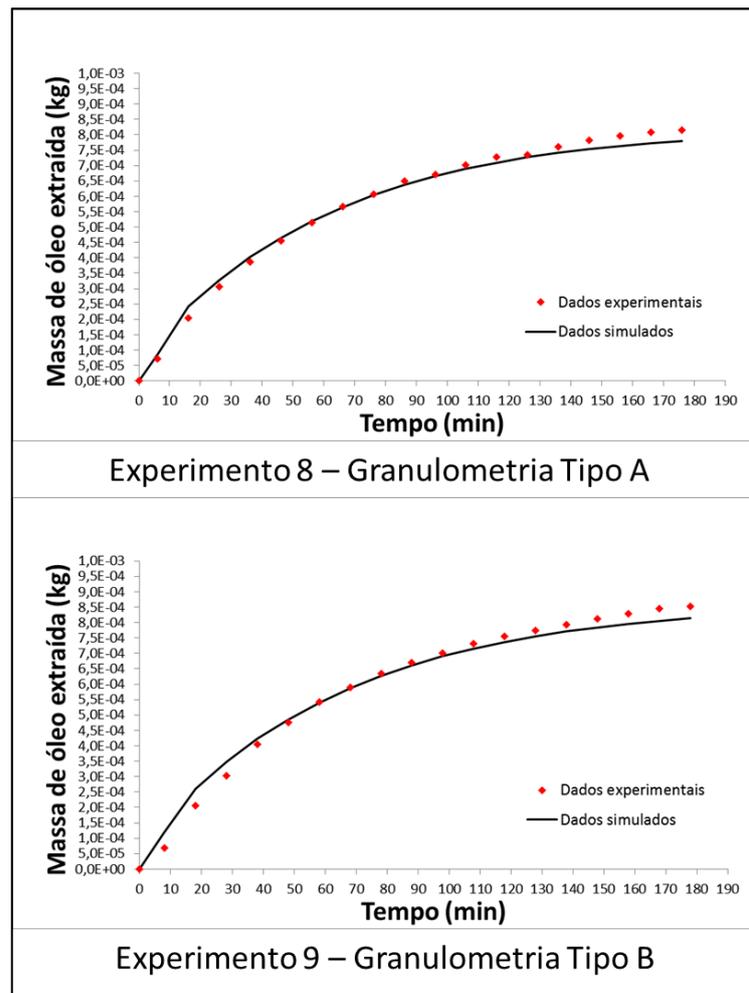


Figura 4.20 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de dessorção para os experimentos 8 e 9

Na Figura 4.20 são expostas as curvas experimentais e simuladas para os experimentos nos quais a amostra foi gerada pela combinação de sub amostras, cada uma com um diâmetro médio característico, ou seja, as partículas eram heterogêneas em termos de tamanho. Nota-se nesses dois casos que o modelo de dessorção subestima a massa de óleo extraída nos instantes finais do experimento. Essa distorção pode ser explicada pelo fato do modelo considerar as partículas homogêneas, isto é, todas com a mesma concentração de óleo em um determinado instante. Como visto na Figura 4.12, o diâmetro da partícula influi na taxa de extração e este modelo não é capaz de discernir as diferentes taxas de extração ocorrendo nas partículas com diferentes diâmetros.

Dentro os experimentos simulados, o número 12 foi o com menor solubilidade estimada, ou seja, durante grande parte da extração a taxa foi limitada pelo solvente. Espera-se então que o modelo de dessorção não simule com precisão, o que pode ser confirmado observando-se a Figura 4.21:

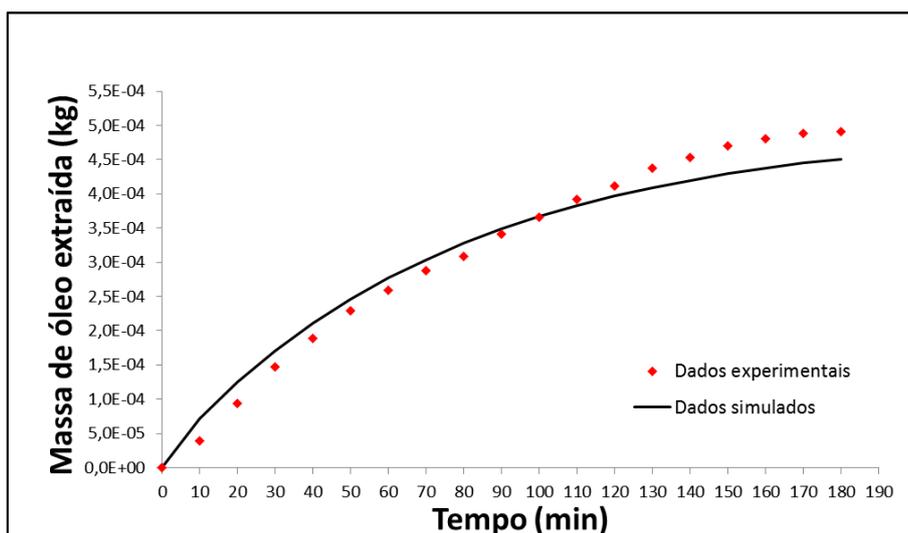


Figura 4.21 – Curvas de extração experimental e simulada com o modelo de dessorção para o experimento nº 12

Analisando os coeficientes de dessorção apresentados na Tabela 4.6, nota-se que esse parâmetro ajustável foi sensível ao aumento de 10°C (mantendo-se os outros parâmetros constantes) do experimento nº 3 ($k_d = 2,74 \text{ 1/s}$) para o nº 4 ($k_d = 4,03 \text{ 1/s}$) e também a variação de diâmetro da partícula nos experimentos nº 6 ($k_d = 1,80 \text{ 1/s}$) e nº 7 ($k_d = 3,27 \text{ 1/s}$). Entretanto, experimentos com rendimentos similares, ou seja, concentrações iniciais de extrato no sólido semelhantes, como o nº 2 e o nº 3 geraram coeficientes distintos (47% de diferença), indicando que não é apenas a concentração na fase sólida que governa o processo.

4.3.2 Relação de equilíbrio

Com exceção do experimento nº 6 – maior diâmetro médio das partículas – todas as curvas de extração simuladas com o modelo de relação de equilíbrio foram ajustadas às curvas experimentais de forma similar, representando o processo durante todo o experimento de forma satisfatória. A Figura 4.22 e a Figura 4.23 mostram as curvas obtidas com esse modelo para os experimentos nº 1, 2, 3, 4 e nº 6, 7, 8 e 9, respectivamente. Desta vez os dados são mostrados em termos do rendimento, pois desta maneira um único gráfico para vários experimentos torna-se mais claro.

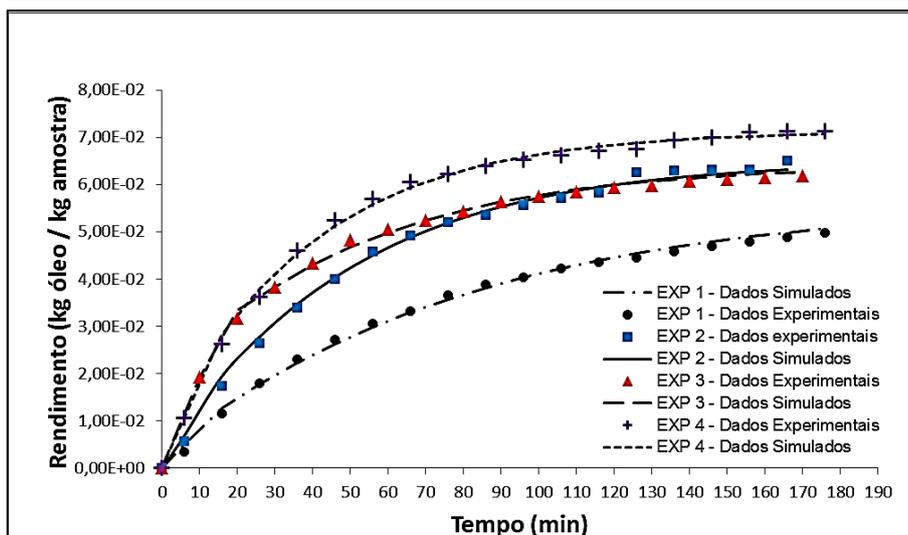


Figura 4.22 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de relação de equilíbrio para os experimentos 1, 2, 3 e 4

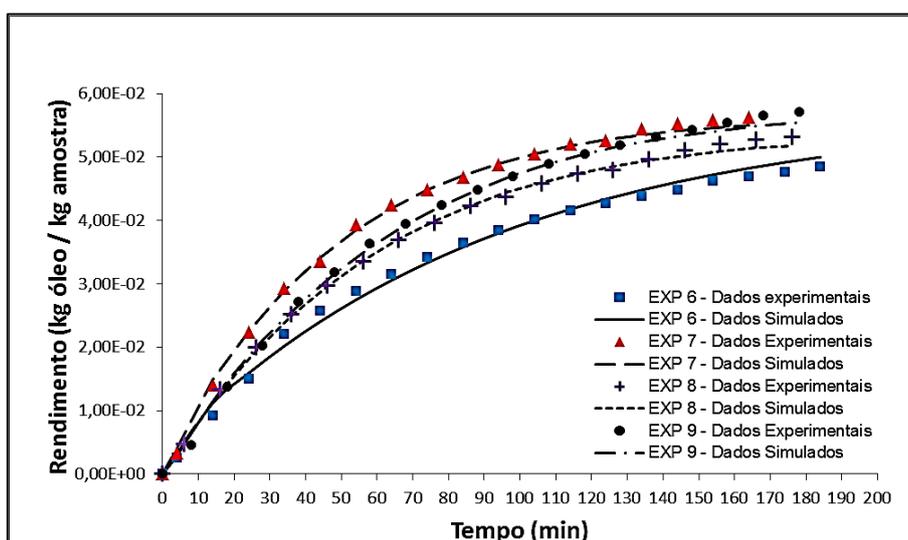


Figura 4.23 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de relação de equilíbrio para os experimentos 6, 7, 8 e 9

Do mesmo modo que no modelo de dessorção de primeira ordem, taxas de extração simuladas na etapa inicial são maiores do que as obtidas experimentalmente. O modelo baseado na relação de equilíbrio leva em consideração a concentração na fase fluida por meio do coeficiente de partição, mas não impõe restrição relacionada à solubilidade do óleo no solvente, o que pode resultar em concentrações simuladas acima da saturação.

A condição inicial proposta para a resolução dos modelos neste trabalho implica que o solvente está saturado no início da extração e que a quantidade de óleo na fase sólida corresponde à quantidade de óleo originalmente no lúpulo subtraída do óleo solubilizado na fase fluida, conforme Equação (3.47). Ajustando a Equação (2.15) e aplicando na

condição inicial proposta, é possível calcular o coeficiente de partição impondo a restrição de que a concentração de óleo no solvente não ultrapasse a solubilidade estimada:

$$k_p = \frac{C_{sat}}{q}|_{t=0} \quad (4.1)$$

Utilizando como exemplo o experimento nº 2 e utilizando a Equação (4.1) para calcular o coeficiente de partição e reduzir o número de parâmetros ajustáveis para apenas 1, foi possível simular o processo de extração de forma tão satisfatória quanto o modelo original, mas com diferença significativa no valor estimado para o coeficiente de difusão interna, conforme pode ser observado na Figura 4.24:

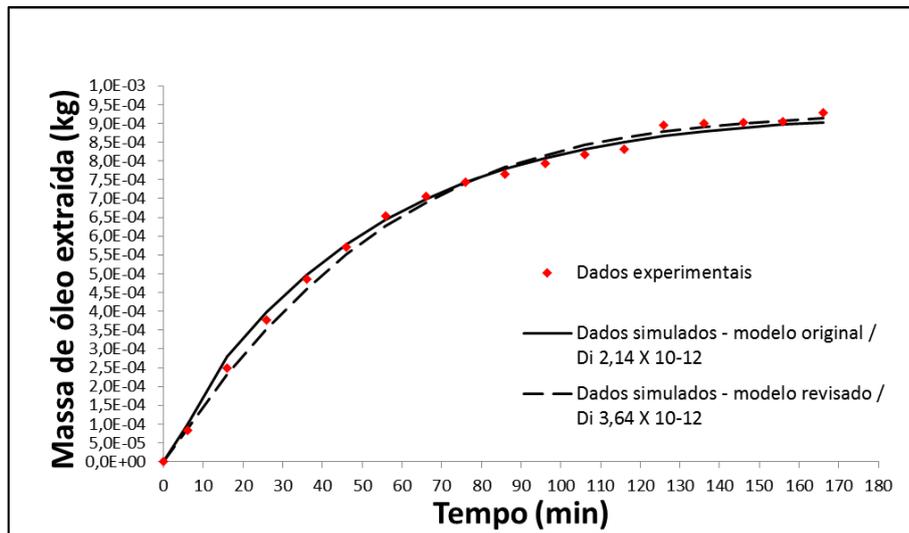


Figura 4.24 – Comparativo entre as curvas de extração simuladas com o modelo de equilíbrio original e revisado

A tendência de subestimar as taxas de extração nos instantes finais dos experimentos nº 8 e 9 é observada nesse modelo, assim como de desorção.

A comparação direta dos valores obtidos para o coeficiente de difusão interna pode levar à interpretação equivocada dos resultados, pois nesse coeficiente está incluso outros parâmetros, como porosidade e área superficial específica. Deve-se analisar o coeficiente de transferência de massa interno K :

$$K = \frac{D_i(1 - \varepsilon)}{a_0 \vartheta l^2} \quad (4.2)$$

Como pode ser observado na Tabela 4.8, os coeficientes calculados para os experimentos nº 8 e 9 foram maiores do que os calculados para os outros experimentos nas mesmas condições de temperatura e pressão e também para experimento nº 1, no qual foi

usada amostra com diâmetro médio semelhante. Nota-se também que o experimento nº 12 obteve um coeficiente uma ordem de grandeza maior do que os demais, o que pode ser explicado pelo aumento da temperatura, o que contribui para melhora na difusão interna e também na diminuição da massa específica do solvente o que acarreta em maior velocidade do fluido em relação aos demais experimentos, pois todos foram realizados com vazão mássica constante. Outra explicação pode estar relacionada à hipótese de que nesse experimento o rendimento foi menor por causa do tamanho da partícula, o que teria impossibilitado o solvente de atingir o extrato no interior das partículas, removendo apenas o das camadas externas, menos impactadas pela difusividade no interior do sólido.

Tabela 4.8 – Coeficientes de transferência de massa internos calculados

Experimento	Coeficiente de transferência de massa interno - K $\left(\frac{m}{s}\right)$
1	$2,16 \times 10^{-12}$
2	$3,56 \times 10^{-12}$
3	$2,89 \times 10^{-12}$
4	$3,83 \times 10^{-12}$
6	$3,01 \times 10^{-12}$
7	$2,30 \times 10^{-12}$
8	$3,84 \times 10^{-12}$
9	$3,80 \times 10^{-12}$
12	$2,05 \times 10^{-11}$

4.3.3 Núcleo retrátil

Analisando a Tabela 4.7, nota-se que o modelo de núcleo retrátil obteve ajustes dos dados experimentais com valores das funções objetivo, de modo geral, maiores do que os modelos de dessorção e de equilíbrio. Na Figura 4.25 e na Figura 4.26 é possível observar que por meio desse modelo não foi possível simular com exatidão a etapa de transição, na qual os valores calculados são menores do que os obtidos experimentalmente. Por outro lado, as taxas de extração na etapa controlada pela fase sólida foram superestimadas em todos os experimentos simulados. No caso do experimento nº4, observa-se que a curva simulada atinge a exaustão (óleo completamente removido do lúpulo) cerca de uma hora antes do observado experimentalmente. A discrepância entre esses resultados pode indicar que a extração ocorre em pelo menos duas etapas, cada uma com um mecanismo de transferência de massa dominante, como proposto por SOVOVÁ (1994).

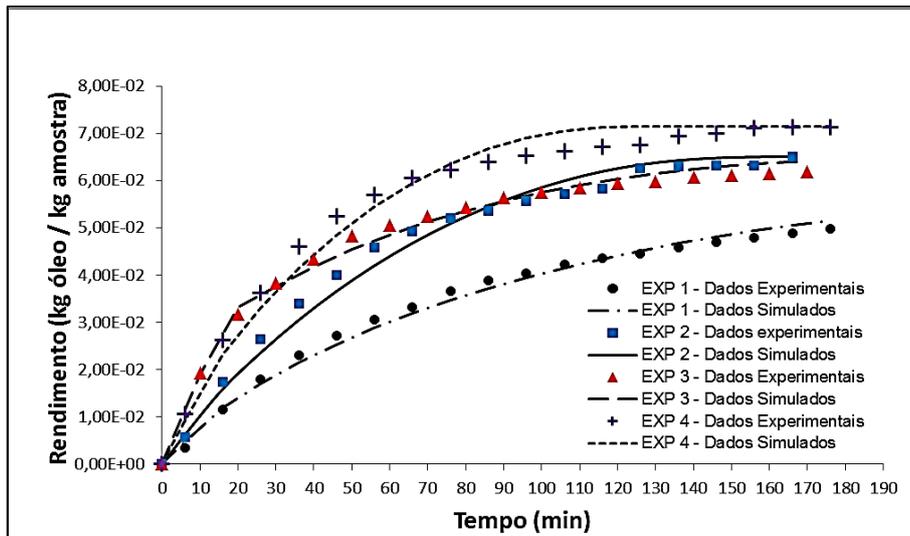


Figura 4.25 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de núcleo retrátil para os experimentos 1, 2, 3 e 4

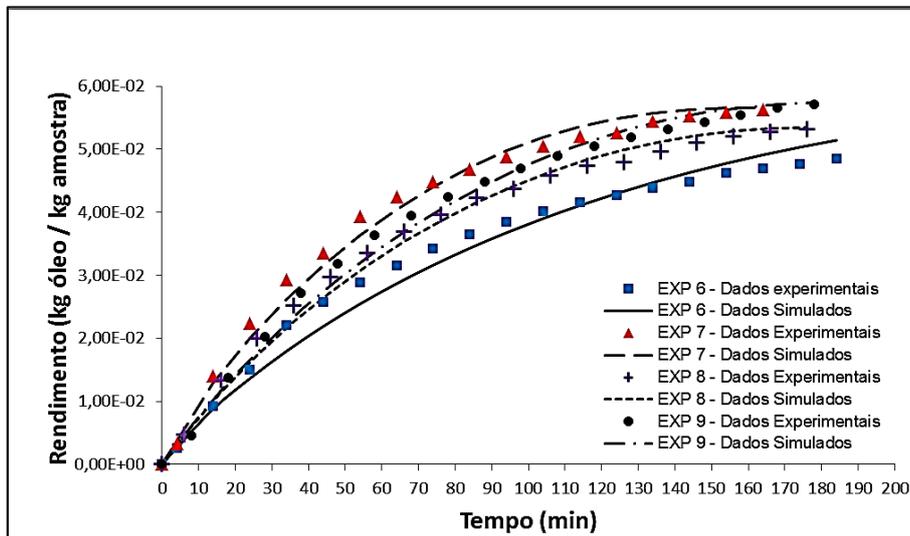


Figura 4.26 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de núcleo retrátil para os experimentos 6, 7, 8 e 9

Entretanto, para o experimento nº 12, o resultado da simulação é significativamente melhor, como pode ser verificado na Figura 4.27. Como nesse caso boa parte da extração foi limitada pela solubilidade, apenas a parte final foi limitada pela fase sólida e o simulador acabou por utilizar somente esses dados para estimar o coeficiente de difusão, o que confirmaria a hipótese de que há pelos menos duas etapas distintas durante a extração.

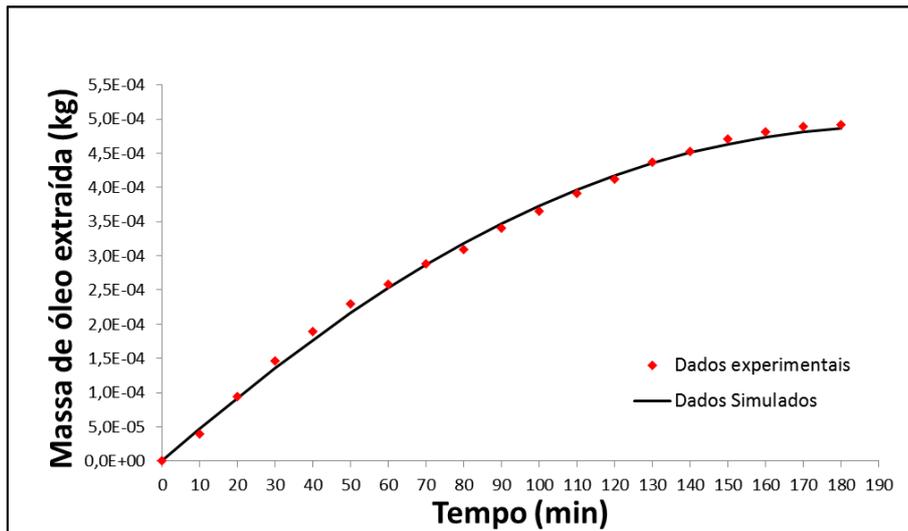


Figura 4.27 – Curvas de extração experimental e simulada pelo modelo de núcleo retrátil para o experimento nº 12.

4.3.4 Células quebradas e intactas

Como pode ser observado na Tabela 4.7 e na Figura 4.28 e Figura 4.29, esse modelo foi capaz de ajustar os dados experimentais de forma satisfatória para todos os experimentos. O experimento nº 12 não foi mostrado nos gráficos pois não se destacou em termos da simulação, apresentando resultados similares e por ter tanto o par pressão/temperatura quanto a diâmetro da partícula distintos dos demais.

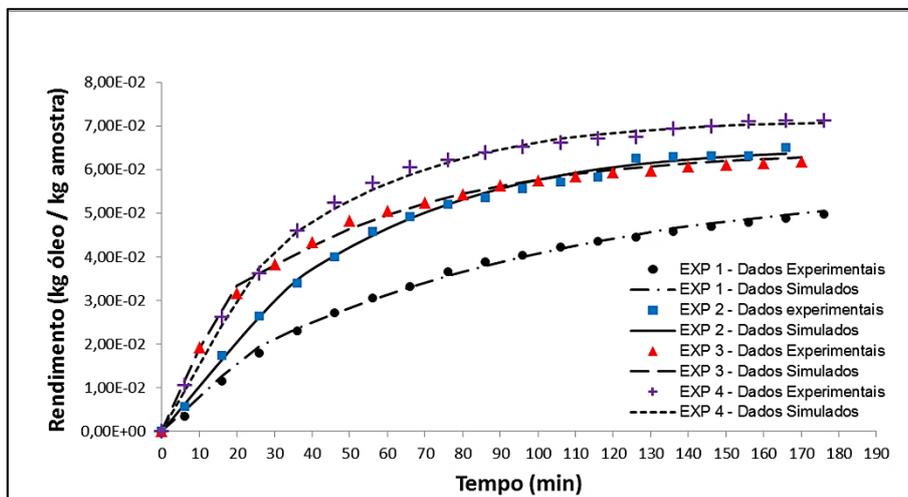


Figura 4.28 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de células quebradas e intactas para os experimentos 1, 2, 3 e 4

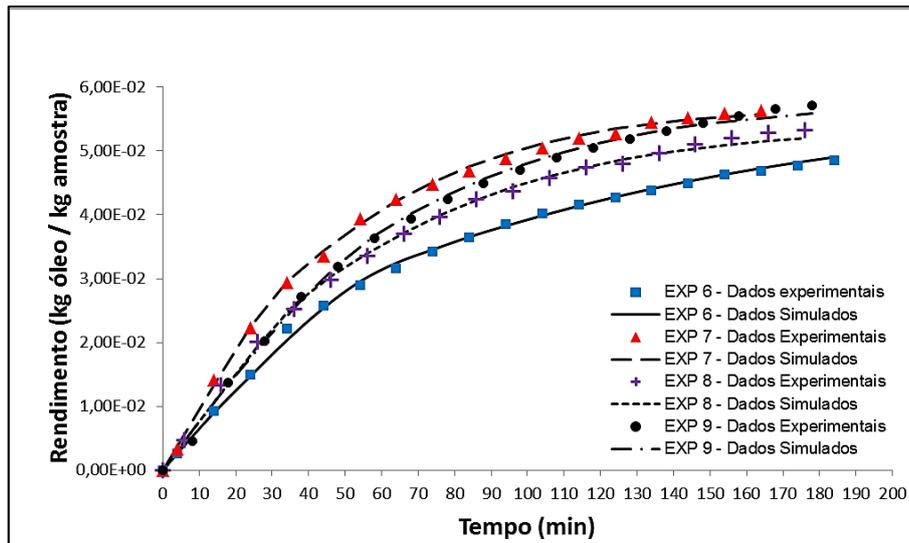


Figura 4.29 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo de células quebradas e intactas para os experimentos 6, 7, 8 e 9

As frações de óleo nas células intactas variaram dentro do intervalo de 0,47 a 0,85. Em tese, quanto menor o diâmetro médio da partícula, menor a fração de óleo retido nas células, devido à moagem. Experimentos com os mesmos diâmetros médios não deveriam resultar em valores diferentes destas frações. Entretanto, em experimentos nos quais o poder de solvatação foi baixo (massa específica do solvente baixa), substâncias com peso molecular maior, contidas em células quebradas - livres, podem não ter sido extraídas. Além disso, como apontado por REVERCHON (1997), as frações resinosas (alto peso molecular) de extratos vegetais estão nas superfícies das estruturas, ou seja, a disponibilidade dessas substâncias não está associada ao grau de fragmentação das partículas vegetais. Em suma, a grande variação da massa molecular das substâncias que compõem o extrato de lúpulo e a diferente distribuição destas na estrutura vegetal podem explicar as diferentes frações de óleo nas “células intactas” obtidas pelo modelo proposto por SOVOVÁ *et al.* (1995).

Dentre os modelos apresentados nesse trabalho, este é o único que estima por ajuste dos dados experimentais o valor do coeficiente de transferência de massa por convecção (k_f). Para os outros modelos que requerem esse valor, esse coeficiente foi calculado utilizando as equações mostradas na seção 3.4.4. Para fins de comparação, a Tabela 4.9 mostra os valores obtidos para esse coeficiente por ajuste dos dados experimentais e os obtidos utilizando a correlação proposta por SILVA & MARTÍNEZ (2014):

Tabela 4.9 – Comparativo entre os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa

Experimento	Coeficiente de transferência de massa na fase fluída - k_f ($\frac{m}{s}$)		Diferença
	Ajuste dos dados experimentais	SILVA & MARTÍNEZ (2014)	
1	$1,17 \times 10^{-6}$	$9,01 \times 10^{-7}$	30%
2	$1,34 \times 10^{-6}$	$8,38 \times 10^{-7}$	60%
3	$2,79 \times 10^{-6}$	$5,20 \times 10^{-7}$	436%
4	$8,61 \times 10^{-7}$	$8,21 \times 10^{-7}$	5%
6	$8,35 \times 10^{-7}$	$9,81 \times 10^{-7}$	-15%
7	$2,33 \times 10^{-6}$	$8,50 \times 10^{-7}$	174%
8	$1,72 \times 10^{-6}$	$9,19 \times 10^{-7}$	87%
9	$7,35 \times 10^{-7}$	$9,11 \times 10^{-7}$	-19%
12	$3,16 \times 10^{-6}$	$2,42 \times 10^{-6}$	31%

Nota-se grande discrepância nos valores nos experimentos nº 3 e 7. Analisando os parâmetros estimados obtidos, observa-se que no experimento nº 7 (menor diâmetro), a fração de óleo nas células intactas é uma das maiores entre as calculadas neste trabalho, o que é incoerente com a hipótese de que quanto menor o diâmetro da partícula, maior é a fração de óleo livre. Ao fixar o coeficiente de transferência de massa como o valor calculado pela correlação de SILVA & MARTÍNEZ (2014) no simulador, ao invés de obtê-lo por ajuste, os valores obtidos para $k_s a_0$ e $\frac{x_k}{x_0}$ para o experimento nº 7 foram $9,39 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e 0,538 respectivamente. Pode-se concluir que o modelo subestimou a fração de óleo livre e compensou superestimando o valor de k_f .

No experimento nº 3, a solubilidade do óleo no CO_2 foi relativamente alta. Ao se aplicar a condição inicial (3.47), a razão entre a concentração de óleo na fase sólida calculada no início da extração e o teor de óleo $x|_{t=0}/x_0$ foi 0,525, ou seja, em $t = 0$, $x < x_k$, o que implica em que, durante toda a simulação, o coeficiente de transferência de massa utilizado para calcular a taxa de extração foi o k_s . De fato, o simulador mostrou-se insensível ao parâmetro k_f , calculando o mesmo valor para a função objetivo, independentemente do valor inserido para esse coeficiente.

Os exemplos dos experimentos nº 3 e 7 mostram que um modelo matemático pode até ajustar a curva simulada aos dados experimentais, mas não necessariamente fornecer informações coerentes sobre o processo estudado.

Chama a atenção também o valor estimado para a fração de óleo nas células intactas para o experimento nº 12: 0,854; reforçando a tese de que parte do óleo não foi extraída por causa do relativo grande diâmetro da partícula.

Como os valores do número de Reynolds usados nos experimentos deste trabalho foram muito próximos, não foi considerado produtivo obter uma nova correlação para o cálculo do coeficiente de transferência de massa por convecção, pois seria de uso muito restrito.

4.3.5 Híbrido SC-BICM

Na Figura 4.30 e na Figura 4.31 observam-se as curvas de extração experimentais e simuladas utilizando o modelo híbrido proposto por FIORI *et al.* (2009). De modo geral, o modelo foi capaz de ajustar os dados experimentais de maneira satisfatória. Entretanto, nota-se que no experimento nº 2, 3 e 4 (maiores solubilidades) a transição entre etapa controlada pela fase fluida e a controlada pela fase sólida não é bem modelada. Além disso, no experimento nº 3 há a tendência de superestimar o rendimento da extração nos instantes finais da extração. Nos experimentos nº 8 e 9, essa tendência é invertida, pois o rendimento simulado é menor no final da extração. O experimento nº 6 (maior diâmetro) não foi modelado de forma satisfatória, subestimando o valor calculado da massa extraída em boa parte da curva de extração.

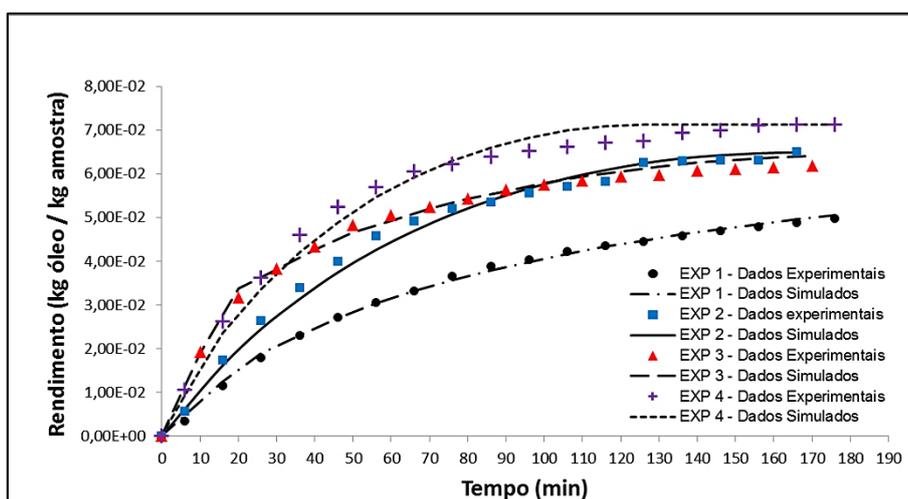


Figura 4.30 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo híbrido SC-BICM para os experimentos 1, 2, 3 e 4

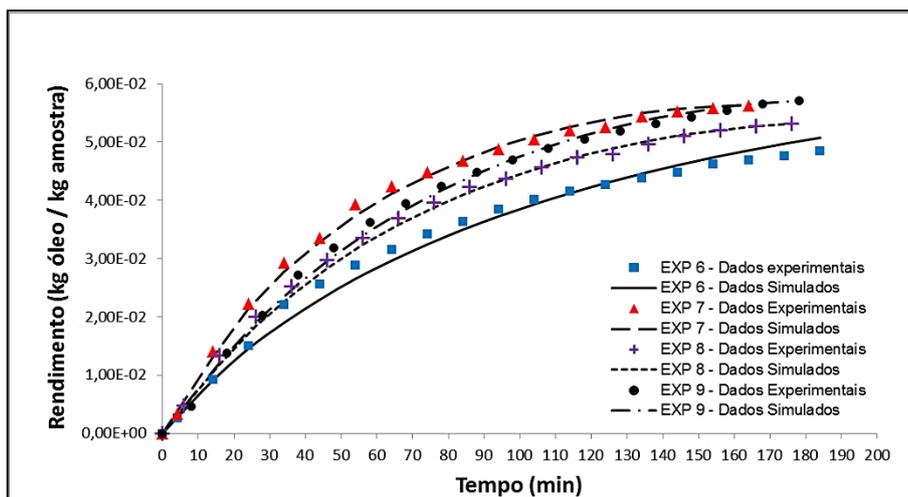


Figura 4.31 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo híbrido SC-BICM para os experimentos 6, 7, 8 e 9

Novamente, os gráficos do experimento nº 12 não foram mostrados, pelos motivos expostos anteriormente. Entretanto, novamente o coeficiente de transferência de massa estimado é significativamente maior para esse caso, fato que pode explicado pelas teses já expostas: aumento da temperatura e solvente acessar somente as camadas superficiais.

Observando a Tabela 4.6, nota-se que o coeficiente de transferência de massa na parede celular estimado apresentou variação significativa entre os experimentos, o que não era esperado, especialmente entre os experimentos realizados sob mesmas condições de temperatura e pressão. O parâmetro fundamental para este modelo, o diâmetro da célula contidora de óleo, foi estimado como sendo igual a 29 μm , baseando-se no estudo de FIORI (2009), que estudou a extração supercrítica de óleos de semente de girassol. Entretanto, não foi possível identificar estruturas que pudessem ser consideradas como “células contidoras de óleo” nas imagens obtidas por MEV tanto do pellet quanto das brácteas do lúpulo. De todo modo, uma partícula originária de um pellet, se aproximada como uma esfera, pode ser dividida em cascas (camadas) e os conceitos no modelo híbrido ainda podem ser aplicados, mas o coeficiente de transferência de massa na fase sólida não pode representar a resistência na casca da célula contidora de óleo. Nesse caso, a espessura da casca torna-se um novo parâmetro ajustável, impactando na fração de óleo livre e, conjuntamente com o coeficiente de transferência de massa, na taxa de extração. Para analisar a influência desse parâmetro nas curvas simuladas e nos coeficientes de transferência de massa estimados, os dados experimentais foram ajustados considerando-se espessuras de camada de 45 e 65 μm , além do valor originalmente usado de 29 μm . Os resultados são expostos na Tabela 4.10 e na Figura 4.32:

Tabela 4.10 – Parâmetros do modelo de SC-BICM para espessuras da camada diferentes

Experimento	Espessura da camada ($m \times 10^6$)					
	29		45		65	
	k_c $\frac{m}{s} \times 10^7$	E $kg^2 \times 10^{10}$	k_c $\frac{m}{s} \times 10^7$	E $kg^2 \times 10^{10}$	k_c $\frac{m}{s} \times 10^7$	E $kg^2 \times 10^{10}$
1	4,27	0,84	2,26	1,89	1,12	9,74
2	8,40	7,54	4,80	4,01	2,46	1,59
3	2,44	4,63	1,41	2,99	0,82	5,68
4	8,45	12,0	4,33	8,27	2,18	3,55
6	9,67	7,80	5,75	4,40	3,23	1,01
7	5,36	1,22	3,18	0,44	2,28	0,69
8	7,66	1,76	4,54	0,69	2,40	1,68
9	8,60	1,53	4,77	0,66	2,51	1,37

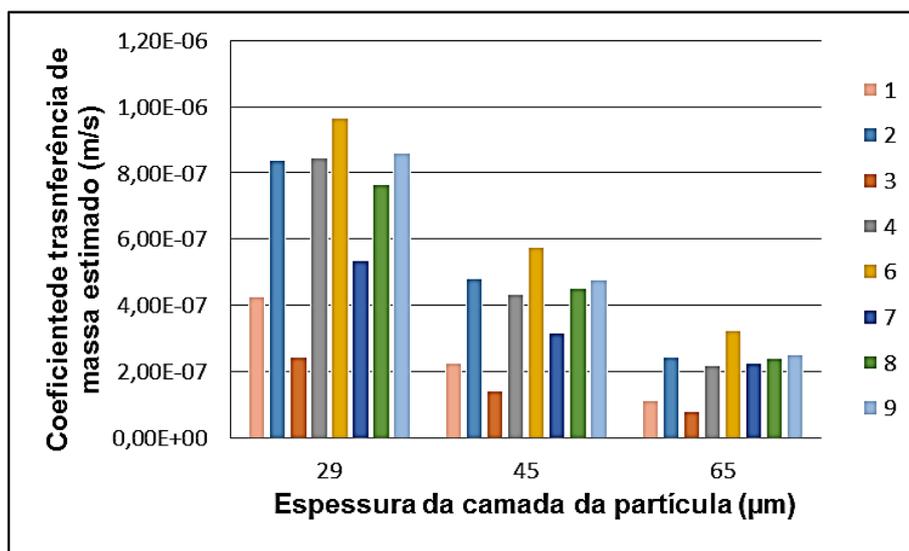


Figura 4.32 – Coeficientes de transferência de massa obtidos para diferentes espessuras das camadas da partícula sólida

Nota-se primeiramente que os valores da função objetivo foram menores ao se utilizar 65 ou 45 μm , especialmente esse último. Em segundo lugar, os coeficientes de transferência de massa estimados para os experimentos nº 6 a 9 (diâmetros da partícula e distribuições granulométricas diferentes) foram mais próximos entre si. De fato, o desvio padrão dos coeficientes para esses quatro experimentos foi aproximadamente 4 vezes menor ao se utilizar 65 μm , se comparado ao desvio padrão calculado ao se utilizar 29 μm . A Tabela 4.11 resume esses resultados:

Tabela 4.11 – Análise dos desvios padrão dos coeficientes de transferência de massa na parede celular

Diâmetro da célula contentora de óleo ($m \times 10^6$)	Desvio padrão dos coeficientes de transferência de massa estimados para os experimentos nº 6 a 9 $\left(\frac{m}{s}\right)$
29	$1,83 \times 10^{-7}$
45	$1,06 \times 10^{-7}$
65	$4,27 \times 10^{-8}$

Nota-se também ao analisar a Tabela 4.10 que, independente do diâmetro da célula utilizado, os experimentos com maiores pressões foram os com piores resultados em termos da função objetivo. Além disso, o experimento nº 6 somente foi simulado de forma satisfatória quando foi considerado 65 μm como diâmetro da célula contentora de óleo.

4.3.5.1 Análise da influência da distribuição granulométrica

Os experimentos nº 6 a 9 foram também simulados dividindo-se as partículas sólidas em diferentes classes granulométricas, conforme proposto por FIORI (2009). Cada classe granulométrica é simulada individualmente, cada uma com taxas de transferência de massa, graus de exaustão e frações de óleo livre independentes. Para os experimentos nº 6 e 7 foram consideradas duas classes granulométricas: uma com diâmetro equivalente a abertura da peneira onde as partículas foram retidas e outra com diâmetro igual à abertura da peneira imediatamente acima. Para os experimentos nº 8 e 9 foram utilizadas as classes demonstradas na Tabela 3.8. Em função dos resultados obtidos ao se utilizar o modelo híbrido considerando o diâmetro médio, a espessura da camada foi considerada como igual a 65 μm .

Analisando a Figura 4.33 nota-se divergência entre os dados simulados e os experimentais nos instantes finais da extração, com valores simulados menores para os experimentos nº 7, 8 e 9 e maiores no experimento nº 6. Além disso, a etapa de transição não é simulada de forma satisfatória.

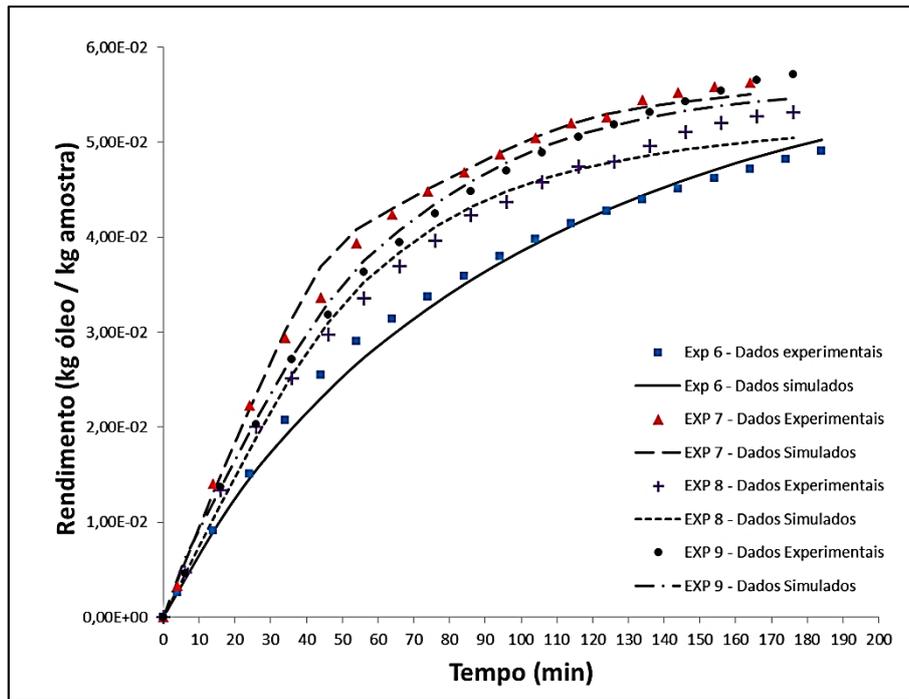


Figura 4.33 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo híbrido SC-BICM granulométrico para os experimentos 6, 7, 8 e 9

A dispersão (desvio padrão) dos coeficientes de transferência de massa foi 1,17 m/s, quase três vezes maior do que no modelo que considera o diâmetro médio. Os parâmetros obtidos são mostrados na Tabela 4.12:

Tabela 4.12 – Parâmetros do modelo SC-BICM granulométrico obtidos

Experimento	k_c $\frac{m}{s} \times 10^7$	E $kg^2 \times 10^{10}$
6	3,05	0,59
7	1,73	1,74
8	4,36	4,73
9	3,98	3,08

Em tese, ao se utilizar classes granulométricas diferentes os resultados da modelagem deveriam ser melhores, pois a fração de óleo livre e, conseqüentemente, os coeficientes de transferência de massa em cada momento da extração são calculados individualmente. Novamente, nesse modelo considera-se que a camada externa da partícula contém somente óleo livre. Utilizando-se a Equação (2.37) pode-se calcular a fração de óleo livre para cada classe granulométrica. Na Tabela 4.13 são exibidos os valores calculados para o experimento nº 8, que apresentou o maior valor da função objetivo:

Tabela 4.13 – Frações de óleo livre calculadas para cada classe granulométrica

Classe granulométrica	Número de cascas	Fração de óleo livre
1	3	0,704
2	4	0,578
3	4	0,578
4	6	0,421
5	8	0,330

A relativa piora na simulação ao se considerar as diversas classes granulométricas pode indicar que a fração de óleo extraída rapidamente no início do processo não tem correlação direta com o diâmetro da partícula. O modelo híbrido foi aplicado originalmente por FIORI *et al.* (2009) para simular o processo de extração de sementes de uva moídas e no presente trabalho, a extração foi feita a partir de pellets de lúpulo. É possível que a hipótese de células quebradas e intactas não se aplica aos pellets, pois no processo de peletização as inflorescências do lúpulo são moídas e extrusadas.

4.3.6 Modelo proposto – brácteas

No modelo proposto, descrito na seção 3.6, é necessário o teor do óleo ligado no interior das células vegetais. Esse parâmetro é considerado fixo para todas as amostras, ou seja, independe do grau de fragmentação da partícula, da pressão e temperatura do solvente ou da forma da partícula (pellet ou bráctea). De modo geral, como mostrado na Figura 4.34, as cinéticas obtidas nas extrações podem ser divididas em três etapas:

- 1 – Etapa limitada pela solubilidade, na qual a taxa de transferência de massa é elevada, saturando o solvente – exceto nos experimentos nº 10 e 11.
- 2 – Etapa com taxa de extração intermediária, na qual o solvente não sai saturado da célula de extração.
- 3 – Etapa com menor taxa de extração que se estende até o fim do experimento.

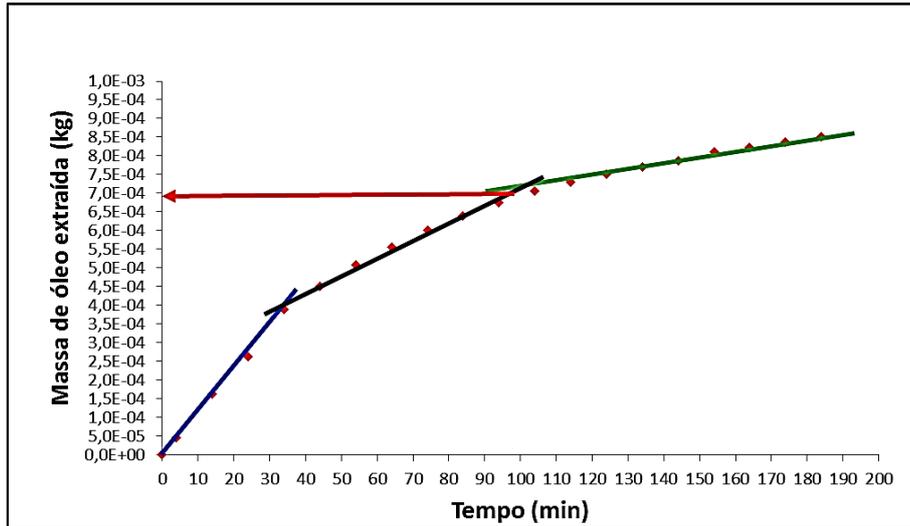


Figura 4.34 – Análise da curva de extração do experimento nº 6

A seta na Figura 4.34 indica o ponto de inflexão considerado como o fim da segunda etapa e o início da terceira etapa. A partir desse ponto (m^i), considera-se que todo extrato livre foi extraído e resta apenas o extrato ligado. Deste modo, calcula-se o teor inicial da fração ligada pela Equação (4.3):

$$x_v = \frac{m^\infty - m^i}{F} \quad (4.3)$$

A Tabela 4.14 mostra as concentrações obtidas. Considerando a imprecisão do método utilizado para calcular o teor de extrato ligado, os resultados são coerentes com a hipótese de que o teor de extrato ligado é fixo. Para a simulação, foi utilizada média dos valores obtidos para os experimentos que chegaram nas etapas finais da extração: 1,59 %.

Tabela 4.14 – Teores iniciais do extrato ligado obtidos utilizando-se a equação (4.3)

Experimento	Teor de inicial do extrato ligado $\left(\frac{kg_{extrato}}{kg_{amostra}} \times 10^{-2}\right)$
1	1,85
2	1,74
3	1,48
4	1,26
6	1,76
7	1,56
8	1,53
9	1,39
10	1,32
11	2,27
12	1,33

Na Figura 4.35 são mostradas as curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto, em termos de rendimento, para os experimentos realizados com brácteas:

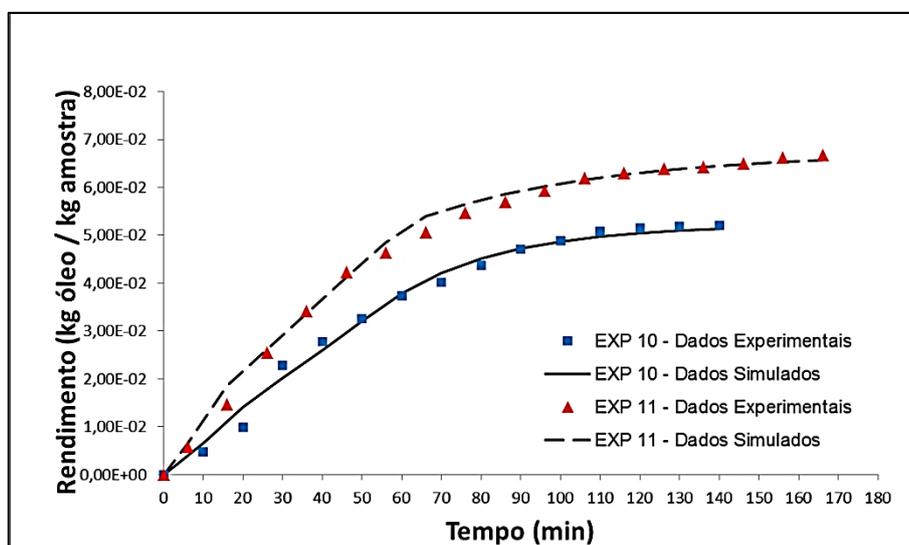


Figura 4.35 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto granulométrico para os experimentos 10 e 11

Nota-se bom ajuste dos dados experimentais, com a ressalva: para o experimento nº 11 os valores simulados são maiores na região de transição entre a primeira e a segunda etapa. Ao observar a Tabela 4.14, verifica-se que o teor de óleo ligado estimado para experimento é o maior dentre todos, o que explica a divergência nos dados simulados. Na Tabela 4.15 são mostrados os resultados das simulações:

Tabela 4.15 – Parâmetros ajustáveis obtidos com o modelo proposto

Experimento	$k_f \left(\frac{m}{s}\right)$	$k_s \left(\frac{m}{s}\right)$	$E (kg^2)$
10	$9,03 \times 10^{-7}$	$1,66 \times 10^{-7}$	$5,12 \times 10^{-11}$
11	$2,63 \times 10^{-7}$	$2,24 \times 10^{-8}$	$4,75 \times 10^{-11}$

Nota-se grande discrepância entre os valores dos parâmetros ajustáveis, o que é incoerente com os dados experimentais, pois as duas curvas de extração são praticamente paralelas. No experimento nº 10 foi utilizada a bráctea íntegra enquanto que no 11 as brácteas foram moídas. Analisando a Tabela 4.1, nota-se que, em virtude do processamento da matriz vegetal, as áreas superficiais específicas são significativamente diferentes: 365% de diferença. Ao analisar os coeficientes de transferência de massa pelos produtos $k_s a_0$ e $k_f a_0$, obtêm-se os resultados mostrados na Tabela 4.16 e que podem indicar que a

metodologia adotada para calcular a áreas superficiais específicas das brácteas íntegras e/ou moídas não foi adequada.

Tabela 4.16 – Análise do impacto da área superficial específica nos coeficientes de transferência de massa

Experimento	$k_f a_0 \left(\frac{1}{s}\right)$	$k_s a_0 \left(\frac{1}{s}\right)$
10	$2,61 \times 10^{-4}$	$4,80 \times 10^{-5}$
11	$3,54 \times 10^{-4}$	$3,02 \times 10^{-5}$

As áreas superficiais foram calculadas a partir das equações (3.19) e (3.26) explicadas na seção 3.5. Alternativamente, pode-se modificar a equação (3.27) – relação entre área e volume de uma partícula para partículas em formato de placa com base quadrada:

$$\frac{a_p}{V_p} = \frac{2(L_p^2 + eL_p)}{eL_p^2} = 2\left(\frac{1}{e} + \frac{1}{L_p}\right) \quad (4.4)$$

$$a_0]_{placas} = 2(1 - \varepsilon)\left(\frac{1}{e} + \frac{1}{L_p}\right) \quad (4.5)$$

Na Tabela 4.17 são mostrados os parâmetros ajustáveis obtidos para os experimentos nº 10 e 11 utilizando-se dessas equações. Verificam-se áreas superficiais mais próximas e, conseqüentemente, valores de coeficientes de transferência de massa também mais parecidos.

Tabela 4.17 – Coeficientes de transferência de massa obtidos com cálculo alternativo da área superficial

Experimento	$a_0 \left(\frac{1}{m}\right)$	$k_f \left(\frac{m}{s}\right)$	$k_s \left(\frac{m}{s}\right)$	$k_f a_0 \left(\frac{1}{s}\right)$	$k_s a_0 \left(\frac{1}{s}\right)$	$E (kg^2)$
10	7155	$3,61 \times 10^{-8}$	$7,03 \times 10^{-9}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$5,03 \times 10^{-5}$	$5,49 \times 10^{-11}$
11	7634	$5,75 \times 10^{-8}$	$3,86 \times 10^{-9}$	$4,39 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-5}$	$6,78 \times 10^{-11}$

4.4 SÍNTESE DOS RESULTADOS E APLICAÇÃO DO MODELO PROPOSTO PARA EXTRAÇÃO DE LÚPULO EM PELLET

Dos resultados experimentais, pode-se destacar:

- Solubilidade do extrato no dióxido de carbono supercrítico é diretamente proporcional à massa específica do solvente dentro do intervalo analisado.
- Rendimento da extração não sofreu influência significativa do diâmetro médio das partículas e da distribuição granulométrica destas. Apenas no

experimento nº 12, com diâmetro médio acima de 1 mm notou-se queda no rendimento da extração em função dessa propriedade da amostra.

- O menor diâmetro das partículas no experimento nº 7 aumentou a taxa de extração, em comparação com a taxa do experimento nº 6 (diâmetro 1,85 vezes maior).
- Rendimento da extração sensível à massa específica do solvente.
- Rendimento da extração sensível à temperatura do processo, para massas específicas do solvente semelhantes.
- As imagens obtidas por MEV indicam que parte do extrato é removida da superfície das partículas.

Da análise crítica dos resultados da modelagem matemática, pode-se destacar:

- Do modelo de dessorção, é possível inferir que a solubilidade do solvente deve ser considerada na modelagem e também que a concentração do extrato na fase sólida é determinante para calcular a taxa de extração nas etapas finais do processo.
- Ao analisar as curvas de extração simuladas pelo modelo de núcleo retrátil, nota-se que considerar a difusão interna como mecanismo determinante durante todo o processo leva a discrepâncias com os resultados experimentais.
- Do modelo de células intactas e quebradas e do modelo híbrido, não foi possível estabelecer uma relação direta entre o diâmetro da partícula sólida com a fração de óleo livre estimada ou calculada.

Com base nos resultados expostos acima, nas características do extrato de lúpulo divulgadas por KATSIOTIS *et al.* (1989) e ZANOLI & ZAVATTI (2008) e nos pressupostos sobre a distribuição dos extratos nas matrizes vegetais de REVERCHON (1997), foram elaboradas as seguintes hipóteses para a extração do lúpulo em pellet:

- a) A concentração do extrato na fase sólida controla todo o processo de extração, entretanto, no início do processo a taxa de transferência de massa é alta o suficiente para saturar o solvente.
- b) Cada pellet possui uma concentração única da fração ligada e o processo de moagem não altera a distribuição dessa concentração. Em outras palavras,

cada partícula sólida gerada após a moagem possui a mesma concentração da fração ligada que o pellet.

O modelo proposto aplicado para pellets também possui duas equações que descrevem a transferência de massa: uma para o óleo livre e outra para o ligado. Entretanto, na etapa inicial, a transferência de massa não é controlada pela fase fluida, mas pela fase sólida. Deste modo, há dois coeficientes de transferência de massa para a fase sólida, ambos obtidos por ajuste dos dados experimentais. As equações (4.6) e (4.7) descrevem as taxas de transferência de massa para o modelo proposto:

$$J(x \geq x_v, y) = k_s^1 a_0 \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y_r}\right) \quad (4.6)$$

$$J(x \leq x_v, y) = k_s^2 a_0 \rho_s x \left(1 - \frac{y}{y_r}\right) \quad (4.7)$$

Para a modelagem matemática, o teor inicial da fração ligada foi considerado novamente como a média dos valores obtidos, conforme Tabela 4.14. Na Figura 4.36 e na Figura 4.37 são mostrados os resultados das simulações utilizando-se esse modelo:

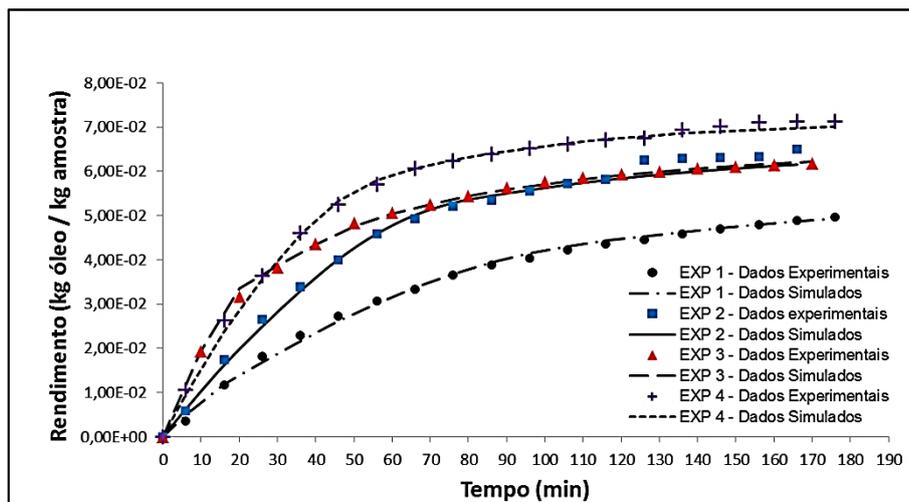


Figura 4.36 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto para os experimentos 1, 2, 3 e 4

Nota-se bom ajuste das curvas experimentais. A divergência nos instantes finais para os experimentos nº 2 e 4 novamente é explicada pela necessidade de se parar a extração para abastecer a bomba de solvente.

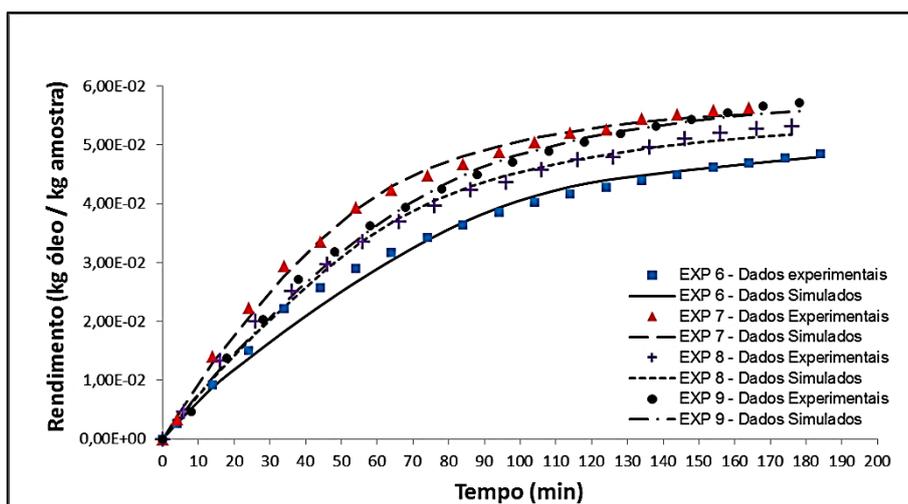


Figura 4.37 – Curvas de extração experimentais e simuladas pelo modelo proposto para os experimentos 6, 7, 8 e 9

Exceto para o experimento n° 6, o modelo foi capaz de simular o processo de forma satisfatória. Os parâmetros ajustáveis e a função objetivo são mostrados na Tabela 4.18:

Tabela 4.18 – Parâmetros obtidos para o modelo proposto para pellets

Exp.	k_s^1 $(\frac{m}{s} \times 10^8)$	k_s^2 $(\frac{m}{s} \times 10^8)$	E $kg^2 \times 10^{10}$
1	5,12	2,52	1,42
2	10,4	3,47	1,16
3	4,70	3,41	0,57
4	12,1	4,60	0,93
6	7,13	2,34	6,23
7	7,90	4,90	1,24
8	8,70	5,27	2,52
9	8,10	5,54	1,91
12	20,1	19,7	0,97

São notórios os valores significativamente maiores para o experimento n° 12 e a proximidade entre os dois coeficientes, o que reforça a hipótese de que o solvente acessou somente as camadas externas, ou seja, majoritariamente o solvente livre. Pode-se observar também que o experimento n° 1 teve coeficientes de transferência de massa inferiores aos outros experimentos, mesmo sob condições semelhantes de temperatura, pressão e diâmetro da partícula, resultado observado também nos outros modelos matemáticos.

Para fins de comparação, na Figura 4.38 são mostrados os valores das funções objetivos calculados com o modelo proposto para pellets e com o de SOVOVÁ (1995):

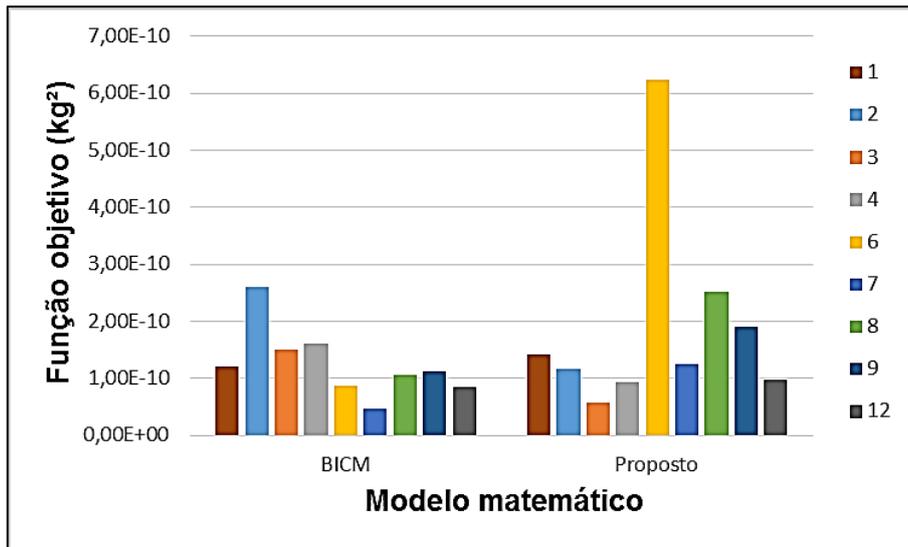


Figura 4.38 – Comparativo em termos da função objetivos entre os modelos proposto para pellets e o de SOVOVÁ (1995)

Considerando que o modelo proposto possui um parâmetro ajustável a menos, os resultados podem ser considerados satisfatórios. O relativo pior resultado para o experimento com grande diâmetro da partícula (nº 6) indica que o modelo proposto necessita de aprimoramentos para descrever melhor a primeira etapa da extração.

5 CONCLUSÕES

A extração supercrítica com dióxido de carbono lúpulo se mostrou complexa, com interferência de todos os parâmetros estudados nesse trabalho (temperatura, pressão, diâmetro da partícula, classe granulométrica e processamento da matéria prima). Foi possível alcançar rendimento de 7,1% ao se utilizar o solvente com massa específica de $746,10 \text{ kg m}^{-3}$ (200 bar e 55° C) ao se extrair de pellets e de 6,7% das brácteas moídas, mas com massa específica de 655 kg m^{-3} (100 bar e 35° C). Ao se usar diâmetro da partícula acima de 1 mm, o rendimento da extração caiu drasticamente. Entre $3,90 \times 10^{-4}$ e $7,25 \times 10^{-4}$ m, o diâmetro da partícula não impactou no rendimento da extração, mas foi possível detectar melhora na taxa ao se utilizar partículas de menor diâmetro.

Não foi possível detectar uma estrutura específica na qual o extrato de lúpulo é armazenado. Entretanto, ficou evidente pelas imagens obtidas por MEV que há mudança significativa na superfície das partículas após a extração, indicando que parte do extrato está livre sobre a estrutura das brácteas. Tanto a partícula gerada pela moagem do pellet quanto a gerada pela moagem da bráctea seca apresentaram características visuais semelhantes antes da extração.

Pela análise das curvas de extração do lúpulo em pellet foi possível identificar três etapas: uma limitada pela solubilidade, outra com dependência da concentração na fase sólida mas com taxas de extração elevadas e uma última, mais lenta, mas também dependente da concentração na fase sólida. Os dois experimentos feitos a partir das brácteas mostraram duas etapas: uma limitada pela solubilidade e outra dependente da concentração na fase sólida.

Os modelos matemáticos estudados nesse trabalho foram capazes de ajustar os dados experimentais de forma satisfatória, exceto o de núcleo retrátil. Entretanto, os modelos baseados na hipótese de células quebradas e intactas não foram capazes de correlacionar a fração de óleo livre com a moagem das partículas, indicando que a disposição do extrato do lúpulo não pode ser descrita com essa hipótese. Dentre estes modelos, o baseado na relação de equilíbrio destacou-se, pois apresentou valores das funções objetivo relativamente baixos com apenas dois parâmetros ajustáveis.

O modelo proposto para a extração das brácteas secas mostrou-se capaz de ajustar os dados experimentais e foi possível estendê-lo ao processo de extração do lúpulo em pellet, ajustando a primeira etapa para que seja limitada pela concentração na fase sólida.

5.1 SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Analisar a composição do extrato do lúpulo para determinar as frações de óleos essenciais e de resinas obtidas em condições de temperatura e pressão diferentes e analisar a composição ao longo da extração, para confirmar a hipótese de que o extrato livre é composto majoritariamente de resinas e extraídos nas fases iniciais.
- Aprimorar os modelos propostos para abranger experimentos com diâmetro da partícula maiores.
- Determinar se partículas maiores podem de fato criar regiões inacessíveis ao solvente supercrítico, comparando o percentual de extrato na matriz vegetal antes e depois da extração supercrítica, por meio de extrações com solvente orgânico.
- Aprimorar o módulo experimental para que não seja necessário interromper a extração para abastecimento da bomba seringa.
- Analisar a influência da vazão de solvente no processo de extração supercrítica.
- Efetuar extrações com pressões acima de 200 bar para investigar a massa específica a partir da qual não há incremento da solubilidade do extrato de lúpulo.
- Efetuar extrações fracionadas, para separação do óleo essencial da resina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira.** Rio de Janeiro, Brasil. Novembro de 2014. Disponível em: < <http://www.abiquim.org.br/pdf>>. Acesso em 07 de janeiro de 2015.
- BALACHANDRAN S.; KENTISH S.E.; MAWSON R. **The effects of both preparation method and season on the supercritical extraction of ginger.** *Separation and Purification Technology*, n. 48, p. 94-105, March, 2006.
- BERNOTIENÉ G.; NIVINSKIENÉ O.; BUTKIENÉ R.; MOCKUTÉ D. **Chemical composition of essential oils of hops (*Humulus lupulus* L.) growing wild in Auskštaitija.** *CHEMIJA*, t. 15, n. 2, p. 31-36, 2004.
- BRUNNER G. **Supercritical fluids: technology and application to food processing.** *Journal of Food Engineering*, n. 67, p. 21-33, March, 2005.
- BRUNNER G. **Applications of Supercritical Fluids.** *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, p. 321-342, 2010:1.
- CAMPOS L.M.A.S; MICHIELIN E.M.Z; DANIELSKI L.; FERREIRA S.R.S. **Experimental data and modeling the supercritical fluid extraction of marigold (*Calendula officinalis*).** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 34, p. 163-170, June, 2005.
- CAVALCANTI R. N; MEIRELES M. A. A. **Comprehensive Sampling and Sample Preparation.** Elsevier Inc., 2012. Cap. 2.07: Fundamentals of Supercritical Fluid Extraction, p. 117-133.
- CONDORI S.Q. **Determinação de parâmetros de processo nas diferentes etapas da extração supercrítica de produtos naturais: *Artemisia annua*, *Cordia verbenácea*, *Ocimum selloi* e *Foeniculum vulgare*.** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, 2005. 239 p. Tese (Doutorado).
- EYRES G.; DUFOUR J-P. **Beer in Health and Disease Prevention.** 1 ed. Elsevier, 2009. Cap. 22: Hop Essential Oil: Analysis, Chemical Composition and Odor Characteristics, p. 239-254.
- FERREIRA S.R.S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino.** Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, 1996. 219 p. Tese (Doutorado).
- FIORI L. **Supercritical extraction of sunflower seed oil: experimental data and model validation.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 50, p. 218-224, September, 2009.
- FIORI L.; BASSO D.; COSTA P. **Seed oil supercritical extraction: Particle size distribution of the milled seeds and modeling.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 47, p. 174-181, December, 2008.

- FIORI L.; BASSO D.; COSTA P. **Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the ‘broken and intact cells’ and the ‘shrinking-core’ models.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 48, p. 131-138, April, 2009.
- HEIDARYAN, E.; JARRAHIAN, A. **Modified Redlich-Kwong equation of state for supercritical carbon dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 81, p. 92-98, September, 2013.
- JAHN G. B. **Extração supercrítica do óleo de farelo de arroz e obtenção de frações enriquecidas em γ -orizanol.** Florianópolis: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. 120 p. Dissertação (Mestrado).
- KATSIOTIS S.T.; LANGEZAAL, C.R.; SCHEFFER J.J.C.; VERPOORTE R. **Comparative study of the essential oils from hops of various *Humulus lupulus* L. cultivars.** *Flavour and Fragrance Journal*, V. 4, p. 187-191, 1989.
- KITZBERGER C. S. G. **Obtenção de Extrato de Cogumelo Shiitake (*Lentinula edodes*) com CO₂ a Alta Pressão.** Florianópolis: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005. 127 p. Dissertação (Mestrado).
- KOKETSU, M.; GONÇALVES, S. L. **Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor.** Rio de Janeiro. EMBRAPA CTAA, 1991. 24 p.
- KUMORO A. C.; HASAN M. **Modeling of supercritical carbon dioxide extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata* leaves.** *Chemical Engineering Communications*, 195:1, p. 72-80, November, 2007.
- LANGEZAAL C. R.; CHANDRA A.; KATSIOTIS S. T.; SCHEFFER J. J. C; HAAN A. B. **Analysis of Supercritical Carbon Dioxide Extracts from Cones and Leaves of a *Humulus lupulus* L. Cultivar.** *Journal of the Science of Food and Agriculture*, n. 92, p. 115-176, August, 2014.
- MELO M.M.R; SILVESTRE A.J.D.; SILVA C.M. **Supercritical fluid extraction of vegetable matrices: Applications, trends and future perspectives of a convincing green technology.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 53, p. 455-463, March, 1990.
- NANCE M. R.; SETZER W.N. **Volatile components of aroma hops (*Humulus lupulus* L.) commonly used in beer brewing.** *Journal of Brewing and Distilling*, v. 2, p. 16-22, April, 2011.
- OPSTAELE F. V.; GOIRIS K.; ROUCK G. D.; AERTS G.; COOMAN L. D. **Production of novel varietal hop aromas by supercritical fluid extraction of hop pellets— Part 1: Preparation of single variety total hop essential oils and polar hop essences.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 69, p. 45-56, September, 2012.

- OUYANG L-B. **New correlations for predicting the density and viscosity of supercritical carbon dioxide under conditions expected in Carbon Capture and Sequestration operations.** *The Open Petroleum Engineering Journal*, n. 4, p. 13-21, 2011.
- PERAKIS C.; LOULI V.; MAGOULAS K. **Supercritical extraction of black pepper oil.** *Journal of Food Engineering*, n. 71, p. 386-393, December, 2005.
- POVH N.P.; MARQUES M.A.O.; MEIRELES M.A.A. **Supercritical CO₂ extraction of essential oil and oleoresin from chamomile (*Chamomilla recutita* [L.] Rauschert).** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 21, p. 245-256, November, 2001.
- PRODANOV C.C. **Metodologia do trabalho científico: métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico.** 2 Ed., Novo Hamburgo. Feevale, 2013. 277 p.
- PUIGGENE J.; LARRAYOZ M.A.; RECASENS F. **Free fluid-to-supercritical fluid mass transfer in packed beds.** *Chemical Engineering Science*, Vol. 52, n. 2, p. 195-212, 1997.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids.** 4th edition, McGraw-Hill, 1987.
- REVERCHON E. **Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 10, p. 1-37, April, 1997.
- REVERCHON E.; MARRONE C. **Modeling and simulation of the supercritical CO₂ extraction of vegetable oils** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 19, p. 161-175, February, 2001.
- ROCHOVÁ L.; SOVOVÁ H.; SOBOLÍK V.; ALLAF K. **Impact of seed structure modification on the rate of supercritical CO₂ extraction** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 44, p. 211-218, March, 2008.
- RÓJ E.; GAGOŚ M.; DOBRZYŃSKA-INGER A. **Cost optimization of extract production in supercritical extraction process with use of CO₂ – a novel approach.** *Procedia Engineering*, n. 42, p. 323-328, 2012.
- ROY B.C.; GOTO M.; HIROSE T. **Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 35, p. 607-612, 1996.
- SAHENA F; ZAIDUL I.S.M; JINAP S.; KARIM A.A.; ABBAS K.A.; NORULAINI N.A.N.; OMAR A.K.M. **Application of supercritical CO₂ in lipid extraction – A review.** *Journal of Food Engineering*, n. 95, p. 240-253, 2009.
- SCHOTTE W. **Prediction of the molar volume at the normal boiling point.** *The Chemical Engineering Journal*, n. 48, p. 167-172, 1992.

- SHI J.; KAKUDA Y.; ZHOU X.; MITTAL G.; PAN Q. **Correlation of mass transfer coefficient in the extraction of plant oil in a fixed bed for supercritical CO₂.** *Journal of Food Engineering*, n. 78, p. 33-40, 2007.
- SILVA L. P. S.; MARTÍNEZ J. **Mathematical modeling of mass transfer in supercritical fluid extraction of oleoresin from red pepper.** *Journal of Food Engineering*, n. 133, p. 30-39, February, 2014.
- SIMEONOVE.; TSIBRANSKA I.; MINCHEV A. **Solid-liquid extraction from plants – experimental kinetics and modeling.** *Chemical Engineering Journal*, n. 73, p. 255-259, June, 1999.
- SKERGET M; KNEZ Z. **Modeling high pressure extraction processes.** *Computers & Chemical Engineering*, n. 25, p. 879-886, August, 2001.
- SOVOVÁ H. **Rate of the vegetable oil extraction with supercritical CO₂—I. Modelling of extraction curves.** *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, n. 3, p. 409-414, 1994.
- SOVOVÁ H. **Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 33, p. 35-52, January, 2005.
- SOVOVÁ H.; JEZ J.; BÁRTLOVÁ M.; ST'ASTOVÁ J. **Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 33, p. 295-301, December, 1995.
- STEFFANI E. **Modelagem Matemática do Processo de Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Ho-Sho (*Cinnamomum camphora* Nees & Eberm var. *linaloolifera* Fujita) utilizando CO₂.** Florianópolis: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 92 p. Tese (Doutorado).
- TAN C.; LIOU D. **Modeling of desorption at supercritical conditions.** *AICHE J*, n. 35, p. 1029-1031, 1989.
- UNIVERSITY OF GEORGIA'S CENTER FOR INVASIVE SPECIES AND ECOSYSTEM HEALTH. **BugwoodImages.** Estados Unidos da América, 2015. Disponível em: < <http://www.forestryimages.org/>>. Acesso em 18 de janeiro de 2015.
- U.S. DEPARTMENT OF HEALTH & HUMAN SERVICES. **The PubChem Project.** Estados Unidos da América, 2014. Disponível em: < <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>>. Acesso em 29 de julho de 2014.
- VARGAS R.M.F.; CASSEL E.; GOMES G.M.F.; LONGUI L.G.S.; ATTI-SERAFINI L.; ATTI-SANTOS A.C. **Supercritical extraction of carqueja essential oil: experiments and modeling.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, n. 03, p. 375-382, July, 2006.

- YONEI Y.; OHINATA H.; YOSHIDA R.; SHIMIZU Y.; YOKOYAMA C. **Extraction of Ginger Flavor with Liquid or Supercritical Carbon Dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 8, p. 156-161, June, 1995.
- ZANCAN K. C.; MARQUES M. O. M.; PETENATE A. J.; MEIRELES M. A. A. **Extraction of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) oleoresin with CO₂ and co-solvents: a study of the antioxidant action of the extracts.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 24, p. 57-76, November, 2002.
- ZANOLI P.; ZAVATTI M. **Pharmacognostic and pharmacological profile of *Humulus lupulus* L.** *Journal of Ethnopharmacology*, n. 116, p. 383-396, 2008.
- ZIZOVIC I.; STAMENIĆ M.; ORLOVIĆ A.; SKALA D. **Supercritical carbon dioxide extraction of essential oils from plants with secretory ducts: Mathematical modelling on the micro-scale.** *The Journal of Supercritical Fluids*, n. 46, p. 285-292, October, 2008.