

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA  
UNIDADE INDUSTRIAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS  
ESSENCIAIS POR ARRASTE A VAPOR**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**RAFAEL BUSATO SARTOR**

**PORTO ALEGRE, RS  
2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE UMA  
UNIDADE INDUSTRIAL DE EXTRAÇÃO DE ÓLEOS  
ESSENCIAIS POR ARRASTE A VAPOR**

**RAFAEL BUSATO SARTOR**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

**Orientadores:**

**Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.**

**Prof. Eduardo Cassel, D.Sc.**

**Coorientador:**

**Prof. Rafael de Pelegrini Soares**

**PORTO ALEGRE, RS  
2009**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem, Simulação e Otimização de uma Unidade Industrial de Extração de Óleos Essenciais por Arraste a Vapor*, elaborada por Rafael Busato Sartor como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Rubem Marió Figueiró Vargas, D.Sc.

---

Eng. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, D.Sc.

---

Prof. Jorge Otávio Trierweiler, D.Sc.



*“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,  
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”.*

*Chico Xavier*





# Agradecimentos

À minha família, cujo apoio incondicional, o constante suporte, otimismo e busca de equilíbrio que foram essenciais para realização desse trabalho.

Aos meus orientadores Argimiro R. Secchi, Eduardo Cassel e Rafael P. Soares pelo suporte, conhecimento e amizade transmitidos e principalmente pela orientação profissional. Ao GIMSCOP pelo acolhimento, infra-estrutura e amizade.

Aos meus amigos do PPGEQ/DEQUI Natanael, Jefferson, Paliga, Camila, Juliana, Milena, Guilherme, Franck, Luciane, Nauro, Cassiano, Fabio, Letícia e Thiéli pela troca de ideias, momentos de descontração e por toda amizade.

Ao pessoal do LOPE/PUCRS por todo o apoio e dedicação. À Tekton Óleos Essenciais Ltda por disponibilizar a unidade para coleta dos dados experimentais.

Ao FINEP-RS, SEBRAE-RS e CNPq pelo apoio financeiro.



# Resumo

Este trabalho aborda a modelagem matemática do processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor e a otimização deste processo em escala industrial. Utilizou-se dados experimentais de óleos essenciais de alecrim e citronela obtidos em uma unidade industrial de extração por arraste a vapor. O modelo é constituído de um sistema de equações diferenciais parciais, que representam o balanço de massa unidimensional nas fases vapor e sólido. Para resolver o modelo desenvolvido, utilizou-se o método das linhas com o uso da técnica de diferenças finitas para discretizar a coordenada espacial e suas derivadas, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias implementado no simulador EMSO. Os parâmetros do modelo foram estimados pelo método dos poliedros flexíveis, utilizando dois conjuntos de dados experimentais e um terceiro para sua validação. O modelo ajustou-se bem aos dados experimentais industriais, resultando, para duas condições ambientais e geográficas das plantas aromáticas de alecrim, em coeficiente global de transferência de massa de  $8,64 \times 10^{-4} s^{-1}$  e  $9,10 \times 10^{-4} s^{-1}$ , e a constante de equilíbrio de  $2,72 \times 10^{-4} m^3/kg$  e  $1,07 \times 10^{-2} m^3/kg$ . Enquanto que para a citronela obteve-se coeficiente global de transferência de massa de  $8,29 \times 10^{-4} s^{-1}$  e  $1,23 \times 10^{-3} s^{-1}$ , e constante de equilíbrio de  $1,25 \times 10^{-2} m^3/kg$  e  $1,52 \times 10^{-3} m^3/kg$ . Foi proposto também um problema de otimização para determinar o tempo ótimo de extração e o número de bateladas por dia. Os resultados da otimização do processo indicam que se pode reduzir o tempo de extração, permitindo que outras extrações sejam realizadas por dia, maximizando o volume de óleo extraído ao fim do dia.

**Palavras-chave:** Óleos Essenciais, Arraste a Vapor, Modelagem Matemática, Simulação Dinâmica, Otimização



# Abstract

This work has as objective the development of a mathematical model of essential oils extraction by steam distillation and the optimization of this process on an industrial scale. We used experimental data obtained from rosemary and citronella in an industrial steam distillation unit. The model consists a system of partial differential equations, which represent the one-dimensional mass balance in steam and solid phases. To solve the developed model, we used the method of lines with the finite differences technique to discretize the spatial coordinate and its derivatives, resulting in a system of ordinary differential equations implemented in the EMSO simulator. The model parameters were estimated by the method of flexible polyhedra, using two experimental runs and a third experimental run to test the model. The model fitted to the experimental data industry, resulting, for two environmental and geographical conditions of rosemary, in mass transfer coefficients of  $8,64 \times 10^{-4} s^{-1}$  and  $9,10 \times 10^{-4} s^{-1}$ , and the equilibrium constant of  $2,72 \times 10^{-4} m^3/kg$  and  $1,07 \times 10^{-2} m^3/kg$ . For citronella, the obtained mass transfer coefficient of  $8,29 \times 10^{-4} s^{-1}$  and  $1,23 \times 10^{-3} s^{-1}$  and equilibrium constant of  $1,25 \times 10^{-2} m^3/kg$  and  $1,52 \times 10^{-3} m^3/kg$ . It was also proposed an optimization problem to determine the optimum extraction time and number of batches per day. The optimization results indicate that the process can reduce the extraction time, allowing other extractions are performed each day, maximizing the essential oil volume extracted in the day.

**Key-words:** Essential Oil, Steam Distillation, Mathematical Modeling, Dynamic Simulation, Optimization



# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xvi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xx</b>
<b>Lista de Códigos</b>	<b>xxi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1 Óleos Essenciais . . . . .	5
2.2 Processos de Extração . . . . .	7
2.2.1 Hidrodestilação e destilação por arraste a vapor . . . . .	7
2.2.2 Extração por solventes orgânicos . . . . .	9
2.2.3 Extração com Fluido Supercrítico . . . . .	10
2.3 Custo Fixo de Investimento em <i>Scale-up</i> . . . . .	12
2.3.1 Extração Supercrítica . . . . .	12
2.3.2 Destilação por arraste a vapor . . . . .	13
2.4 Destilação por arraste a vapor . . . . .	13
2.5 Modelos Matemáticos . . . . .	15



<b>3</b>	<b>Processo Industrial e Modelagem Matemática</b>	<b>21</b>
3.1	Descrição do Processo . . . . .	21
3.2	Metodologia Experimental . . . . .	23
3.3	Modelagem Matemática . . . . .	25
3.4	Resolução Numérica . . . . .	29
3.4.1	Método das Linhas . . . . .	30
3.4.2	Diferenças Finitas . . . . .	31
3.4.3	Resolução do Modelo . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>35</b>
4.1	Obtenção de Parâmetros . . . . .	35
4.1.1	Cálculo de propriedades . . . . .	36
4.2	Estratégia de Estimação . . . . .	37
4.3	Resultados para Alecrim . . . . .	37
4.4	Resultados para Citronela . . . . .	40
4.5	Otimização Financeira . . . . .	42
4.6	Otimização do Tempo de Extração . . . . .	43
4.6.1	Alecrim . . . . .	45
4.6.2	Citronela . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Conclusões e Sugestões</b>	<b>49</b>
5.1	Conclusões . . . . .	49
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros . . . . .	50
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>52</b>
<b>A</b>	<b>Códigos do Modelo</b>	<b>57</b>

# Lista de Figuras

2.1	Sistema de hidrodestilação. Fonte: (LEAL, 2008). . . . .	8
2.2	Sistema de destilação por arraste a vapor. Fonte: (LEAL, 2008). . . . .	8
2.3	Sistema de extração por solvente orgânico. Fonte: (MARTINEZ, 2005). . . . .	9
2.4	Diagrama de fases do CO <sub>2</sub> . Fonte: (FILIPPIS, 2001). . . . .	10
2.5	Sistema de extração com fluido supercrítico. Fonte: (GOMES, 2003). . . . .	11
3.1	Fluxograma do processo industrial. . . . .	23
3.2	Folhas de Alecrim e Citronela. . . . .	24
3.3	Comparação entre a curva experimental obtida em laboratório e na indústria . . . . .	25
3.4	Sentido do eixo z. . . . .	28
3.5	Divisão de um domínio distribuído em diferenças finitas. . . . .	31
4.1	Simulação do rendimento nos experimentos vA630 e vA430 . . . . .	39
4.2	Validação dos parâmetros com a curva vA580 . . . . .	39
4.3	Simulação do rendimento nos experimentos iA457 e iA352 . . . . .	40
4.4	Simulação do rendimento nos experimentos pC442, pC353 e pC507 . . . . .	42
4.5	Relação do custo, receita e lucro por processo de extração. Valores adimensionados pelo máximo valor obtido. . . . .	44
4.6	Curva de otimização do tempo de cada extração para as curvas A630, A580 e A430 . . . . .	45

4.7	Curva de otimização do tempo de cada extração para as curvas iA457 e iA352 . . . . .	46
4.8	Curva de otimização do tempo de cada extração para as curvas pC442, pC353 e pC507 . . . . .	47

# Lista de Tabelas

4.1	Experimentos de alecrim e concentração inicial de óleo no leite . . . . .	38
4.2	Parâmetros estimados para vA630 e vA430 . . . . .	38
4.3	Parâmetros estimados para iA457 e iA352 . . . . .	40
4.4	Experimentos de citronela e concentração inicial de óleo no leite . . . . .	41
4.5	Parâmetros estimados para pC442 e pC352 . . . . .	41
4.6	Parâmetros estimados para pC507 . . . . .	42



# Lista de Símbolos

$\Delta z$	Altura característica da discretização	$m$
$C(z, t)$	Concentração de óleo no vapor	$g_{oleo}/m_{vapor}^3$
$CE$	Custo da extração	R\$
$H$	Altura do leito	$m$
$K$	Constante de equilíbrio entre as fases	$m_{vapor}^3/kg_{leito}$
$k$	Parâmetro	—
$k_{TM}$	Coefficiente global de transferência de massa	$s^{-1}$
$LE$	Lucro da extração	R\$
$m(z, t)$	Massa de óleo essencial acumulada no tempo	$g_{oleo}$
$N$	Número de pontos na discretização	$m$
$n$	Número de extrações no dia	—
$P_{oleo}$	Preço do óleo essencial	R\$/ml
$P_{op}$	Custo por hora de trabalho dos operadores	R\$/h
$P_{vap}$	Custo do vapor	R\$/kgvap
$Q$	Vazão volumétrica do vapor	$m^3/h$
$q(z, t)$	Concentração de óleo no sólido	$g_{oleo}/kg_{leito}$
$q(z, t)^*$	Concentração de equilíbrio entre as fases	$g_{oleo}/kg_{leito}$
$RE$	Receita da extração	R\$
$t$	Tempo de extração	min
$t_{aq}$	Tempo para aquecer a matéria-prima	min

$t_{caldeira}$	Tempo de preparo da caldeira	$h$
$t_{dia}$	Tempo de operação em um dia de extração	$h$
$t_p$	Tempo de preparo do leito	$h$
$u$	Vetor de variáveis dependentes	—
$v$	Velocidade intersticial	$m/s$
$V_T$	Volume obtido ao fim da extração	$l$

### Letras Gregas

$\rho_s$	Massa específica da planta aromática	$kg/m^3$
$\rho_{oleo}$	Densidade do óleo essencial	$g/ml$
$\rho_{vap}$	Densidade do vapor	$kg/m^3$
$\sigma$	Desvio padrão	—
$\varepsilon$	Porosidade do leito	—

### Siglas

<i>EFS</i>	Extração por Fluido Supercrítico
<i>SD</i>	Destilação por Arraste a Vapor - <i>Steam Distillation</i>

# Lista de Códigos

A.1	Módulo de simulação. . . . .	57
A.2	Módulo de otimização. . . . .	59
A.3	Módulo de estimação. . . . .	60
A.4	Aquivo de dados experimentais da curva vA630. . . . .	61
A.5	Aquivo de dados experimentais da curva vA580. . . . .	62
A.6	Aquivo de dados experimentais da curva vA430. . . . .	64
A.7	Aquivo de dados experimentais da curva iA457. . . . .	65
A.8	Aquivo de dados experimentais da curva iA352. . . . .	67
A.9	Aquivo de dados experimentais da curva pC442. . . . .	69
A.10	Aquivo de dados experimentais da curva pC353. . . . .	71
A.11	Aquivo de dados experimentais da curva pC507. . . . .	73





# Capítulo 1

## Introdução

O crescimento da produção de óleos essenciais na América Latina está fortemente baseado em dois componentes da cadeia produtiva: o desenvolvimento agrônomico de plantas aromáticas e a inserção de metodologias analíticas avançadas que determinam a composição destes óleos. Entretanto, o processo produtivo industrial de óleos essenciais todavia continua sendo um gargalo a ser preenchido por este setor industrial.

O Brasil possui um dos maiores potenciais para produção de riquezas provenientes da sua biodiversidade e das facilidades territoriais e climáticas existentes em seu território. Se o país garantir o desenvolvimento tecnológico da área de processo de extração, poderá deixar a posição de fornecedor de matéria-prima e passar à posição de produtor de extratos vegetais, óleos voláteis e/ou princípios ativos de alto valor agregado.

A carência tecnológica é um dos motivos que dificultam a descrição precisa dos processos de extração de óleos essenciais por destilação por arraste a vapor em escala industrial. Alguns aspectos são importantes neste sentido, como a falta de informações experimentais sobre o comportamento da extração ao longo do leito, normalmente preenchidos com as partes aéreas das plantas aromáticas e a dificuldade na obtenção de dados exatos sobre a quantidade total de óleo na folha. Esta última é definida como a quantidade máxima de óleo essencial que pode ser extraída da massa verde e, conseqüentemente, varia com o processo extrativo e as condições operacionais deste

processo. Sabe-se também que as condições ambientais influem significativamente na matéria-prima, as plantas aromáticas, tornando os processos envolvendo produtos naturais peculiares no setor químico. A grande diferença está na matéria-prima, que apresenta significativas variações em função de condições climáticas e regiões geográficas onde são cultivadas, ao contrário da grande maioria dos processos químicos, onde as propriedades das matérias-primas são praticamente constantes. Desta forma, desenvolveu-se um modelo generalizado a fim de descrever o processo de destilação por arraste a vapor para diferentes plantas aromáticas.

A destilação por arraste a vapor é um processo tradicional na obtenção de óleos essenciais de plantas aromáticas. A indústria utiliza esse método por ser um processo simples e barato quando comparado com métodos mais avançados tecnologicamente, como a extração por fluido supercrítico (CASSEL; VARGAS, 2006). Esta vem sendo uma alternativa mais estudada, porém os custos de investimento e operação ainda inviabilizam sua aplicação em escala industrial (MARTINEZ, 2005).

Como objetivo geral desse trabalho tem-se o desenvolvimento de um modelo matemático genérico, para representar a extração de óleos essenciais por arraste a vapor. Diz-se genérico com o intuito de que pode ser aplicado para diferentes plantas aromáticas, atualizando valores de parâmetros por estimativa com curvas experimentais obtidas em uma unidade industrial.

O objetivo específico é obter um modelo capaz de descrever o comportamento da extração do óleo essencial de alecrim e citronela, bem como realizar a otimização do tempo de extração. A otimização visa definir o tempo ótimo de extração, maximizando o volume de óleo extraído ao final de um dia de extrações.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos, estruturados da seguinte forma:

O Capítulo 1 (este capítulo) trata da introdução e do objetivo deste trabalho.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, dando um panorama geral das tecnologias empregadas na extração de óleos essenciais. Aborda-se também os modelos matemáticos encontrados na literatura.

O Capítulo 3 apresenta a descrição do processo de extração industrial utilizado nesse trabalho, a modelagem matemática do processo e a metodologia para resolução do modelo desenvolvido.

O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos na estimação dos parâmetros do modelo matemático, propondo uma estratégia de estimação capaz de aumentar a capacidade de predição do modelo. Apresenta também a otimização financeira do processo e do tempo de extração do processo.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

*Neste capítulo será apresentada uma base teórica, fundamentada em uma revisão bibliográfica, visando mostrar quais os assuntos determinantes para uma boa compreensão do método de trabalho empregado para predizer o rendimento na extração de óleos essenciais utilizando a destilação por arraste a vapor.*

### 2.1 Óleos Essenciais

Os óleos essenciais têm uma larga utilização nas indústrias alimentícia, de cosméticos e perfumaria e de higiene e limpeza. Na aromaterapia, os óleos essenciais podem ser ingeridos em sua forma pura ou então diluídos em álcool, misturados com mel ou ainda em preparados médicos. Externamente, podem ser usados em fricções, massagens e inalações e como ingredientes de inúmeros cosméticos e perfumes (SVENDSEN; SCHEFFER, 1985).

Segundo Bizzo *et al.* (2009), o Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, ao lado da Índia, China e Indonésia, que são considerados os 4 grandes produtores mundiais. A posição do Brasil deve-se aos óleos cítricos, que são subprodutos da indústria de sucos. No período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, o Brasil exportou US\$ (FOB) 309,5 milhões contra US\$ (FOB) 171,2 milhões importados, sendo que os óleos oriundos de cítricos responderam por 93% das exportações. A importação de óleos essenciais resultou num montante de 8.938 t enquanto que para a exportação o

montante foi de 119.772 t, para esse mesmo período.

Um óleo essencial pode ser definido como o material volátil presente nas plantas, com odor e fragrância característicos, que consiste em compostos orgânicos provenientes de uma mesma família de terpenóides. Usualmente, é um líquido menos denso que a água, mas mais viscoso que ela a condições ambientes (CHAVEZ, 2007). É composto principalmente de mono e sesquiterpenos e de fenilpropanóides, metabólicos que conferem suas características organolépticas (STEFFANI, 2003; BIZZO *et al.*, 2009).

Segundo Svendsen e Scheffer (1985), os óleos essenciais são encontrados em diversas plantas, nas flores, folhas, raízes, cascas, caule e sementes. Encontram-se em forma de pequenas gotas entre as células das plantas, onde agem como hormônios reguladores e catalisadores. Caracterizados por seus odores, aparência oleosa e facilidade para volatilizar à temperatura ambiente, os óleos essenciais são produtos de alto valor agregado, porém algumas substâncias dessa mistura complexa são facilmente termodegradados. Os óleos essenciais são empregados principalmente como aromas, fragâncias, em composições farmacêuticas e comercializados na sua forma bruta ou beneficiada, fornecendo substâncias purificadas como o limoneno, citral, citronelal, eugenol, mentol e safrol (SANTOS *et al.*, 2006; BIZZO *et al.*, 2009). Na maioria das vezes, os óleos essenciais são fluidos, porém, alguns são sólidos na temperatura ambiente, como é o caso da cânfora. Usualmente são pouco solúveis na água e solúveis em solventes orgânicos, e podem ser obtidos por vários métodos de extração.

Os compostos integrantes dos óleos essenciais podem ser classificados por sua estrutura química ou por sua funcionalidade. Um óleo essencial pode ter mais de cem componentes (CHAVEZ, 2007; STEFFANI, 2003; MATEUS *et al.*, 2006). Entre as essências mais produzidas no Brasil estão pinheiro-bravo, laranja, hortelã, eucalipto, citronela, alecrim e capim-limão. As importações e exportações de óleos essenciais no Brasil se resumem a 26 produtos entre os quais 7 óleos essenciais cítricos, 4 óleos de menta, 4 óleos de flores, 4 óleos de madeira e o restante de folhas, como citronela, capim-limão, palmarosa, eucalipto e alecrim (BIZZO *et al.*, 2009)

## 2.2 Processos de Extração

Nos últimos anos, a demanda internacional por óleos essenciais obtidos de matérias-primas vegetais tem aumentado o interesse por novos processos de extração, visando melhorar a qualidade dos extratos obtidos das plantas, bem como, baixar custos operacionais de processo.

Os processos tradicionais empregados para obter óleos essenciais são a destilação por arraste a vapor e a hidrodestilação. A destilação utilizando vapor de água é uma operação unitária baseada na diferença de volatilidade de determinados compostos presentes na matéria-prima vegetal. A indústria prefere a destilação por arraste a vapor devido à sua simplicidade e economia, pois permite tratar de uma única vez quantidades significativas de material vegetal.

Com relação à extração, o primeiro objetivo da engenharia de processamento é encontrar um processo com bom desempenho quanto ao rendimento, qualidade, tempo de operação (produtividade) ou custo, e conseqüentemente ajustar os parâmetros do processo para sua otimização. Sendo assim, o melhor resultado com relação ao rendimento e/ou qualidade do produto final devem ser alcançados (LEAL, 2008).

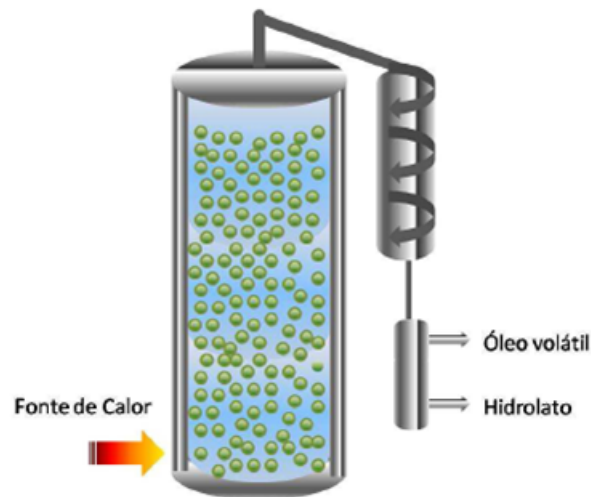
### 2.2.1 Hidrodestilação e destilação por arraste a vapor

Tanto a hidrodestilação quanto a destilação por arraste a vapor são processos conhecidos e difundidos mundialmente na obtenção de óleos essenciais de plantas aromáticas. A diferença básica entre a hidrodestilação (Figura 2.1) e a destilação por arraste a vapor (Figura 2.2) é que, na primeira, a matéria-prima está submersa em água enquanto na segunda, o vapor passa pela matéria-prima. Existem poucos estudos sistemáticos para se conhecer os fenômenos que controlam o processo e permitam entendê-lo física ou quimicamente, com o propósito de simular, controlar e otimizar eficientemente a operação industrial (CHAVEZ, 2007).

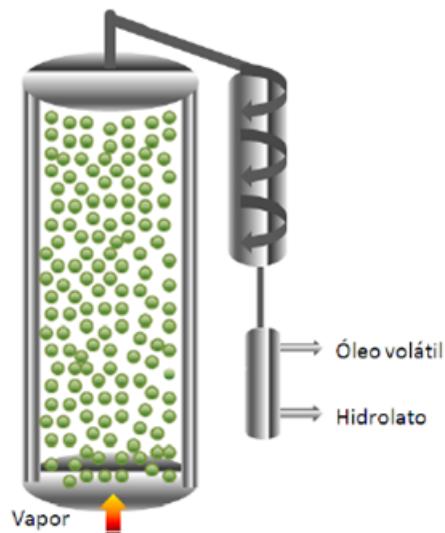
Para produtos voláteis pode-se utilizar a hidrodestilação, que consiste em volatilizar e em seguida condensar uma mistura de vapor de água com os componentes



voláteis da matéria-prima vegetal. Como os componentes voláteis e a água são imiscíveis, ocorre a formação de duas fases líquidas que podem ser facilmente separadas. Este processo é eficiente em nível laboratorial, para a obtenção de informações para o processo industrial de destilação por arraste a vapor (SERAFINI *et al.*, 2001 apud FILIPPIS, 2001).



**Figura 2.1:** Sistema de hidrodestilação. Fonte: (LEAL, 2008).



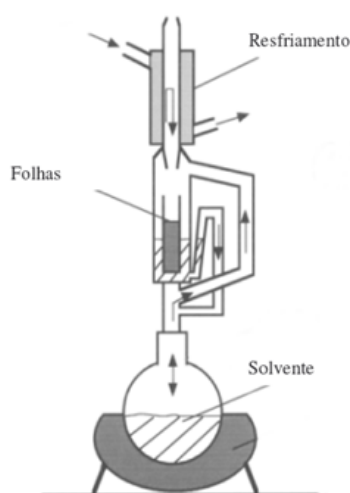
**Figura 2.2:** Sistema de destilação por arraste a vapor. Fonte: (LEAL, 2008).

Um problema relevante é a termodegradação devido às altas temperaturas do processo, alterando a composição e o aroma do produto obtido. Sendo assim, deve-se

evitar a pressurização do sistema para manter a temperatura próxima do ponto normal de ebulição da água, evitando que alguns compostos sejam termodegradados. A destilação por arraste a vapor é um processo seguro e simples e não agride o meio ambiente. Por ser um processo simples, quando se trata de pequenas capacidades pode ser implementado sem grandes conhecimentos técnicos, no entanto, esta operação merece um estudo cuidadoso em plantas industriais com capacidades mais elevadas, pois a eficiência da operação pode ser determinante.

### 2.2.2 Extração por solventes orgânicos

Além dos processos citados, a extração pode ser feita por solventes orgânicos, como hexano, benzeno, metanol, etanol, propanol, acetona, pentano ou ainda com solventes clorados. Após a extração, o solvente é removido por evaporação (STEFFANI, 2003). O principal problema no uso de solventes orgânicos é a remoção de todo o solvente residual e a extração de compostos não voláteis. Sua remoção necessita de muita energia e alto custo de investimento em equipamentos, além disso, os solventes podem provocar alterações químicas nas moléculas e provocar efeitos tóxicos nos consumidores. Ou seja, o solvente residual pode ser indesejável devido à sua toxicidade, à sua capacidade reagente ou mesmo pela interferência no sabor e no aroma do extrato (FILIPPIS, 2001). A Figura 2.3 demonstra o equipamento utilizado pelo Método Soxhlet.



**Figura 2.3:** Sistema de extração por solvente orgânico. Fonte: (MARTINEZ, 2005).

### 2.2.3 Extração com Fluido Supercrítico

Uma das tecnologias que tem crescido nas últimas décadas, como alternativa para as tradicionais técnicas de extração de produtos naturais, é a Extração com Fluidos Supercríticos (EFS) (MUKHOPADHYAY, 2009).

Um fluido supercrítico é aquele em que o gás está em temperatura acima da qual ele não pode ser liquefeito por compressão isotérmica. Essa temperatura é chamada de temperatura crítica. Quando o gás se encontra numa condição em que tanto a temperatura quanto a pressão encontram-se em níveis superiores aos valores críticos, diz-se que este gás está no estado supercrítico. Nestas condições, o gás comprimido apresenta elevada densidade (próxima à de líquidos) e baixa viscosidade (próxima à de gases), além de alta difusividade. Esta combinação de características permite que os fluidos supercríticos tenham boas condições de ser utilizados em processos de extração de solutos a partir de matrizes sólidas (STEFFANI, 2003). A Figura 2.4 representa a curva pressão vs. temperatura do CO<sub>2</sub> com a respectiva região para se obter o fluido supercrítico.

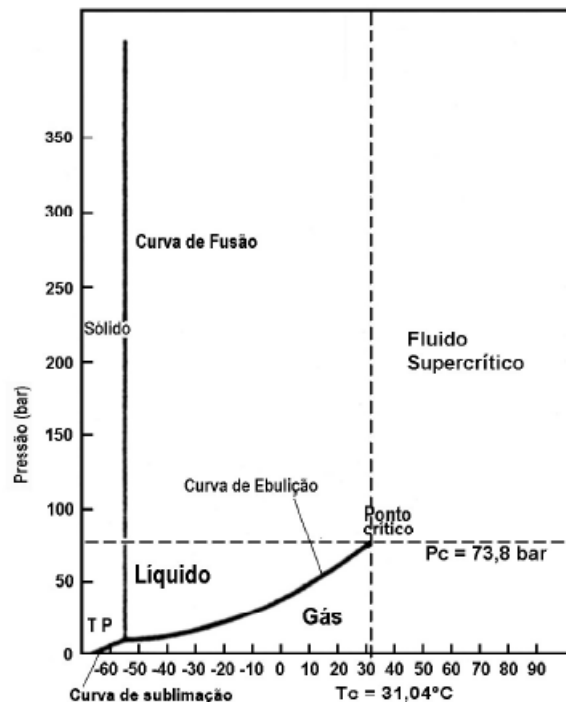
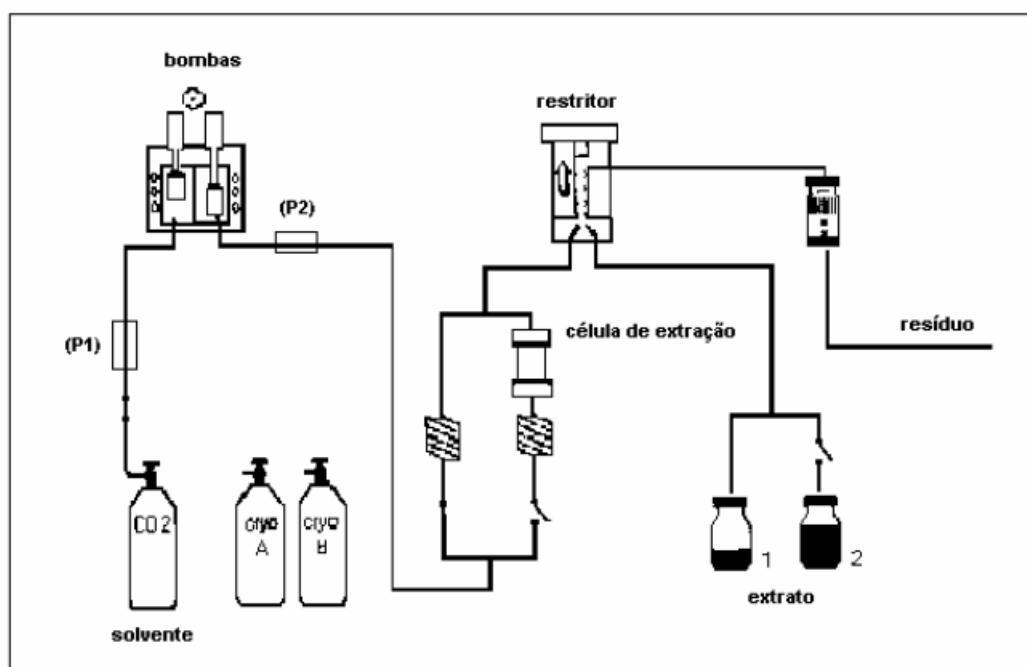


Figura 2.4: Diagrama de fases do CO<sub>2</sub>. Fonte: (FILIPPIS, 2001).

A EFS é geralmente mais rápida que outros métodos de extração de óleos essenciais. Usando  $\text{CO}_2$  como solvente, seu uso é limpo, seguro, barato, não inflamável, atóxico e não poluente. Além disso, o custo da energia associada a esta técnica de extração é menor do que o custo com métodos tradicionais de extração com solvente. Apesar desta técnica ser eficiente em escala laboratorial, seus altos custos de instalação, operação e manutenção determinam limitações para sua implantação em escala industrial. Um esquema do processo de EFS é mostrado na Figura 2.5.

A extração é muito facilitada devido às propriedades dos fluidos no estado supercrítico, tais como: compressibilidade semelhante a um gás, densidade semelhante à de um líquido, capacidade de dissolução de solutos como um líquido, viscosidade semelhante à dos gases e difusividade intermediária entre gás e líquido, variando com a densidade. Porém, um problema da EFS é a alta sensibilidade das variáveis nas proximidades do ponto crítico, ou seja, as propriedades de um fluido em condições próximas às condições críticas é muito sensível a pequenas variações de pressão, temperatura e densidade (CASSEL, 1998 apud FILIPPIS, 2001).



**Figura 2.5:** Sistema de extração com fluido supercrítico. Fonte: (GOMES, 2003).

Quanto à tecnologia de extração aplicada a produtos naturais, Martinez *et al.* (2003) afirmam que devem ser levadas em consideração as propriedades funcionais e a qualidade dos extratos obtidos por diferentes tecnologias de extração. Certamente a EFS apresenta custo de investimento desfavorável frente às outras tecnologias como a destilação por arraste a vapor ou qualquer outro processo de extração com solvente a baixa pressão, mesmo levando-se em conta o número de operações unitárias associadas que não são requeridas pela EFS como decantação, centrifugação, retirada do solvente do extrato e do lodo de sólidos (bagaço, material exaurido) que envolve destilação, evaporação, descoloração, entre outros (MARTINEZ *et al.*, 2003).

## 2.3 Custo Fixo de Investimento em *Scale-up*

### 2.3.1 Extração Supercrítica

Segundo Leal (2008), uma unidade de extração com fluido supercrítico é em geral composta por duas ou mais colunas de extração em aço inoxidável encamisadas que suportam até 600 bar, com abertura e fechamento automatizado, e possuindo cestas para colocação de matéria-prima. O sistema de alta pressão também inclui os separadores (tanque *flash*) que suportam até 200 bar e 60 °C, válvulas reguladoras de pressão que suportam até 600 bar e 80 °C e trocador de calor casco e tubo. O sistema de baixa pressão inclui separadores de baixa pressão que suportam pressão de até 60 bar, válvulas reguladoras de pressão que suportam até 200 bar e 60 °C e evaporador. O sistema de reciclo do CO<sub>2</sub> contém condensador, tanque de armazenamento de CO<sub>2</sub> para compensar a perda de solvente durante o processo quando o sistema é despressurizado, incluindo monitor de nível, e suporta pressão de 60 bar. A unidade possui ainda uma bomba de alta pressão para solvente e uma bomba de co-solvente. Além dos equipamentos e tubulações há também o sistema de automação (LEAL, 2008).

Parte do investimento em um ano base é dado pelo produto do investimento fixo pela taxa de depreciação. A outra parte do investimento é o montante inicial de CO<sub>2</sub> necessário para encher o reservatório de CO<sub>2</sub>. Em geral este custo é imperceptível se comparado ao custo da unidade extração. Então o custo fixo de investimento do processo de extração com fluido supercrítico é composto basicamente pelo custo da

unidade de extração. Ao se considerar uma unidade industrial contendo duas colunas de 0,4 m<sup>3</sup>, seu valor foi estimado em US\$ 2.000.000,00 (MEIRELES, 2005; LEAL, 2008).

### 2.3.2 Destilação por arraste a vapor

A unidade de extração por arraste a vapor é em geral composta por dois vasos de destilação que contém em seu interior um cesto móvel para acomodação da matéria-prima. O vapor é produzido por caldeira, que no Brasil geralmente é alimentado com lenha. A injeção do vapor ocorre na parte inferior do vaso. O condensador pode ser do tipo casco e tubo ou tanque com serpentina, com alimentação de água fria ou ambiente e o separador de água e óleo volátil é o último dos componentes (LEAL, 2008).

O custo fixo de investimento é composto pelo vaso destilador, condensador e separador. Considerando uma unidade industrial não automatizada contendo duas colunas de 5 m<sup>3</sup> cada (500 kg de plantas aromáticas por destilação em cada coluna) com condensador casco e tubo e separador, sem caldeira, o custo tem preço médio de R\$ 100.000,00 (Destilador Linax D1000 orçado em fevereiro de 2009, Linax, Votuporanga, SP).

## 2.4 Destilação por arraste a vapor

O processo de destilação por arraste a vapor é muito utilizado industrialmente. Esse processo se baseia na diferença de solubilidade de alguns componentes da planta no vapor d'água. É um processo simples e econômico, quando utilizado em grande escala. Consiste na passagem de uma corrente de vapor d'água pela matéria-prima vegetal, arrastando os componentes voláteis e condensando em seguida. No condensado formam-se duas fases a serem separadas: o óleo essencial e água residual, que consiste na mistura de água com compostos solúveis. Essa água residual é chamada de água floral ou hidrolato (STEFFANI, 2003).

A maioria dos óleos essenciais comercializados são produzidos pelo processo de destilação por arraste a vapor, pois o custo de operação e manutenção é menor que

o de outros processos, como a extração com fluido supercrítico (LEAL, 2008). Nesse processo, o vapor entra no vaso extrator e passa pelas plantas aromáticas, aquecendo e saturando-as com água. O vapor arrasta as partículas de óleo e é condensado, formando uma mistura de água e óleo que pode ser separada por diferença de densidade (SOVOVA; ALEKSOVSKI, 2006).

O processo de destilação por arraste a vapor utiliza uma caldeira para geração de vapor, um extrator ou destilador, onde é colocada a matéria-prima a ser extraída, um condensador e um frasco de coleta denominado vaso florentino. O vapor passa através do leito de sólidos, no interior do vaso extrator, arrastando o óleo essencial. A mistura vapor-óleo segue então para o condensador, onde ocorre a mudança de fase por resfriamento através do contato indireto com água fria. O condensado alimenta o vaso florentino, onde ocorre a separação das fases por diferença de densidade, sendo que a maioria dos óleos essenciais extraídos é mais leve que o vapor condensado. Alguns óleos essenciais tem densidade maior que a da água, sendo separados por decantação.

De acordo com Chavez (2007), em sua tese de doutorado, existem três fenômenos controladores do processo: primeiro, uma vaporização instantânea do óleo essencial presente na interface da planta aromática pelo vapor circundante; segundo, a difusão de óleo para a corrente de vapor devido à convecção que o vapor exerce no leito, e seu transporte para fora do equipamento; terceiro, a migração do óleo no interior das células pela parede celular.

As altas temperaturas do vapor podem causar modificações químicas nos componentes do óleo e a perda de muitas moléculas mais voláteis (REZZOUG *et al.*, 2005). Segundo Martinez *et al.* (2003), os problemas associados ao uso de elevadas temperaturas são os danos causados aos componentes de aromas, fragrâncias e princípios ativos farmacêuticos termo-sensíveis, e a perda de componentes altamente voláteis, de baixa massa molar, que não podem ser recuperados e reincorporados ao extrato.

## 2.5 Modelos Matemáticos

Para o estudo do processo de extração sólido-fluido, além da temperatura e da pressão de operação, devem ser considerados o tamanho das partículas de folhas, o tempo de extração e a vazão do solvente. Estes parâmetros influenciam a taxa de extração e o rendimento do processo.

A modelagem matemática da destilação por arraste a vapor é um passo inevitável no projeto de plantas industriais com boas condições de operação. Modelos matemáticos são usados para simular o processo reduzindo a necessidade de se fazer procedimentos experimentais para conhecer o comportamento do processo de extração. Portanto, a importância da modelagem matemática no processo de destilação por arraste a vapor é permitir estratégias alternativas para o cálculo das condições das variáveis de processo (CASSEL *et al.*, 2009).

Usualmente, os modelos da destilação por arraste a vapor consideram o óleo essencial como um pseudo-componente e assumem que a difusão efetiva controla o processo. O tamanho das partículas e a distribuição inicial de soluto são considerados iguais em todo o leito. O óleo essencial está depositado nas células das plantas aromáticas, protegidas por uma parede celular. Entretanto, parte da parede celular é rompida pela passagem de solvente, deixando o óleo exposto ao fluido (SOVOVA; ALEKSOVSKI, 2006).

Benyoussef *et al.* (2002) aplicaram seu modelo no caso de frutos de coentro (*Coriandrum sativum* L.), uma planta aromática com flores róseas cuja folha é utilizada como tempero ou condimento, muito utilizado na culinária brasileira nordestina e em Portugal. Também é conhecida como cilantro ou coentro. Considerou-se que a extração é uma dessorção irreversível do óleo essencial em água na planta aromática, com cinética de primeira ordem com respeito ao rompimento das células onde se encontra o óleo retido; a vaporização do óleo é instantânea devido ao equilíbrio de fases formado; a difusão intrapartícula do óleo em água é a etapa controladora, desconsiderando a convecção externa. O modelo é separado em duas partes: variação da concentração de óleos nos frutos e no fluido circundante. Os autores ainda consideram algumas hipóteses simplificativas e correlações externas para representar a extração.



Balanço de massa na fase sólido:

$$\frac{\partial X_f(t, r)}{\partial t} = -K_c X_f(t, r) \quad (2.1)$$

Balanço de massa na fase fluido:

$$\frac{\partial X_l(t, r)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 X_l(t, r)}{\partial r^2} + \frac{2D_a}{r} \frac{\partial X_l(t, r)}{\partial r} + K_c X_f(t, r) \quad (2.2)$$

onde  $X_f$  é a concentração de óleo nos frutos,  $X_l$  é a concentração de óleo no fluido,  $D_a$  é o coeficiente de difusão aparente,  $K_c$  coeficiente de transferência de massa,  $r$  é a variável independente que corresponde à variação no raio e  $t$  é a variável independente de tempo.

O modelo possui algumas limitações: só é aplicado a frutos de geometria esférica, onde o óleo está no interior da planta aromática; a difusão intrapartícula do óleo essencial no vapor se aplica somente quando a matéria prima está moída; o termo empírico que relaciona o equilíbrio entre o óleo na superfície na planta aromática e o vapor é definido como um coeficiente de partição, independente da volatilidade e da solubilidade do óleo no vapor, sem nenhuma relação termodinâmica (BENYOUSSEF *et al.*, 2002).

Sovova e Aleksovski (2006) desenvolveram um modelo para a hidrodestilação e destilação por arraste a vapor considerando o óleo essencial como pseudo-componente, e assumindo a difusão do soluto dentro da partícula como etapa controladora. A modelagem é descrita para uma situação em que a vazão axial de solvente, representada pela velocidade superficial, atravessa o leito de plantas aromáticas em um cilindro extrator. O solvente é livre de soluto na entrada do extrator e a temperatura e pressão são mantidas constantes durante o processo. O modelo é derivado para dois tipos de partículas: um primeiro tipo com distribuição homogênea de óleo nas partículas e um segundo tipo com óleo depositado em tricomas glandulares que secretam o óleo. O equilíbrio entre o óleo superficial e o vaporizado é estabelecido mediante uma constante de partição, independente da composição das fases, da temperatura e da difusão.

$$Y = Y_\infty [1 - f_1 \exp(-t/T_1) - f_2 \exp(-t/T_2)] \quad (2.3)$$

onde  $Y$  é o rendimento da extração,  $Y_\infty$  é o rendimento assintótico,  $t$  é o tempo de extração,  $T_1$  e  $T_2$  são constantes de tempo para processo de difusão paralela através da partícula e  $f_1$  e  $f_2$  são as frações de soluto difundindo em duas taxas diferentes.

Este modelo é aplicado somente quando a planta aromática está molhada, ou seja, quando deliberadamente, se permite que todo o óleo essencial se encontre livre na superfície e disponível. A matéria prima deve estar submergida em água, que aquecerá até atingir o ponto de ebulição (hidrodestilação) e a constante de partição necessita de uma relação matemática vinculada com a termodinâmica, sendo obtida por minimização dos erros para correlacionar o modelo aos dados experimentais.

Cassel e Vargas (2006) modelaram a extração de óleo essencial de citronela utilizando um modelo de transferência de massa na partícula do óleo, baseado no modelo de Fick de segunda ordem, unidimensional e geometria retangular. O balanço de massa é feito na superfície interna da partícula e assume-se que os componentes a serem extraídos são uniformemente distribuídos no interior da partícula e a resistência superficial é negligenciada.

$$\frac{\partial^2 C_a(x, t)}{\partial x^2} = \frac{1}{D} \frac{\partial C_a(x, t)}{\partial t} \quad 0 \leq x \leq L \quad (2.4)$$

com condição inicial:

$$\text{para } t = 0, C_a(x, 0) = C_{a0}$$

e condições de contorno:

$$\text{para } x = 0, C_a(0, t) = 0$$

$$\text{para } x = L, C_a(L, t) = 0$$

O modelo de Cassel e Vargas (2006) tem como parâmetro a ser estimado o coeficiente de difusão ( $D$ ) e variáveis referentes à estrutura e natureza da planta aromática, como a espessura da planta ( $L$ ) e a quantidade inicial de óleo ( $C_{a0}$ ). Considera-se ainda que todo o óleo presente na planta aromática é extraído.

Para uma unidade em escala de laboratório, o modelo corresponde bem às expectativas. Já no caso de uma unidade industrial, há uma etapa lenta no início da extração, o que causa uma discrepância entre os dados experimentais e os calculados. No período de esgotamento do óleo, o modelo pode mostrar o tempo ótimo de extração.

Chavez (2007) modelou o processo de destilação por arraste a vapor em modo semi-contínuo, onde a extração é feita em batelada, mas o fluxo de vapor de água, seco ou saturado, é contínuo e a condensação também é contínua. Dividiu-se o tempo de extração em 2 etapas: tempo de aquecimento que inicia com a injeção de vapor no vaso até se obter a primeira gota de óleo; e tempo de obtenção do produto, que termina quando não há mais variação da concentração de óleo com o tempo.

Segundo Chavez (2007), devido às dimensões dos equipamentos é mais fácil, tecnicamente, fixar a relação carga/volume de leito em laboratório que industrialmente. Esta relação normalmente varia muito entre distintas escalas e é um fator de influência. O ideal é trabalhar com uma relação alta, diminuindo a velocidade de vapor no interior do vaso evitando a canalização do vapor por vias preferenciais. O balanço de massa do modelo matemático é composto por 4 etapas de transporte, seguindo as seguintes considerações:

- O óleo essencial está presente inicialmente no interior de tricomas glandulares. Durante o processo, é aquecido pelo vapor e extraído dos tricomas (estágio de exsudação térmica);
- O óleo deixa o tricoma, formando uma película aquosa na superfície da planta aromática que recobre completamente os tricomas glandulares e é atravessada por gotas do óleo que fluem do interior;
- Forma-se uma camada limite entre a película de óleo e o vapor circundante;
- O óleo vaporizado e arrastado pela corrente de vapor.

Balanço de massa:

$$\frac{dG}{dV_{fw}} = -\frac{K_{tr}}{Q_{fw}}G \quad (2.5)$$

$$\frac{dM^{os}}{dV_{fw}} = -\frac{K_{tr}W}{Q_{fw}}G\frac{K_gM^{os}}{Q_{fw}h\rho_{eo}}w^{vp}(C^* - C) \quad (2.6)$$

$$\frac{dM^{sd}}{dV_{fw}} = \left( \frac{K_gM^{os}Q}{Q_{fw}(Qh\rho_{eo} + K_gM^{os})} \right) w^{vp}C^* \quad (2.7)$$

onde  $G$  é a massa de óleo retido nos tricomas glandulares;  $K_{tr}$  é a constante de exsudação;  $V_{fw}$  é o volume de água floral;  $Q_{fw}$  é a vazão de água floral;  $M^{os}$  é a massa de óleo essencial na película aquosa formada na superfície da planta aromática;  $M^{sd}$  é a massa de óleo essencial obtido na extração;  $W$  é a massa de leite;  $K_g$  é o coeficiente de transferência de massa entre a interface de óleo essencial livre e a fase vapor;  $Q$  é a vazão de vapor saturado;  $h$  é a espessura média da camada de óleo essencial na película superficial;  $\rho_{eo}$  é a densidade do óleo essencial;  $w^{vp}$  é a fração de óleo evaporada na corrente de vapor saturado;  $C$  é a concentração de óleo essencial no vapor e  $C^*$  é a concentração de equilíbrio junto à interface.

Chavez (2007) indicou algumas hipóteses: o leite fixo é constituído de flores e caules, com distribuição aleatória e heterogênea, sem movimento do leite devido ao fluxo de vapor; cada flor se comporta como material poroso, com geometria retangular e não se deforma durante o processo; o óleo essencial se localiza homogêneamente nos tricomas glandulares superficiais e os caules não possuem óleo essencial; a temperatura é constante ao longo do vaso e a queda de pressão e perdas de calor pela parede do vaso foram desconsideradas; a perda de óleo para o hidrolato foi desconsiderado (separação perfeita); o óleo essencial é uma mistura ideal de 10 compostos determinados por análise cromatográfica; e o vaso é alimentado continuamente por vapor saturado puro. Porém, a curva simulada teve grande discrepância comparada com a experimental, sendo definido como um modelo impreciso e que se deve ser utilizado como cálculo preliminar para o dimensionamento e simulação da hidrodestilação industrial.



# Capítulo 3

## Processo Industrial e Modelagem Matemática

*Neste capítulo será apresentada a descrição da unidade industrial estudada, bem como a modelagem matemática da extração de óleos essenciais por arraste a vapor. O modelo matemático respeita as condições de operação da unidade já instalada, focalizando na descrição do comportamento durante o processo de extração. O modelo desenvolvido é baseado no balanço de massa unidimensional no leito de extração, sendo resolvido pelo método das linhas com discretização da variável espacial por diferenças finitas.*

### 3.1 Descrição do Processo

Atualmente, os processos industriais por arraste a vapor operam de forma semelhante, porém com algumas modificações na geração de vapor, conseqüentemente em suas propriedades.

Esse processo é chamado comumente de destilação por arraste a vapor, extração por arraste, hidrodestilação, hidrodifusão ou hidroextração. Não existe um nome claro e conciso para definir o processo, devido ao fato de que se desconhece exatamente o que acontece no interior do equipamento principal e devido ao fato que se usam diferentes condições de vapor d'água.

Quando se usa vapor saturado ou superaquecido proveniente de uma caldeira,

o processo chama-se destilação por arraste a vapor. Quando se usa vapor saturado, mas a matéria-prima está em contato direto com a água geradora de vapor, chama-se hidrodestilação. Quando se usa vapor saturado, com a matéria-prima em contato com a água geradora de vapor, mas com refluxo de condensado formado no interior do destilador e assume-se que a água é um agente extrator, chama-se hidroextração.

Neste presente trabalho, se adotará a denominação destilação por arraste a vapor para definir o processo de obtenção de óleos essenciais de uma planta aromática, mediante a passagem de vapor d'água saturado à pressão atmosférica.

A unidade industrial estudada nesse trabalho opera da seguinte forma: a matéria-prima vegetal é colocada no vaso extrator com dimensões de 1,4 m de diâmetro e 2,5 m de altura, de maneira que forme um leito fixo compactado. Seu estado pode ser moído, cortado, inteiro ou combinação desses, porém nesse estudo a matéria-prima é colocada inteira no leito. O vapor é gerado em uma caldeira externa alimentada a lenha, com pressão de 7  $kgf/cm^2$ . Uma válvula de expansão reduz sua pressão para 1,2  $kgf/cm^2$ , obtendo dessa forma vapor levemente superaquecido a temperatura média de 105 °C. O vapor é injetado no vaso extrator através de um distribuidor interno, próximo à base. Conforme o vapor entra em contato com o leito, aquece a matéria-prima, quebra as frágeis bolsas intracelulares que se abrem e liberam o óleo essencial, vaporizando a parcela mais volátil. O óleo é solubilizado no vapor circundante e é arrastado ao topo do vaso extrator. A mistura com vapor de óleo essencial e vapor d'água, que deixa o vaso extrator, percorre o condensador de serpentina, onde passa do estado vapor para o estado líquido, devido à refrigeração indireta por água à temperatura ambiente. A mistura condensada alimenta o vaso separador, chamado de vaso florentino, no qual a fase óleo essencial é separada da fase aquosa por diferença de densidade. A água residual é o hidrolato, utilizado para irrigar as plantações ou como água de colônia. Um esquema da extração por arraste a vapor é apresentado na Figura 3.1.

Um problema da destilação é encontrado quando o ponto normal de ebulição do material é tão alto que a substância se decompõe antes que este seja atingido. Para separar esses tipos de compostos, ou purificá-los de impurezas não-voláteis, é necessário diminuir a temperatura de ebulição até um ponto onde o líquido pode ser vaporizado sem alcançar temperaturas excessivas. Um meio de se obter esse resultado é operar

sob vácuo, porém são necessários energia e equipamentos adicionais, o que elevaria o custo de operação. Por isso se escolhe utilizar vapor d'água à pressão atmosférica ou levemente acima, desde que o vapor não esteja acima de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pois temperaturas acima dessa degradam a matéria-prima e seu óleo essencial. A temperatura do líquido é reduzida pela vaporização do material em uma corrente de vapor de arraste, sendo que a fase líquida deste vapor é imiscível no material destilado. Qualquer composto inerte e imiscível pode ser utilizado para realizar o arraste, mas por razões econômicas e pelos bons resultados, utiliza-se vapor de água.

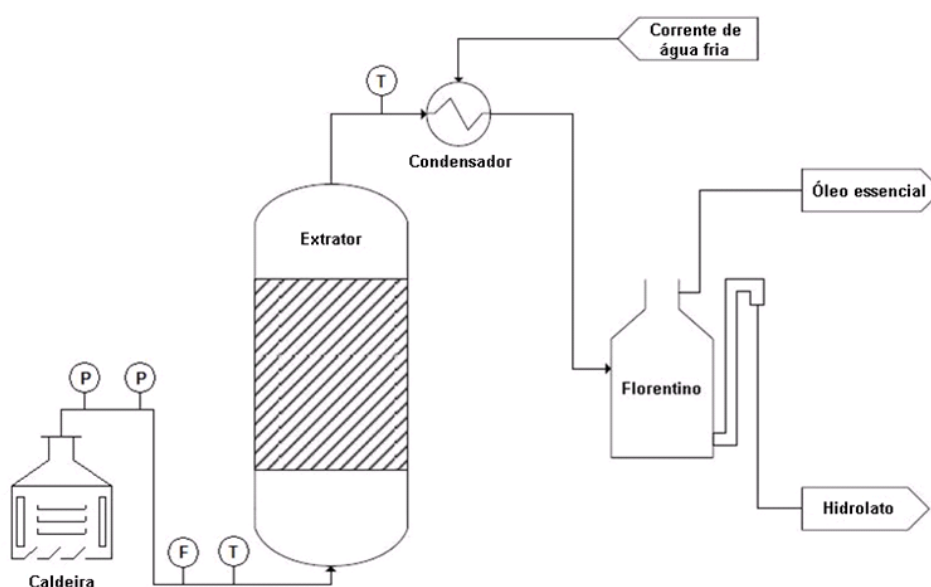


Figura 3.1: Fluxograma do processo industrial.

## 3.2 Metodologia Experimental

Neste trabalho se analisou o comportamento da extração do óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) e citronela (*Cymbopogon winterianus*). Todos os experimentos foram operados de acordo com a descrição feita anteriormente. A matéria-prima foi disposta no vaso extrator em sua forma completa, ou seja, são utilizadas folhas e caules nas extrações, diferentemente de como ocorre em laboratório, no qual a extração é usualmente realizada somente com as folhas, eliminando-se os caules. A Figura 3.2 apresenta as matérias-primas utilizadas nesse trabalho.





(a) Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.)

(b) Citronela (*Cymbopogon winterianus*)

**Figura 3.2:** Folhas de Alecrim e Citronela.

As amostras foram obtidas mediante uma proveta graduada localizada após a saída do condensador e antes do vaso de separação. A cada minuto, uma amostra era coletada e observado a separação entre as fases água e óleo essencial. Dessa forma, pode-se observar a quantidade de óleo essencial extraído o qual é utilizado para representar a curva de rendimento da extração. A cada amostra coletada, a quantidade de óleo extraído e a quantidade de água residual é verificada para conferir se não há perdas por vazamento, juntamente com o tempo de coleta. Em todas as extrações realizadas, houve perda de vapor por razões de vazamento nos equipamentos. Porém, a perda de vapor foi menor que 1% da quantidade total de vapor injetado, sendo essa perda desconsiderada no balanço de massa.

Devido à diferença de equipamento e operação na extração por arraste a vapor em laboratório e na indústria, a curva de extração naturalmente não é a mesma. No laboratório não há um controle efetivo da vazão de vapor e as folhas são pré-tratadas antes do processo, ocasionando no aumento da eficiência do mesmo, como pode ser visto na Figura 3.3. Nesse caso, se faz necessário o desenvolvimento de uma unidade piloto que represente bem a unidade industrial, aproximando os dados laboratoriais ao que ocorre na indústria de óleos essenciais.

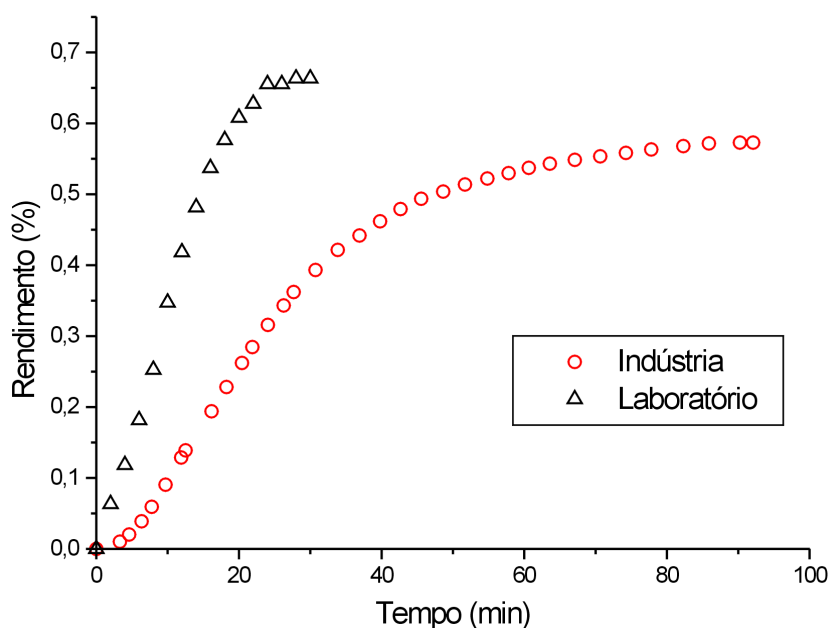


Figura 3.3: Comparação entre a curva experimental obtida em laboratório e na indústria

### 3.3 Modelagem Matemática

A modelagem matemática da destilação por arraste a vapor é algo desejável no projeto de unidades industriais, visto que os modelos são usados para simular e otimizar os processos. Logo, a representação matemática apropriada dos fenômenos físicos que ocorrem durante a extração dos óleos essenciais é o objetivo deste estudo, pois esta ferramenta permite prever o comportamento das extrações, reduzindo a necessidade de procedimentos experimentais.

Diferentes modelos para os sistemas de extração de óleos essenciais podem ser encontrados na literatura. Estes modelos são testados utilizando-se experimentos que apresentam as características que se quer enfatizar, ou seja, que testam a validade das simplificações assumidas no modelo e têm a complexidade requerida nos aspectos a serem estudados.

Quando se deseja desenvolver um modelo para ser aplicado em um processo já existente, essa possibilidade é mais limitada. O modelo deve apresentar características que o tornem representativo para o caso em questão. Por outro lado, a complexidade excessiva pode inviabilizar a resolução matemática das equações empregadas,

ou mesmo requerer um incremento inaceitável no tempo computacional (RICE; DO, 1995).

A modelagem da extração por arraste a vapor é pouco estudada, sendo difícil encontrar trabalhos desse tipo na literatura. Nos últimos anos, houve um grande aumento nos estudos da EFS deixando de lado o processo tradicional de extração de óleos essenciais.

Os modelos baseados na integração do balanço de massa diferencial ao longo de um leito de extração são muito utilizados para descrever o comportamento da extração por fluido supercrítico de óleos essenciais. Os modelos de balanço de massa propostos na literatura estudada foram desenvolvidos considerando a dispersão axial desprezível, a densidade e a vazão do solvente constantes ao longo do leito e ainda, considerando que o óleo essencial pode ser modelado como um composto único.

Reverchon (1996) propôs um modelo para o caso da extração de óleos essenciais de folhas. O modelo foi baseado em duas equações diferenciais de balanço de massa ao longo do leito de extração, e em uma relação de equilíbrio linear, considerando a geometria e a proporção entre o volume e a superfície da partícula como parâmetros importantes na modelagem. A difusividade do soluto no interior sólido foi o único parâmetro ajustável neste modelo.

De acordo com Reverchon (1997), diferentes modelos têm sido propostos para descrever as principais características da extração por fluido supercrítico, sendo que se pode extrapolar os modelos para representar a extração por arraste a vapor. No entanto a validade deles varia de acordo com a estrutura do material vegetal utilizado. Além disso, a composição dos extratos obtidos no processo de extração de óleos essenciais varia com a pressão e a temperatura de extração, sendo necessária uma otimização preliminar das condições de extração. Nesse caso, tenta-se manter as condições de operação constantes nas extrações.

Reverchon (1996) afirma ainda que "a fração de óleo livre disponível na superfície das partículas não é significativa no caso de extração de óleos de folhas". Baseado nessa consideração, a transferência de massa do óleo facilmente disponível na superfície do sólido foi considerada desprezível. Além disto, como a resistência à trans-

ferência de massa oferecida pela fase sólida é muito maior do que a da fase fluida, considerou-se que o fenômeno é controlado apenas pela transferência na fase sólida.

Baseado no modelo de Reverchon (1996), desenvolveu-se um modelo matemático dinâmico para descrever o processo industrial por arraste a vapor, obedecendo às seguintes considerações simplificativas:

- O óleo extraído é constituído de vários compostos químicos, mas considerou-se como sendo representado por um pseudo-componente;
- O vapor d'água é uniformemente distribuído nas seções radiais do extrator e sua velocidade é considerada constante;
- A porosidade do leito não é afetada pela compactação do leito que ocorre durante o processo de extração;
- O equilíbrio de fases é dado por uma relação linear da concentração do soluto;
- As concentrações de óleo no fluido e no sólido dependem do tempo de extração e da coordenada axial;
- A dispersão axial foi negligenciada;
- A temperatura e pressão são consideradas constantes durante a extração.

A Figura 3.4 apresenta o sentido convencional para a direção  $z$  utilizado no presente trabalho. Todas as equações apresentadas seguem esta mesma orientação.

A distribuição do pseudo-componente nas fases fluida e sólida é obtida através do balanço de massa na coluna. Negligenciando a dispersão radial ao longo da coluna, tem-se apenas duas variáveis independentes, o tempo ( $t$ ) e a altura do leito fixo ( $z$ ). Assume-se que no início do processo a concentração de óleo nas plantas aromáticas é homogênea e igualmente dispersa em todo o leito. Baseado nas suposições listadas acima, o balanço de massa nas fases sólido e fluido é apresentado a seguir.

Balanço de massa na fase vapor:

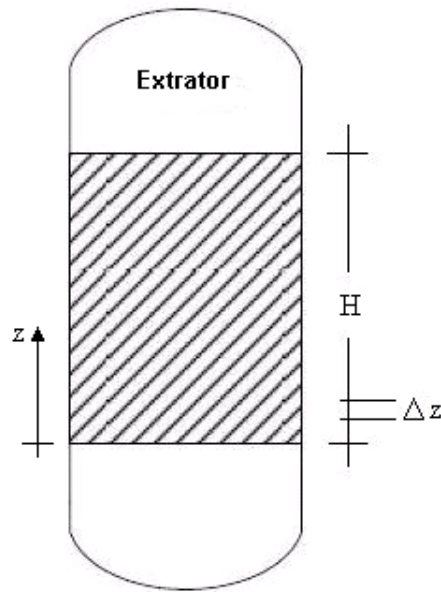


Figura 3.4: Sentido do eixo  $z$ .

$$\frac{\partial C(z, t)}{\partial t} = -v \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q(z, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

Balço de massa na fase sólido:

$$\frac{\partial q(z, t)}{\partial t} = -k_{TM} [q(z, t) - q(z, t)^*] \quad (3.2)$$

onde  $C(z, t)$  é a concentração de óleo na fase fluido;  $q(z, t)$  é a concentração de óleo na planta aromática;  $v$  é a velocidade intersticial do vapor;  $\varepsilon$  é a porosidade do leito;  $k_{TM}$  é o coeficiente global de transferência de massa;  $\rho_s$  é a massa específica da planta aromática. A relação de equilíbrio entre as fases,  $q(z, t)^*$ , é descrita pela seguinte relação linear:

$$q(z, t)^* = KC(z, t) \quad (3.3)$$

onde  $K$  é a constante de equilíbrio entre as fases.

A resolução do modelo segue ainda as seguintes condições iniciais e de contorno:

Condições iniciais:

para  $t = 0 \rightarrow C(z, t) = 0; q(z, t) = q_0$  em todo  $z$

Condição de contorno:

para  $z = 0 \rightarrow C(z, t) = 0$  em todo  $t$

Muitos autores modelaram a extração de óleos essenciais utilizando fluido supercrítico, onde os modelos da fase fluido são parecidos entre si, sendo que a diferença reside no termo da transferência de massa na fase sólida (SOVOVA, 1994; REVERCHON, 1996; REIS-VASCO *et al.*, 2000; REVERCHON; MARRONE, 2001; ZIZOVIC *et al.*, 2005). Em função do comportamento das curvas de extração para ambos os processos ser semelhante, pode-se utilizar o conhecimento associado à extração supercrítica para representar a destilação por arraste a vapor, desde que as propriedades do solvente supercrítico não sejam fatores relevantes na resposta do modelo matemático.

### 3.4 Resolução Numérica

Como pode ser observado na Seção 3.3, a extração de óleos essenciais pode ser matematicamente modelada por um conjunto de equações diferenciais parciais, caracterizando-o como um sistema distribuído. Apesar do modelo representado pela Equação 3.1, Equação 3.2 e Equação 3.3 ser linear, cuja solução analítica poderia ser obtida pelo método da matriz de transição de estados (FRIEDLY, 1972) ou pelo método das curvas características (VARMA; MORBIDELLI, 1997), optou-se pela obtenção da solução numérica para incorporar o modelo em um simulador de processos com a possibilidade de mudança das relações de transferência de massa por expressões não lineares, a consideração de que o óleo é formado por uma mistura de substâncias e não um único pseudo-componente, e a utilização dos recursos de otimização das condições operacionais disponíveis no simulador.

Existem diversas técnicas para a discretização das equações diferenciais parciais do modelo propostos e suas condições de contorno e inicial, tais como diferenças finitas, elementos finitos, volumes finitos e aproximação polinomial (DAVIS, 1984; PINTO; LAGE, 2001). No presente trabalho, adotou-se o método das linhas, que consiste na

discretização somente da coordenada espacial, resultando em um sistema de equações algébrico-diferenciais ordinárias, que é resolvido por alguma técnica conhecida de integração numérica. A técnica escolhida para a discretização espacial foi a das diferenças finitas, por ser de simples implementação em um simulador baseado em equações.

### 3.4.1 Método das Linhas

O método das linhas é uma aproximação computacional para resolver problemas de equações diferenciais parciais, o qual é separado em duas etapas: primeiro, a variável espacial é aproximada por uma técnica de discretização, como diferenças finitas, elementos finitos ou volumes finitos. Segundo, o resultado do sistema de equações diferenciais ordinárias torna-se um problema de valor inicial, sendo este sistema integrado no tempo (WOUWER *et al.*, 2001).

Para ilustrar o método das linhas, considera-se o problema abaixo com uma equação advectiva linear:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -k \frac{\partial u}{\partial z} \quad (3.4)$$

com condições de contorno e inicial:  $u(t, 0) = u_0$  e  $u(0, z) = u_{in}(z)$ .

Dividindo o eixo da variável espacial  $z$  em  $N+1$  pontos separados uniformemente, com distância característica  $\Delta z$ , reescreve-se a derivada espacial na sua forma discretizada, por exemplo, aplicando diferenças finitas centrais no ponto  $i$ .

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta z} + O(\Delta z^2) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.5)$$

A substituição desta aproximação na Equação 3.4, gera um sistema de  $N$  equa-

ções diferenciais ordinárias.

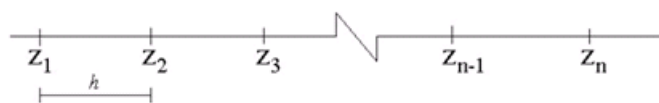
$$\frac{du_i}{dt} = -k \frac{u_{i+1} - u_{i-1}}{2\Delta z} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.6)$$

com  $u_0$  dado pela condição de contorno.

Nota-se que a divisão do eixo  $z$  gera  $N$  equações diferenciais ordinárias de problema de valor inicial, que podem ser resolvidas por algum integrador disponível na literatura. A condição inicial deve ser especificada em cada ponto  $i$  das  $N$  equações, dada por  $u_i = u_{in}(z_i)$ . Ou seja, a condição inicial de  $u_i$  é a saída de  $u_{i-1}$  (BRENAN *et al.*, 1989).

### 3.4.2 Diferenças Finitas

A técnica de diferenças finitas é um dos métodos mais antigos para resolução numérica de equações diferenciais (PINTO; LAGE, 2001). O método consiste na substituição de uma variável distribuída por um conjunto de variáveis discretas, definidas apenas nos pontos da malha de discretização. A Figura 3.5 ilustra a divisão de um domínio distribuído em  $z$  em um conjunto finito de pontos.



**Figura 3.5:** Divisão de um domínio distribuído em diferenças finitas.

As derivadas de uma função em relação ao domínio discretizado são substituídas por equações de diferenças, que usualmente são derivadas da aproximação da função pela série de Taylor, desprezando-se os termos de terceira ordem ou maiores.

A seguir são apresentadas fórmulas de diferenças finitas derivadas da expansão em série de Taylor para a variável  $u(z, t)$ . As expressões abaixo apresentam respectivamente as fórmulas de diferenças finitas ascendentes, descendentes e centrais, para a



derivada de primeira ordem.

$$\frac{\partial u(z, t)}{\partial z} \approx \frac{u(z_{i+1}, t_i) - u(z_i, t_i)}{\Delta z} \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial u(z, t)}{\partial z} \approx \frac{u(z_i, t_i) - u(z_{i-1}, t_i)}{\Delta z} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial u(z, t)}{\partial z} \approx \frac{u(z_{i+1}, t_i) - u(z_{i-1}, t_i)}{2\Delta z} \quad (3.9)$$

onde  $z$ ,  $z_{i-1}$  e  $z_{i+1}$  são pontos adjacentes da malha de discretização e  $\Delta z$  é a diferença entre os pontos que, no caso desse trabalho, é considerada constante.

De forma similar às anteriores, as expressões que seguem apresentam respectivamente as fórmulas de diferenças finitas ascendentes, descendentes e centrais para a derivada de segunda ordem, obtidas a partir da expansão em série de Taylor.

$$\frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2} \approx \frac{u(z_i, t) - 2u(z_{i+1}, t) + u(z_{i+2}, t)}{\Delta z^2} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2} \approx \frac{u(z_{i-2}, t) - 2u(z_{i-1}, t) + u(z_i, t)}{\Delta z^2} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2} \approx \frac{u(z_{i-1}, t) - 2u(z_i, t) + u(z_{i+1}, t)}{\Delta z^2} \quad (3.12)$$

As fórmulas ascendente e descendente possuem um erro da ordem de  $\Delta z$ , enquanto a fórmula central apresenta erro da ordem de  $\Delta z^2$ . Entretanto a escolha por uma ou outra fórmula não é feita pelo erro apresentado em cada aproximação, e sim pelo tipo de fluxo apresentado no sistema. Para sistemas onde a difusão não é importante, a fórmula de diferenças finitas deve ser contrária ao sentido do fluxo, isto é, para um fluxo no mesmo sentido que foi estabelecido para o eixo de referência, recomenda-se o uso de diferenças finitas descendentes.

### 3.4.3 Resolução do Modelo

Para se resolver o sistema de equações proposto, aplicou-se o método das diferenças finitas descendentes para discretizar a derivada no espaço. Desta forma, dividiu-se o comprimento do leito fixo, de altura  $H$ , em  $N$  partes iguais com altura característica  $\Delta z$ , obtendo-se um sistema de  $2N$  equações diferenciais ordinárias. A dispersão axial é negligenciada, pois a vazão de vapor é suficientemente grande para evitar que o óleo seja difundido no vapor, sendo arrastado pelo deslocamento positivo da pressão do fluido. Assim, o sistema descrito pela Equação 3.1 e Equação 3.2, pode ser escrito conforme a seguir.

$$\frac{\partial C(z_i, t)}{\partial t} = -v \frac{C(z_i, t) - C(z_{i-1}, t)}{\Delta z} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_s k_{TM} [q(z_i, t) - KC(z_i, t)] \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial q(z_i, t)}{\partial t} = -k_{TM} [q(z_i, t) - KC(z_i, t)] \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (3.14)$$

seguinto as seguintes condições iniciais e de contorno:

Condições iniciais:

$$C(z_i, t = 0) = 0; q(z_i, t = 0) = q_0 \text{ em todo } z$$

Condição de contorno:

$$C(z_0 = 0, t) = 0 \text{ em todo } t$$

Usualmente utiliza-se a curva de rendimento para apresentar os resultados da extração, que é definida pela razão entre a massa de óleo acumulada ao longo tempo

pela massa de leite. Sendo assim, necessita-se integrar a curva da concentração no vapor no último estágio do leite, multiplicando-se pela vazão de vapor.

$$m(z_N, t) = \int_0^t QC(z_N, t) dt \quad (3.15)$$

onde  $Q$  é a vazão volumétrica do vapor e  $z_N$  é posição que representa o topo do extractor. Esta equação também pode ser escrita na forma diferencial:

$$\frac{dm(z_N, t)}{dt} = QC(z_N, t) \quad (3.16)$$

com condição inicial  $m(z_N, 0) = 0$

O número de pontos discretizados utilizado nesse trabalho é de 300, obtido através de uma análise de sensibilidade do tamanho da malha de discretização. Isto é, foi feito um aumento gradual do tamanho da malha, por duplicação de tamanho, até que não se observasse mais a influência da malha na solução do problema. Desta forma, se tem um sistema com 600 equações diferenciais ordinárias formados pela Equação 3.13 e Equação 3.14 e mais 1 equação diferencial (Equação 3.16).

Nesse trabalho, o modelo matemático já discretizado no espaço foi implementado no simulador baseado em equações EMSO (**E**nvironment for **M**odeling, **S**imulation and **O**ptimization) (SOARES; SECCHI, 2003). Este simulador é capaz de resolver o sistema de equações por diferentes integradores numéricos, sendo selecionado um método de integração de passos múltiplos implementado no *software* DASSLC (SECCHI, 2009).

O simulador EMSO foi concebido com o objetivo de servir como ferramenta para a resolução de sistemas de equações algébrico-diferenciais de dimensão elevada, podendo ser utilizado de forma genérica e nos mais variados ramos da engenharia. Apresenta várias características importantes que auxiliam no desenvolvimento de modelos e na realização de simulações como: análise de consistência de unidades de medida, verificação de singularidades do sistema e consistência das condições iniciais.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussões

*Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na obtenção do coeficiente global de transferência de massa e da constante de equilíbrio, pelo método dos mínimos quadrados ponderados. Esses parâmetros foram obtidos utilizando-se dados de curvas experimentais e uma terceira curva para validação do modelo. A estimação dos parâmetros é realizada através do ajuste dos mesmos utilizando dados obtidos na unidade industrial, fazendo também uma análise da correlação dos parâmetros estimados, bem como a otimização do tempo de extração.*

### 4.1 Obtenção de Parâmetros

Todo o esforço realizado para a correta modelagem do sistema não vai levar a resultados próximos da realidade se os diversos parâmetros e propriedades físicas necessários à caracterização do sistema não forem corretamente estimados. Existem basicamente duas maneiras de se obter essas propriedades físicas: a obtenção experimental e a estimativa através de modelo matemático, sendo geralmente correlações empíricas.

A obtenção experimental dos parâmetros deve ser utilizada sempre que possível, pois resulta do efeito de todos os fenômenos envolvidos no processo. Pode-se também utilizar dados experimentais publicados na literatura, desde que sejam relativos a um sistema bastante semelhante ao que se deseja trabalhar. Quando não se dispõe de dados de literatura para uma determinada propriedade e a realização dos experimentos fica impedida por motivo de falta de tempo ou equipamentos, ou mesmo

por questões financeiras, a opção recai na utilização de correlações empíricas.

Essas correlações também representam dados experimentais, porém são obtidas com experimentos relativos a vários tipos de sistemas, procurando correlacioná-los da melhor maneira possível. Obviamente, as correlações levam em conta os efeitos de um determinado número de variáveis, desprezando o efeito que as variações em quaisquer outras variáveis possam ter sobre o valor da propriedade estimada.

Os dados experimentais foram coletados na unidade de extração por arraste a vapor da empresa Tekton Óleos Essenciais Ltda., situada no município de Viamão - RS. A unidade conta com uma caldeira para geração de vapor que alimenta dois vasos de extração em paralelo. A condensação da mistura óleo e vapor de água é realizada em um trocador de calor de tanque com serpentina.

#### 4.1.1 Cálculo de propriedades

O valor de algumas variáveis representativas das condições operacionais são calculadas a partir de dados coletados na usina, como a porosidade do leito que é calculada pela razão entre o volume de espaços vazios e o volume total do leito. A velocidade do vapor na extração também é calculada a partir da vazão de vapor empregada na extração, dependendo do dimensionamento do vaso extrator.

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_t} = 1 - \frac{V_s}{V_t} = 1 - \frac{m_s/\rho_s}{A_{st}H} \quad (4.1)$$

onde  $V_v$  é o volume de vazios no leito,  $V_s$  é o volume de sólidos no leito,  $V_t$  é o volume total do vaso de extração,  $m_s$  é a massa de sólidos no leito,  $\rho_s$  é a massa específica do sólido e  $A_{st}$  é a área da seção transversal do leito.

No modelo proposto, a porosidade entra como um parâmetro fixo não sofrendo alteração pela compactação do leito, porém se sabe que a altura do leito diminui após o início da extração. Essa compactação não é levada em conta, pois é muito difícil de se saber como o leito se comporta durante a extração. Sendo assim, considerou-se no cálculo da porosidade a altura do leito ao fim da extração, considerando que a

compactação ocorreu instantaneamente na etapa de aquecimento das folhas.

## 4.2 Estratégia de Estimação

No modelo, dois parâmetros não são conhecidos: o coeficiente global de transferência de massa,  $k_{TM}$ , e a constante de equilíbrio,  $K$ . A literatura os trata de uma forma muito superficial, sendo encontrados valores diferentes para esses parâmetros em cada extração realizada. Desta forma, a estimação dos parâmetros  $k_{TM}$  e  $K$  foi feita utilizando duas curvas experimentais ao mesmo tempo, com minimização do erro por mínimos quadrados ponderados, utilizando um otimizador de poliedros flexíveis (NELDER; MEAD, 1965).

A utilização de duas curvas estimadas ao mesmo tempo reflete numa maior capacidade de predição, visto que se estimando individualmente se obtém um valor de parâmetro para cada curva experimental. Ou seja, o parâmetro estimado representaria somente a curva para a qual foi utilizada a estimação, com pouca capacidade de predição. Sendo assim, pode-se ponderar a curva estimada para duas ou mais curvas diferentes, gerando apenas um valor de parâmetro estimado que represente um conjunto de curvas.

## 4.3 Resultados para Alecrim

Foram realizados 5 experimentos da extração de óleo essencial de Alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.). As extrações ocorreram com as mesmas condições operacionais, porém as plantas aromáticas foram escolhidas em condições climáticas e geográficas diferentes. Desta forma, dividiu-se o conjunto de dados experimentais em 2 grupos: extrações realizadas no verão, denominadas “v”; e extrações realizadas no inverno, denominadas “i”. Cada extração recebe a inicial da matéria-prima, “A” no caso de alecrim, seguida da numeração da massa de leito.

A quantidade inicial de óleo essencial presente nas plantas aromáticas,  $q_0$  varia com as condições climáticas, sendo um parâmetro difícil de prever com precisão.

Por isso, é necessário estimar esse parâmetro individualmente para cada curva experimental, utilizando o último ponto desta variável obtida na extração como estimativa inicial. A Tabela 4.1 apresenta a concentração de óleo por massa de leite estimada para o alecrim.

**Tabela 4.1:** Experimentos de alecrim e concentração inicial de óleo no leite

Experimento	Massa de leite (kg)	$q_0$ ( $g_{oleo}/kg_{leito}$ )
vA630	630	5,9
vA580	580	6,2
vA430	430	5,1
iA457	457	4,6
iA352	352	3,0

A Tabela 4.2 apresenta o parâmetro estimado do coeficiente global de transferência de massa e da constante de equilíbrio para as curvas vA630 e vA430 estimadas em conjunto, bem como o desvio padrão ( $\sigma$ ) calculado para cada parâmetro, resultando nas curvas simuladas apresentadas na Figura 4.1. O coeficiente de correção do modelo foi de 0,996, indicando um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

**Tabela 4.2:** Parâmetros estimados para vA630 e vA430

Parâmetro	$\times 10^4$	$\sigma \times 10^5$	Unidade
$k_{TM}$	8,64	2,33	$s^{-1}$
$K$	2,71	29,2	$m^3_{vapor}/kg_{leito}$

A correlação entre os parâmetros estimados para as curvas vA630 e vA430 foi de 0,499, apresentando uma correlação moderada entre os parâmetros, entre 0,3 a 0,7 (HIMMELBLAU, 1969). De posse dos parâmetros estimados, validou-se estes parâmetros com uma terceira curva, vA580, apresentado na Figura 4.2.

Pode-se observar que há uma pequena discrepância entre a curva experimental e a simulada, e isso ocorre porque a estimação pondera entre duas curvas para se obter um parâmetro que represente outras curvas experimentais. O modelo tem boa capacidade de predição, porém a quantidade inicial de óleo essencial nas folhas aromáticas varia em cada extração, sendo um parâmetro difícil de prever antecipadamente.

De maneira semelhante, estimou-se os parâmetros para as curvas experimen-

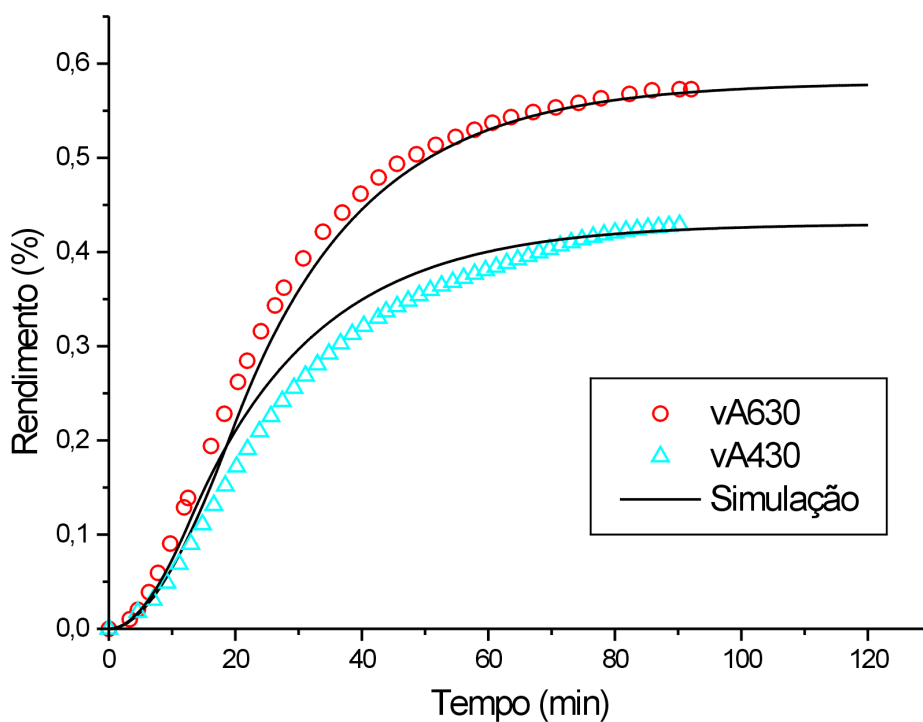


Figura 4.1: Simulação do rendimento nos experimentos vA630 e vA430

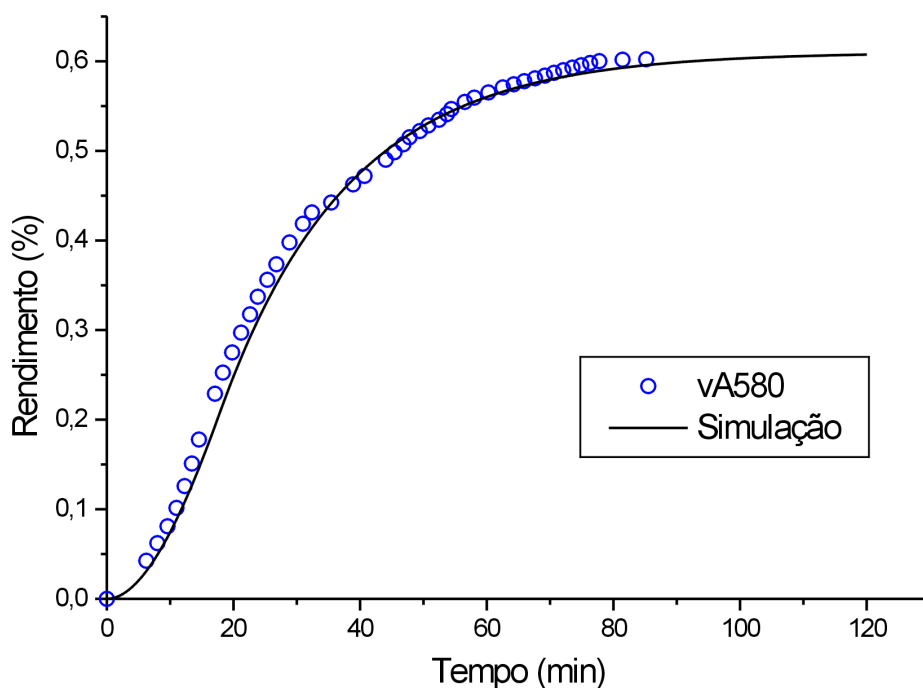


Figura 4.2: Validação dos parâmetros com a curva vA580

tais iA457 e iA352 ao mesmo tempo. Os parâmetros estimados são apresentados na Tabela 4.3. A Figura 4.3 apresenta a curva estimada.



Tabela 4.3: Parâmetros estimados para iA457 e iA352

Parâmetro	$\times 10^4$	$\sigma \times 10^5$	Unidade
$k_{TM}$	9,12	1,08	$s^{-1}$
$K$	107,2	20,1	$m^3_{vapor}/kg_{leito}$

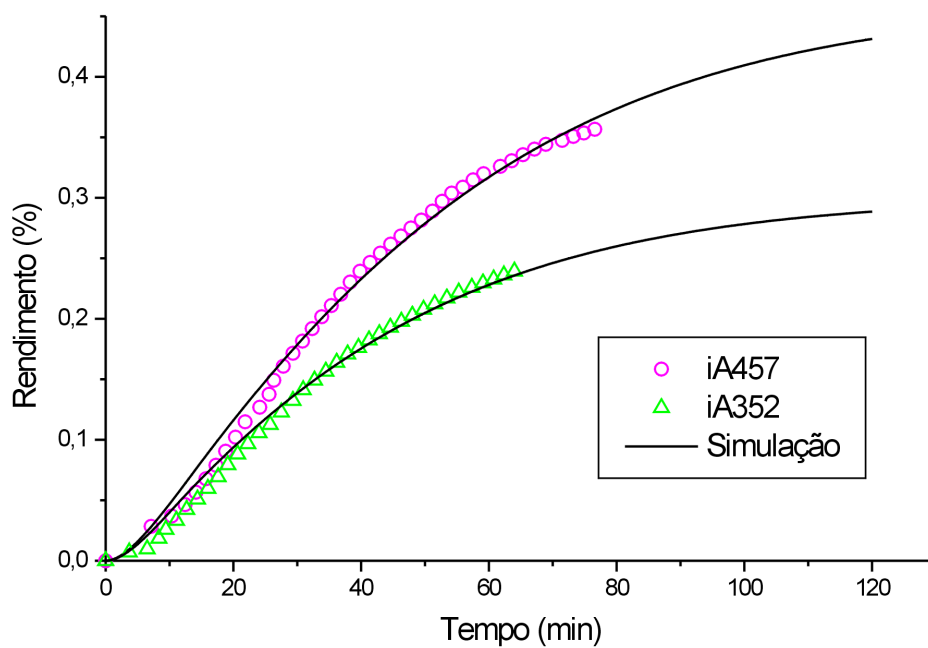


Figura 4.3: Simulação do rendimento nos experimentos iA457 e iA352

Nesse caso, não há uma terceira curva para validação dos parâmetros estimados, porém acredita-se que os resultados tenham sido satisfatórios. Esse conjunto de dados teve a constante de equilíbrio na ordem de 100 vezes maior que para o conjunto de dados obtidos no verão. Já a correlação foi maior,  $-0,708$ , indicando maior interação entre os parâmetros. O sinal negativo indica que a variação em um parâmetro se dá no sentido contrário ao outro parâmetro modificado. Para esse caso, o coeficiente de correlação do modelo foi de  $0,992$ .

## 4.4 Resultados para Citronela

Realizou-se 3 experimentos da extração do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*). As plantas aromáticas foram escolhidas em condições climáticas e geográficas diferentes. As extrações ocorreram com as mesmas condições operacionais que

quando aplicadas para a extração do alecrim. Contudo, nas extrações de citronela não há um valor exato para a altura do leito, sendo este estimado pela sua compactação em laboratório. Sabe-se também que a citronela é formada por folhas parecendo placas de grande comprimento e pequena largura que, quando compactada, diminui a área de transferência de massa por suas faces escondidas. Isso resulta na diminuição do seu rendimento, já que não há contato do vapor por essas faces.

Todos experimentos foram realizados na primavera e sua denominação segue a seguinte ordem: “p” representando a estação do ano; “C” indicando citronela, seguido de sua massa de leito. A Tabela 4.1 apresenta sua nomenclatura, massa de leito e quantidade de óleo inicial presente nas folhas aromáticas.

**Tabela 4.4:** Experimentos de citronela e concentração inicial de óleo no leito

Experimento	Massa de leito (kg)	$q_0$ ( $g_{oleo}/kg_{leito}$ )
pC442	442	6,7
pC353	353	5,6
pC507	507	2,9

A estimação foi realizada utilizando as curvas pC442 e pC353 resultando em coeficiente de transferência de massa e constante de equilíbrio apresentadas na Tabela 4.5, bem como o desvio padrão.

**Tabela 4.5:** Parâmetros estimados para pC442 e pC352

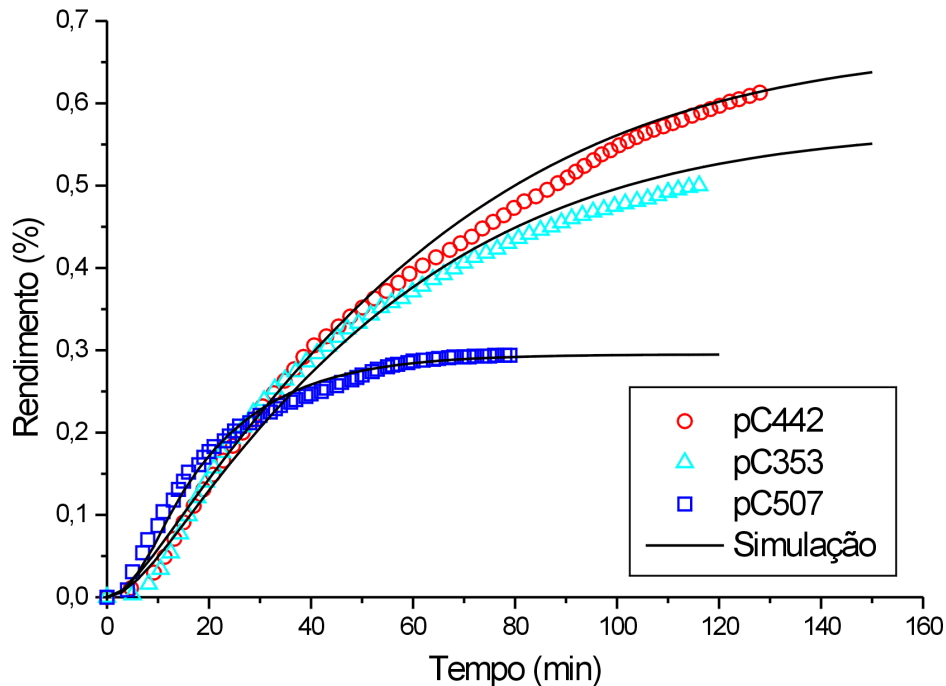
Parâmetro	$\times 10^4$	$\sigma \times 10^5$	Unidade
$k_{TM}$	8,29	2,14	$s^{-1}$
$K$	125,7	23,0	$m^3_{vapor}/kg_{leito}$

A correlação entre os parâmetros ainda está dentro de uma faixa moderada, com o valor de 0,695. O coeficiente de correlação foi de 0,995, mostrando novamente um bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

Devido a grande diferença entre as curvas experimentais, a curva pC507 foi estimada individualmente, resultando nos parâmetros estimados apresentados na Tabela 4.6. O coeficiente de correlação foi de 0,989. A Figura 4.4 apresenta a simulação para as três curvas experimentais de citronela.

**Tabela 4.6:** Parâmetros estimados para pC507

Parâmetro	$\times 10^3$	$\sigma \times 10^4$	Unidade
$k_{TM}$	1,13	2,22	$s^{-1}$
$K$	4,26	28,5	$m^3_{vapor}/kg_{leito}$

**Figura 4.4:** Simulação do rendimento nos experimentos pC442, pC353 e pC507

Os desvios entre as curvas experimentais e simuladas para os casos pC442 e pC353 podem ser justificados pelo fato de não se saber com exatidão a altura do leito no dia do experimento, o que dificulta no cálculo da porosidade do leito. A curva pC507 teve maior volume de folhas no leito, porém isso ocasionou em maior compactação do leito, diminuindo o contato do vapor com as folhas e resultando no menor rendimento da extração. Para esta condição, a correlação entre os parâmetros é elevada tendo o valor de 0,823.

## 4.5 Otimização Financeira

A otimização do processo é feita pela análise do custo operacional da extração. De certa forma, a redução do tempo de cada extração traz benefícios financeiros no gasto com

vapor, atingindo um máximo de óleo extraído sem muita variação no rendimento final. Isso possibilita a realização de outras extrações ao longo do dia. O lucro da extração do óleo essencial é dado pela diferença entre o custo do processo e o valor agregado do óleo. Ou seja, o lucro terá um ponto de máximo em um determinado tempo de extração. Passado esse tempo, o lucro diminui conforme o gasto com vapor aumenta.

O lucro por extração é dado pelas seguintes equações:

$$LE = RE - CE \quad (4.2)$$

$$CE = Q\rho_{vap}P_{vap}(t_{aq} + t) + P_{opt} \quad (4.3)$$

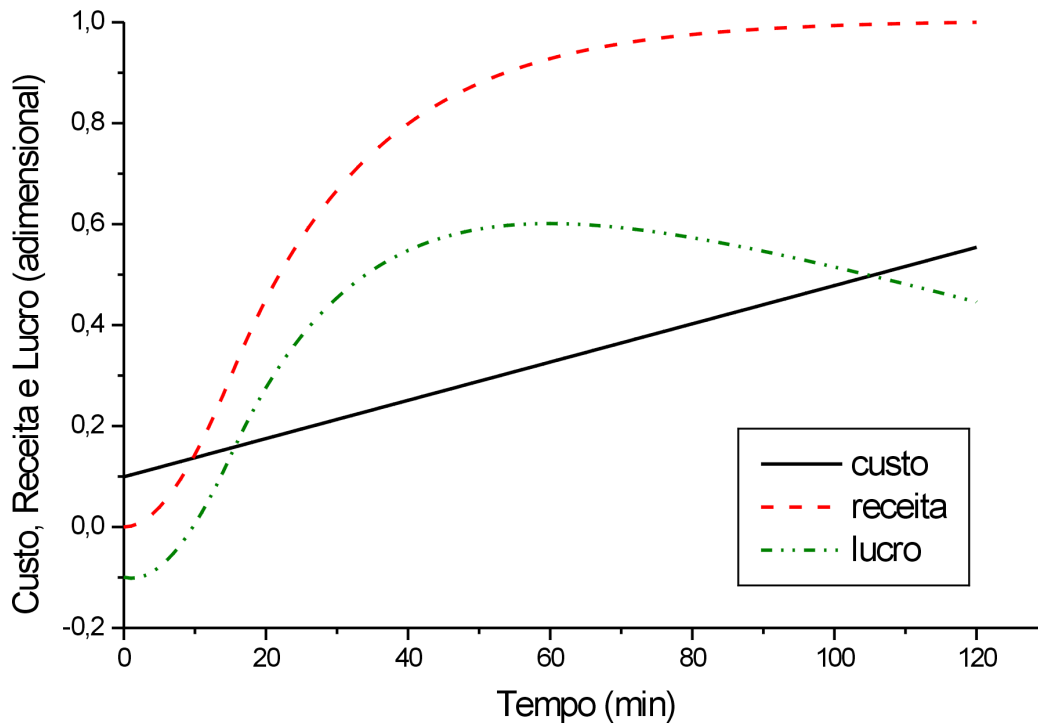
$$RE = P_{oleo} \frac{m(z_N, t)}{\rho_{oleo}} \quad (4.4)$$

onde  $Q$  é a vazão de vapor;  $\rho_{vap}$  é a densidade do vapor;  $P_{vap}$  é o preço de custo do vapor;  $P_{op}$  é o custo por hora de trabalho dos operadores;  $P_{oleo}$  é o preço do óleo essencial;  $m(z_N, t)$  é o a massa de óleo acumulado;  $\rho_{oleo}$  é a densidade do óleo essencial;  $t_{aq}$  é o tempo de aquecimento do leito (parâmetro fixo) e  $t$  é a variável tempo. A Figura 4.5 apresenta uma estimativa da avaliação dinâmica do processo de extração do óleo essencial de alecrim.

Pode-se observar que a curva de consumo de vapor é linear enquanto que a curva do lucro da extração, atinge seu máximo em aproximadamente 60 min. Observa-se, também, que a curva de custo e da receita se cruzarão novamente em um tempo muito superior ao da extração, ou seja, praticamente não haverá lucro negativo ao final da extração. Quando o óleo essencial começa a se esgotar, o lucro começa a diminuir devido ao constante consumo de vapor.

## 4.6 Otimização do Tempo de Extração

A otimização do processo também pode ser feita avaliando o tempo de parada do processo, considerando o tempo gasto no preparo da batelada e o tempo de aquecimento



**Figura 4.5:** Relação do custo, receita e lucro por processo de extração. Valores adimensionados pelo máximo valor obtido.

do leite. A função objetivo é encontrar o máximo de óleo extraído no menor tempo possível em cada extração. Podendo definir, dessa forma, a parada do processo de extração sem muita variação no tempo de batelada, permitindo maior quantidade de extrações no dia.

A intenção dessa otimização é maximizar a produção de óleo essencial em um dia de extrações, reduzindo o tempo de cada extração e aumentando o número de extrações no dia, resultando em maior volume de óleo extraído ao final do dia. Assim, pode-se definir a variação do volume de óleo extraído como função do volume extraído e do tempo de aquecimento em cada extração, como apresentado pela Equação 4.5.

$$V_T = \frac{m(z_N, t)}{\rho_{oleo}} \left( \frac{t_{dia} - t_{caldeira}}{t_p + t_{aq} + t} \right) \quad (4.5)$$

onde  $V_T$  é o volume de óleo total extraído ao final de um dia de operação, considerando que todas as extrações durem o mesmo tempo;  $m(z_N, t)$  é a massa de óleo acumulado;

$\rho_{oleo}$  é a densidade do óleo essencial;  $t_{dia}$  é o tempo de operação em um dia de trabalho;  $t_{caldeira}$  é o tempo para que a caldeira atinja a pressão desejada;  $t_p$  é o tempo de preparo do leito;  $t_{aq}$  é o tempo de aquecimento do leito;  $t$  é a variável independente e corresponde ao tempo de extração, sendo essa a variável de decisão. Essa formulação leva em consideração que seja aplicado somente ao mesmo tipo de matéria-prima e que a vazão de vapor seja a mesma em todas as extrações.

A otimização leva em conta que as extrações sejam realizadas em um dia de trabalho de 8 h, com 1 h para a caldeira funcionar na pressão desejada, tempo de preparo e aquecimento do leito de 30 min cada.

### 4.6.1 Alecrim

A Figura 4.6 apresenta o volume de óleo acumulado ao final de  $n$  extrações com tempo de cada extração de  $t$  minutos, para o conjunto de parâmetros obtidos a partir das extrações vA630, vA580 e vA430.

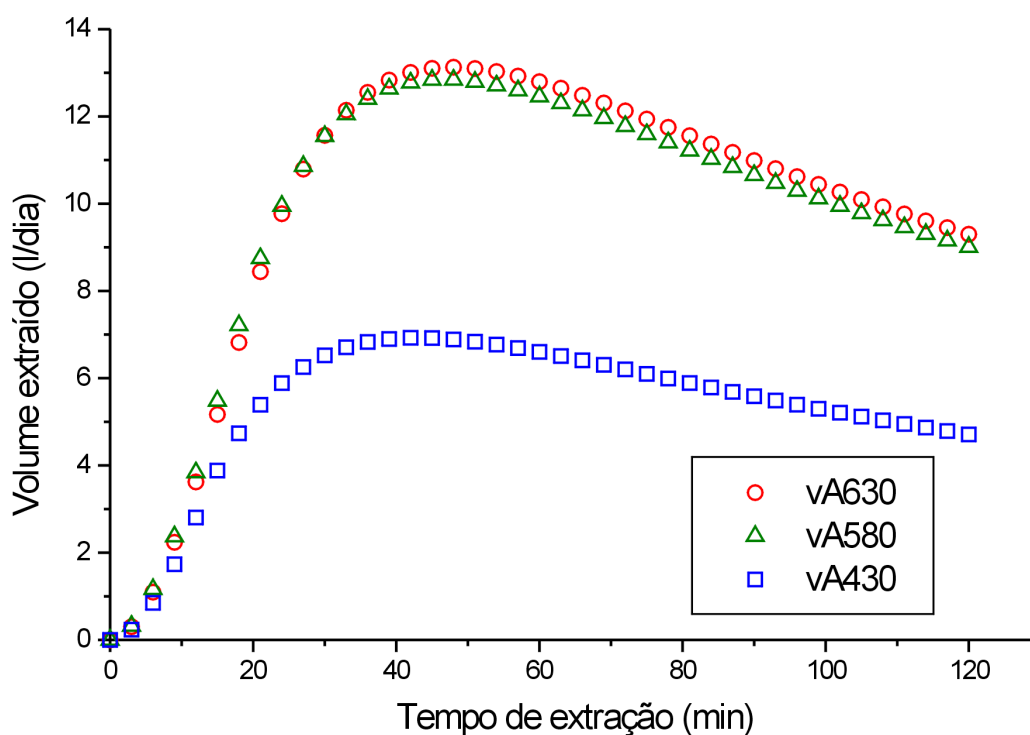


Figura 4.6: Curva de otimização do tempo de cada extração para as curvas A630, A580 e A430

Vale ressaltar que o volume final obtido é dependente da quantidade inicial de óleo presente nas folhas,  $q_0$ , sendo que o importante nessa otimização é reduzir o tempo de cada extração, obtendo o máximo rendimento ao fim do dia. No caso do grupo estudado, o tempo ótimo de cada extração ficou em torno de 45 *min*. Fazendo-se um cálculo rápido para saber quantas extrações podem ser realizadas:

$$n = \frac{t_{dia} - t_{caldeira}}{t_{opt} + t_p + t_{aq}} \quad (4.6)$$

onde  $t_{opt}$  é o tempo ótimo escolhido graficamente. Assim sendo, podem ser realizados 04 extrações de 45 *min* cada obtendo-se o máximo volume em cada extração.

A Figura 4.7 apresenta o resultado da otimização para as curvas iA457 e iA352. Nota-se que a extração foi mais lenta, ocasionando o deslocamento do ponto máximo na média de 65 *min*. Isso aconteceu pelo fato de demorar para atingir o equilíbrio termodinâmico devido à baixa temperatura ambiente.

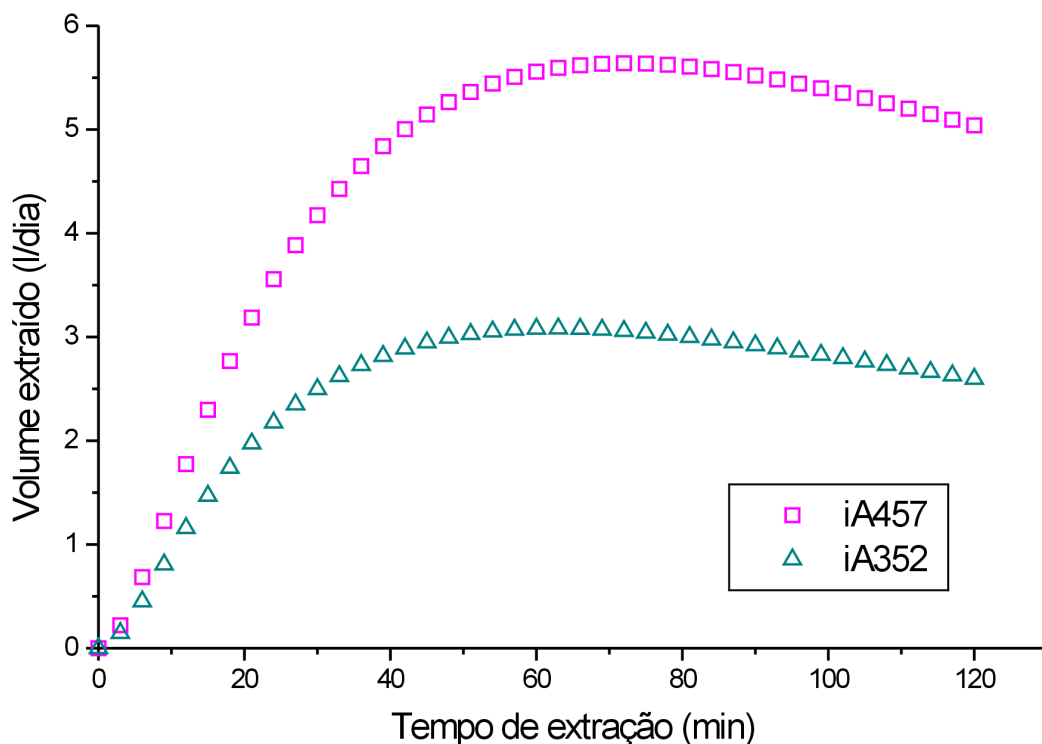
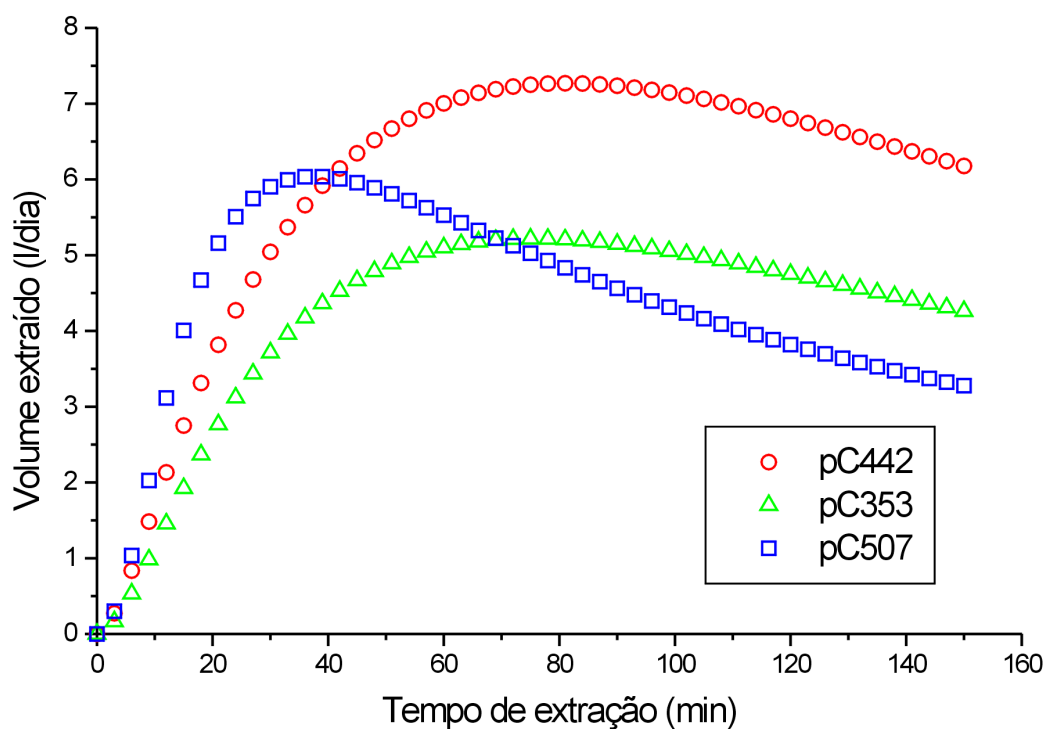


Figura 4.7: Curva de otimização do tempo de cada extração para as curvas iA457 e iA352

Desta forma, pode-se realizar 3 extrações e obter máximo volume de óleo extraído ao fim do dia. Por ser uma extração mais lenta, não é interessante esperar o esgotamento de óleo para tentar obter o máximo de óleo em cada extração e sim obter o máximo em uma combinação de extrações.

### 4.6.2 Citronela

A otimização do tempo de extração de citronela ocorreu da mesma forma que para o alecrim, com os mesmos tempos de preparo e aquecimento da matéria-prima e tempo para atingir a pressão na caldeira. A Figura 4.8 apresenta a curva de volume acumulado de óleo extraído ao final de um dia de extrações, sendo o tempo ótimo de extração observado para as curvas pC442 e pC353 de 80 *min*. Com esse tempo de extração, pode-se realizar até 3 extrações por dia, obtendo-se bom rendimento em cada extração.



**Figura 4.8:** Curva de otimização do tempo de cada extração para as curvas pC442, pC353 e pC507



Para a curva pC507 observa-se uma extração mais rápida com tempo ótimo de extração observado em aproximadamente 37 *min*, podendo ser realizado 4 extrações por dia.

Um diferencial importante na extração do óleo essencial de citronela, é evitar a compactação do leito. Ou seja, deseja-se não utilizar quantidade de massa de leito muito elevada para evitar que algumas faces das folhas sejam escondidas, aumentando a área de transferência de massa e, com isso, o rendimento da extração. No caso da curva pC507, o rendimento da extração foi 50% menor que as curvas pC442 e pC353, porém no acumulado do dia, o conjunto de extrações teve volume obtido maior que a curva pC353. Apesar da curva pC507 ter menor rendimento, a extração ocorreu de forma mais rápida possibilitando maior número de extrações no dia.

# Capítulo 5

## Conclusões e Sugestões

### 5.1 Conclusões

A extração de óleos essenciais por arraste a vapor é um processo conhecido e difundido mundialmente, sendo um processo de baixo custo de implementação e operação. Tanto a destilação por a arraste a vapor quanto a hidrodestilação, são processos que não necessitam de grandes conhecimentos técnicos para serem operados. Isso facilita a sua implementação em grande escala, possibilitando a extração em maiores quantidades com baixo custo operacional.

Neste trabalho, propôs-se um modelo matemático dinâmico baseado no balanço de massa unidimensional nas fases fluido e sólido, para representar a extração de óleos essenciais em uma unidade industrial por arraste a vapor. O modelo matemático desenvolvido ajustou-se bem aos dados experimentais de duas matérias-primas diferentes, o que caracteriza que o modelo pode ser experimentado em extração de outros óleos essenciais, como capim limão e lavanda, entre outros.

É possível verificar a importância das variáveis de processo, principalmente as condições de estado da matéria-prima. Pode-se observar que o modelo tem boa capacidade de predição quanto ao comportamento da extração, sendo difícil prever quantitativamente o volume de óleo extraído visto que isso é dependente de parâmetros que fogem ao controle do processo de extração, como por exemplo, a quantidade inicial de óleo presente na folha.

A estratégia de estimação de parâmetros escolhida, resulta numa maior capacidade preditiva da curva de extração já que a estimação ocorre com duas curvas experimentais em conjunto. Dessa forma, a curva estimada ponderou entre as curvas experimentais. Houve uma discrepância entre a curva experimental e a simulada, mas isso é justificado pela ponderação do parâmetro. Caso os parâmetros tivessem sido estimados para as curvas vA630, vA580 e vA430 individualmente, obteria-se parâmetros diferentes para cada curva experimental, diminuindo, ou até mesmo anulando, a diferença entre a curva experimental e a simulada. Porém, isso gera um conjunto de parâmetros estimados que correspondem somente a aquela curva experimental, inviabilizando a predição do tempo ótimo de extração.

Os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que trabalhos como este não são encontrados na literatura, dificultando a busca por comparações nos resultados. Este trabalho serve como auxílio para o desenvolvimento de novas metodologias para caracterização da extração em unidades industriais, sabendo que o comportamento da extração é diferente para diferentes escalas.

A otimização financeira do processo mostra que praticamente não haverá lucro negativo, já que o custo com o consumo do vapor é baixo. Sendo assim, otimizar o tempo de extração indica que o processo pode ser encerrado em menor tempo, garantindo bom rendimento e possibilitando a realização de outras extrações no dia.

## 5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir.

- Inclusão do balanço de energia com o estudo das propriedades termofísicas da matéria-prima;
- Obter repetições dos experimentos em condições ambientais e geográficas parecidas, garantindo a validação dos parâmetros para determinadas condições;
- Validar o modelo matemático com dados obtidos em escala piloto, podendo assim gerar um banco de dados de parâmetros estimados;

- Modificar as condições operacionais da usina, com testes em escala piloto;
- Empregar outra metodologia para obter o valor de  $q_0$  que possam ser implementados em tempo real.



## Referências Bibliográficas

- BENYOUSSEF, E. H.; HASNI, S.; BELABBES, R.; BESSIERE, J. M. Modélisation du transfert de matière lors de l'extraction de l'huile essentielle des fruits de coriandre. *Chemical Engineering Journal*, v. 85, n. 1, p. 1 – 5, 2002. ISSN 1385-8947.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no brasil: Aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. *Química Nova*, v. 32, p. 588–594, 2009.
- BRENAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.; PETZOLD, L. R. *Numerical Solution of Initial Value Problems in Differential-Algebraic Equations*. Amsterdam: North-Holland, 1989.
- CASSEL, E. *Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Contendo Hidrocarbonetos e Dióxido de Carbono*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- CASSEL, E.; VARGAS, R. Experiments and modeling of the *Cymbopogon winterianus* essential oil extraction by steam distillation. *J. Mex. Chem. Soc.*, v. 50, p. 126 – 129, 2006.
- CASSEL, E.; VARGAS, R.; MARTINEZ, N.; LORENZO, D.; DELLACASSA, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. *Industrial Crops and Products*, v. 29, n. 1, p. 171 – 176, 2009. ISSN 0926-6690.
- CHAVEZ, M. G. C. *Hidrodestilacion de aceites esenciales: modelado y caracterizacion*. Tese (Doutorado) — Universidad de Valladolid, abril 2007.
- DAVIS, M. E. *Numerical methods and modeling for chemical engineers*. New York: John Wiley & Sons, 1984. 267 p.
- FILIPPIS, F. M. *Extração com CO<sub>2</sub> supercrítico de óleos essenciais de Hon-Sho e Ho-Sho - Experimento e modelagem*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- FRIEDLY, J. C. *Dynamic behavior of process*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1972. 590 p.
- GOMES, F. *Estudo dos compostos voláteis do alecrim utilizando as técnicas de microextração em fase sólida (SPME), hidrodestilação e extração com fluido supercrítico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- HIMMELBLAU, D. M. *Process analysis by statistical methods*. New York: John Wiley & Sons, 1969. 496 p.
- LEAL, P. F. *Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleos voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, february 2008.

- MARTINEZ, J. *Extração de óleos essenciais voláteis e outros compostos com CO<sub>2</sub> supercrítico: desenvolvimento de uma metodologia de aumento de escala a partir da modelagem matemática do processo e avaliação dos extratos obtidos*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- MARTINEZ, J.; MONTEIRO, A.; ROSA, P.; MARQUES, M.; MEIRELES, M. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 42, p. 1057 – 1063, 2003.
- MATEUS, E.; LOPES, C.; NOGUEIRA, T.; LOURENÇO, J.; CURTO, M. Pilot steam distillation of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) from Portugal. *Silva Lusitana*, v. 14, p. 203 – 217, 2006.
- MEIRELES, P. R. . M. Rapid estimation of the manufacturing cost of extracts obtained by supercritical fluid extraction. *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 235 – 240, 2005.
- MUKHOPADHYAY, M. Extraction and processing with supercritical fluids. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, n. 1, p. 6–12, JAN 2009. ISSN 0268-2575.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, v. 7, p. 308–313, 1965.
- PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. *Métodos numéricos em problemas de engenharia*. 1. ed. Rio de Janeiro: E-paper, 2001. 316 p.
- REIS-VASCO, E. M. C.; COELHO, J. A. P.; PALAVRA, A. M. F.; MARRONE, C.; REVERCHON, E. Mathematical modelling and simulation of pennyroyal essential oil supercritical extraction. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 2917–2922, 2000.
- REVERCHON, E. Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. *AIChE Journal*, AMER INST CHEMICAL ENGINEERS, 345 E 47TH ST, NEW YORK, NY 10017, v. 42, n. 6, p. 1765–1771, JUN 1996. ISSN 0001-1541.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 10, n. 1, p. 1–37, APR 14 1997. ISSN 0896-8446.
- REVERCHON, E.; MARRONE, C. Modeling and simulation of the supercritical CO<sub>2</sub> extraction of vegetable oils. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 19, p. 161–175, 2001.
- REZZOUG, S.; BOUTEKEDJIRET, C.; ALLAF, K. Optimization of operating conditions of rosemary essential oil extraction by a fast controlled pressure drop process using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, v. 71, p. 9 – 17, 2005.
- RICE, R. G.; DO, D. D. *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. 8. ed. New York: John Wiley and Sons, 1995. 706 p.
- SANTOS, A. S.; BIZZO, H. R.; ANTUNES, A. M. S.; D'AVILA, I. A. A proteção patenária na utilização de óleos essenciais e compostos terpênicos para o desenvolvimento tecnológico e industrial. *Revista Brasileira de Plantas Medicináveis*, v. 8, p. 14–22, 2006.
- SECCHI, A. R. *DASSLC: user's manual - v3.6 (Differential-Algebraic System Solver in C)*. [S.l.], 2009. Disponível em: <[www.enq.ufrgs.br/englib/numeric](http://www.enq.ufrgs.br/englib/numeric)>.
- SERAFINI, L. A.; BARROS, N. M.; AZEVEDO, J. L. *Biotecnologia na agricultura e na agroindústria*. 1. ed. Guaíba: Livraria e editora Agropecuária, 2001. 463 p.

- SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO : A new environment for modeling, simulation and optimization. In: *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Lappeenranta: Anais..., 2003.
- SOVOVA, H. Rate of the vegetable oil extraction with supercritical  $\text{CO}_2$  – i. modelling of extraction curves. *Chemical Engineering Science*, v. 49, p. 409 – 414, 1994.
- SOVOVA, H. H.; ALEKSOVSKI, S. Mathematical model for hydrodistillation of essential oils. *Flavour and Fragrance Journal*, v. 21, p. 881 – 889, 2006.
- STEFFANI, E. *Modelagem matemática do processo de extração supercrítica de óleo essencial de Ho-Sho (Cinnamomum camphora Nees & Eberm var. linaloolifera Fujita) Utilizando  $\text{CO}_2$* . Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, december 2003.
- SVENDSEN, A. B.; SCHEFFER, J. J. C. Essential oils and aromatic plants. *International Symposium on Essential Oils*, v. 15, 1985.
- VARMA, A.; MORBIDELLI, M. *Mathematical Methods in Chemical Engineering*. USA: Oxford University, 1997. 690 p.
- WOUWER, A. V.; SAUCEZ, P.; SCHIESSER, W. E. *Adaptive Methods of Lines*. USA: CRC Pr I Llc, 2001. 415 p.
- ZIZOVIC, I.; STAMENIC, M.; ORLOVIC, A.; SKALA, D. Supercritical carbon dioxide essential oil extraction of lamiaceae family species: Mathematical modelling on the micro-scale and process optimization. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 6747–6756, 2005.





# Apêndice A

## Códigos do Modelo

Para o acompanhamento da aplicação do método das linhas e da otimização do processo, os códigos implementados no EMSO estão disponíveis. Os códigos foram implementados em uma folha de trabalho simples, que tem por objetivo apenas a resolução rápida do sistema de equações.

A seguir, no Código A.1, pode ser visualizado o módulo para simulação do extração por arraste a vapor implementado na linguagem do EMSO:

### Código A.1: Módulo de simulação.

```
/*-----  
* Simulation of Steam Distillation  
*-----*/  
  
using "types";  
  
FlowSheet SteamDistillation  
  
PARAMETERS  
  
Ast    as area      (Brief="Section area");  
C0     as conc_mass (Brief="Initial mass conc. in fluid phase",  
                DisplayUnit='g/m^3');  
Dc     as length   (Brief="Diameter of extractor");  
Hc     as length   (Brief="Height of extractor");  
K      as Real     (Brief="Equilibrium constant", Unit='m^3/kg');  
kf     as frequency (Brief="Overall mass transfer coefficient");  
m0     as mass     (Brief="Initial mass accumulated");  
m_in  as Real     (Brief="Initial mass", Unit='g');  
N      as Integer  (Brief="Number of stages");  
pi     as constant (Brief="Pi number", Default=3.141592);  
Q      as flow_vol (Brief="Steam volumetric flow",  
                DisplayUnit='l/min');  
rho    as dens_mass (Brief="Specific mass of fixed bed");  
rho_oil as dens_mass (Brief="Essential oil density",  
                DisplayUnit='g/ml');  
V      as volume   (Brief="Volume of extractor");
```

**VARIABLES**

```

C(N)   as conc_mass (Brief="Mass conc. in fluid phase",
                  DisplayUnit='g/m^3');
eps    as fraction  (Brief="Void fraction");
H      as length    (Brief="Height of fixed bed");
dz     as length    (Brief="Height of stage");
m      as mass      (Brief="Mass acumulated");
q(N)   as Real      (Brief="Mass conc. in solid phase",
                  Unit='g/kg');
q0     as Real      (Brief="Initial conc. in solid phase",
                  Unit='g/kg');
u      as velocity  (Brief="Velocity of steam");
V_oil  as volume    (Brief="Volume of essential oil",
                  DisplayUnit='l');
W      as mass      (Brief="Mass of fixed bed");
Y      as fraction  (Brief="Yield");

```

**EQUATIONS**

```

dz = H/(N);

u = Q/Ast;

eps = 1 - W/rho/Ast/H;

diff(C(1)) = - C(1)*u/eps/dz +
             (1-eps)/eps*rho*kf*(q(1) - K*C(1))
;

diff(q(1)) = -kf*(q(1) - K*C(1))
;

for z in [2 : N] do
    diff(C(z)) = -(C(z) - C(z-1))*u/eps/dz +
                 (1-eps)/eps*rho*kf*(q(z) - K*C(z))
;

    diff(q(z)) = -kf*(q(z) - K*C(z))
;
end

diff(m) = C(N)*Q;

Y = m/W * 100;

V_oil = m/rho_oil;

```

**SET**

```

N      = 250;

rho    = 360      * 'kg/m^3';
kf     = 0.000864 * '1/s';

```

---

```

K      = 0.000271 * 'm^3/kg';
Q      = 108      * 'l/min';
rho_oil = 0.0009127 * 'kg/ml';

# Fixed parameters for extractor
Hc = 2.3 * 'm';
Dc = 1.4 * 'm';
Ast = 1.53938 * 'm^2'; # Ast = pi/4*Dc^2
V = 3.540574 * 'm^3'; # V = Ast*Hc

# Initial conditions
C0 = 0 * 'kg/m^3';
m0 = 0 * 'kg';

SPECIFY

W = 430 * 'kg';
H = 1.6 * 'm';
q0 = 5.1 * 'g/kg';

INITIAL

C = C0;
q = q0;
m = m0;

OPTIONS

TimeStep = 3;
TimeEnd = 150;
TimeUnit = 'min';

DAESolver(#File="sundials",
          #File="dassl",
          File="dasslc",
          RelativeAccuracy=1e-4
        );

end

```

---

O módulo de otimização é apresentado no Código A.2. Observa-se que esse módulo chama o módulo de simulação, logo na primeira linha do código, para resolução do sistema, utilizando a massa de óleo acumulada,  $m(z_N, t)$ , para a resolução da otimização do processo.

#### Código A.2: Módulo de otimização.

---

```
FlowSheet optSD as SteamDistillation
```

##### PARAMETERS

```

Cust_vap as Real (Brief="Steam cost",
                 Unit='R$/kg');
Cust_oil as Real (Brief="Essential oil cost",
                 Unit='R$/ml');
rho_vap as dens_mass (Brief="Saturated steam density");

```

```
t_dia      as time_h      (Brief="Working hours");
t_caldeira as time_h      (Brief="Boiler preparation");
t_p        as time_min    (Brief="Fixed bed preparation");
t_aq       as time_min    (Brief="heating time of fixed bed");
```

**VARIABLES**

```
Custo      as Real        (Brief="Process cost", Unit='R$');
Receita    as Real        (Brief="Process gain", Unit='R$');
Lucro      as Real        (Brief="Process lucre", Unit='R$');
V_opt      as volume      (Brief="Essential oil volume",
                           DisplayUnit = 'l');
```

**EQUATIONS**

```
Custo = Cust_vap*Q*rho_vap*time + 15.75*2.0 * 'R$/h' * time +
        Cust_vap*Q*rho_vap*60*'min';

Receita = Cust_oil*V_oil;

Lucro = Receita - Custo;

V_opt = m/rho_oil*[(t_dia - t_caldeira)/(t_p + t_aq + time)];
```

**SET**

```
Cust_vap   = 60/10 * 'R$/kg';
Cust_oil   = 0.08 * 'R$/ml';
rho_vap    = 0.68 * 'kg/m^3';
t_dia      = 8 * 'h';
t_caldeira = 1 * 'h';
t_p        = 30 * 'min';
t_aq       = 30 * 'min';
```

**OPTIONS**

```
TimeStep = 3;
TimeEnd   = 150;
TimeUnit  = 'min';
```

end

---

O módulo de estimação, Código A.3, faz referência ao módulo de otimização e simulação para a utilização do modelo matemático desenvolvido.

**Código A.3: Módulo de estimação.**


---

```
Estimation estimSD as optSD
```

**ESTIMATE**

```
# PARAMETER  START    LOWER    UPPER    UNIT
kf           1.0e-4    1.0e-6   1.0e-1   '1/s';
K            1.0e-4    1.0e-6   1.0e-1   'm^3/kg';
```

**EXPERIMENTS**

```
# DATA FILE  WEIGTH
"vA630.dat"   1 ;
```

```

#      "vA580.dat"      1 "test";
#      "vA430.dat"      1 ;
#      "iA457.dat"      1 ;
#      "iA352.dat"      1 ;
#      "pC507.txt"      1 ;
#      "pC353.dat"      1 ;
#      "pC442.dat"      1 ;

OPTIONS
  Statistics(
    Fit=true,
    Parameter=false,
    Prediction=false
  );

  NLPsolver(
    MaxIterations = 1000,
    File = "complex", RelativeAccuracy=1e-4
    #File = "ipopt_emso"
    #File = "nmsearch", RelativeAccuracy=1e-4
  );
end

```

Os arquivos com os dados experimentais de alecrim utilizados na estimação dos parâmetros são apresentados no Código A.4, Código A.5, Código A.6, Código A.7 e Código A.8. Enquanto que os dados experimentais de citronela estão no Código A.9, Código A.10 e Código A.11.

**Código A.4:** Aquivo de dados experimentais da curva vA630.

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0.000	630.000	2.4	0.0000	5.8
	198	0.064	629.936	2.4	0.0102	5.8
	276	0.128	629.872	2.4	0.0203	5.8
	381	0.246	629.754	2.4	0.0391	5.8
	466	0.374	629.626	2.4	0.0594	5.8
	582	0.570	629.430	2.4	0.0906	5.8
	714	0.812	629.188	2.4	0.1291	5.8
	751	0.876	629.124	2.4	0.1392	5.8
	969	1.223	628.777	2.4	0.1945	5.8
	1095	1.438	628.562	2.4	0.2288	5.8
	1225	1.652	628.348	2.4	0.2629	5.8
	1312	1.793	628.207	2.4	0.2854	5.8
	1443	1.990	628.010	2.4	0.3169	5.8
	1576	2.163	627.837	2.4	0.3445	5.8
	1660	2.282	627.718	2.4	0.3635	5.8
	1844	2.478	627.522	2.4	0.3949	5.8
	2031	2.656	627.344	2.4	0.4234	5.8
	2214	2.784	627.216	2.4	0.4439	5.8
	2387	2.910	627.090	2.4	0.4640	5.8
	2559	3.019	626.981	2.4	0.4815	5.8
	2733	3.110	626.890	2.4	0.4961	5.8
	2918	3.174	626.826	2.4	0.5064	5.8

3101	3.237	626.763	2.4	0.5165	5.8
3289	3.290	626.710	2.4	0.5250	5.8
3468	3.338	626.662	2.4	0.5327	5.8
3638	3.385	626.615	2.4	0.5402	5.8
3815	3.422	626.578	2.4	0.5461	5.8
4025	3.456	626.544	2.4	0.5516	5.8
4239	3.487	626.513	2.4	0.5566	5.8
4455	3.518	626.482	2.4	0.5615	5.8
4668	3.548	626.452	2.4	0.5664	5.8
4938	3.578	626.422	2.4	0.5712	5.8
5153	3.602	626.398	2.4	0.5750	5.8
5414	3.609	626.391	2.4	0.5762	5.8
5525	3.609	626.391	2.4	0.5762	5.8

**Código A.5:** Aquivo de dados experimentais da curva vA580.

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0.000	580.000	2.2	0.0000	6.1
	247	0.123	579.877	2.2	0.0212	6.1
	374	0.246	579.754	2.2	0.0424	6.1
	429	0.306	579.694	2.2	0.0528	6.1
	479	0.361	579.639	2.2	0.0623	6.1
	534	0.415	579.585	2.2	0.0716	6.1
	575	0.470	579.530	2.2	0.0811	6.1
	620	0.529	579.471	2.2	0.0913	6.1
	660	0.589	579.411	2.2	0.1017	6.1
	698	0.657	579.343	2.2	0.1134	6.1
	737	0.730	579.270	2.2	0.1260	6.1
	773	0.803	579.197	2.2	0.1386	6.1
	806	0.876	579.124	2.2	0.1513	6.1
	840	0.954	579.046	2.2	0.1648	6.1
	873	1.031	578.969	2.2	0.1781	6.1
	988	1.255	578.745	2.2	0.2168	6.1
	1024	1.328	578.672	2.2	0.2295	6.1
	1061	1.396	578.604	2.2	0.2413	6.1
	1099	1.465	578.535	2.2	0.2532	6.1
	1143	1.532	578.468	2.2	0.2648	6.1
	1187	1.595	578.405	2.2	0.2758	6.1
	1228	1.659	578.341	2.2	0.2869	6.1
	1272	1.723	578.277	2.2	0.2980	6.1
	1312	1.783	578.217	2.2	0.3084	6.1
	1357	1.842	578.158	2.2	0.3186	6.1
	1399	1.901	578.099	2.2	0.3288	6.1
	1430	1.956	578.044	2.2	0.3384	6.1
	1478	2.011	577.989	2.2	0.3479	6.1
	1521	2.065	577.935	2.2	0.3573	6.1
	1563	2.120	577.880	2.2	0.3669	6.1
	1606	2.166	577.834	2.2	0.3748	6.1
	1646	2.211	577.789	2.2	0.3827	6.1
	1731	2.307	577.693	2.2	0.3993	6.1
	1771	2.348	577.652	2.2	0.4065	6.1
	1857	2.429	577.571	2.2	0.4206	6.1
	1898	2.465	577.535	2.2	0.4268	6.1

---

1943	2.502	577.498	2.2	0.4332	6.1
2028	2.538	577.462	2.2	0.4395	6.1
2126	2.566	577.434	2.2	0.4444	6.1
2175	2.593	577.407	2.2	0.4491	6.1
2334	2.683	577.317	2.2	0.4647	6.1
2386	2.711	577.289	2.2	0.4696	6.1
2442	2.738	577.262	2.2	0.4743	6.1
2501	2.765	577.235	2.2	0.4790	6.1
2643	2.843	577.157	2.2	0.4926	6.1
2683	2.869	577.131	2.2	0.4971	6.1
2726	2.891	577.109	2.2	0.5009	6.1
2766	2.917	577.083	2.2	0.5055	6.1
2810	2.943	577.057	2.2	0.5100	6.1
2846	2.965	577.035	2.2	0.5138	6.1
2868	2.988	577.012	2.2	0.5178	6.1
2926	3.010	576.990	2.2	0.5217	6.1
2966	3.028	576.972	2.2	0.5248	6.1
3006	3.047	576.953	2.2	0.5281	6.1
3047	3.065	576.935	2.2	0.5313	6.1
3084	3.083	576.917	2.2	0.5344	6.1
3147	3.101	576.899	2.2	0.5375	6.1
3182	3.120	576.880	2.2	0.5408	6.1
3223	3.138	576.862	2.2	0.5440	6.1
3240	3.154	576.846	2.2	0.5468	6.1
3264	3.171	576.829	2.2	0.5497	6.1
3349	3.201	576.799	2.2	0.5550	6.1
3392	3.217	576.783	2.2	0.5577	6.1
3437	3.231	576.769	2.2	0.5602	6.1
3482	3.245	576.755	2.2	0.5626	6.1
3572	3.267	576.733	2.2	0.5665	6.1
3615	3.278	576.722	2.2	0.5684	6.1
3673	3.288	576.712	2.2	0.5701	6.1
3752	3.311	576.689	2.2	0.5741	6.1
3807	3.322	576.678	2.2	0.5761	6.1
3855	3.331	576.669	2.2	0.5776	6.1
3906	3.340	576.660	2.2	0.5792	6.1
3955	3.351	576.649	2.2	0.5811	6.1
4005	3.361	576.639	2.2	0.5829	6.1
4057	3.370	576.630	2.2	0.5844	6.1
4104	3.378	576.622	2.2	0.5858	6.1
4150	3.387	576.613	2.2	0.5874	6.1
4194	3.396	576.604	2.2	0.5890	6.1
4237	3.405	576.595	2.2	0.5905	6.1
4283	3.413	576.587	2.2	0.5919	6.1
4325	3.423	576.577	2.2	0.5937	6.1
4367	3.431	576.569	2.2	0.5951	6.1
4412	3.439	576.561	2.2	0.5965	6.1
4452	3.447	576.553	2.2	0.5979	6.1
4495	3.455	576.545	2.2	0.5993	6.1
4536	3.462	576.538	2.2	0.6005	6.1
4579	3.469	576.531	2.2	0.6017	6.1
4623	3.476	576.524	2.2	0.6029	6.1
4667	3.481	576.519	2.2	0.6038	6.1
4710	3.486	576.514	2.2	0.6047	6.1
4887	3.490	576.510	2.2	0.6054	6.1



---

5021	3.493	576.507	2.2	0.6059	6.1
5110	3.493	576.507	2.2	0.6059	6.1

---

**Código A.6: Arquivo de dados experimentais da curva vA430.**

---

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0.000	430.000	1.6	0.0000	5.1
	189	0.058	429.942	1.6	0.0135	5.1
	274	0.076	429.924	1.6	0.0177	5.1
	349	0.101	429.899	1.6	0.0235	5.1
	420	0.132	429.868	1.6	0.0307	5.1
	488	0.170	429.830	1.6	0.0396	5.1
	550	0.210	429.790	1.6	0.0489	5.1
	609	0.251	429.749	1.6	0.0584	5.1
	666	0.296	429.704	1.6	0.0689	5.1
	723	0.344	429.656	1.6	0.0801	5.1
	778	0.387	429.613	1.6	0.0901	5.1
	834	0.431	429.569	1.6	0.1003	5.1
	888	0.476	429.524	1.6	0.1108	5.1
	942	0.523	429.477	1.6	0.1218	5.1
	996	0.564	429.436	1.6	0.1313	5.1
	1052	0.609	429.391	1.6	0.1418	5.1
	1104	0.653	429.347	1.6	0.1521	5.1
	1157	0.695	429.305	1.6	0.1619	5.1
	1212	0.740	429.260	1.6	0.1724	5.1
	1265	0.780	429.220	1.6	0.1817	5.1
	1316	0.819	429.181	1.6	0.1908	5.1
	1373	0.860	429.140	1.6	0.2004	5.1
	1429	0.901	429.099	1.6	0.2100	5.1
	1483	0.937	429.063	1.6	0.2184	5.1
	1537	0.970	429.030	1.6	0.2261	5.1
	1592	1.005	428.995	1.6	0.2343	5.1
	1645	1.039	428.961	1.6	0.2422	5.1
	1702	1.070	428.930	1.6	0.2495	5.1
	1756	1.099	428.901	1.6	0.2562	5.1
	1811	1.128	428.872	1.6	0.2630	5.1
	1865	1.155	428.845	1.6	0.2693	5.1
	1922	1.181	428.819	1.6	0.2754	5.1
	1978	1.206	428.794	1.6	0.2813	5.1
	2033	1.231	428.769	1.6	0.2871	5.1
	2088	1.255	428.745	1.6	0.2927	5.1
	2143	1.278	428.722	1.6	0.2981	5.1
	2198	1.302	428.698	1.6	0.3037	5.1
	2252	1.323	428.677	1.6	0.3086	5.1
	2309	1.345	428.655	1.6	0.3138	5.1
	2365	1.364	428.636	1.6	0.3182	5.1
	2419	1.382	428.618	1.6	0.3224	5.1
	2472	1.402	428.598	1.6	0.3271	5.1
	2554	1.419	428.581	1.6	0.3311	5.1
	2576	1.434	428.566	1.6	0.3346	5.1
	2630	1.448	428.552	1.6	0.3379	5.1
	2686	1.461	428.539	1.6	0.3409	5.1
	2734	1.472	428.528	1.6	0.3435	5.1

---

2788	1.484	428.516	1.6	0.3463	5.1
2839	1.497	428.503	1.6	0.3494	5.1
2892	1.510	428.490	1.6	0.3524	5.1
2944	1.522	428.478	1.6	0.3552	5.1
2996	1.535	428.465	1.6	0.3583	5.1
3049	1.546	428.454	1.6	0.3608	5.1
3103	1.556	428.444	1.6	0.3632	5.1
3156	1.566	428.434	1.6	0.3655	5.1
3209	1.574	428.426	1.6	0.3674	5.1
3262	1.583	428.417	1.6	0.3695	5.1
3314	1.592	428.408	1.6	0.3716	5.1
3366	1.601	428.399	1.6	0.3737	5.1
3418	1.610	428.390	1.6	0.3758	5.1
3469	1.620	428.380	1.6	0.3782	5.1
3521	1.628	428.372	1.6	0.3800	5.1
3572	1.636	428.364	1.6	0.3819	5.1
3624	1.644	428.356	1.6	0.3838	5.1
3674	1.652	428.348	1.6	0.3857	5.1
3725	1.661	428.339	1.6	0.3878	5.1
3774	1.669	428.331	1.6	0.3897	5.1
3827	1.677	428.323	1.6	0.3915	5.1
3878	1.685	428.315	1.6	0.3934	5.1
3927	1.693	428.307	1.6	0.3953	5.1
3978	1.701	428.299	1.6	0.3972	5.1
4028	1.709	428.291	1.6	0.3990	5.1
4080	1.717	428.283	1.6	0.4009	5.1
4131	1.725	428.275	1.6	0.4028	5.1
4181	1.733	428.267	1.6	0.4047	5.1
4232	1.741	428.259	1.6	0.4065	5.1
4282	1.749	428.251	1.6	0.4084	5.1
4334	1.756	428.244	1.6	0.4100	5.1
4386	1.764	428.236	1.6	0.4119	5.1
4440	1.771	428.229	1.6	0.4136	5.1
4488	1.777	428.223	1.6	0.4150	5.1
4542	1.783	428.217	1.6	0.4164	5.1
4593	1.789	428.211	1.6	0.4178	5.1
4644	1.795	428.205	1.6	0.4192	5.1
4697	1.799	428.201	1.6	0.4201	5.1
4749	1.804	428.196	1.6	0.4213	5.1
4801	1.808	428.192	1.6	0.4222	5.1
4852	1.812	428.188	1.6	0.4232	5.1
4905	1.816	428.184	1.6	0.4241	5.1
4958	1.820	428.180	1.6	0.4251	5.1
5012	1.823	428.177	1.6	0.4258	5.1
5062	1.826	428.174	1.6	0.4265	5.1
5113	1.829	428.171	1.6	0.4272	5.1
5164	1.831	428.169	1.6	0.4276	5.1
5213	1.833	428.167	1.6	0.4281	5.1
5264	1.836	428.164	1.6	0.4288	5.1
5313	1.838	428.162	1.6	0.4293	5.1
5363	1.841	428.159	1.6	0.4300	5.1
5414	1.843	428.157	1.6	0.4304	5.1
5462	1.845	428.155	1.6	0.4309	5.1

---

**Código A.7:** Arquivo de dados experimentais da curva iA457.

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0	457.000	1.7	0.0000	4.6
	289	0.11	456.887	1.7	0.0247	4.6
	427	0.13	456.870	1.7	0.0285	4.6
	536	0.15	456.851	1.7	0.0326	4.6
	620	0.17	456.831	1.7	0.0370	4.6
	688	0.19	456.810	1.7	0.0416	4.6
	746	0.21	456.788	1.7	0.0464	4.6
	800	0.24	456.765	1.7	0.0514	4.6
	847	0.26	456.741	1.7	0.0567	4.6
	895	0.28	456.716	1.7	0.0622	4.6
	942	0.31	456.690	1.7	0.0679	4.6
	991	0.34	456.665	1.7	0.0734	4.6
	1036	0.36	456.639	1.7	0.0791	4.6
	1082	0.39	456.613	1.7	0.0848	4.6
	1127	0.41	456.586	1.7	0.0907	4.6
	1172	0.44	456.560	1.7	0.0964	4.6
	1220	0.47	456.533	1.7	0.1023	4.6
	1265	0.5	456.501	1.7	0.1093	4.6
	1310	0.53	456.475	1.7	0.1150	4.6
	1380	0.55	456.448	1.7	0.1209	4.6
	1447	0.58	456.420	1.7	0.1271	4.6
	1490	0.61	456.395	1.7	0.1326	4.6
	1535	0.63	456.371	1.7	0.1378	4.6
	1560	0.66	456.344	1.7	0.1438	4.6
	1579	0.68	456.318	1.7	0.1495	4.6
	1625	0.71	456.290	1.7	0.1556	4.6
	1668	0.74	456.265	1.7	0.1611	4.6
	1712	0.76	456.241	1.7	0.1664	4.6
	1759	0.78	456.216	1.7	0.1718	4.6
	1805	0.81	456.195	1.7	0.1765	4.6
	1849	0.83	456.170	1.7	0.1819	4.6
	1895	0.85	456.148	1.7	0.1868	4.6
	1940	0.88	456.123	1.7	0.1923	4.6
	1985	0.9	456.102	1.7	0.1969	4.6
	2030	0.92	456.078	1.7	0.2022	4.6
	2075	0.94	456.056	1.7	0.2070	4.6
	2120	0.96	456.036	1.7	0.2114	4.6
	2163	0.98	456.016	1.7	0.2158	4.6
	2208	1.01	455.993	1.7	0.2208	4.6
	2253	1.03	455.968	1.7	0.2263	4.6
	2297	1.05	455.947	1.7	0.2309	4.6
	2345	1.07	455.928	1.7	0.2351	4.6
	2389	1.09	455.906	1.7	0.2400	4.6
	2437	1.11	455.891	1.7	0.2433	4.6
	2484	1.13	455.873	1.7	0.2472	4.6
	2530	1.14	455.856	1.7	0.2510	4.6
	2580	1.16	455.838	1.7	0.2549	4.6
	2628	1.18	455.821	1.7	0.2587	4.6
	2677	1.2	455.804	1.7	0.2624	4.6
	2724	1.21	455.791	1.7	0.2653	4.6
	2773	1.23	455.773	1.7	0.2692	4.6
	2821	1.24	455.756	1.7	0.2730	4.6

---

2868	1.26	455.743	1.7	0.2758	4.6
2920	1.27	455.726	1.7	0.2796	4.6
2966	1.29	455.713	1.7	0.2824	4.6
3014	1.3	455.696	1.7	0.2862	4.6
3070	1.32	455.679	1.7	0.2899	4.6
3113	1.34	455.659	1.7	0.2943	4.6
3161	1.36	455.642	1.7	0.2980	4.6
3210	1.37	455.630	1.7	0.3007	4.6
3250	1.39	455.611	1.7	0.3049	4.6
3307	1.4	455.598	1.7	0.3077	4.6
3355	1.41	455.589	1.7	0.3097	4.6
3402	1.42	455.577	1.7	0.3124	4.6
3452	1.44	455.561	1.7	0.3159	4.6
3501	1.45	455.550	1.7	0.3183	4.6
3550	1.46	455.538	1.7	0.3209	4.6
3653	1.48	455.523	1.7	0.3242	4.6
3708	1.49	455.510	1.7	0.3271	4.6
3761	1.5	455.498	1.7	0.3297	4.6
3814	1.51	455.489	1.7	0.3317	4.6
3867	1.52	455.478	1.7	0.3342	4.6
3920	1.53	455.466	1.7	0.3368	4.6
3973	1.54	455.457	1.7	0.3388	4.6
4028	1.56	455.445	1.7	0.3414	4.6
4080	1.56	455.436	1.7	0.3434	4.6
4135	1.57	455.427	1.7	0.3454	4.6
4185	1.58	455.419	1.7	0.3472	4.6
4289	1.59	455.412	1.7	0.3487	4.6
4342	1.6	455.404	1.7	0.3505	4.6
4393	1.6	455.397	1.7	0.3520	4.6
4457	1.61	455.390	1.7	0.3535	4.6
4492	1.62	455.384	1.7	0.3549	4.6
4543	1.62	455.377	1.7	0.3564	4.6
4595	1.63	455.370	1.7	0.3580	4.6

---

**Código A.8:** Arquivo de dados experimentais da curva iA352.

---

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0	352.00	1.3	0.0000	3.0
	144	0.02	351.98	1.3	0.0060	3.0
	221	0.03	351.98	1.3	0.0071	3.0
	293	0.03	351.97	1.3	0.0082	3.0
	390	0.03	351.97	1.3	0.0097	3.0
	450	0.05	351.95	1.3	0.0145	3.0
	500	0.07	351.94	1.3	0.0185	3.0
	522	0.08	351.92	1.3	0.0222	3.0
	565	0.09	351.91	1.3	0.0259	3.0
	615	0.1	351.90	1.3	0.0296	3.0
	664	0.12	351.88	1.3	0.0332	3.0
	713	0.13	351.87	1.3	0.0375	3.0
	760	0.15	351.85	1.3	0.0423	3.0
	808	0.16	351.84	1.3	0.0460	3.0
	862	0.18	351.82	1.3	0.0509	3.0
	908	0.19	351.81	1.3	0.0546	3.0

---

960	0.21	351.79	1.3	0.0597	3.0
1006	0.23	351.77	1.3	0.0645	3.0
1056	0.24	351.76	1.3	0.0694	3.0
1103	0.26	351.74	1.3	0.0745	3.0
1147	0.28	351.72	1.3	0.0793	3.0
1195	0.3	351.70	1.3	0.0844	3.0
1240	0.31	351.69	1.3	0.0881	3.0
1285	0.32	351.68	1.3	0.0918	3.0
1335	0.34	351.66	1.3	0.0967	3.0
1386	0.36	351.65	1.3	0.1010	3.0
1440	0.37	351.63	1.3	0.1058	3.0
1492	0.38	351.62	1.3	0.1089	3.0
1545	0.4	351.60	1.3	0.1126	3.0
1610	0.41	351.59	1.3	0.1178	3.0
1650	0.43	351.57	1.3	0.1229	3.0
1700	0.45	351.55	1.3	0.1277	3.0
1759	0.47	351.53	1.3	0.1326	3.0
1803	0.48	351.52	1.3	0.1377	3.0
1855	0.5	351.50	1.3	0.1414	3.0
1900	0.51	351.49	1.3	0.1451	3.0
1962	0.53	351.48	1.3	0.1494	3.0
2018	0.54	351.46	1.3	0.1531	3.0
2068	0.55	351.45	1.3	0.1568	3.0
2117	0.56	351.44	1.3	0.1605	3.0
2170	0.58	351.42	1.3	0.1642	3.0
2220	0.59	351.41	1.3	0.1676	3.0
2273	0.6	351.40	1.3	0.1710	3.0
2323	0.61	351.39	1.3	0.1739	3.0
2375	0.62	351.38	1.3	0.1764	3.0
2425	0.63	351.37	1.3	0.1796	3.0
2474	0.64	351.36	1.3	0.1827	3.0
2523	0.65	351.35	1.3	0.1850	3.0
2571	0.66	351.34	1.3	0.1879	3.0
2620	0.67	351.33	1.3	0.1901	3.0
2674	0.68	351.32	1.3	0.1933	3.0
2724	0.69	351.31	1.3	0.1958	3.0
2778	0.7	351.30	1.3	0.1981	3.0
2820	0.71	351.30	1.3	0.2007	3.0
2881	0.71	351.29	1.3	0.2033	3.0
2938	0.72	351.28	1.3	0.2055	3.0
2986	0.73	351.27	1.3	0.2081	3.0
3040	0.74	351.26	1.3	0.2107	3.0
3091	0.75	351.25	1.3	0.2127	3.0
3150	0.76	351.25	1.3	0.2149	3.0
3205	0.76	351.24	1.3	0.2175	3.0
3260	0.77	351.23	1.3	0.2198	3.0
3317	0.78	351.22	1.3	0.2224	3.0
3380	0.79	351.21	1.3	0.2244	3.0
3440	0.8	351.21	1.3	0.2264	3.0
3500	0.8	351.20	1.3	0.2284	3.0
3545	0.81	351.19	1.3	0.2301	3.0
3595	0.81	351.19	1.3	0.2318	3.0
3645	0.82	351.18	1.3	0.2332	3.0
3691	0.83	351.18	1.3	0.2349	3.0
3741	0.83	351.17	1.3	0.2366	3.0

---

3789	0.84	351.16	1.3	0.2384	3.0
3840	0.84	351.16	1.3	0.2398	3.0
3890	0.85	351.15	1.3	0.2412	3.0

---

**Código A.9:** Aquivo de dados experimentais da curva pC442.

---

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0.000	442.00	1.6	0.000	6.7
	172	0.010	441.99	1.6	0.002	6.7
	282	0.047	441.95	1.6	0.011	6.7
	478	0.087	441.91	1.6	0.020	6.7
	551	0.131	441.87	1.6	0.030	6.7
	617	0.175	441.82	1.6	0.040	6.7
	680	0.218	441.78	1.6	0.049	6.7
	738	0.267	441.73	1.6	0.060	6.7
	792	0.312	441.69	1.6	0.071	6.7
	846	0.356	441.64	1.6	0.081	6.7
	902	0.401	441.60	1.6	0.091	6.7
	958	0.446	441.55	1.6	0.101	6.7
	1017	0.489	441.51	1.6	0.111	6.7
	1075	0.533	441.47	1.6	0.121	6.7
	1133	0.577	441.42	1.6	0.131	6.7
	1191	0.617	441.38	1.6	0.140	6.7
	1249	0.659	441.34	1.6	0.149	6.7
	1307	0.696	441.30	1.6	0.158	6.7
	1365	0.733	441.27	1.6	0.166	6.7
	1422	0.773	441.23	1.6	0.175	6.7
	1480	0.813	441.19	1.6	0.184	6.7
	1536	0.848	441.15	1.6	0.192	6.7
	1596	0.883	441.12	1.6	0.200	6.7
	1654	0.916	441.08	1.6	0.208	6.7
	1712	0.952	441.05	1.6	0.216	6.7
	1771	0.986	441.01	1.6	0.224	6.7
	1831	1.022	440.98	1.6	0.232	6.7
	1893	1.056	440.94	1.6	0.239	6.7
	1960	1.092	440.91	1.6	0.248	6.7
	2023	1.125	440.87	1.6	0.255	6.7
	2086	1.159	440.84	1.6	0.263	6.7
	2144	1.190	440.81	1.6	0.270	6.7
	2203	1.221	440.78	1.6	0.277	6.7
	2254	1.256	440.74	1.6	0.285	6.7
	2310	1.289	440.71	1.6	0.292	6.7
	2373	1.319	440.68	1.6	0.299	6.7
	2436	1.350	440.65	1.6	0.306	6.7
	2506	1.369	440.63	1.6	0.311	6.7
	2577	1.397	440.60	1.6	0.317	6.7
	2650	1.424	440.58	1.6	0.323	6.7
	2722	1.449	440.55	1.6	0.329	6.7
	2793	1.477	440.52	1.6	0.335	6.7
	2864	1.504	440.50	1.6	0.341	6.7
	2931	1.526	440.47	1.6	0.346	6.7
	3003	1.551	440.45	1.6	0.352	6.7
	3075	1.567	440.43	1.6	0.356	6.7

3144	1.597	440.40	1.6	0.363	6.7
3216	1.614	440.39	1.6	0.366	6.7
3286	1.639	440.36	1.6	0.372	6.7
3357	1.660	440.34	1.6	0.377	6.7
3425	1.682	440.32	1.6	0.382	6.7
3486	1.707	440.29	1.6	0.388	6.7
3559	1.732	440.27	1.6	0.393	6.7
3624	1.753	440.25	1.6	0.398	6.7
3712	1.775	440.23	1.6	0.403	6.7
3792	1.797	440.20	1.6	0.408	6.7
3870	1.816	440.18	1.6	0.413	6.7
3951	1.839	440.16	1.6	0.418	6.7
4029	1.856	440.14	1.6	0.422	6.7
4096	1.874	440.13	1.6	0.426	6.7
4159	1.892	440.11	1.6	0.430	6.7
4223	1.909	440.09	1.6	0.434	6.7
4287	1.929	440.07	1.6	0.438	6.7
4349	1.952	440.05	1.6	0.444	6.7
4413	1.971	440.03	1.6	0.448	6.7
4480	1.989	440.01	1.6	0.452	6.7
4542	2.007	439.99	1.6	0.456	6.7
4605	2.024	439.98	1.6	0.460	6.7
4666	2.040	439.96	1.6	0.464	6.7
4725	2.062	439.94	1.6	0.469	6.7
4785	2.079	439.92	1.6	0.473	6.7
4845	2.095	439.91	1.6	0.476	6.7
4910	2.114	439.89	1.6	0.481	6.7
4975	2.131	439.87	1.6	0.484	6.7
5045	2.144	439.86	1.6	0.487	6.7
5114	2.159	439.84	1.6	0.491	6.7
5179	2.177	439.82	1.6	0.495	6.7
5241	2.194	439.81	1.6	0.499	6.7
5302	2.210	439.79	1.6	0.503	6.7
5363	2.227	439.77	1.6	0.506	6.7
5415	2.243	439.76	1.6	0.510	6.7
5463	2.258	439.74	1.6	0.513	6.7
5516	2.275	439.72	1.6	0.517	6.7
5569	2.289	439.71	1.6	0.521	6.7
5618	2.305	439.70	1.6	0.524	6.7
5670	2.320	439.68	1.6	0.528	6.7
5721	2.336	439.66	1.6	0.531	6.7
5768	2.351	439.65	1.6	0.535	6.7
5820	2.367	439.63	1.6	0.538	6.7
5872	2.380	439.62	1.6	0.541	6.7
5922	2.389	439.61	1.6	0.543	6.7
5973	2.400	439.60	1.6	0.546	6.7
6025	2.414	439.59	1.6	0.549	6.7
6073	2.426	439.57	1.6	0.552	6.7
6125	2.437	439.56	1.6	0.554	6.7
6174	2.448	439.55	1.6	0.557	6.7
6226	2.457	439.54	1.6	0.559	6.7
6275	2.468	439.53	1.6	0.562	6.7
6329	2.478	439.52	1.6	0.564	6.7
6382	2.488	439.51	1.6	0.566	6.7
6433	2.497	439.50	1.6	0.568	6.7

---

6490	2.506	439.49	1.6	0.570	6.7
6545	2.515	439.49	1.6	0.572	6.7
6596	2.524	439.48	1.6	0.574	6.7
6651	2.533	439.47	1.6	0.576	6.7
6705	2.541	439.46	1.6	0.578	6.7
6764	2.551	439.45	1.6	0.580	6.7
6821	2.561	439.44	1.6	0.583	6.7
6880	2.569	439.43	1.6	0.585	6.7
6939	2.577	439.42	1.6	0.586	6.7
6991	2.588	439.41	1.6	0.589	6.7
7046	2.6	439.40	1.6	0.591	6.7
7099	2.61	439.40	1.6	0.593	6.7
7152	2.62	439.39	1.6	0.595	6.7
7206	2.62	439.38	1.6	0.597	6.7
7265	2.63	439.37	1.6	0.599	6.7
7323	2.64	439.36	1.6	0.602	6.7
7378	2.65	439.35	1.6	0.603	6.7
7436	2.66	439.34	1.6	0.605	6.7
7498	2.67	439.33	1.6	0.607	6.7
7559	2.68	439.32	1.6	0.609	6.7
7619	2.69	439.31	1.6	0.611	6.7
7679	2.69	439.31	1.6	0.613	6.7

---

**Código A.10:** Aquivo de dados experimentais da curva pC353.

---

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0.000	353	1.6	0.0000	5.7
	150	0.002	353	1.6	0.0010	5.7
	301	0.011	352.99	1.6	0.0030	5.7
	404	0.024	352.98	1.6	0.0070	5.7
	490	0.055	352.95	1.6	0.0160	5.7
	567	0.090	352.91	1.6	0.0260	5.7
	631	0.121	352.88	1.6	0.0340	5.7
	693	0.155	352.84	1.6	0.0440	5.7
	750	0.192	352.81	1.6	0.0540	5.7
	805	0.232	352.77	1.6	0.0660	5.7
	857	0.273	352.73	1.6	0.0770	5.7
	909	0.315	352.69	1.6	0.0890	5.7
	960	0.350	352.65	1.6	0.0990	5.7
	1013	0.390	352.61	1.6	0.1110	5.7
	1063	0.425	352.57	1.6	0.1210	5.7
	1111	0.456	352.54	1.6	0.1290	5.7
	1161	0.492	352.51	1.6	0.1400	5.7
	1210	0.527	352.47	1.6	0.1500	5.7
	1258	0.554	352.45	1.6	0.1570	5.7
	1306	0.587	352.41	1.6	0.1670	5.7
	1352	0.621	352.38	1.6	0.1760	5.7
	1402	0.655	352.35	1.6	0.1860	5.7
	1466	0.680	352.32	1.6	0.1930	5.7
	1540	0.706	352.29	1.6	0.2000	5.7
	1603	0.728	352.27	1.6	0.2070	5.7
	1660	0.759	352.24	1.6	0.2150	5.7
	1720	0.790	352.21	1.6	0.2240	5.7



---

1783	0.817	352.18	1.6	0.2320	5.7
1849	0.842	352.16	1.6	0.2390	5.7
1912	0.867	352.13	1.6	0.2460	5.7
1972	0.890	352.11	1.6	0.2530	5.7
2034	0.909	352.09	1.6	0.2580	5.7
2096	0.929	352.07	1.6	0.2640	5.7
2158	0.948	352.05	1.6	0.2690	5.7
2219	0.966	352.03	1.6	0.2740	5.7
2282	0.985	352.01	1.6	0.2800	5.7
2345	1.005	352.00	1.6	0.2860	5.7
2409	1.023	351.98	1.6	0.2910	5.7
2472	1.041	351.96	1.6	0.2960	5.7
2535	1.058	351.94	1.6	0.3010	5.7
2595	1.075	351.93	1.6	0.3050	5.7
2653	1.093	351.91	1.6	0.3110	5.7
2709	1.111	351.89	1.6	0.3160	5.7
2767	1.129	351.87	1.6	0.3210	5.7
2825	1.147	351.85	1.6	0.3260	5.7
2889	1.162	351.84	1.6	0.3300	5.7
2959	1.173	351.83	1.6	0.3330	5.7
3031	1.190	351.81	1.6	0.3380	5.7
3099	1.205	351.80	1.6	0.3430	5.7
3163	1.220	351.78	1.6	0.3470	5.7
3224	1.237	351.76	1.6	0.3520	5.7
3286	1.248	351.75	1.6	0.3550	5.7
3348	1.259	351.74	1.6	0.3580	5.7
3407	1.267	351.73	1.6	0.3600	5.7
3467	1.278	351.72	1.6	0.3630	5.7
3530	1.291	351.71	1.6	0.3670	5.7
3594	1.305	351.69	1.6	0.3710	5.7
3646	1.317	351.68	1.6	0.3740	5.7
3708	1.328	351.67	1.6	0.3780	5.7
3772	1.344	351.66	1.6	0.3820	5.7
3835	1.356	351.64	1.6	0.3860	5.7
3898	1.365	351.63	1.6	0.3880	5.7
3960	1.377	351.62	1.6	0.3920	5.7
4021	1.388	351.61	1.6	0.3950	5.7
4081	1.402	351.60	1.6	0.3990	5.7
4141	1.411	351.59	1.6	0.4010	5.7
4200	1.427	351.57	1.6	0.4060	5.7
4261	1.441	351.56	1.6	0.4100	5.7
4321	1.453	351.55	1.6	0.4130	5.7
4382	1.461	351.54	1.6	0.4160	5.7
4455	1.469	351.53	1.6	0.4180	5.7
4528	1.479	351.52	1.6	0.4210	5.7
4588	1.488	351.51	1.6	0.4230	5.7
4650	1.498	351.50	1.6	0.4260	5.7
4713	1.510	351.49	1.6	0.4300	5.7
4776	1.520	351.48	1.6	0.4320	5.7
4839	1.532	351.47	1.6	0.4360	5.7
4904	1.541	351.46	1.6	0.4380	5.7
4970	1.549	351.45	1.6	0.4410	5.7
5037	1.558	351.44	1.6	0.4430	5.7
5101	1.566	351.43	1.6	0.4460	5.7
5165	1.574	351.43	1.6	0.4480	5.7

---

5227	1.583	351.42	1.6	0.4500	5.7
5288	1.591	351.41	1.6	0.4530	5.7
5347	1.599	351.40	1.6	0.4550	5.7
5404	1.608	351.39	1.6	0.4580	5.7
5465	1.616	351.38	1.6	0.4600	5.7
5522	1.624	351.38	1.6	0.4620	5.7
5590	1.631	351.37	1.6	0.4640	5.7
5652	1.638	351.36	1.6	0.4660	5.7
5715	1.644	351.36	1.6	0.4680	5.7
5779	1.651	351.35	1.6	0.4700	5.7
5843	1.655	351.35	1.6	0.4710	5.7
5906	1.661	351.34	1.6	0.4730	5.7
5970	1.668	351.33	1.6	0.4750	5.7
6034	1.674	351.33	1.6	0.4760	5.7
6098	1.678	351.32	1.6	0.4780	5.7
6164	1.684	351.32	1.6	0.4790	5.7
6231	1.691	351.31	1.6	0.4810	5.7
6297	1.697	351.30	1.6	0.4830	5.7
6360	1.702	351.30	1.6	0.4840	5.7
6420	1.708	351.29	1.6	0.4860	5.7
6480	1.715	351.28	1.6	0.4880	5.7
6540	1.722	351.28	1.6	0.4900	5.7
6600	1.730	351.27	1.6	0.4920	5.7
6660	1.735	351.27	1.6	0.4940	5.7
6722	1.739	351.26	1.6	0.4950	5.7
6784	1.744	351.26	1.6	0.4960	5.7
6847	1.749	351.25	1.6	0.4980	5.7
6907	1.753	351.25	1.6	0.4990	5.7
6967	1.757	351.24	1.6	0.5000	5.7

---

**Código A.11:** Aquivo de dados experimentais da curva pC507.

---

MEASURE	time	m	W	H	Y	q0
UNIT	s	kg	kg	m	kg/kg	g/kg
VARIANCE	1	1	1	1	1	1
DATA	0	0.00	507.00	2.00	0.000	2.95
	165	0.00	507.00	2.00	0.000	2.95
	234	0.04	506.96	2.00	0.009	2.95
	271	0.11	506.90	2.00	0.021	2.95
	323	0.16	506.84	2.00	0.031	2.95
	369	0.22	506.78	2.00	0.043	2.95
	414	0.27	506.73	2.00	0.054	2.95
	456	0.31	506.69	2.00	0.061	2.95
	498	0.36	506.65	2.00	0.070	2.95
	540	0.40	506.60	2.00	0.079	2.95
	583	0.44	506.56	2.00	0.087	2.95
	625	0.49	506.51	2.00	0.096	2.95
	669	0.53	506.47	2.00	0.104	2.95
	714	0.56	506.44	2.00	0.111	2.95
	753	0.60	506.40	2.00	0.118	2.95
	793	0.63	506.37	2.00	0.125	2.95
	832	0.66	506.34	2.00	0.131	2.95
	871	0.69	506.31	2.00	0.136	2.95
	909	0.71	506.29	2.00	0.141	2.95
	947	0.74	506.26	2.00	0.146	2.95

---

986	0.77	506.23	2.00	0.152	2.95
1024	0.79	506.21	2.00	0.157	2.95
1061	0.82	506.19	2.00	0.161	2.95
1098	0.84	506.16	2.00	0.165	2.95
1135	0.86	506.14	2.00	0.170	2.95
1172	0.88	506.12	2.00	0.173	2.95
1208	0.89	506.11	2.00	0.177	2.95
1246	0.91	506.09	2.00	0.180	2.95
1283	0.92	506.08	2.00	0.183	2.95
1320	0.94	506.06	2.00	0.186	2.95
1356	0.96	506.04	2.00	0.190	2.95
1392	0.98	506.02	2.00	0.193	2.95
1429	0.99	506.01	2.00	0.196	2.95
1466	1.00	506.00	2.00	0.198	2.95
1504	1.02	505.98	2.00	0.202	2.95
1541	1.04	505.96	2.00	0.205	2.95
1579	1.05	505.95	2.00	0.208	2.95
1619	1.06	505.94	2.00	0.210	2.95
1659	1.07	505.93	2.00	0.212	2.95
1699	1.08	505.92	2.00	0.214	2.95
1739	1.10	505.91	2.00	0.216	2.95
1780	1.11	505.90	2.00	0.218	2.95
1820	1.12	505.88	2.00	0.221	2.95
1862	1.13	505.87	2.00	0.223	2.95
1903	1.14	505.86	2.00	0.225	2.95
1943	1.15	505.85	2.00	0.228	2.95
1984	1.16	505.84	2.00	0.229	2.95
2026	1.17	505.83	2.00	0.231	2.95
2069	1.18	505.82	2.00	0.233	2.95
2109	1.19	505.81	2.00	0.235	2.95
2149	1.20	505.80	2.00	0.237	2.95
2192	1.21	505.79	2.00	0.239	2.95
2236	1.22	505.79	2.00	0.240	2.95
2280	1.22	505.78	2.00	0.242	2.95
2324	1.23	505.77	2.00	0.244	2.95
2369	1.24	505.76	2.00	0.245	2.95
2413	1.25	505.75	2.00	0.247	2.95
2457	1.26	505.74	2.00	0.249	2.95
2501	1.27	505.73	2.00	0.250	2.95
2545	1.28	505.73	2.00	0.252	2.95
2588	1.28	505.72	2.00	0.254	2.95
2632	1.29	505.71	2.00	0.255	2.95
2676	1.30	505.70	2.00	0.257	2.95
2719	1.31	505.69	2.00	0.259	2.95
2762	1.32	505.68	2.00	0.261	2.95
2806	1.33	505.67	2.00	0.262	2.95
2850	1.34	505.67	2.00	0.264	2.95
2894	1.34	505.66	2.00	0.266	2.95
2936	1.35	505.65	2.00	0.267	2.95
2979	1.36	505.64	2.00	0.269	2.95
3022	1.37	505.63	2.00	0.270	2.95
3066	1.38	505.62	2.00	0.272	2.95
3110	1.39	505.62	2.00	0.274	2.95
3151	1.39	505.61	2.00	0.276	2.95
3194	1.40	505.60	2.00	0.277	2.95

---

3235	1.41	505.59	2.00	0.278	2.95
3277	1.41	505.59	2.00	0.280	2.95
3320	1.42	505.58	2.00	0.281	2.95
3360	1.42	505.58	2.00	0.282	2.95
3402	1.43	505.57	2.00	0.282	2.95
3446	1.43	505.57	2.00	0.283	2.95
3492	1.44	505.56	2.00	0.284	2.95
3535	1.44	505.56	2.00	0.285	2.95
3580	1.45	505.56	2.00	0.286	2.95
3625	1.45	505.55	2.00	0.287	2.95
3671	1.45	505.55	2.00	0.287	2.95
3718	1.46	505.54	2.00	0.288	2.95
3765	1.46	505.54	2.00	0.289	2.95
3812	1.46	505.54	2.00	0.289	2.95
3860	1.47	505.53	2.00	0.290	2.95
3908	1.47	505.53	2.00	0.290	2.95
3956	1.47	505.53	2.00	0.291	2.95
4003	1.47	505.53	2.00	0.291	2.95
4050	1.47	505.53	2.00	0.291	2.95
4095	1.47	505.53	2.00	0.292	2.95
4139	1.48	505.53	2.00	0.292	2.95
4180	1.48	505.52	2.00	0.292	2.95
4220	1.48	505.52	2.00	0.292	2.95
4260	1.48	505.52	2.00	0.292	2.95
4300	1.48	505.52	2.00	0.293	2.95
4341	1.48	505.52	2.00	0.293	2.95
4383	1.48	505.52	2.00	0.293	2.95
4425	1.48	505.52	2.00	0.293	2.95
4465	1.48	505.52	2.00	0.293	2.95
4502	1.48	505.52	2.00	0.293	2.95
4542	1.48	505.52	2.00	0.294	2.95
4582	1.49	505.52	2.00	0.294	2.95
4621	1.49	505.51	2.00	0.294	2.95
4662	1.49	505.51	2.00	0.294	2.95
4703	1.49	505.51	2.00	0.294	2.95
4744	1.49	505.51	2.00	0.294	2.95

---

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)