

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos**

LUIZ ALBERTO VIEIRA SARMENTO

**SEPARAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS E CO₂ SUPERCRÍTICO
ATRAVÉS DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA.**

Florianópolis - SC

Fevereiro de 2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

SEPARAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS E CO₂ SUPERCRÍTICO
ATRAVÉS DE MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos

LUIZ ALBERTO VIEIRA SARMENTO

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado.

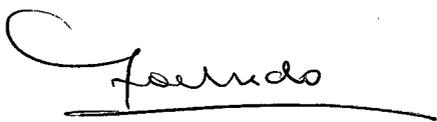
Co-orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus.

Florianópolis, Fevereiro de 2002

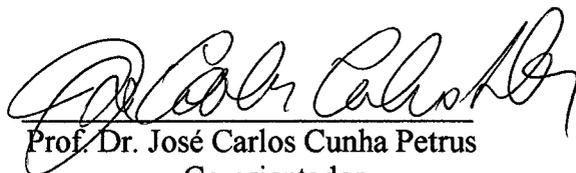
“Separação de Óleos Essenciais e CO₂ Supercrítico Através de Membranas de Osmose Inversa”

Luiz Aberto Vieira Sarmiento

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia de Alimentos**, área de **Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos**, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.



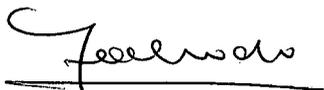
Prof. Dr. Ricardo A. Francisco Machado
Orientador



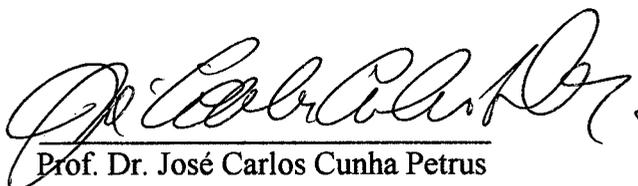
Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus
Co-orientador

Prof. Dr. João Borges Laurindo
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos

Banca Examinadora:



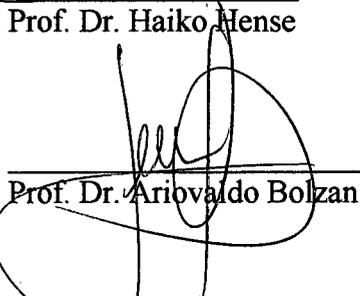
Prof. Dr. Ricardo A. Francisco Machado



Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus



Prof. Dr. Haiko Hense



Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Florianópolis, 18 de Fevereiro de 2002

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos sinceros:

ao meu orientador, Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado e ao meu co-orientador Prof. Dr. José Carlos Cunha Petrus.

Aos professores Dr. Ariovaldo Bolzan e Dr. Haiko Hense, por aceitarem participar da banca examinadora.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, CEFET-PR, Unidade de Medianeira, pela liberação das minhas atividades profissionais possibilitando a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Controle de Processos, LCP, especialmente ao Luiz Henrique e a Cinthia Spricigo que nunca hesitaram em prestar auxílio.

A minha esposa e aos meus filhos pela compreensão nas horas difíceis.

*Há duas formas para viver sua vida.
Uma é acreditar que não existe milagres.
A outra é acreditar que todas as coisas são
um milagre.*

Albert Einstein

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS

ÍNDICE DE FIGURAS

RESUMO

SUMMARY

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Fluido Supercrítico (FSC).....	17
2.2 CO ₂ denso.....	18
2.3 Processo de extração com CO ₂ denso.....	19
2.4 Óleos essenciais.....	21
2.4.1 Óleo essencial de capim limão.....	21
2.4.3 Óleo essencial de laranja.....	22
2.4.4 Óleo essencial de noz moscada.....	22
2.5 Processos de separação com membranas.....	22
2.6 Processo combinado de extração e separação com membranas.....	29
2.7 Conclusão.....	30
3 MATERIAIS E METODOS.....	31
3.1 Introdução.....	31
3.2 Solvente.....	31
3.3 Membranas.....	31
3.4 Óleos essenciais.....	32
3.5 Microscopia.....	32
3.6 Análise cromatográfica.....	32
3.7 Equipamento para extração a alta pressão.....	33
3.8 Software para monitoramento e controle dos processos de extração e separação.....	36
3.9 Procedimentos experimentais.....	37
3.10 Conclusão.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1 Permeabilidade das membranas ao CO ₂ puro.....	40
4.2 Separação de óleo essencial de capim limão e CO ₂ SC.....	52

4.3 Separação de CO ₂ SC e óleo essencial de laranja.....	57
4.4 Separação de óleo essencial de noz moscada e CO ₂ SC.....	62
4.5 Processo combinado de extração e separação.....	67
4.6 Comparativo dos custos.....	70
4.6.1 Separação por expansão.....	70
4.6.2 Separação com membranas.....	70
4.7 Conclusão.....	70
5 CONCLUSÕES.....	72
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
APÊNDICE I.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 01 -	Permeabilidade das membranas frente ao CO ₂ SC puro.....	45
Tabela 02 -	Comparação dos valores da permeabilidade das membranas frente ao solvente puro e a mistura solvente com 5% de óleo.....	48
Tabela 03 -	Índices de retenção das membranas em função do diferencial de pressão.....	49
Tabela 04 -	Resumo dos resultados obtidos com a membrana SG e óleo essencial de capim limão.....	56
Tabela 05 -	Resumo dos resultados obtidos com a membrana SG e óleo essencial de laranja.....	61
Tabela 06 -	Resumo dos resultados obtidos com a membrana SG e óleo essencial de noz moscada.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 01 - Diagrama de fase para um gás.....	17
Figura 02 - Diagrama de fase para o dióxido de carbono.....	18
Figura 03 - Representação esquemática do princípio de uma membrana.....	23
Figura 04 - Espectro de filtração.....	24
Figura 05 - Representação esquemática da osmose direta e inversa.....	26
Figura 06 - Representação esquemática da teoria do filme representando os fenômenos de concentração de polarização e colmatagem.....	28
Figura 07 - Equipamento de extração a alta pressão.....	34
Figura 08 - Tela principal do <i>software</i> de monitoramento e controle dos processos de extração e separação.....	36
Figura 09 - comportamento do fluxo permeado de CO ₂ puro em função do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo quando da compressão e descompressão das membranas.....	42
Figura 10 - comportamento do fluxo permeado estacionário de CO ₂ puro em função do diferencial de pressão aplicado durante a compressão e descompressão das membranas.....	43
Figura 11 - Micrografias da membrana AG antes e após o uso.....	44
Figura 12 - Micrografias da membrana SG antes e após o uso.....	44
Figura 13 - comportamento do fluxo permeado em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração para uma mistura de CO ₂ SC com 5% de óleo essencial de capim limão para as membranas.....	46
Figura 14 - comportamento do fluxo permeado estacionário em função do diferencial de pressão para uma mistura de CO ₂ SC e 5% de óleo essencial de capim limão para as membranas.....	47
Figura 15 - Índices de retenção das membranas em função do diferencial de pressão.....	49
Figura 16 - Dependência do fluxo permeado estacionário da mistura óleo essencial de capim limão com o diferencial de pressão em função da concentração de óleo na alimentação para as membranas.....	51

Figura 17 -	Comportamento do fluxo permeado em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração da mistura CO ₂ SC e óleo essencial de capim limão efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação.....	53
Figura 18 -	Comportamento do fluxo permeado estacionário em função do diferencial de pressão aplicado durante a separação de uma mistura de CO ₂ SC e óleo essencial de capim limão efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo na alimentação.	54
Figura 19 -	Dependência do fluxo permeado do solvente puro e da mistura solvente óleo essencial de capim limão com o tempo de filtração.....	55
Figura 20 -	Dependência do índice de retenção do óleo essencial de capim limão com o diferencial de pressão de acordo com a concentração de óleo na alimentação.....	56
Figura 21 -	Comportamento do fluxo permeado em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração da mistura CO ₂ SC e óleo essencial de laranja efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação.....	58
Figura 22 -	Comportamento do fluxo permeado estacionário em função do diferencial de pressão aplicado durante a separação de uma mistura de CO ₂ SC e óleo essencial de laranja efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo na alimentação.	59
Figura 23 -	Dependência do fluxo permeado do solvente puro e da mistura solvente-óleo essencial de laranja com o tempo de filtração pela membrana SG.....	60
Figura 24 -	Dependência do índice de retenção do óleo essencial de laranja com o diferencial de pressão de acordo com a concentração de óleo na alimentação.....	61
Figura 25 -	Comportamento do fluxo permeado em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração da mistura CO ₂ SC e óleo essencial de noz moscada efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação.....	63

Figura 26 -	Comportamento do fluxo permeado estacionário em função do diferencial de pressão aplicado durante a separação de uma mistura de CO ₂ SC e óleo essencial noz moscada efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo na alimentação.	64
Figura 27 -	Dependência do fluxo permeado do solvente puro e da mistura solvente-óleo essencial de noz moscada com o tempo de filtração pela membrana SG.....	65
Figura 28 -	Dependência do índice de retenção do óleo essencial de laranja com o diferencial de pressão de acordo com a concentração de óleo na alimentação.....	66
Figura 29 -	Dependência do fluxo permeado da mistura solvente-óleo essencial de noz moscada com o tempo de filtração pela membrana SG durante o processo combinado de extração e separação.....	68
Figura I.1 -	Comportamento do fluxo permeado em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração para uma mistura de CO ₂ SC com 10% de óleo essencial de capim limão para as membranas AG, CG e SG.....	79
Figura I.2	Comportamento do fluxo permeado estacionário em função do diferencial de pressão para uma mistura de CO ₂ SC e 10% de óleo essencial de capim limão para as membranas AG, CE e SG.....	80
Figura I.3	Comportamento do fluxo permeado em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração para uma mistura de CO ₂ SC com 15% de óleo essencial de capim limão para as membranas AG, CG e SG.....	81
Figura I.4	Comportamento do fluxo permeado estacionário em função do diferencial de pressão para uma mistura de CO ₂ SC e 15% de óleo essencial de capim limão para as membranas AG, CE e SG.....	82

RESUMO

Os óleos essenciais provenientes de matrizes vegetais constituem importante fonte de matéria-prima em aplicações industriais, principalmente em indústrias de alimentos, farmacêuticas e de cosméticos. O processo de extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais utilizando-se como solvente o dióxido de carbono supercrítico (CO₂SC), apesar de ser ainda pouco empregado industrialmente caracteriza-se como uma técnica potencialmente viável e a operação de separação do extrato e do solvente realiza-se pela redução da pressão do sistema. Os processos de separação por membranas representam uma alternativa de baixo consumo de energia e facilidade de operação em relação aos métodos de separação tradicionais. A combinação dos processos de extração de óleos essenciais com CO₂SC e de separação por membranas permite a separação do solvente e do óleo sem a necessidade de grandes variações nas condições de extração como temperatura e pressão, possibilitando uma grande economia de energia no caso de repressurização e reutilização do solvente. Neste trabalho foram utilizadas membranas de osmose inversa, modelos AG, CG e SG (Osmonics, EUA) cujas capacidades de separação de óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada e do CO₂SC foram testadas. Testaram-se os efeitos da concentração dos óleos essenciais na alimentação e do diferencial de pressão transmembrana em relação a capacidade de retenção dos óleos, a permeabilidade dessas membranas frente ao CO₂ puro e a mistura óleo-solvente e a capacidade de retenção seletiva pelas membranas de algum componente dos óleos. O fluxo permeado variou linearmente com o diferencial de pressão e não se alterou com a concentração dos óleos na alimentação. A retenção dos óleos diminuiu com o aumento do diferencial de pressão e não sofreu alteração com a concentração dos óleos. Análises cromatográficas indicaram que não houve retenção seletiva de nenhum componente dos óleos. As membranas apresentaram boa resistência química frente ao CO₂SC e a mistura óleo-solvente e mecânica frente as condições severas de pressão. Os resultados dos experimentos indicaram boa possibilidade de utilização do método como processo de separação de óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada e CO₂SC, sendo que a membrana modelo SG apresentou os melhores resultados para esta finalidade.

ABSTRACT

The essential oils deriving from vegetal origins compose an important raw material source on industrial application, especially in food, pharmaceutical and cosmetic industry. The extraction process of essential oils deriving from vegetal origin using as a solvent supercritical carbon dioxide (CO_2SC), although not much used at industry particularize itself as a technique potentially practicable and the separation operation of the extract and the solvent accomplishes by the pressure reduction of the sister. The separation process by membranes are a low energy consumption alternative and the facility of operation is bigger then compared to the traditional methods of separation. The combination of the process of essential oils extraction with CO_2SC and separation by membranes allows the separation from the solvent and the oil without the necessity of big variations on the extraction conditions as temperature and pressure, allowing a great save of energy in the case of repressurization and reuse of the solvent. In this work was used reverse osmosis membranes, models AG, CG and SG (OSMONICS, USA) which separation capacity of essential oil of lemon grass, orange and nutmeg and of CO_2SC was testified. They testified the effects of the essential oil concentration in the feed and of the differential transmembrane pressure compared to the retaining capacity of the oils, the permeability of there membranes compared to the pure CO_2 and the CO_2 from mixture with oil and retaining selective capacity of the membranes from a component of the oils. The permeated flux ranged on a linear way with the pressure differential and didn't change with the concentration of the oils in the feed. The retaining of the oils decreased with the increased of the pressure differential and didn't change with oils concentration. Chromatographic analyzes showed that there was not selective retaining of any compound of the oils. The membranes showed good chemical resistance against CO_2SC and the mixture oil-solvent and mechanical resistance against very hard pressure conditions. The results of the experiments showed good possibility of using the method as a separation process of essential oils of lemon grass, orange and nutmeg and CO_2SC , as the model membrane SG showed the best results for this objective.

1. INTRODUÇÃO

Um componente puro é considerado em estado supercrítico quando os valores de pressão e temperatura em que se encontra são superiores aos valores de temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c). Nestas condições, passa a ser considerado fluido supercrítico (FSC) cujo estado apresenta boas propriedades de transporte que realçam sua utilização como solvente para processos de extração. Estas condições se apresentam através, principalmente, da densidade, viscosidade, difusibilidade e poder de solvatação. A densidade de um FSC é maior que a dos gases e muito próxima à dos líquidos, condição pela qual há um aumento no poder de solvatação do solvente. Estas condições podem ser controladas pela variação da temperatura e pressão do sistema.

O dióxido de carbono supercrítico (CO_2SC) foi inicialmente estudado como solvente em processos de extração nos anos 60 por pesquisadores russos e americanos com o objetivo de se obter extrato de lúpulo e descafeinação do café e tem se apresentado como o melhor solvente especialmente para aplicações em indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos. As vantagens do CO_2SC estão em ser um solvente não tóxico, minimamente reativo, não combustível, facilmente removível sem deixar resíduos, de baixa viscosidade e baixo calor latente de vaporização. Um processo de extração com CO_2SC ocorre a temperaturas moderadas, o que, além do baixo consumo de energia, evita a degradação dos compostos termosensíveis, diferentemente dos processos clássicos como destilação e extração por solventes líquidos onde são necessárias temperaturas mais elevadas. Outra perspectiva otimista sobre o uso do CO_2SC como solvente na extração de compostos, é a possibilidade de fracionamento da separação pelo uso de separadores colocados em série operando a pressões e temperaturas diferentes das condições de extração explorando, assim, a diferença de solubilidade dos compostos no CO_2 denso. A separação dos compostos extraídos com CO_2SC ocorre pela expansão do solvente pela redução da pressão de operação na saída do extrator.

A extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais pelo uso do CO_2SC vem se mostrando como uma técnica potencialmente viável devido às vantagens citadas do CO_2 e por este processo minimizar a perda de compostos voláteis que constituem parte desses óleos.

O óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus*) é composto principalmente de terpenos como citral (75 a 80% do óleo), linalool, citronelol, citronelal, β -mirceno e geraniol. O

óleo essencial de laranja, assim como os demais óleos essenciais de frutas cítricas, é constituído principalmente, também, por terpenos tais como limoneno (94% do óleo), sesquiterpenos, aldeídos, álcoois, ésteres e esteróis. O óleo essencial de noz moscada apresenta em sua composição aproximadamente 80% de α , β e γ pineno, sabineno, mirceno e limoneno, outros compostos importantes são o safrol e a miristicina sendo este último o responsável pelo aroma característico do óleo. A maior parte dos componentes desses óleos são utilizados em indústrias farmacêuticas e de cosméticos.

Existem processos clássicos de separação de espécies químicas presentes em mistura tais como filtração, destilação, centrifugação, decantação, absorção, floculação, troca iônica, extração por solvente líquido, cristalização e outros.

Da mesma forma que os processos de extração supercrítica com CO_2 , os processos de separação com membranas vêm despertando grande interesse industrial.

Uma membrana pode ser definida como uma barreira capaz de separar duas fases restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases.

Os processos de separação por membranas, apesar de se tratar de uma tecnologia relativamente nova, representam já hoje um grande avanço nos métodos de separação por apresentarem uma alternativa de baixo consumo de energia, de grande seletividade, de facilidade de separação de compostos termolábeis, de tecnologia limpa e facilidade de operação em relação aos métodos de separação tradicionais e que, com o avanço da tecnologia de materiais e elaboração de membranas, assim como também dos processos que as utilizam, tornam-se meios adequados para separação e purificação de produtos.

A combinação dos processos de extração de óleos essenciais com CO_2SC e de separação por membranas permite a separação do solvente e do óleo sem a necessidade de grandes variações nas condições de extração como alterações de pressão e temperatura, possibilitando uma grande economia de energia no caso de repressurização e reutilização do solvente.

O objetivo deste trabalho foi o de utilizar membranas de osmose inversa (OI) de acetato de celulose do tipo filme delgado modelos AG, CG e SG, (Osmonics, EUA) na separação dos óleos essenciais de capim-limão, de laranja e de noz moscada e do CO_2SC . As membranas foram testadas nas condições de pressão de alimentação de 120 bar, temperatura de alimentação de 40°C , concentração de óleo na alimentação de 5, 10, e 15% e diferenciais de pressão

transmembrana de 10, 20, 30 e 40 bar. Testaram-se os efeitos da concentração do óleo na alimentação e do diferencial de pressão em relação à capacidade de retenção do óleo, bem como a permeabilidade ao CO₂SC e a mistura CO₂SC e óleo essencial e a resistência mecânica dessas membranas nas condições de pressão e temperatura estipuladas para trabalho e que fosse mantido um bom fluxo de permeado através dessas membranas.

Observou-se que o fluxo através das membranas variou linearmente com o diferencial de pressão e diminuiu consideravelmente com a presença de óleo essencial na alimentação, caracterizando entupimento (*fouling*) e aumento da resistência ao fluxo de massa não só por compactação mas também por concentração de polarização e colmatagem das membranas. A retenção do óleo diminuiu com o aumento da diferencial de pressão e não sofreu alterações com as demais condições de operação. As membranas apresentaram boa resistência mecânica frente às condições severas de pressão, o que contribui para que o processo seja viável como método de separação entre os óleos essenciais de capim-limão, laranja e noz moscada e o CO₂SC. Observou-se um melhor rendimento com a membrana SG a 10 bar de diferencial de pressão transmembrana onde se verificou uma retenção de até 88% de óleo essencial de capim limão, 89% do óleo de laranja e 87% do óleo de noz moscada mantendo-se um fluxo de 6 kg/h.m², 4,7 kg/h.m² e 8,3 kg/h.m² respectivamente através das membranas.

Através de análises cromatográficas realizadas com amostras de óleo essencial de noz moscada na alimentação, no retentado e no permeado de uma membrana comercial de osmose inversa modelo CF, SPRICIGO *et. alii* (2000) observaram que a composição desse óleo manteve-se constante caracterizando retenção quantitativa e não qualitativa dos compostos.

Para facilidade de apresentação de todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho, sua apresentação foi dividida em capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica da literatura que trata de fluidos supercrítico, do CO₂ supercrítico com relação às suas propriedades como solvente, do processo de extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais com CO₂SC. Este capítulo destaca, ainda, informações sobre óleos essenciais, suas importâncias econômicas e aplicações em processos de interesse industrial bem como informações sobre os óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada levando em conta seus componentes principais. Também trata da tecnologia de membranas através dos principais processos de separação, aplicações de interesse industrial e fenômenos decorrentes das características das membranas e dos fluidos a serem separados. O capítulo 3, referente a material e métodos,

descreve os detalhes dos equipamentos e experimentos de extração, de separação e combinados de extração e separação com membrana. Os resultados e discussão dos experimentos realizados são apresentados no capítulo 4 e finalmente a conclusão e sugestões são apresentadas no capítulo 5.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura técnica experimental, cobrindo os principais aspectos deste trabalho.

2.1. Fluido Supercrítico (FSC)

Um composto puro é considerado em estado supercrítico se a sua temperatura e pressão forem maiores do que os valores de temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c). A figura 01 mostra um diagrama de fases genérico. Nestas condições passa a ser chamado de fluido supercrítico (FSC) (BRUNNER, 1994).

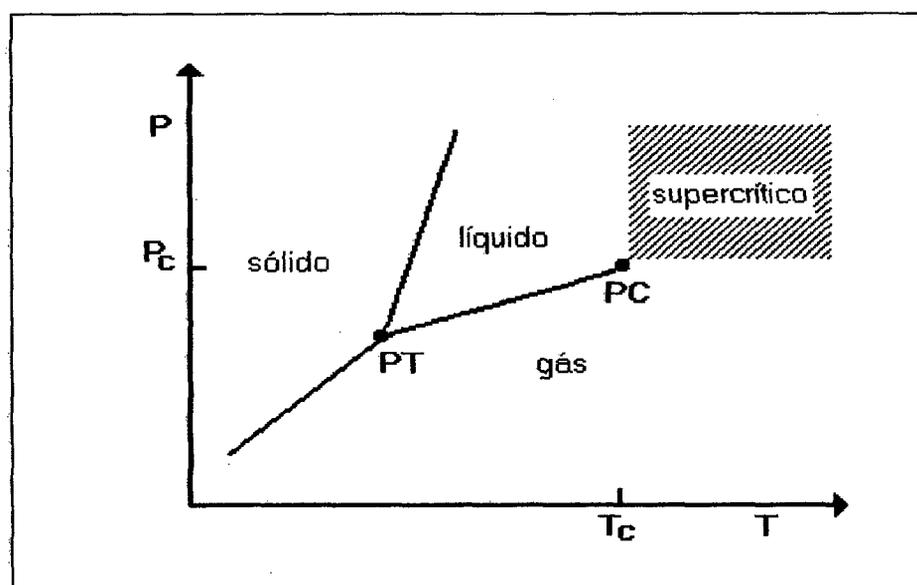


Figura 01. Diagrama de fases para um gás. (PC) ponto crítico, (PT) ponto triplo, (T_c) temperatura crítica, (P_c) pressão crítica (BRUNNER, 1994)

Um fluido supercrítico apresenta boas propriedades de transporte que realçam sua utilização como solvente para extração. Estas condições se apresentam através da densidade e viscosidade de FSC. A sua densidade é próxima do líquido e sua viscosidade é baixa quando comparada ao seu gás. Alta densidade de um FSC contribui com a grande eficiência no poder de

dissolução das partículas do soluto favorecendo seu uso como solvente em processos de extração. (RIZVI, 1994).

2.2.CO₂ denso

O CO₂ denso é um solvente atóxico, não inflamável, com temperatura crítica (Tc) e pressão crítica (Pc) relativamente baixas (31,1°C e 73,8 bar), o que proporciona a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza. O estado físico do CO₂ pode ser descrito pelo diagrama de pressão e temperatura apresentado na figura 02. O diagrama de fase pressão-temperatura do CO₂ mostra três curvas: a de sublimação, de fusão e de ebulição, limitando três regiões correspondendo aos estados sólido, líquido e gasoso. A curva de ebulição termina no chamado ponto crítico, após este ponto está a chamada região supercrítica do CO₂ (CALAME & STEINER, 1982).

A interdependência do volume, temperatura e pressão é de vital importância para a extração com gases, desde que as propriedades dos compostos supercríticos variam fortemente com as variáveis de estado, e estas variações são a base de várias aplicações (BRUNNER, 1994).

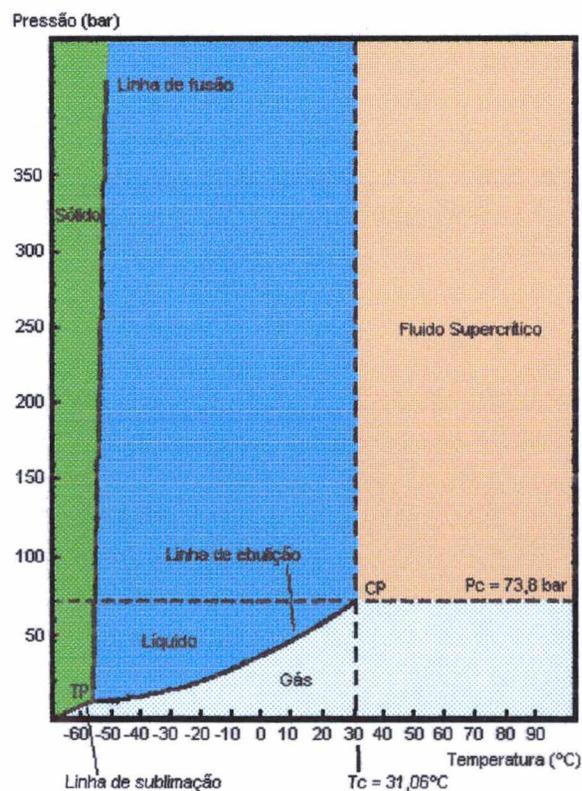


Figura 02. Diagrama de fase pressão-temperatura para o dióxido de carbono (SANDERS, 1993)

O balanço entre o poder de solubilização e a seletividade é, provavelmente, o fator mais importante a ser otimizado. Maiores densidades de CO₂ induzem a um maior poder de solubilização, porém, resulta em uma menor seletividade, dentro de uma determinada faixa de pressão e temperatura. O CO₂-SC apresenta uma maior seletividade, pois sua densidade pode variar de 0,2 a 0,9 g/cm³, enquanto que o CO₂ líquido só varia de 0,7 a 1,0 g/cm³. (REVERCHON & TADDEO, 1995).

Na região supercrítica, o CO₂ possui a densidade de um líquido, a viscosidade de gás, e a difusividade no mínimo uma ordem de magnitude maior que a dos líquidos, resultando em uma característica superior de transferência de massa (MADRAS et al., 1994). A extração com CO₂ supercrítico é preferível à extração com CO₂ líquido, pois as substâncias a serem extraídas estão muito mais solúveis, a taxa de extração é até 2,5 vezes mais alta (tendo em vista a maior difusividade no estado supercrítico) (WILLIAMS, 1981). A solubilidade dos componentes do óleo essencial aumenta exponencialmente com a densidade do CO₂ na faixa de pressão entre 70 e 100 bar e temperatura de 40°C (STAHL & GERARD, 1985).

2.3. Processo de extração com CO₂ denso

Um grande número de publicações através de livros e artigos científicos descrevem diferentes aplicações de fluidos supercríticos dos quais se destacam o dióxido de carbono. O número de artigos publicados nessa área, na última década supera em aproximadamente 10 vezes as publicações anteriores. Por outro lado o número de registros de patentes com interesse industrial durante os anos 90 foi superior a 100 pedidos/ano, onde se destacam aplicações em indústrias de alimentos, farmacêutica ou química (SIHVONEN et al., 1999).

A capacidade do CO₂ no estado supercrítico de extrair componentes da matriz depende da solubilidade da substância no fluido supercrítico, da interação do componente com a matriz, da localização e da porosidade da matriz. Conhecendo-se somente a informação sobre a solubilidade da substância no líquido supercrítico, nem sempre é possível fazer uma previsão da sua extração de uma determinada matriz. Por exemplo, a cafeína é solúvel no CO₂ supercrítico, mas ela não é extraída do grão se este estiver seco pois este composto encontra-se fortemente ligados à matriz vegetal e a água, neste caso, ajuda na solubilização de compostos polares

competindo pelos sítios polares da matriz. No entanto a água pode dificultar a extração de compostos não polares, atuando como barreira à penetração do dióxido de carbono (ARAÚJO, 1999).

A extração com fluidos supercríticos tem recebido grande atenção no campo da engenharia por ser um método que pode ser usado para separar produtos mais complexos a partir principalmente de fontes naturais (REVERCHON et al., 1994). Inicialmente, o soluto encontra-se na estrutura porosa do sólido. A extração desse soluto por um fluido denso consiste de duas etapas principais. Na primeira etapa, conhecida como etapa de taxa constante de extração, o soluto mais acessível é extraído pelo solvente com facilidade. Nessa etapa a transferência de massa é constante e relaciona-se com a interface entre sólido e fluido. A segunda etapa é caracterizada por uma taxa decrescente de extração. A quantidade de soluto no interior do extrator diminui e não se encontra mais prontamente disponível ao solvente. A estrutura porosa do sólido exerce uma resistência importante ao transporte de massa, causando uma diminuição da concentração do extrato no solvente que deixa o extrator (BRUNNER, 1994).

A extração de substâncias a partir de materiais sólidos ocorre quando estes últimos são colocados em contato íntimo com um fluxo de CO₂ denso. Geralmente, o material sólido constitui um leito fixo em forma de coluna, através do qual passa o solvente que extrai e carrega consigo o soluto, que na saída do extrator, é precipitado através da simples expansão do solvente (BRUNNER, 1994).

A extração de produtos naturais com CO₂-SC vem sendo proposta como técnica alternativa (CHEN et al., 1988; MOYLER, 1993; STAHL & ZERBARD, 1987; REVERCHON, 1992) para extração de óleos essenciais de matrizes vegetais. Uma mistura volátil de terpenos e seus derivados é geralmente responsável pelo aroma dos materiais vegetais. A extração de óleos essenciais de flores e folhas representa uma tentativa de isolar esta mistura enquanto preserva a composição original. Infelizmente as técnicas geralmente adotadas, tais como destilação por arraste a vapor e extração com solvente líquido demonstram diversas limitações com relação à preservação de compostos termolábeis, hidrólise de parte do soluto, além de contaminação do produto pelo solvente (REVERCHON, 1995). Podem-se obter óleos essenciais a partir do tecido vegetal, por arraste com vapor ou por extração com solvente. Como diversos constituintes são termolábeis, sensíveis a ácidos ou facilmente hidrolisados, a composição e a qualidade do produto dependem dos procedimentos de extração e isolamento. A pressão e a temperatura

utilizados no processo são selecionadas de forma a evitar, ao máximo, perdas de substâncias aromáticas provocadas por decomposição térmica, oxidação ou hidrólise (ARAÚJO, 1999).

Cada matriz vegetal possui condições ótimas de extração, com a quais pode-se obter um bom rendimento do processo ou ainda obter extrato com composições diferentes através da variação das condições de extração. Por exemplo, Carlson (2000) extraiu óleo essencial de capim limão com CO_2SC a diferentes condições de temperatura e pressão, verificando que os melhores resultados são alcançados a 120 bar e 40°C , atingindo um rendimento de 1,5% com 160 minutos de extração.

2.4.Óleos essenciais

Os óleos essenciais são geralmente uma mistura complexa de hidrocarbonetos, álcoois e compostos carbonílicos. Os hidrocarbonetos mais frequentemente encontrados pertencem a grupos de substâncias conhecidas como terpenos e, em menor frequência, sesquiterpenos. Ocorrem em todo tecido vivo de plantas, geralmente concentrados na casca, nas flores, no rizoma e nas sementes.

Estes óleos não apresentam nenhuma relação com os óleos comestíveis, uma vez que não são ésteres de glicerol. São inflamáveis e solúveis em álcool e éter, mas insolúveis em água. A sua utilização na indústria de processamento de alimentos continua crescendo, em substituição aos condimentos na forma natural, em virtude de sua uniformidade, estabilidade e higiene.

As reações químicas e bioquímicas responsáveis pelas características do aroma em alimentos são muito complexas. Existem aproximadamente 4.000 tipos de substâncias voláteis já identificadas oriundas de diferentes vias metabólicas, dos quais apenas alguns são conhecidos. Além do mais, a relação entre a estrutura química e a atividade desses compostos permanecem ainda desconhecida (ARAÚJO, 1999).

2.4.1.Óleo essencial de capim-limão

O óleo essencial de capim-limão tem um aroma fresco, intensamente doce, cítrico e herbal, com uma coloração de âmbar a amarelo pálido (CURTIS, 1996)

O teor de óleo essencial da planta gira em torno de 0,6 a 1,2% (base seca) dependendo da variedade. O citral, perfazendo cerca de 75 a 80%, é o principal componente, e é a mistura de

dois isômeros geométricos, o neral (citral b) e o geranial (citral a) (BHATTACHARYA et al., 1997). O citral é utilizado na produção de β -metil-onona, que é matéria prima na indústria de perfumes, e também na obtenção de vitamina A e do β -caroteno (FERRUA et al., 1994). Outros compostos importantes presentes no óleo são: limoneno, citronelal, citronelol, β -mirceno e geraniol (FERRUA et al., 1994).

2.4.2. Óleo essencial de laranja

Os óleos essenciais de frutas cítricas são constituídos principalmente de terpenos, sesquiterpenos, aldeídos, ésteres, álcoois e esteróis. Eles podem ser descritos como uma mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e resíduos não voláteis (SHAW, 1977). O óleo essencial de laranja possui elevado teor de limoneno (acima de 90%). O seu aproveitamento “in natura”, porém é tecnicamente inviável, pois o alto teor de monoterpenos presentes implica um produto instável, muito sensível a luz e calor (ARAUJO, 1999).

2.4.3. Óleo essencial de noz moscada

O óleo de noz moscada é composto basicamente de terpenos, aproximadamente 80% é α , β e γ pineno, outros compostos são: sabineno, mirceno, limoneno, safrol e a miristicina, sendo este último o responsável pelo aroma característico desse óleo (BAUER, 1985).

2.5. Processos de separação com membranas.

Uma membrana pode ser definida como uma barreira capaz de separar duas fases restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nessas fases (MATSUURA, 1994). A figura 03 apresenta um esquema do processo de separação por membrana onde esta é exposta a uma diferença de potencial cujas formas mais comuns são os diferenciais de pressão e de concentração. A fase I é conhecida como retentado, enquanto que a fase II é conhecida como permeado. O fluxo ocorre provocado pelos diferenciais de concentração ou de pressão do retentado para o permeado.

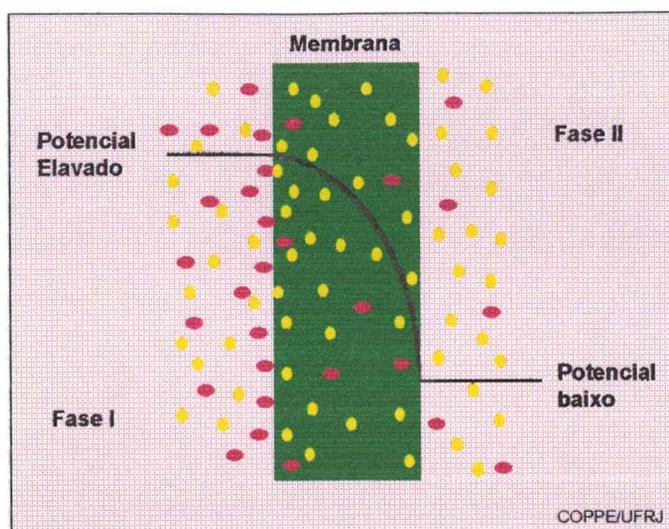


Figura 03. Representação esquemática do princípio de uma membrana (COPPE/UFRJ).

As membranas utilizadas em processos industriais ou não, podem ser classificadas em grupos (figura 04). No campo das tecnologias de separação os processos com membranas são com frequência economicamente preferíveis aos processos clássicos de separação, grande parte desses processos podem ser desenvolvidos sob condições moderadas, a ampliação de escala é fácil e o consumo de energia é geralmente baixo (MULDER, 1997). Na produção de compostos com elevado grau de pureza, a tecnologia de membranas vem surgindo como uma alternativa promissora (LELOUX, 1995; GIRONO, 1999).

Alguns processos de filtração se apresentam com os principais mecanismos de separação utilizando membranas como meio filtrante, dos quais destacamos a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI).

Com tantos tipos de filtração e separação existentes no mercado, fica muitas vezes difícil determinar qual o tipo de tecnologia é melhor para necessidades específicas. Para saber como otimizar as formas de separação, é necessário se conhecer por exemplo as características das partículas a serem separadas. Uma vez tendo este conhecimento, torna-se mais fácil a determinação de qual sistema de filtração é o melhor. O espectro de filtração (figura 04) é um caminho prático para se orientar sobre qual tipo de filtração é mais adequado. O espectro é um gráfico que mostra uma série de tamanhos de partículas e qual o tipo de filtração é usado para

cada série. Este espectro é dividido basicamente em 5 grande séries: macro partículas, micro partículas, macromolecular, molecular e partículas iônicas.

Macro partículas são visíveis a olho nu cujos tamanhos encontram-se na faixa de 50 a 1000 µm. Exemplos de partículas nesta faixa de tamanho inclui-se areia, cabelo e pólen de plantas. Micro partículas não podem ser visíveis a olho nu e para sua visualização é necessário o emprego de microscópio. Nesta faixa de partículas encontram-se os tamanhos de 0,05 a 2 µm. Alguns exemplos são bactérias e glóbulos vermelhos. Para retenção deste tipo de partículas pode ser usada a microfiltração.

Partículas cujos tamanhos variam de 0,00005 a 0,05µm encontram-se em nível molecular e partículas iônicas, só podem ser visíveis com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura e para separação de partículas com estas características podem ser usadas OI, NF ou UF.

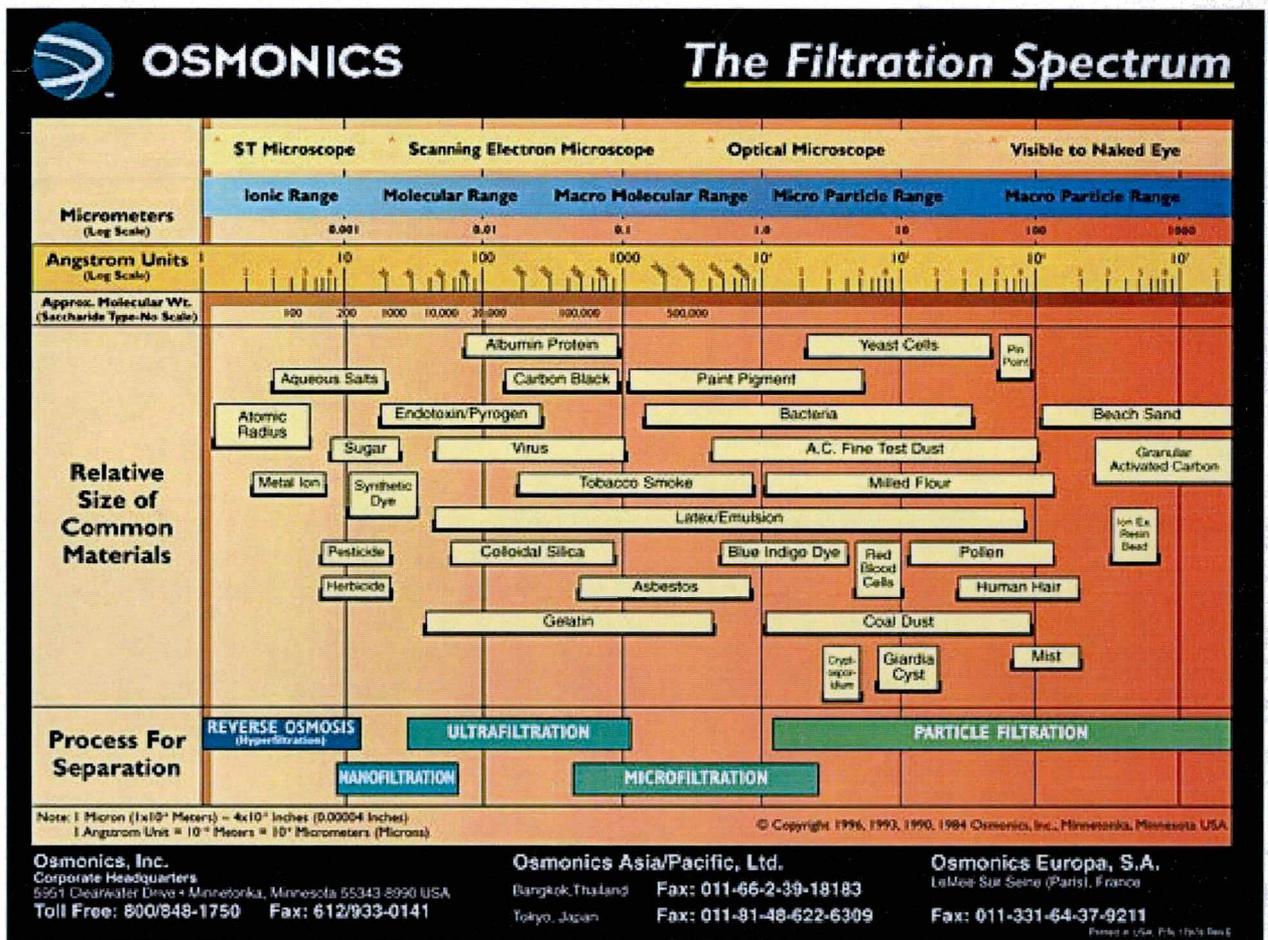


Figura 04. Espectro de filtração (Fonte: Osmonics)

Pressão osmótica é uma propriedade termodinâmica de soluções que se manifesta na presença de uma membrana semipermeável. Em soluções diluídas, a pressão osmótica pode ser determinada pelo modelo de Van't Hoff, enquanto que o modelo de Gibbs pode ser usado para altas concentrações. Estes modelos podem ser descritos pelas equações (2.1) e (2.2)

$$\Pi = CRT \quad (\text{Van't Hoff}) \quad (2.1)$$

$$\Pi = -\frac{RT}{V} \ln x \quad (\text{Gibbs}) \quad (2.2)$$

Onde:

Π = pressão osmótica;

C = concentração do soluto;

R = constante dos gases ideais;

T = temperatura absoluta;

V = volume parcial do solvente;

x = fração molar do solvente.

A pressão osmótica varia com a concentração e a massa molecular do soluto de forma aproximadamente linear em taxas de baixa concentração que é de interesse de muitas aplicações práticas.

Osmose inversa (OI), como o nome indica, é a resultante de uma osmose natural contraposta e invertida por meio de uma pressão mecânica superior a pressão osmótica da solução. A figura 05 demonstra o fenômeno de osmose inversa.

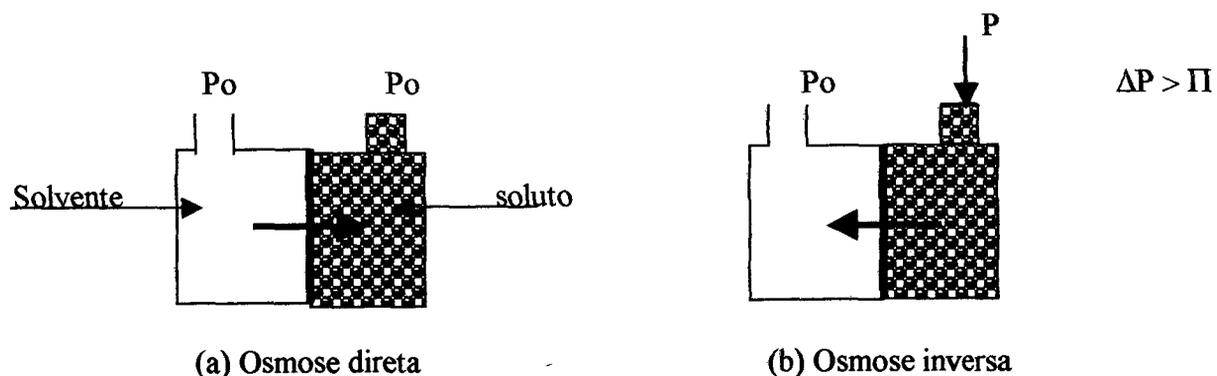


Figura 05. Representação esquemática da osmose direta e inversa.

Na figura 05 (a) cada compartimento está submetido à pressão atmosférica P_o . Existe uma pressão osmótica Π que faz com que o solvente se desloque em direção a solução mais concentrada no sentido do equilíbrio das pressões osmóticas entre os compartimentos. Podemos inverter o sentido da migração aplicando à solução uma pressão $P > P_o + \Pi$ de modo que se inverta o sentido da osmose natural criando o efeito de osmose inversa, figura 05 (b).

Os processos de OI, NF e UF utilizam membranas semipermeáveis para OI e microporosas para NF e UF em diversas configurações como tubular, fibra oca, (“*plate and frame*”) e em espiral. A configuração em espiral é a mais comum para filtração em fluxo tangencial (“*cross flow*”). O fluxo tangencial possibilita uma ação turbulenta de limpeza da face da membrana exposta ao retentado reduzindo o fenômeno de entupimento da membrana pela formação da película de líquido sobre esta.

* Membranas de OI, NF e UF são consideradas as formas mais finas de filtração atualmente conhecidas. A osmose inversa permite somente a passagem da água pura ou de partículas muito pequenas cujos tamanho se equivalem ao das moléculas de água. O tamanho dos poros de uma membrana de osmose inversa é medido em termos de Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-6} \text{ m}$). A maioria dos processos que utilizam separação por osmose inversa usam o sistema de fluxo tangencial (“*cross flow*”) para fazer com que a membrana sofra menos a influência da formação da película de líquido sobre a face do lado do retentado. A filtração com membranas de OI é capaz de reter substâncias de massa molecular maiores do que 150 gmol e necessita da aplicação de uma força motriz cuja forma mais comum é a pressão para fazer com que o solvente escoe através da

membrana. Como a concentração do fluido retido aumenta com o tempo, é necessário a aplicação de pressões maiores para manter o fluxo (TOROK, 1994).

Os processos de filtração utilizando membranas têm suas utilidades verificadas através de diversas pesquisas laboratoriais ou empregadas em processos industriais e de saneamento onde se destacam a clarificação de sucos e bebidas, desalinização da água do mar, tratamento de água para abastecimento de comunidades e tratamento de resíduos líquidos industriais. Indústrias de beneficiamento de peles (curtumes) utilizam esta tecnologia aplicando processos com membranas de UF, NF e OI com o objetivo de tratamento de resíduos líquidos verificando-se uma grande redução dos problemas ambientais, simplificação dos processos de tratamento de resíduos, redução dos custos de produção, economia de energia, de reagentes químicos e de água (CASSANO et al., 2001)

O tratamento da água do rio Rhine em Amsterdam é realizado com processos combinados, primeiramente através da ozonização, filtração com carvão ativado, filtro de areia e finalmente filtração por OI para remoção de partículas responsáveis pela dureza da água, desinfecção e principalmente para a remoção de pesticidas e microrganismos poluentes e patogênicos permitindo uma recuperação superior a 85% da água do rio (BONNÉ et al., 2000).

Processos envolvendo gases nas condições supercríticas, são normalmente caracterizados como grandes consumidores de energia para recuperar as condições de operação após terem sido aplicadas. As diversas etapas da operação de extração utilizando como solvente um fluido supercrítico podem ser chamadas de ciclo do fluido supercrítico (CFSc). O consumo de energia no CFSc é minimizado sensivelmente pelo uso combinado de processos de extração com separação com membranas.

Diversas membranas foram testadas para separação de CO₂SC e etanol (SEMENOVA et al., 1992), CO₂SC e petróleo (HIGASHIJIMA et al., 1995) alcançando diferentes graus de separação e verificando-se uma dependência linear entre o fluxo permeado e o diferencial de pressão aplicado.

ÁLVARES et al., (2001) utilizaram uma membrana comercial de osmose inversa modelo MSCB 2521, R99, (SEPAREM, SPA, Biella, Itália) em testes de retenção de aromas em processo de concentração de suco de maçã, onde as condições de trabalho foram 15 a 35 bar de pressão e temperatura de 15 a 30 °C, obtendo-se uma retenção média de 90% dos aromas, massas moleculares variavam entre 74 a 130 daltons.

Uma peculiaridade surge em algumas separações de CO_2 SC e algum tipo de extrato: alta seletividade das membranas são caracterizadas por baixos fluxos de permeado ou altos fluxos são combinados com baixa seletividade. Isto é consequência do fenômeno conhecido por plasticização ao CO_2 . A plasticização provoca “inchamento” da estrutura polimérica da membrana por onde uma grande quantidade de CO_2 SC assim como outros componentes podem passar, resultando num fluxo pouco seletivo através da membrana (SARTORELLI & BRUNNER, 2001)

Em processos combinados de extração com CO_2 SC e separação com membranas, a permeabilidade seletiva do CO_2 SC provoca um excesso de extrato no retentado provocando, deste modo, uma concentração de soluto superior à concentração média do produto. O acúmulo de soluto sobre a membrana provoca um aumento da viscosidade do fluido e conseqüentemente uma redução do fluxo através da membrana. Este fenômeno é conhecido como concentração de polarização e está representado esquematicamente na figura 06. Quando a concentração for capaz de provocar a precipitação de substâncias formando uma camada de gel, esta se comporta como um aumento da espessura da membrana no fenômeno conhecido como colmatagem. Nestas condições o CO_2 encontra uma resistência adicional antes de atravessar a membrana (SARTORELLI & BRUNNER, 2001).

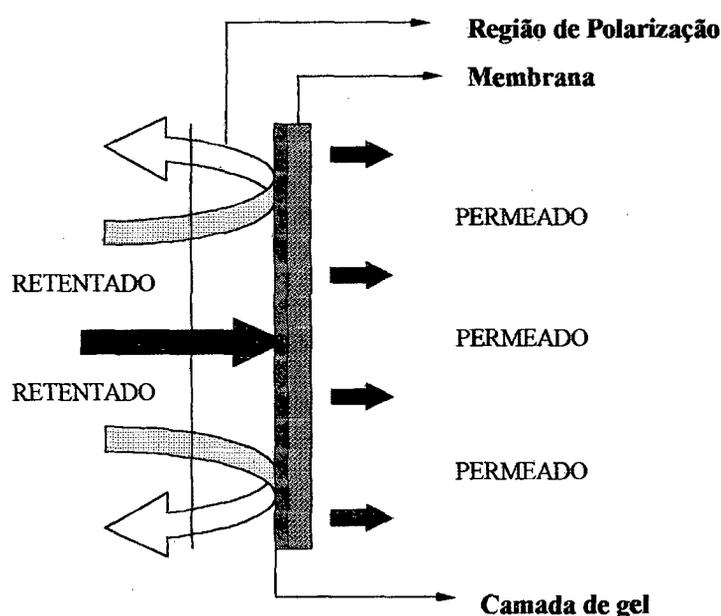


Figura 06. Representação esquemática da teoria do filme, que representa o fenômeno de concentração de polarização e colmatagem.

O fluxo através de uma membrana, algumas vezes pode diminuir em até 80% com o tempo de operação. Definido como um decréscimo que pode levar minutos ou até meses é resultado da interação da membrana com componentes da alimentação num processo de separação (PERRY & GREEN, 1997). É compactação ou “fouling” a causa da queda do fluxo através da membrana? Por alguns anos a compactação foi considerada a principal razão para este fenômeno. Recentemente algumas conclusões obtidas de testes realizados usando filtração de água pura indicam que a compactação é menos importante do que “fouling”(RUDIE et al., 1985). “Fouling” é um termo amplo e genérico usado para identificar vários fenômenos que sozinhos ou combinados alteram o desempenho de uma membrana pelo bloqueio dos poros e forte adsorção de partículas nas paredes desses poros(VADI & RIZVI, 2001).

Um outro efeito que se apresenta como de grande importância em processos combinados de extração e separação, é aquele em que o módulo extração e o de separação operam a diferentes temperaturas, isto corresponde a diferença de solubilidade do extrato no CO₂SC. Se a temperatura de separação for maior do que a de extração haverá um aumento na camada de extrato sobre a membrana. Por outro lado, se a temperatura de separação for menor, assim que a película começa a se formar, imediatamente é solubilizada novamente. Estes efeitos influenciam no fluxo do CO₂ mas não no fluxo do soluto (SARTORELLI & BRUNNER, 2001).

2.6. Processo combinado de extração e separação com membranas

A associação dos processos de separação por membrana e de extração supercrítica de óleos essenciais de matrizes vegetais com CO₂ denso, pode ser uma alternativa para redução dos custos de recompressão derivados da expansão do solvente para separação do extrato. Uma membrana de osmose inversa de acetato de celulose foi testada por Spricigo et al., (2001) para a separação de óleo essencial de noz moscada e CO₂ Sc nas condições de extração, obtendo-se uma retenção média do óleo de 96,4% sendo que a membrana apresentou boa resistência mecânica às condições severas de pressão (até 40 bar de pressão transmembrana) apresentando também boa permeabilidade do CO₂SC.

Do ponto de vista hidráulico, um fluido pode ser considerado como uma resistência que provoca perda de carga entre as faces do meio filtrante. Para escoamento em que o número de Reynolds (Re) é muito pequeno em leito fixo, a taxa de escoamento é diretamente proporcional

ao diferencial de pressão aplicado e inversamente proporcional a viscosidade do fluido e ao comprimento do leito. Isto é a base para a equação da Lei de Darcy, dada pela equação (2.3).

$$v' = \frac{q'}{A} = \frac{K \cdot \Delta P}{\mu \cdot \Delta L} \quad (2.3)$$

Onde:

v' = velocidade superficial baseada na seção transversal do escoamento;

q' = taxa de fluxo;

A = área da seção transversal;

K = permeabilidade do meio;

ΔP = diferencial de pressão

μ = viscosidade do fluido;

ΔL = comprimento do meio.

2.7. Conclusão

Neste capítulo foi apresentada uma revisão da literatura técnica experimental procurando mostrar os trabalhos mais recentes relacionados aos principais aspectos deste trabalho.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

3.1.Introdução

Os experimentos apresentados neste trabalho foram realizados na planta piloto do Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos em duas etapas com o objetivo de testar e definir a membrana mais adequada para separar os óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada e CO_2SC sofrendo as menores influências da concentração do óleo na alimentação e do diferencial de pressão aplicado. A primeira etapa teve como objetivo principal a caracterização das membranas através de medidas do fluxo de CO_2 puro ou simulando as condições de extração do óleo, porém, com concentrações variadas desses óleos na alimentação, resultando na definição da melhor delas para o que foi proposto. A segunda consistiu em combinar os processos de extração e separação em operações em série utilizando para filtração a membrana com os melhores resultados obtidos na primeira etapa.

Este capítulo descreve detalhadamente os equipamentos, materiais e as operações de extração, de separação e de extração combinada com separação de óleos essenciais e CO_2SC .

3.2.Solvente

O solvente utilizado foi o dióxido de carbono (CO_2) com 99,95% de pureza (White Martins- Brasil) nas condições supercríticas (CO_2 Sc).

3.3.Membranas

As membranas testadas foram de osmose inversa (OI) de acetato de celulose modelo CG e membranas do tipo filme delgado modelos SG e AG fornecidas pela empresa Osmonics (EUA). As retenções médias de NaCl, conforme indicado pelo fabricante são de 89, 98,5 e 99,5%, respectivamente, quando caracterizadas frente a uma solução de NaCl a 1000 mg/l, expostas a um diferencial de pressão de 13,79 bar e temperatura de 25 °C.

3.4.Óleos Essenciais

Os óleos essenciais de capim limão e de noz moscada, utilizados na primeira etapa do trabalho, foram obtidos através de extrações anteriores na própria planta do laboratório, enquanto que o óleo essencial de laranja foi adquirido da empresa Aripê Citrus S.A. (Brasil). Para a segunda etapa as matrizes vegetais utilizadas foram adquiridas da empresa Rosmarinus Agropastoril Ltda.

3.5.Microscopia Eletrônica de Varredura.

As análises microscópicas das membranas novas e após terem sido utilizadas para separação dos óleos essenciais, foram realizadas no laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, em microscópio eletrônico de varredura (Philips XL – 30, Holanda).

3.6.Análises Cromatográficas

A comparação entre as amostras e a quantificação dos componentes principais dos óleos essenciais foram realizadas por cromatografia gasosa de alta resolução, através do método de normalização de área, nos laboratórios da EMBRAPA, empregando-se coluna capilar de sílica fundida de PE-5 (5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) de 20 metros, 0,188 mm de diâmetro interno e 0,4 μ m de espessura da fase estacionária, em cromatógrafo HP 5890 série II com detector de ionização de chama, equipado com integrador HP 3396 A. Temperaturas: detector: 320 °C; injetor 280 °C, coluna 60-310 °C, prog. 3°C/min. Gás de arraste: H₂ na vazão de 1 ml/min; taxa de divisão de 1/50; volume injetado: 0,15 μ de solução a 10% em CH₂Cl₂.

A identificação dos componentes foi obtida por cromatografia gasosa de alta resolução e espectrometria de massas com auxílio de padrões (co-injeção, índice de Kovats e espectroteca de massas).

A espectrometria de massas foi realizada em cromatógrafo a gás acoplado com espectrômetro de massas (sistema HP 5971 MSD), impacto de elétrons de 70 eV, com a mesma coluna e sob as mesmas condições de CGAR à exceção da temperatura inicial da coluna (50°C) e do gás de arraste (He).

3.7. Equipamento para extração a alta pressão

Os equipamentos para extração a alta pressão e separação com membranas, estão esquematizados na figura 7, página 33 e se encontram no Laboratório de Controle de Processos (LCP). Foram montados procurando-se dota-los de automação, instalando-se diversos equipamentos eletrônicos que permitiram a operação e monitoramento das operações, através de software adequado.

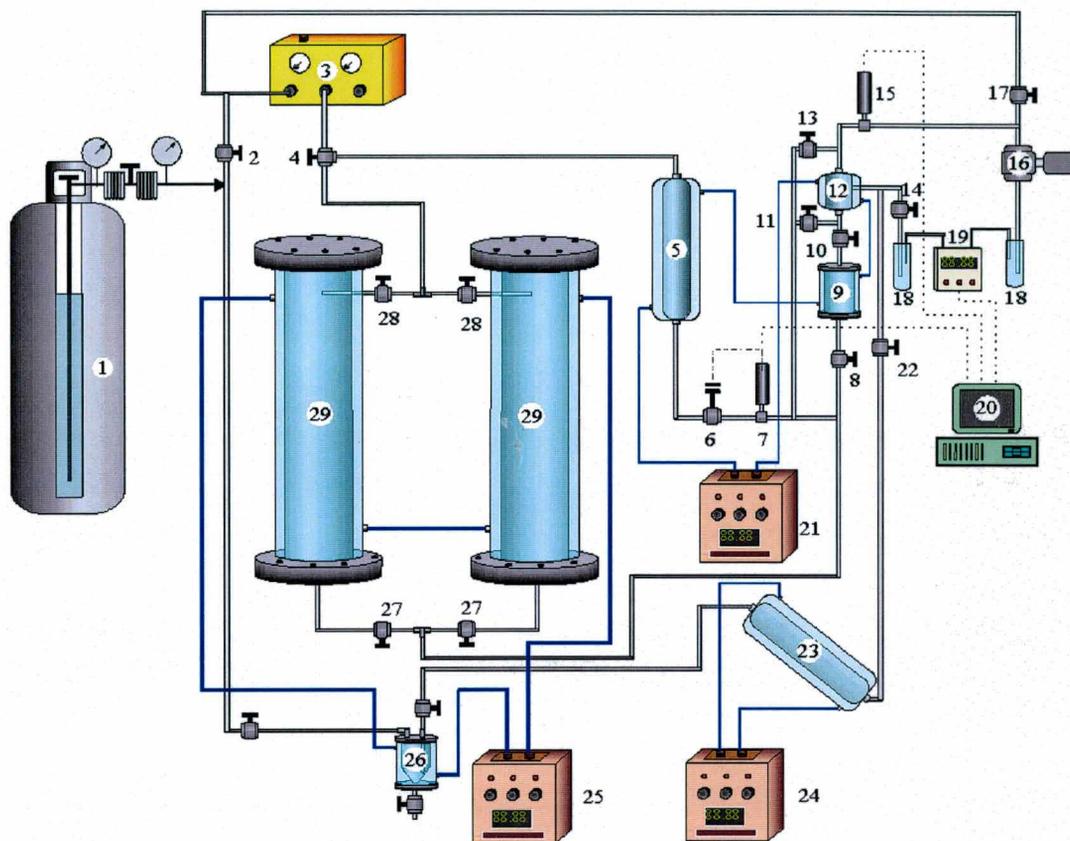


Figura 07. Equipamento de extração a alta pressão.

(1) Cilindro de CO₂, (3) Booster, (5) Tanque pulmão, (6) Válvula pneumática, (7) e (15) Transdutores de pressão, (9) Célula de óleo essencial, (12) Célula de membranas, (16) Válvula back pressure, (18) Coletores, (19) Medidor de vazão, (20) Computador PC, (21), (24) e (25) Banhos termostáticos, (23) Separador de ceras, (26) Separador de óleo essencial, (2), (4), (8), (10), (11), (13) (17) (22) e (27) Válvulas controladoras de fluxo, (29) Extratores.

Para os testes de caracterização das membranas (primeira etapa dos experimentos) foram separados do sistema os extratores (29), o separador (23), os banhos termostáticos (24) e (25) e o coletor (26). O cilindro (1) fornece CO₂ líquido a um tanque pulmão encamisado (5) (Labsolda, UFSC, Brasil). As duas células encamisadas (9) e (12) construídas em aço inox de volume unitário de 30 cm³ e 2,3 cm de diâmetro interno foram colocadas em série. Na célula (12) foram colocadas as membranas a serem testadas, enquanto que na célula (9) foram colocadas as

amostras dos óleos essenciais nas concentrações de 5, 10 e 15% em relação ao CO₂, levando-se em conta o volume das duas células juntas. A temperatura nas células foi mantida pelo banho termostático (21) (Modelo MQBTC 99-20, Microquímica, Brasil). As membranas foram colocadas sobre um suporte metálico perfurado e a vedação das células foi feita com anéis de poli(tetrafluoretileno). A área de filtração das membranas foi determinada como sendo de 3,14 cm² e o regime de escoamento utilizado foi o “*dead-end*” (fluxo perpendicular). A pressão de trabalho nas células foi monitorada pelo transdutor de pressão (7) (Modelo RTP12/BE53R, AEP, Precisão de $\pm 0,05$ bar, Modena, Itália) e controlada através da válvula pneumática (6) (Modelo 807, Badger Meter, EUA). A pressão no tanque pulmão foi mantida nas condições de trabalho por um booster (3) (Modelo DLE 15-1, MAXPRO Technologies, Alemanha). Os diferenciais de pressão transmembrana (ΔP) entre as faces das membranas foram monitorados pelo transdutor de pressão (15) e controlados por um regulador Back Pressure (16) (Modelo 26-1724-24, TESCOM, EUA). O fluxo de óleo essencial permeado foi medido através da massa coletada no separador(18) à pressão atmosférica. As concentrações de óleo essencial retido pelas membranas na célula (12) foram determinadas através da massa coletada no separador (18). O fluxo de CO₂ através das membranas foi medido por um medidor de vazão (19) (Modelo PV005LPMOCC, Key Instruments, EUA).

Para os testes em processo combinado de extração e separação (segunda etapa dos experimentos), a planta piloto foi operada utilizando-se também os equipamentos destinados a extração onde um cilindro (1) contendo o dióxido de carbono com 99,95% de pureza (White Martins, Brasil) equipado com sifão (tubo pescador) fornece CO₂ líquido aos extratores cilíndricos (29), encamisados e em aço inox 316 (Labsolda, UFSC, Brasil) que possuem volume interno de 5 e 10 litros. Suas temperaturas foram mantidas por um banho termostático (25) (Modelo MQBTC 99-20, Microquímica, Brasil). A pressão nos extratores foi mantida pelo booster e monitorada na entrada do extrator por um transdutor de pressão. Os compostos retidos pelas membranas foram separados de suas ceras pelo separador (23) e coletados no coletor (26). A temperatura do separador de ceras foi mantida pelo banho termostático (24). O CO₂ permeado foi repressurizado pelo booster (3) e reutilizado no processo.

3.8. Software para monitoramento e controle dos processos de extração e separação.

Diversos equipamentos presentes no sistema de extração e separação não apresentam mostradores analógicos ou digitais, apenas enviam e recebem sinais elétricos. Para monitorar e controlar esses sinais foi utilizado um software cuja tela principal está representada na figura 8 desenvolvido no próprio laboratório para o sistema operacional MS-Windows 95/98. A linguagem de programação utilizada foi OBJECT PASCAL. Este software realiza a comunicação com a placa de aquisição de dados analógica-digital-analógica (AD/DA) (Data Translation DT 2812) instalada em um microcomputador (22) (IBM- PC) compatível que, por sua vez, faz o interfaceamento com os equipamentos.



Figura 08. Tela principal do software de monitoramento e controle dos processos de extração e separação.

Na figura 8 está apresentada a tela principal do *software* de monitoramento e controle do processo de extração a altas pressões e separação com membranas. Na parte superior desta tela estão os valores das variáveis do processo, onde, da esquerda para a direita, temos: número de amostras, pressão na face do retentado da membrana, valor em volts da abertura da válvula pneumática de controle de pressão na célula de separação (1 volt=fechada, 5 volt=aberta), pressão na face do permeado da membrana, vazão do permeado na saída da célula e tempo decorrido de extração. Logo abaixo, a direita, estão os valores da temperatura de extração e pressões nos extratores de 4,7 e 10 litros respectivamente. A esquerda encontra-se o quadro de configurações do controle de pressão nas células de separação, um duplo clique sobre este quadro altera para o gráfico do valor da abertura da válvula. Logo ao lado está o gráfico do controle de vazão do permeado e ao lado deste, uma pequena tela preta onde pode-se obter o gráfico da curva de extração. Mais abaixo, a esquerda, o gráfico dos diferenciais de pressão transmembrana e a direita deste, os gráficos das pressões nos extratores. Na base da tela, a esquerda, estão os botões de controle do *software*, a direita a massa de CO₂ utilizada e a hora local.

3.9. Procedimentos Experimentais

Os testes de caracterização das membranas com relação ao fluxo de CO₂ puro e de permeabilidade foram realizados usando somente como equipamentos principais o tanque de CO₂ (1), o tanque pulmão (3), o booster (2), a célula (12), o medidor de vazão (19) e o banho termostático (21). As válvulas (8) e (10) foram fechadas enquanto que as válvulas (11) e (13) foram abertas para promover igual pressurização entre as faces da membrana, Após atingido o equilíbrio na pressão desejada, a válvula (13) foi fechada e o diferencial de pressão sobre a membrana foi aplicado através da válvula Back Pressure (16) e monitorado pelo transdutor de pressão (15) com o fluxo do CO₂ medido pelo medidor de fluxo (19). Os diferenciais de pressão transmembrana (ΔP) aplicados foram de 10, 20, 30 e 40 bar, o fluxo correspondente de CO₂, para cada ΔP , foi medido até que se alcançou um valor constante. A pressão de trabalho mantida a 12 Mpa pelo booster (3) foi monitorada pelo transdutor de pressão (7) e controlada pela válvula pneumática (6).

Os testes para caracterização das membranas com relação ao fluxo da mistura óleo-solvente, a permeabilidade correspondente e as suas capacidades de retenção dos óleos essenciais

e de permeabilidade foram realizados com os mesmos equipamentos utilizados nos testes de fluxo do CO₂ puro apenas utilizando-se também a célula (9) na qual foram colocadas as quantidades adequadas de óleo essencial suficiente para manter as concentrações aproximadas de 5, 10 e 15%. A válvula (11) foi fechada e abertas as válvulas (8), (11) e (13). Uma vez estabelecido o equilíbrio da pressão entre as faces das membranas, a válvula (13) foi fechada e da mesma forma que o procedimento para os testes de fluxo do CO₂ puro, os diferenciais de pressão foram estabelecidos pela válvula Beck Pressure (16) e monitorados pelo transdutor (15). As quantidades de óleo essencial permeado em relação ao fluxo de CO₂ foi medido através da massa coletada no separador (18) sendo que estas medidas foram feitas até que se verificou um fluxo constante através das membranas o que teve duração aproximada de 3 horas para cada ΔP aplicado. As concentrações dos óleos essenciais retidas pelas membranas colocadas na célula (12) foram determinadas pela massa de óleo essencial coletada, a cada 30 minutos aproximadamente, no separador (18) após a abertura periódica da válvula micrométrica (14).

Os experimentos tanto de testes de fluxo do CO₂ puro quanto de fluxo da mistura solvente-soluto, da capacidade de retenção dos óleos essenciais pelas membranas e de permeabilidade foram feitos a uma pressão de alimentação de 120 bar e temperatura de 40°C para que mesmo estabelecendo-se um diferencial de pressão de 40 bar, o solvente estivesse em condições de pressão e temperatura superiores ao seu estado crítico nas duas faces da membrana.

Os experimentos em processo combinado de extração e separação foram feitos com a alimentação da célula (9) sendo feita com material proveniente de um dos extratores (29) onde foram colocadas as matrizes vegetais sólidas e a extração feita pelo CO₂SC a 120 bar de pressão e a 40°C de temperatura. O CO₂ permeado pela membrana foi então reutilizado no sistema após sua repressurização. Os óleos essenciais separados pelas membranas, foram então separados de suas ceras pelo separador (23) mantendo-se fechada a válvula micrométrica (14) e abrindo a válvula (22), separados do CO₂ restante na mistura pelo separador (26), que por sua vez foi repressurizado pelo booster e encaminhado novamente a um dos extratores.

Após cada experimento, a integridade das membranas foi testada através da passagem de uma solução diluída de azul de metileno, o que provocaria um aumento na coloração azul na região onde houvesse ruptura ou má vedação da célula de separação.

3.10. Conclusão

Neste capítulo foi apresentada uma descrição detalhada dos equipamentos e experimentos de extração, de separação, combinados de extração e separação com membranas e de análises utilizados neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas membranas podem sofrer redução de fluxo, que pode chegar até a 80% do valor inicial, ao longo do tempo de uso devido a compactação, ao *fouling* ou a formação de película sobre a membrana provocando uma maior resistência ao fluxo de massa através do meio filtrante, podendo alterar a permeabilidade e a capacidade de retenção de soluto.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos durante os experimentos.

4.1. Permeabilidade das membranas ao CO₂ puro

De acordo com a sequência de experimentos citados inicialmente, foram realizados testes com o objetivo de caracterizar as membranas com relação as suas permeabilidades frente ao CO₂SC puro, a compactação, ao *fouling* ou ao aumento da resistência ao fluxo de massa devido à concentração de polarização.

Os testes referentes a esta etapa foram feitos a pressão de alimentação de 120 bar e a temperatura de 40°C. O diferencial de pressão transmembrana, ΔP , variou de 10 a 40 bar em intervalos de 10 bar, em seguida foi reduzido novamente até 10 bar. O fluxo do CO₂SC foi medido por aproximadamente 60 minutos para cada ΔP até que se atingisse um valor estacionário.

A figura 09 apresenta os resultados da variação do fluxo de CO₂SC através das membranas AG, CG e SG com o tempo de aplicação de cada ΔP , tanto para o aumento progressivo da pressão (ida), quanto para a redução (retorno). Estes resultados indicam que as membranas AG e SG sofreram pouca redução de fluxo, principalmente em menores ΔP , mostrando, dessa forma que sofrem pouca influência dos fatores citados anteriormente, por outro lado a membrana CG não apresentou o mesmo comportamento sofrendo uma maior redução de fluxo.

A figura 10 apresenta os resultados da variação do fluxo estacionário de CO₂SC de acordo com a variação do diferencial de pressão (ida e retorno) aplicado sobre as membranas, demonstrando inicialmente a variação linear do fluxo com o ΔP conforme estabelecido pela Lei de Darcy para escoamento em um meio poroso de filtração. Resultados semelhantes foram

encontrados por SEMENOVA *et alii*, (1992) em processo de separação de CO₂SC e etanol, por HIGASHIJIMA *et alii*, (1995) em processo de separação de CO₂SC e petróleo. Estes resultados mostram, também, que nas membranas AG e SG o fenômeno de histerese do fluxo de CO₂ é pouco observado, indicando boa reversibilidade da compactação. Na membrana CG é mais acentuado, assim como a reversibilidade da compactação é menor.

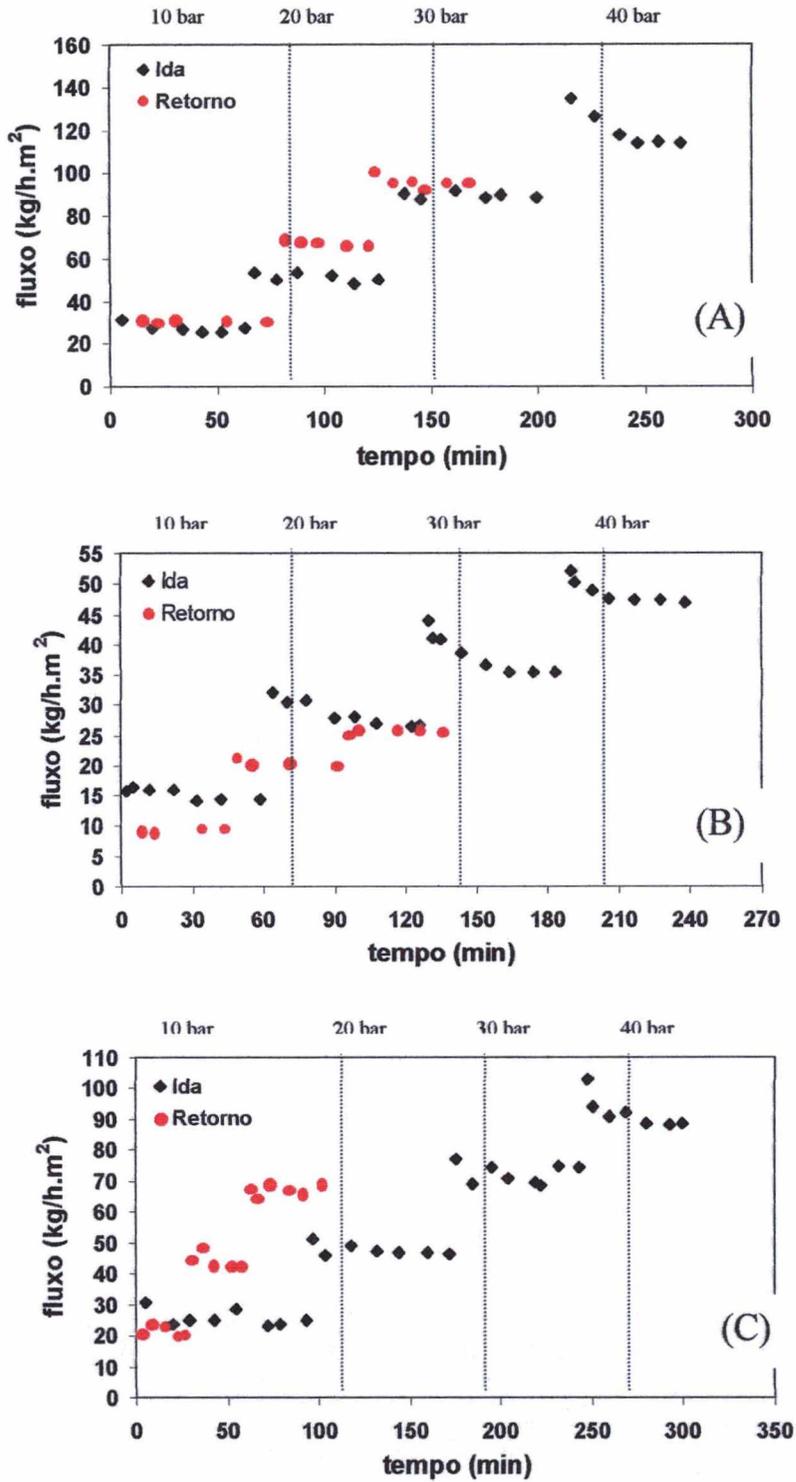


Figura 9. Comportamento do fluxo permeado de CO₂SC puro em função do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo quando da compressão (ida) e decompressão (retorno) das membranas: (A) AG, (B) CG e (C) SG.

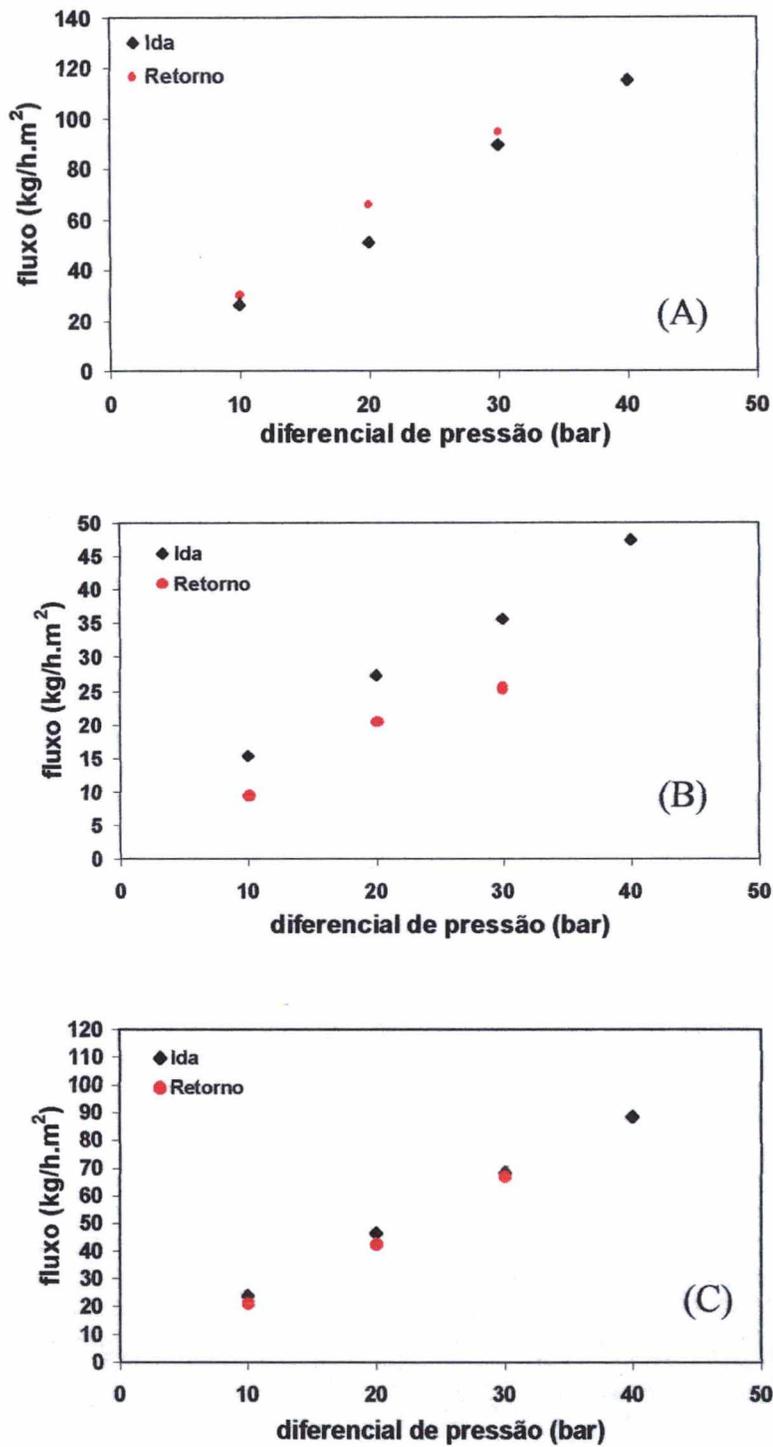


Figura 10. Comportamento do fluxo permeado estacionário de CO_2SC puro em função do diferencial de pressão aplicado durante a compressão (ida) e decompressão (retorno) das membranas: (A) AG, (B) CG e (C) SG.

As membranas utilizadas durante os experimentos de permeabilidade do CO₂ puro, apresentaram durante os primeiros 20 a 30 minutos uma redução no fluxo de permeado de aproximadamente 40% até um valor estacionário. Esta redução ocorre provavelmente devido a compactação inicial das membranas. RUDIE *et alii*, (1985) observaram que durante a filtração de água pura com membrana de osmose inversa, a compactação é menos importante do que *fouling*, outro fenômeno importante no comportamento da permeabilidade de membranas.

As figuras 11 e 12 mostram as seções transversais das membranas AG e SG ao microscópio eletrônico de varredura antes e após o uso quando submetidas a diferenciais de pressão de até 40 bar. A compactação, apesar da boa reversibilidade provocou uma redução de cerca de 55% na espessura das membranas. Esta redução na espessura não causou redução significativa na permeabilidade dessas membranas.

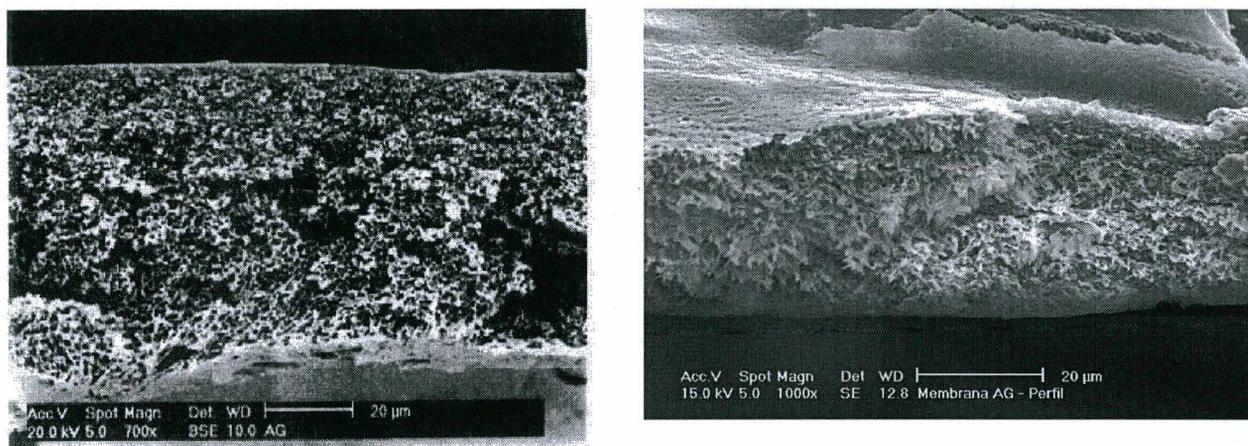


Figura 11. Micrografias da membrana AG antes (esquerda) e após o uso (direita).

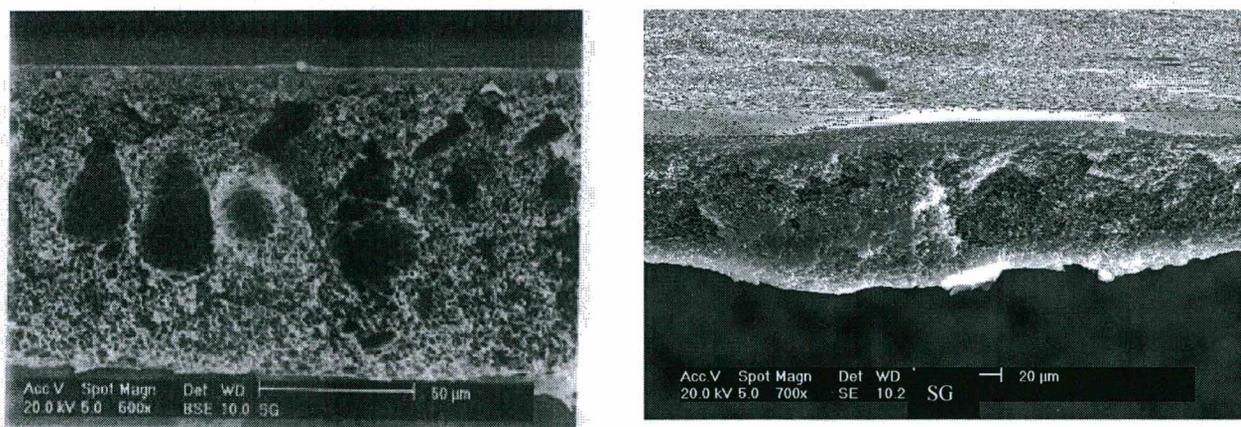


Figura 12. Micrografias da membrana SG antes (esquerda) e após o uso (direita).

A tabela 01 apresenta a comparação dos valores da permeabilidade das membranas durante a compressão e descompressão indicando que a variação desta característica nas condições estabelecidas é muito pequena. A permeabilidade foi calculada como as inclinações das melhores retas formadas pelos pontos dos gráficos (A), (B) e (C) da figura 10

Tabela 01. Permeabilidade das membranas frente ao CO₂SC puro.

	Permeabilidade (kg/h.m ² .MPa)/Membrana		
	AG	CG	SG
Ida	30,48	10,48	21,58
Retorno	32,08	9,13	22,89

Da mesma forma que na etapa anterior, as membranas foram testadas com o objetivo de caracterizá-las com relação aos mesmos fatores, porém frente a uma mistura de CO₂SC e óleo essencial nas concentrações de 5, 10 e 15% em relação ao volume de solvente na alimentação das células de separação.

A figura 13 apresenta os resultados do fluxo de CO₂SC de uma mistura com óleo essencial, para uma concentração de 5% de óleo de capim limão em função do tempo de separação. Neste caso os fluxos foram medidos durante aproximadamente 120 minutos para cada ΔP também até que se atingisse um valor estacionário. Os resultados mostram que a redução do fluxo agora é muito maior, no início da filtração, para o ΔP de 10 bar, indicando que o óleo essencial favorece a ocorrência de *fouling* e da película sobre a superfície das membranas, aumentando a possibilidade dos fenômenos de concentração de polarização e colmatagem, embora a membrana CG tenha apresentado melhor resistência a esses fenômenos. SARTORELLI & BRUNNER, (2001) também observaram este fenômeno em separação de extrato de CO₂SC.

A figura 14 apresenta os resultados do comportamento do fluxo estacionário de CO₂ para a mistura com óleo essencial para a mesma concentração de 5% de óleo de capim limão em função da variação do diferencial de pressão seguindo as mesmas condições dos testes realizados com solvente puro. Os resultados, a exemplo dos experimentos realizados com CO₂ puro, mostram que a variação do fluxo ocorre de forma linear.

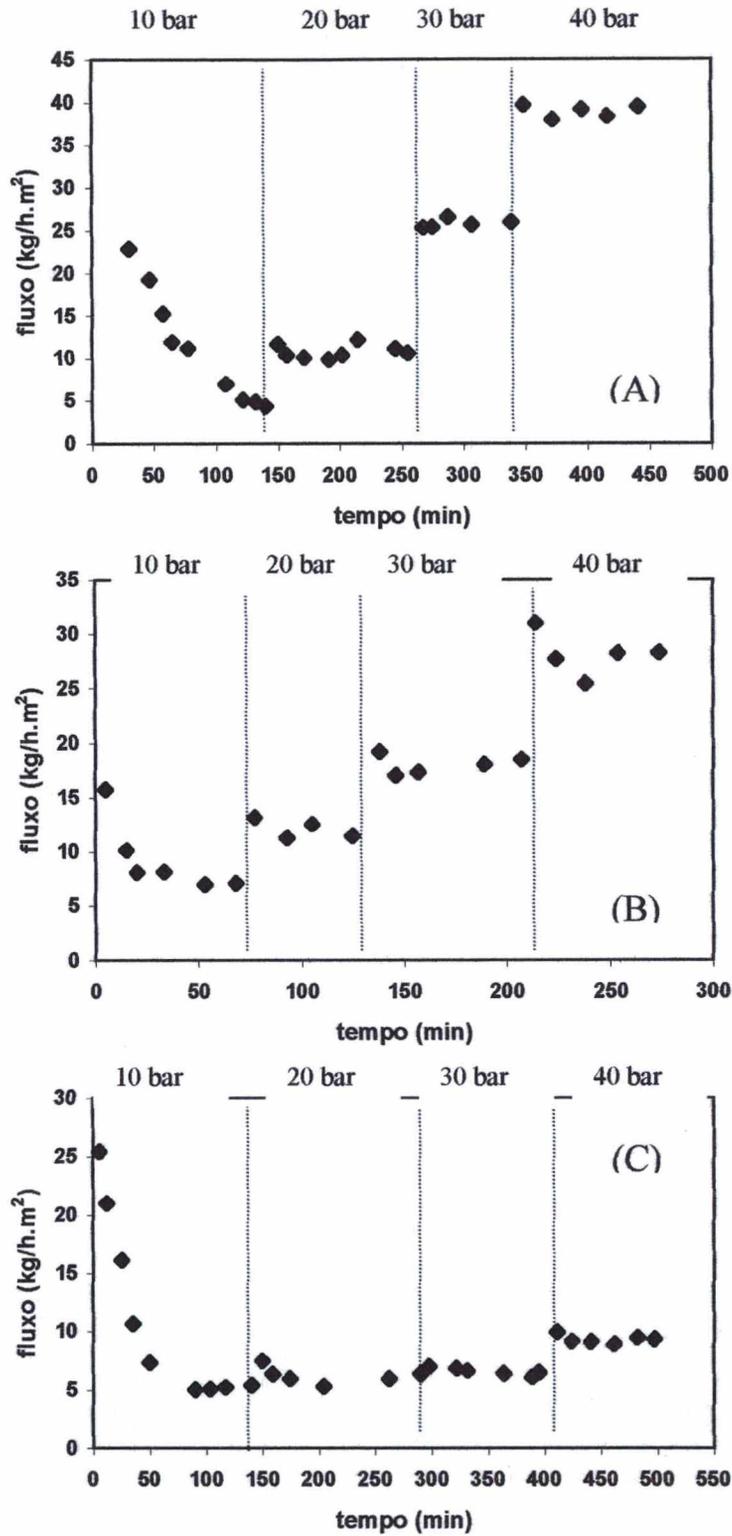


Figura 13. Comportamento do fluxo permeado de CO₂SC em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração para uma mistura de CO₂SC com 5% de óleo essencial de capim limão para as membranas: (A) AG, (B) CG e (C) SG.

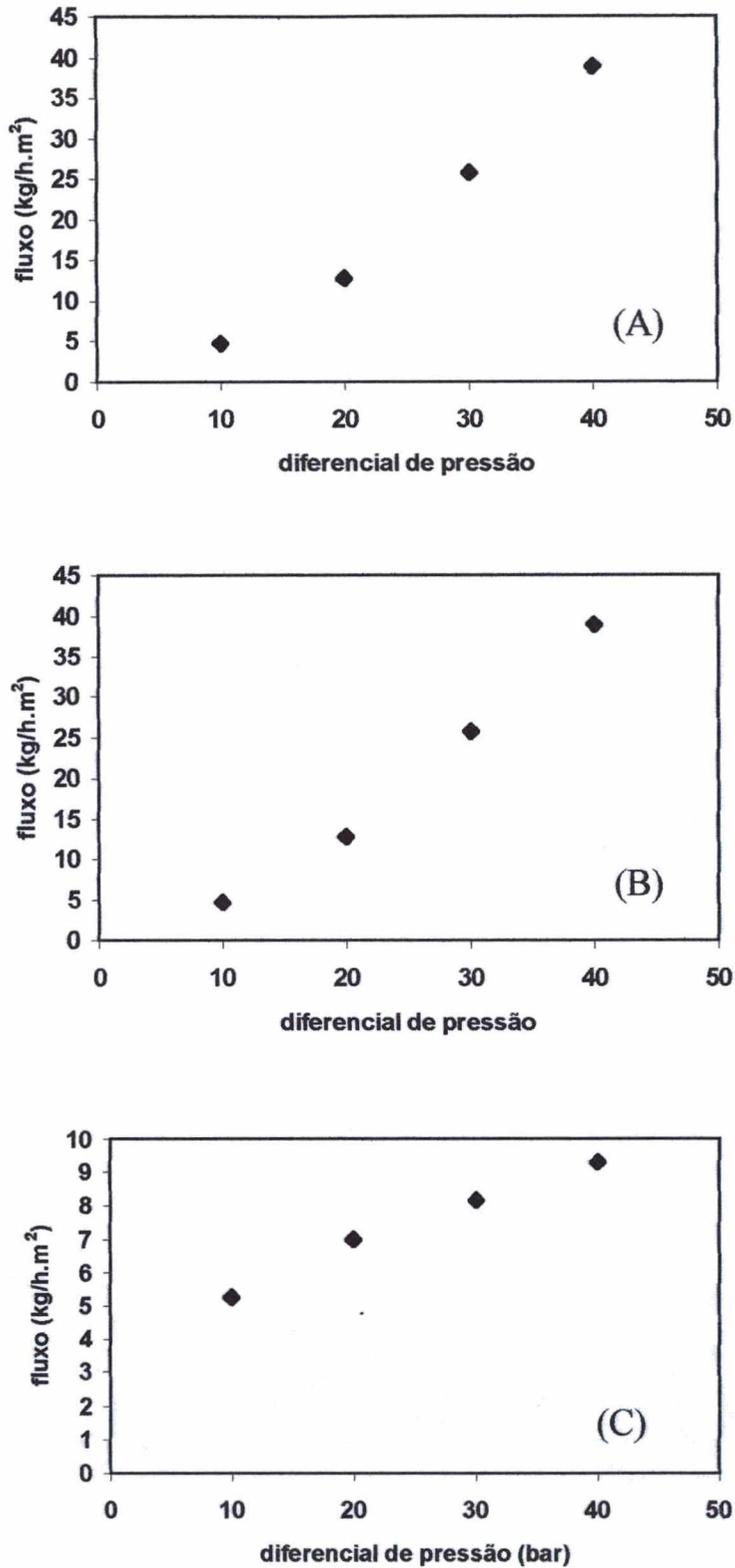


Figura 14. Comportamento do fluxo permeado estacionário de CO₂SC em função do diferencial de pressão para uma mistura de CO₂SC e 5% de óleo essencial de capim limão para as membranas: (A) AG, (B) CG, e (C) SG

A tabela 02 apresenta os resultados da comparação dos valores da permeabilidade das membranas frente ao solvente puro e frente ao CO₂ da mistura com óleo essencial, mostrando que ocorreram alterações importantes nesse parâmetro.

Tabela 02. Comparação dos valores da permeabilidade das membranas frente ao solvente puro e com a mistura com 5% de óleo.

	Permeabilidade (kg/h.m ² .MPa)/Membrana		
	AG	CG	SG
Solvente puro	30,48	10,48	21,58
Com 5% de óleo	11,73	6,75	1,32

Para as concentrações de 10 e 15% de óleo essencial na alimentação os resultados indicam um comportamento semelhante ao observado durante os testes com 5% de óleo. Os resultados desses experimentos encontram-se nos anexos deste trabalho.

Também como parte desta primeira etapa dos experimentos, foram testadas as membranas quanto às suas capacidades de retenção de óleo essencial em relação a concentração de óleo na alimentação e quanto ao diferencial de pressão aplicado. Estes testes foram realizados com todas as membranas selecionadas, a 120 bar de pressão de alimentação, temperatura de 40°C, concentrações de óleo na alimentação de 5, 10 e 15% e diferenciais de pressão de 10, 20, 30 e 40 bar. O óleo essencial utilizado para esta finalidade foi o de capim limão uma vez que para os testes de caracterização das membranas com relação a permeabilidade da mistura solvente – óleo essencial, também foi utilizado este óleo.

Os índices de retenção foram determinados pela equação (4.1)

$$IR = \left(1 - \frac{C_p}{C_i} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

C_p = concentração de óleo essencial no permeado;

C_i = concentração de óleo essencial na alimentação.

A figura 15 apresenta os resultados dos índices de retenção das membranas testadas para a concentração de 5% de óleo essencial na alimentação e indicaram que as membranas AG e SG apresentaram os melhores resultados para pequenos diferenciais de pressão.

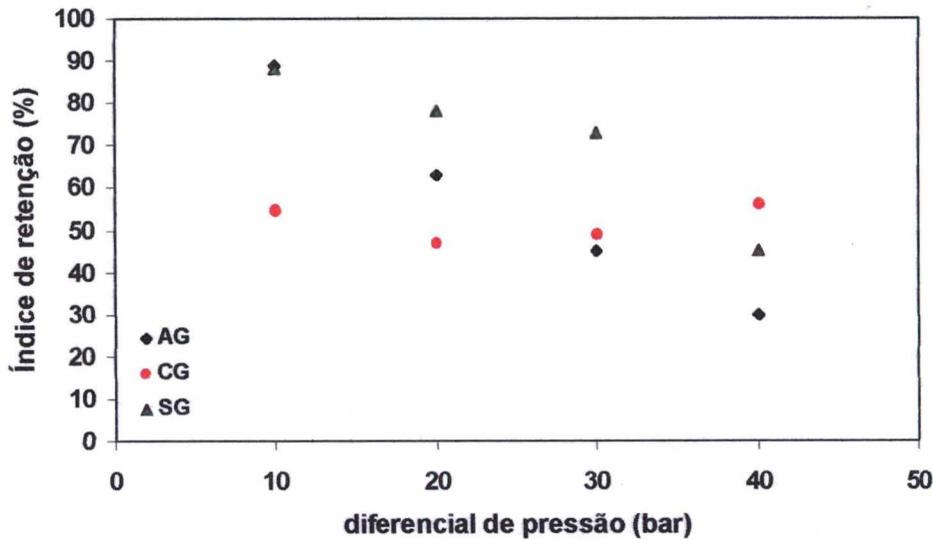


Figura 15. Índices de retenção dos óleos pelas membranas em função do diferencial de pressão.

A tabela 03 apresenta os demais índices de retenção observados para as concentrações de 10 e 15% de óleo essencial e confirmam que as membranas AG e SG mostraram os melhores resultados, principalmente para a modelo SG por manter boa retenção de óleo essencial a menores diferenciais de pressão, com bom fluxo de CO₂.

Tabela 03. Índices de retenção do óleo essencial de capim limão pelas membranas CG, SG e AG.

ΔP (bar)	IR/Membrana								
	Com 5% de			Com 10% de			Com 15% de		
	CG	SG	AG	CG	SG	AG	CG	SG	AG
10	55	88	89	57	90	85	47	87	83
20	47	78	63	50	83	80	53	73	62
30	49	73	45	52	70	49	55	67	48
40	56	45	30	62	59	36	66	55	32

IR = Índice de Retenção

Através dos resultados da tabela 03 observa-se que a capacidade de retenção do óleo essencial pelas membranas se altera apenas em função do diferencial de pressão e não sofre alteração significativa com a concentração de óleo essencial na alimentação.

Com a combinação dos resultados dos testes realizados nesta etapa dos experimentos, conclui-se que a membrana modelo SG apresentou os melhores índices, sendo, portanto, a mais indicada para a separação de óleo essencial e CO₂SC.

As membranas utilizadas neste trabalho, foram testadas quanto à permeabilidade frente ao CO₂ puro, frente ao CO₂ da mistura com óleo essencial e após terem sido expostas às concentrações de 5, 10 e 15% de óleo na alimentação, foram novamente testadas quanto ao fluxo e permeabilidade frente ao solvente puro, com o objetivo de se verificar a capacidade de reversibilidade dos fenômenos de *fouling*, concentração de polarização e colmatagem.

A figura 16 indica que a redução no fluxo permeado é irreversível quando não se aplica o procedimento de limpeza e ocorre com maior intensidade nas membranas AG e SG do que na membrana CG. Esta irreversibilidade é causada provavelmente por entupimento dos poros das membranas, uma vez que a concentração de polarização e colmatagem são reversíveis quando a concentração de soluto junto a membrana é muito pequena e não ocorrem quando as membranas são expostas ao CO₂ puro.

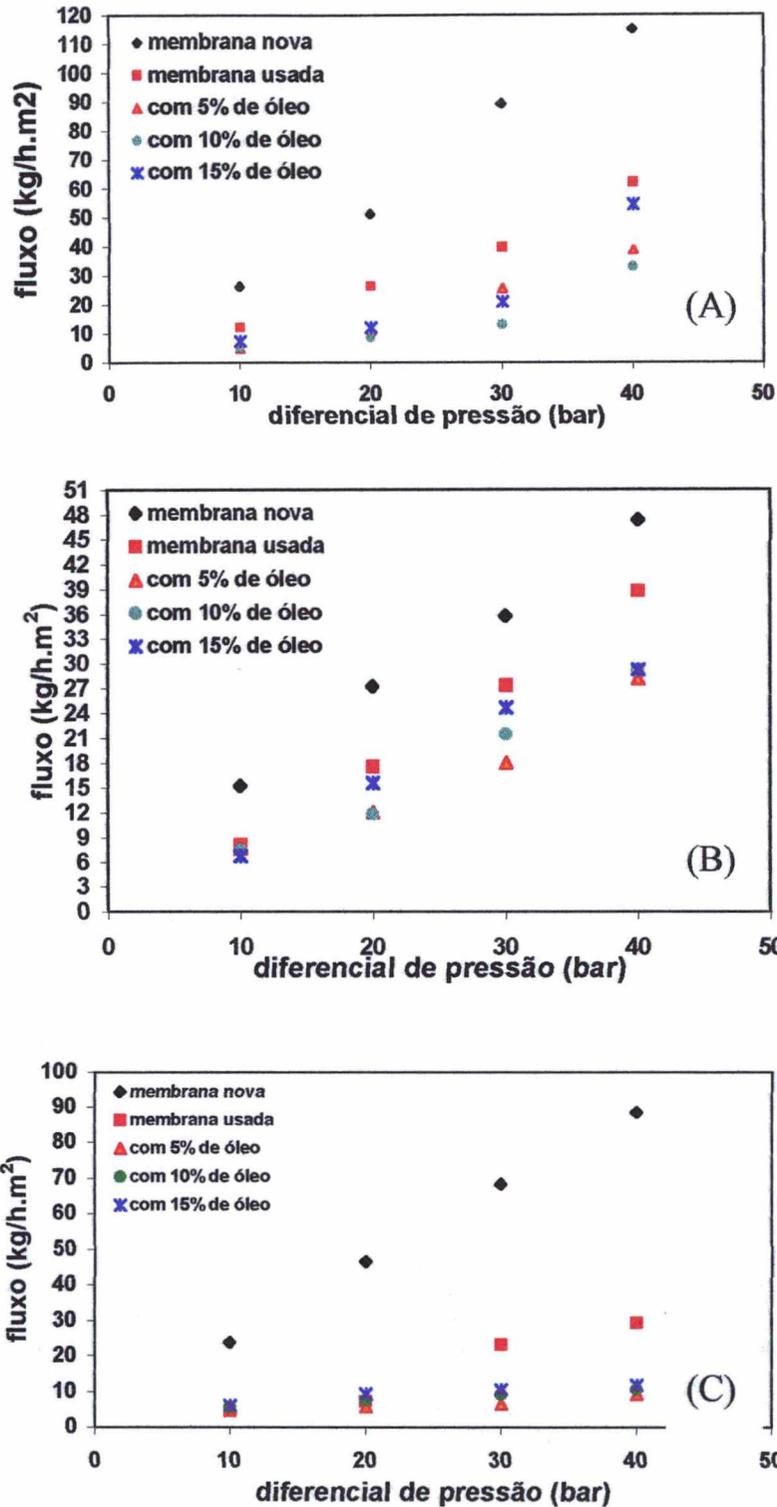


Figura 16. Dependência do fluxo permeado estacionário do CO₂SC da mistura com óleo essencial de capim limão com o diferencial de pressão em função da concentração de óleo na alimentação para as membranas: (A) AG, (B) CG e (C) SG

4.2 Separação de óleo essencial de capim limão e CO₂SC

Dos testes iniciais, obteve-se a definição da membrana modelo SG como a mais indicada para o processo de separação de óleos essenciais e CO₂SC em condições em que se obtém o melhor rendimento de extrações desses óleos. A partir desta definição, outra série de experimentos foi realizada no sentido de se caracterizar melhor esta membrana para separação dos óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada, observando características como fluxo de permeado, permeabilidade e índice de retenção dos óleos essenciais.

O óleo essencial de capim limão é composto principalmente de citral (neral e geranial) e outros compostos em menor quantidade com massa molecular variando de 135 a 208gmol.

A figura 17 mostra o comportamento do fluxo de CO₂ para uma mistura com óleo essencial através da membrana em função do tempo de permeação e indica uma redução aproximada de 75% quando a membrana é submetida a um ΔP de 10 bar. Para ΔP de 20, 30 e 40 bar, a redução é menor, uma vez que os efeitos de *fouling*, concentração de polarização e colmatagem são menos pronunciados devido a manutenção da membrana sem substituição.

A figura 18 mostra a variação do fluxo estacionário de CO₂ em função do ΔP e indica, além da variação linear do fluxo com ΔP , que esta variação não é função da concentração de óleo na alimentação.

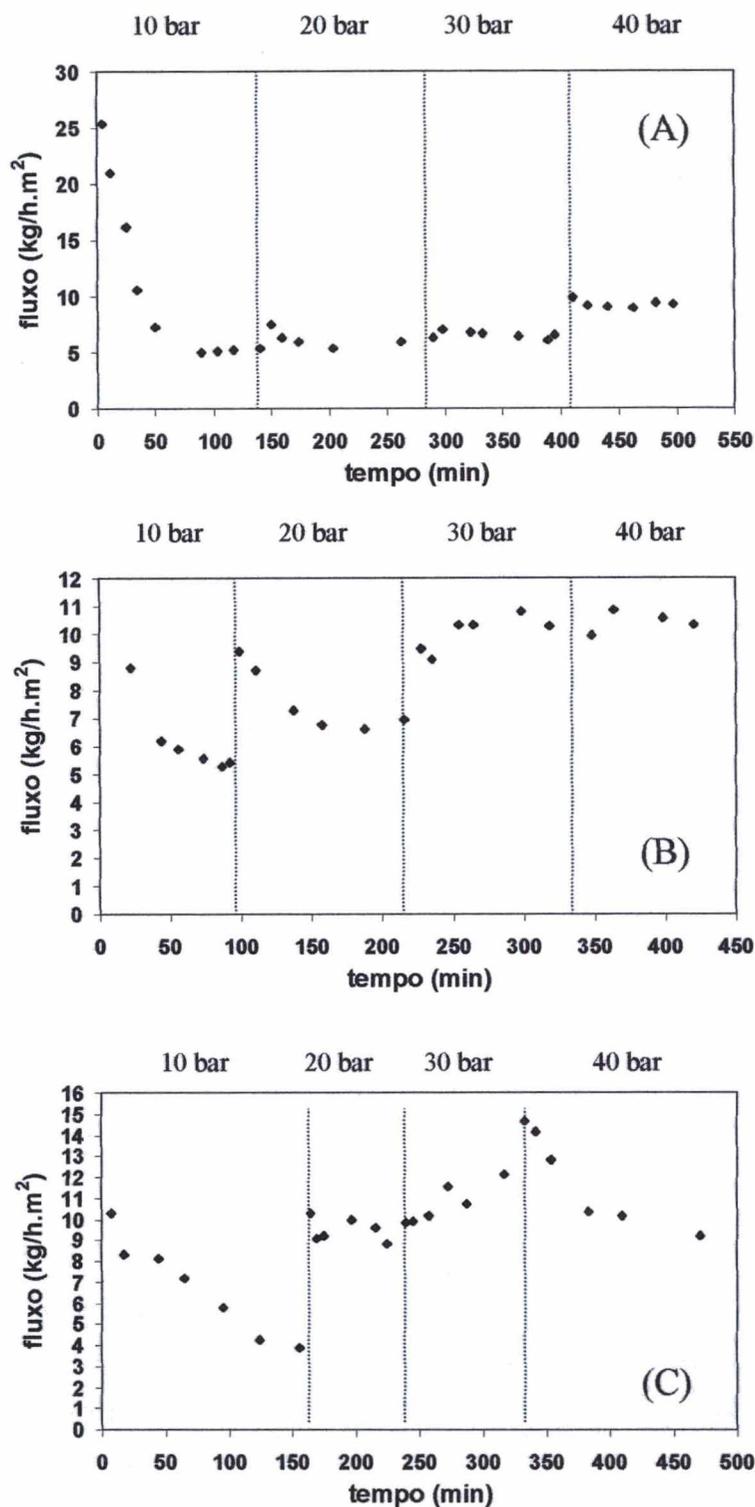


Figura 17. Comportamento do fluxo permeado de CO₂SC em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração da mistura CO₂SC e óleo essencial de capim limão efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação: (A) com 5% de óleo, (B) com 10% de óleo e (C) com 15% de óleo .

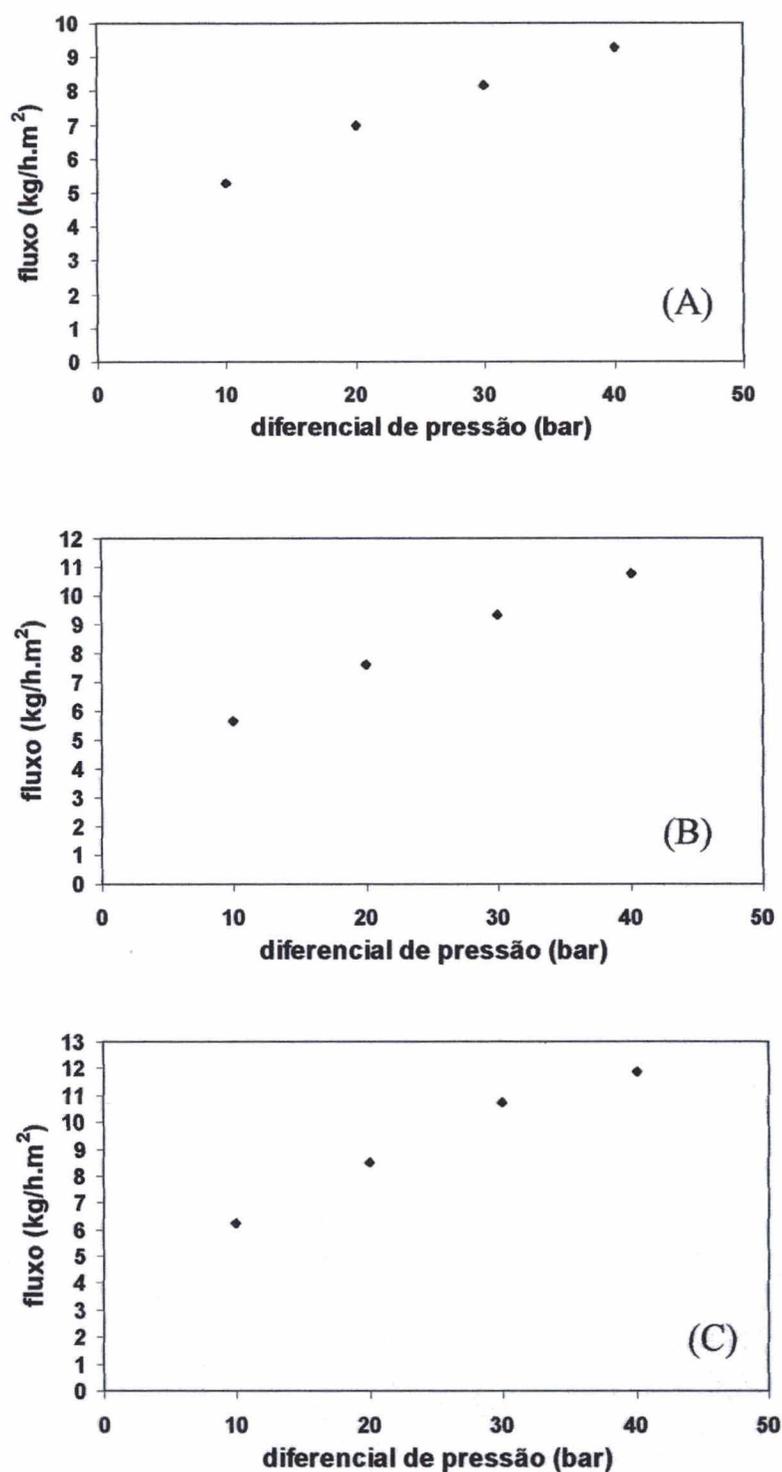


Figura 18 - Comportamento do fluxo permeado estacionário do CO₂SC em função do diferencial de pressão aplicado durante separação de uma mistura de CO₂SC e óleo essencial de capim limão efetuada com membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação: (A) com 5% de óleo, (B) com 10% de óleo e (C) com 15% de óleo.

Com o objetivo de se verificar a queda do fluxo, através da membrana devido a compactação, ao *fouling* e a formação de camada de líquido sobre a superfície filtrante, sendo estes dois últimos, fenômenos ainda mais comuns quando se utiliza processo de separação com fluxo perpendicular, foi realizado um experimento de permeação nas condições de 120 bar de pressão na alimentação, temperatura de 40°C e manteve-se um diferencial de pressão de 10 bar entre as faces da membrana, primeiramente com CO₂SC puro e em seguida uma mistura de CO₂ + 5% de óleo essencial, até fluxo estacionário em ambos os casos.

A figura 19 apresenta os resultados deste experimento e indica que a redução do fluxo através da membrana, quando utilizada para separação de óleo essencial e solvente, é muito maior do que a redução do fluxo quando a permeação é feita com solvente puro, tendo como causa provável a concentração de polarização ou colmatagem da membrana pelo óleo

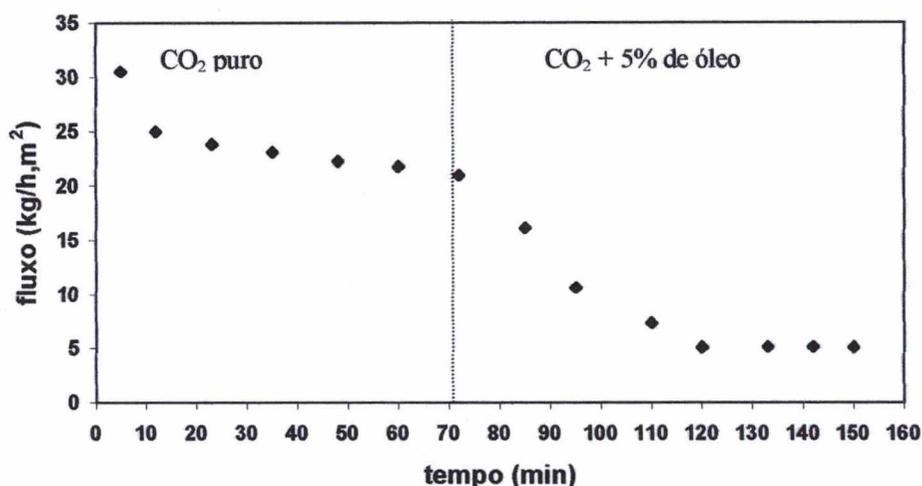


Figura 19. Dependência do fluxo permeado do solvente puro e com uma mistura com óleo essencial de capim limão com o tempo de filtração pela membrana SG.

Os índices de retenção do óleo essencial foram obtidos considerando-se o diferencial de pressão aplicado e a concentração do óleo essencial na alimentação.

A figura 20 apresenta os resultados dos experimentos destinados à verificação dos índices de retenção do óleo essencial em função da concentração e do diferencial de pressão indicando que ele foi alterado pelo diferencial de pressão, não sofreu alterações significativas com a concentração do óleo essencial.

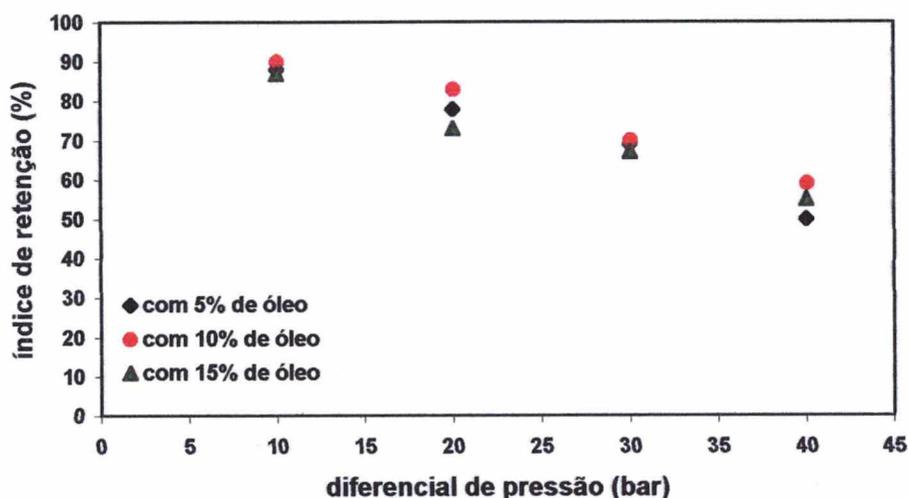


Figura 20. Dependência do índice de retenção do óleo essencial de capim limão com o diferencial de pressão em função da concentração de óleo na alimentação para a membrana SG.

A tabela 4 apresenta um resumo dos resultados dos experimentos realizados para verificação do fluxo através da membrana, a permeabilidade frente ao CO_2SC da mistura e os índices de retenção.

Tabela 4. Resumo dos resultados obtidos com a membrana SG e óleo essencial de capim limão.

ΔP (bar)	Com 5% de óleo		Com 10% de óleo		Com 15% de óleo		
	Fluxo (kg/h.m^2)	IR	Fluxo (kg/h.m^2)	IR	Fluxo (kg/h.m^2)	IR	
10	5,27	88	5,66	90	6,24	87	
20	6,98	78	7,62	83	8,5	73	
30	8,18	69	9,32	70	10,72	67	
40	9,29	50	10,74	59	11,88	55	
Permeabilidade ($\text{kg/h.m}^2.\text{MPa}$)							
		1,32			1,69		
						1,91	

IR = Índice de retenção

Os resultados apresentados na figura 20 e na tabela 4 indicam também que com a membrana SG, é possível se obter uma retenção do óleo essencial de até 90%, mantendo-se um fluxo de permeado de até $5,66 \text{ kg/h.m}^2$ e manter uma permeabilidade média de $1,64 \text{ kg/h.m}^2.\text{MPa}$.

4.3. Separação de CO₂SC e óleo essencial de laranja.

O óleo essencial de laranja possui elevado teor de limoneno (acima de 90%). Os vários tipos de óleo apresentam diferença no teor de compostos oxigenados. Importantes para o aroma são os aldeídos e os ésteres.

Para estes experimentos utilizou-se também a membrana SG por ter apresentado a melhor combinação de resultados nos experimentos com solvente puro e com a mistura solvente – óleo essencial de capim limão. Utilizaram-se as mesmas condições dos testes anteriores e procurou-se observar as mesmas características da membrana.

A figura 21 apresenta os resultados do comportamento do fluxo permeado através da membrana ao longo do tempo de filtração. Os dados indicam que a redução do fluxo, devido ao *fouling* ou formação de película de líquido sobre a superfície filtrante da membrana é ligeiramente maior do que a redução observada quando da separação do óleo essencial de capim limão e solvente, principalmente para ΔP mais elevados, porém com valores finais estabilizados, muito semelhantes.

A figura 22 apresenta os resultados da variação do fluxo estacionário, com o diferencial de pressão aplicado, onde se observa, também uma variação linear do fluxo com o ΔP .

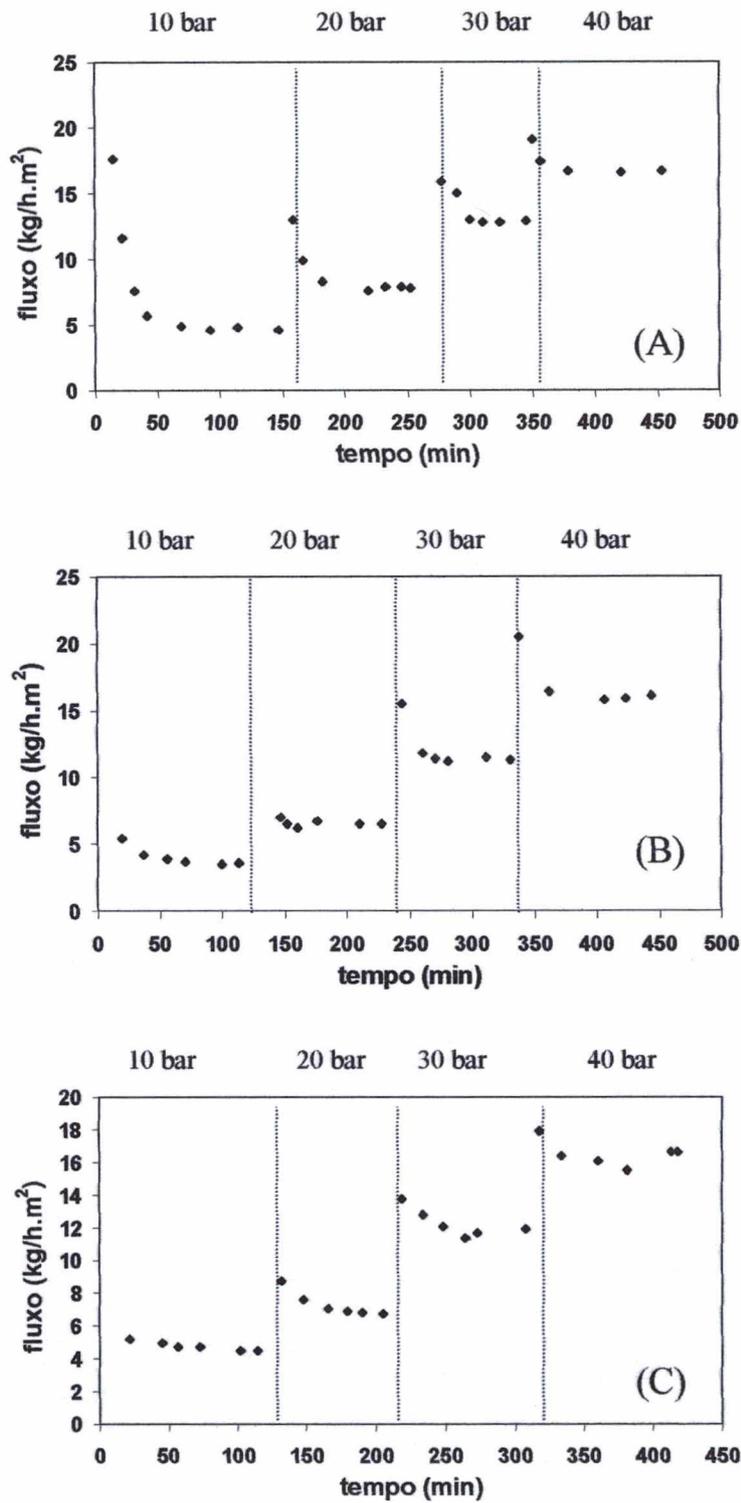


Figura 21. Comportamento do fluxo permeado do CO₂SC em função do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração de uma mistura CO₂SC e óleo essencial de laranja efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação: (A) com 5% de óleo, (B) com 10% de óleo e (C) com 15% de óleo.

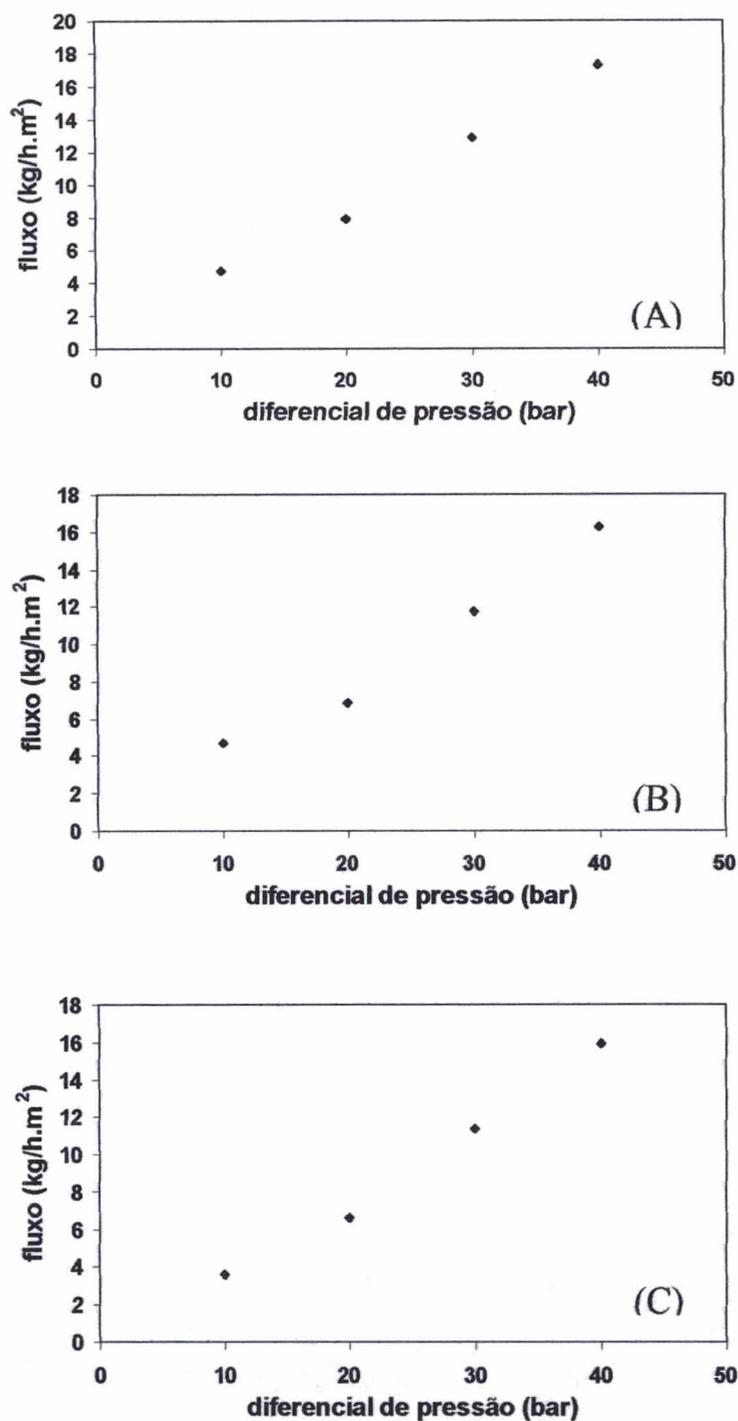


Figura 22. Comportamento do fluxo permeado estacionário do CO_2SC em função do diferencial de pressão aplicado durante separação de uma mistura de CO_2SC e óleo essencial de laranja efetuada com membrana SG de acordo com a concentração de óleo essencial na alimentação: (A) com 5% de óleo, (B) com 10% de óleo e (C) com 15% de óleo.

Os resultados apresentados na figura 21 mostram que a redução do fluxo foi muito maior quando a membrana esteve exposta a um diferencial de pressão de 10 bar e para uma concentração de 5% de óleo essencial na alimentação. Este fenômeno é esperado, uma vez que a membrana não foi substituída e indica que a redução não é permanente. Estes resultados indicam ainda que a variação do fluxo ocorre apenas em função do diferencial de pressão e não em função da concentração do soluto assim como também foi possível observar que o índice de retenção do óleo essencial pela membrana é afetado apenas pelo diferencial de pressão.

A permeabilidade da membrana, (apesar de sofrer alteração entre a exposição ao solvente puro e à mistura), sofreu alterações muito pequenas com a variação da concentração de óleo na alimentação.

Afigura 23 apresenta os resultados do fluxo de CO_2 para uma mistura com 5% de óleo essencial seguida da permeação de solvente puro e mostra a redução deste fluxo devido principalmente a compactação, a concentração de polarização e a colmatagem da membrana.

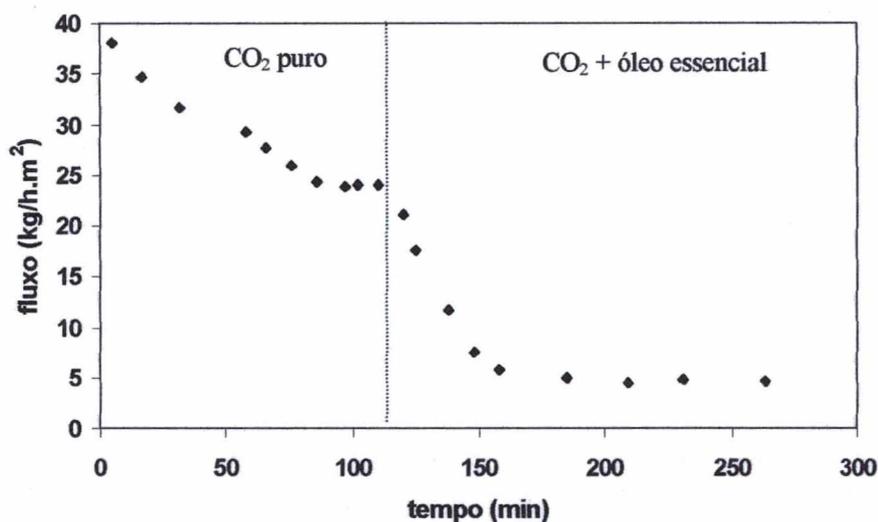


Figura 23. Dependência do fluxo permeado do solvente puro e com uma mistura com óleo essencial de laranja com o tempo de filtração pela membrana SG.

A figura 24 apresenta os resultados obtidos com relação aos índices de retenção da membrana em função do diferencial de pressão aplicado e da concentração de óleo essencial na alimentação.

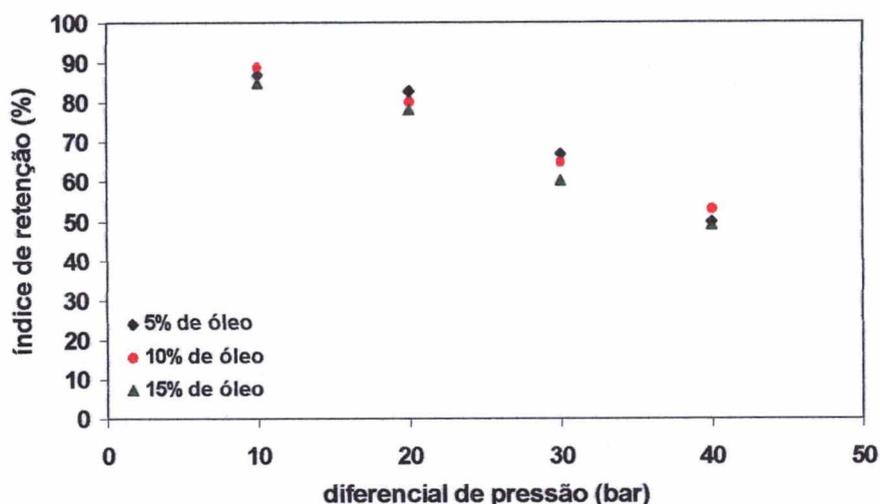


Figura 24. Dependência do índice de retenção do óleo essencial de laranja com o diferencial de pressão em função da concentração de óleo na alimentação.

A tabela 05 apresenta um resumo dos resultados do fluxo da mistura solvente – óleo essencial, dos índices de retenção e da permeabilidade da membrana.

Tabela 05. Resumo dos resultados obtidos com membrana SG e óleo essencial de laranja.

ΔP (bar)	Com 5% de óleo		Com 10% de óleo		Com 15% de óleo	
	Fluxo (kg/h.m ²)	IR	Fluxo (kg/h.m ²)	IR	Fluxo (kg/h.m ²)	IR
10	4,73	87	4,67	89	3,6	85
20	7,9	83	6,87	80	6,6	78
30	12,86	67	11,7	65	11,37	60
40	17,3	50	16,27	53	15,93	49
Permeabilidade (kg/h.m ² .MPa)						
	4,27		3,97		4,18	

IR = Índice de Retenção

Os resultados apresentados na figura 24 e na tabela 5 indicam também que com a membrana selecionada é possível se obter uma retenção do óleo essencial de até 89%, mantendo-se um fluxo de permeado de até 4,67 kg/h.m² e uma permeabilidade média de 4,14 kg/h.m².Mpa., maior portanto, do os valores observados quando dos experimentos realizados como óleo essencial de capim limão.

4.4. Separação de óleo essencial de Noz Moscada e CO₂SC

O óleo essencial de noz moscada é geralmente composto de monoterpenos, monoterpenos oxigenados e, compostos aromáticos, sesquiterpenos e outros compostos com massa molecular de 134 a 208gmol.

O óleo essencial de noz moscada apresenta em sua composição compostos com características semelhantes à aquelas que constituem os óleos essenciais de capim limão e laranja.

Devido às características semelhantes entre os óleos essenciais selecionados para a separação óleo essencial – CO₂SC, as condições estabelecidas foram as mesmas. Por isso, também para a separação de óleo essencial de noz moscada e solvente foram utilizadas as condições de 120 bar de pressão na alimentação, temperatura de 40°C e diferenciais de pressão de 10, 20, 30 e 40 bar, assim como também para esta finalidade foi utilizada a membrana modelo SG e foram observadas as mesmas características observadas nas separações dos óleos de capim limão, laranja e CO₂SC.

A figura 25 apresenta os resultados do comportamento do fluxo de CO₂ para uma mistura com óleo essencial em função do tempo de separação para as concentrações de 5, 10 e 15% de óleo essencial na alimentação. Os fluxos foram medidos em cada ΔP até que os valores fossem estabilizados. Assim como SPRICIGO *et alii*, (2001), que utilizaram uma membrana modelo CF (OSMONICS) na separação de óleo de noz moscada e CO₂SC, a variação do fluxo estacionário em função do diferencial de pressão aplicado se comportou de forma linear.

A figura 26 apresenta os resultados do comportamento do fluxo estacionário em função do diferencial de pressão aplicado, também para as concentrações de 5, 10 e 15% de óleo essencial na alimentação.

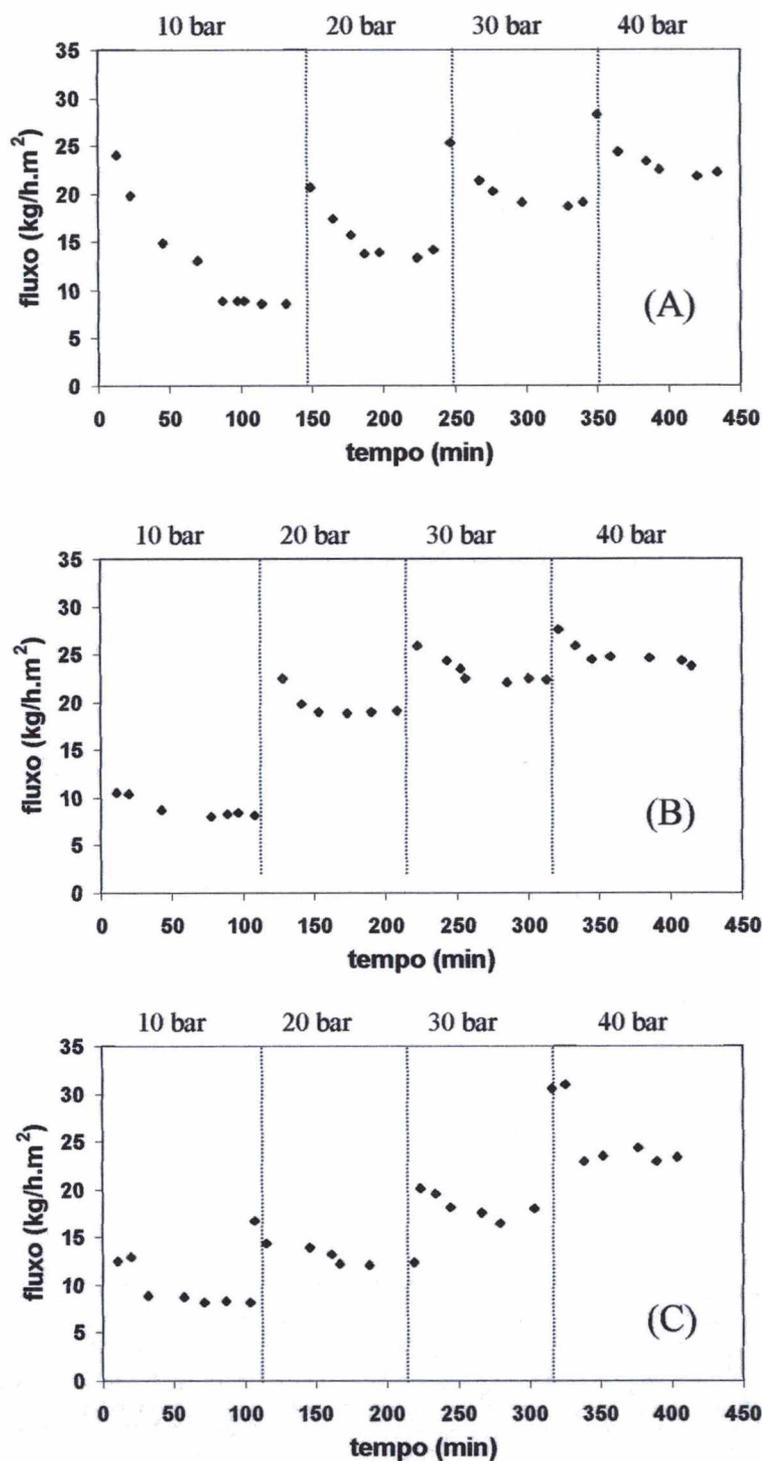


Figura 25. Comportamento do fluxo permeado de CO_2SC com o tempo de filtração de uma mistura de CO_2SC e óleo essencial de noz moscada efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo na alimentação: (A) 5% de óleo, (B) 10% de óleo e (C) 15% de óleo.

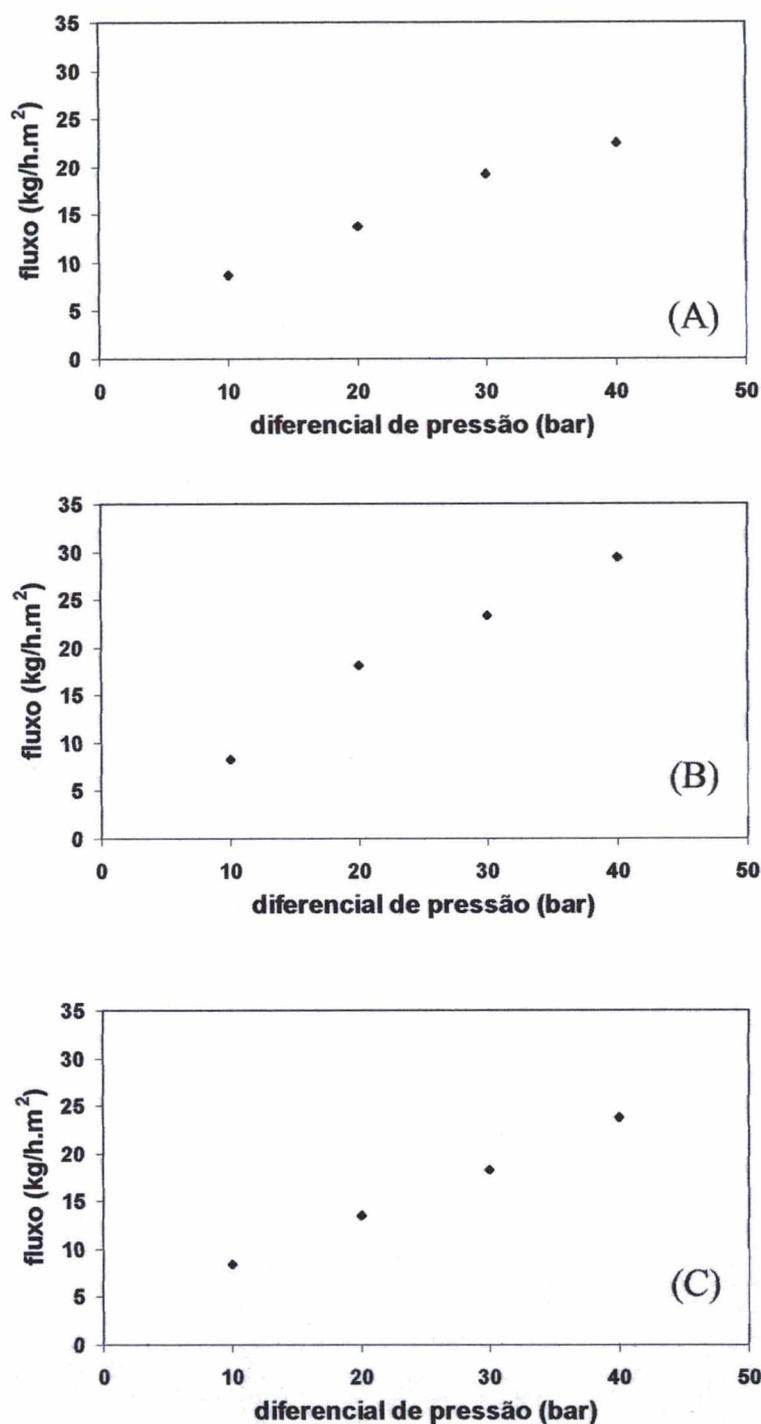


Figura 26. Comportamento do fluxo permeado estacionário do CO₂SC com o diferencial de pressão durante a filtração de uma mistura CO₂SC e óleo essencial de noz moscada efetuada com a membrana SG de acordo com a concentração de óleo na alimentação: (A) 5% de óleo, (B) 10% de óleo e (C) 15% de óleo.

A exemplo dos experimentos realizados com os óleos essenciais de capim limão e laranja, foi medida a queda do fluxo de CO_2 através da membrana com a permeação do solvente puro e com uma mistura de 5% de óleo essencial na alimentação. A figura 27 apresenta os resultados desta comparação

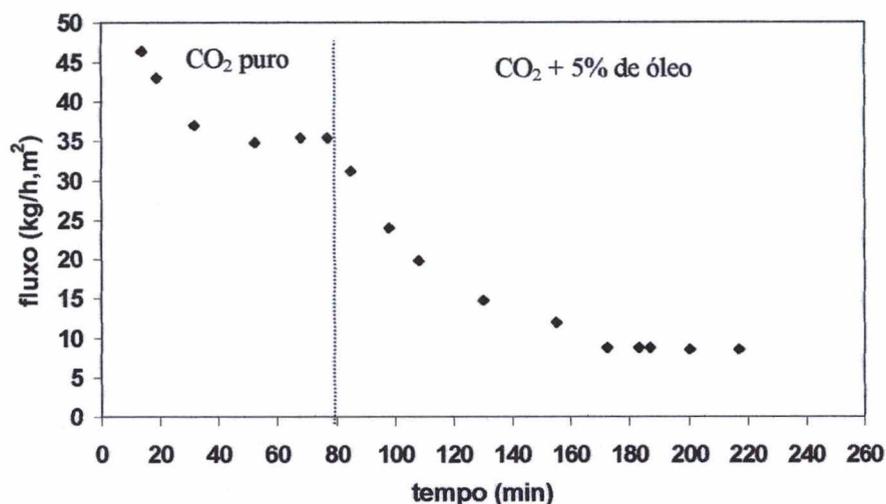


Figura 27. Dependência do fluxo permeado do solvente puro e com mistura com óleo essencial de noz moscada com o tempo de filtração pela membrana SG.

A figura 28 apresenta os resultados obtidos com relação aos índices de retenção da membrana em função do diferencial de pressão aplicado e da concentração de óleo essencial na alimentação.

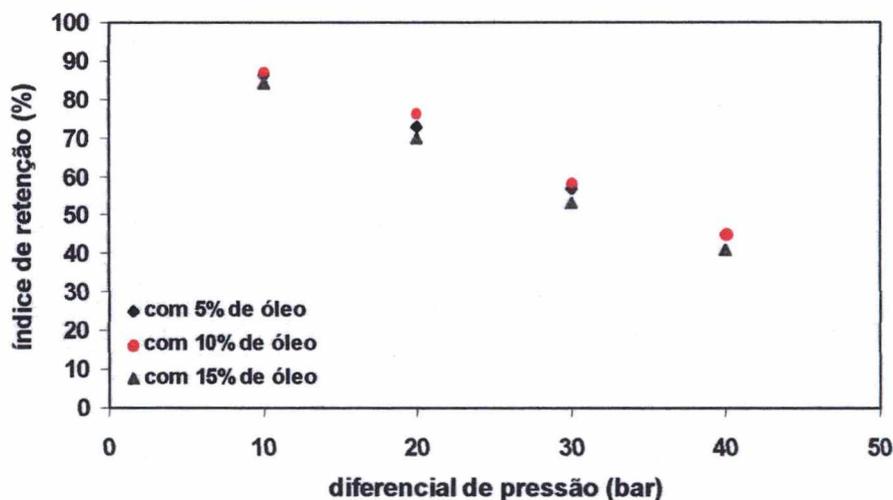


Figura 28. Dependência do índice de retenção do óleo essencial de laranja com o diferencial de pressão de acordo com a concentração de óleo na alimentação.

A tabela 6 mostra um resumo dos resultados obtidos através dos experimentos realizados na separação de óleo essencial de noz moscada e CO₂SC no que diz respeito ao fluxo da mistura, índice de retenção e permeabilidade da membrana de acordo com o diferencial de pressão e com a concentração de óleo na alimentação.

Tabela 6. Resumo dos resultados dos experimentos de separação de óleo essencial e CO₂SC

ΔP (bar)	Com 5% de óleo		Com 10% de óleo		Com 15% de óleo	
	Fluxo (kg/h.m ²)	IR	Fluxo (kg/h.m ²)	IR	Fluxo (kg/h.m ²)	IR
10	8,75	86	8,3	87	8,42	84
20	13,8	73	19,15	76	13,52	70
30	19,3	57	23,31	58	18,27	53
40	22,4	45	25,07	45	23,76	41
Permeabilidade (kg/h.m ² .MPa)						
4,66		5,45		5,08		

IR = Índice de Retenção

Assim como nos experimentos realizados na separação de óleo essencial de capim limão, de laranja e CO₂SC, os resultados dos experimentos realizados na separação de óleo essencial de noz moscada-solvente indicaram que a queda no fluxo de permeado e da permeabilidade da membrana ocorre muito mais devido a presença do óleo essencial do que com solvente puro, que o aumento na concentração do óleo na alimentação não altera o índice de retenção do óleo pela membrana, sendo esta uma característica afetada apenas pelo diferencial de pressão. Os resultados também indicam que pode-se obter uma retenção de até 87% do óleo essencial com um ΔP de 10 bar mantendo um fluxo de 8,3 kg/h.m² e uma permeabilidade média de 5,06 kg/h.m² MPa.

Assim como observado através dos resultados obtidos dos experimentos com óleo essencial de laranja, os valores da permeabilidade da membrana frente ao CO₂SC da mistura com óleo essencial de noz moscada são superiores aos valores observados com experimentos realizados com óleo de capim limão.

4.5. Processo combinado de extração e separação.

Após a realização dos experimentos de caracterização das membranas quanto a permeabilidade frente ao CO₂SC puro e frente ao CO₂SC da mistura com diversas concentrações de óleos essenciais, seguidos por experimentos destinados a observar a capacidade de retenção dos óleos pelas membranas e a resistência mecânica dessas membranas quando expostas às condições severas de pressão (que serviram para definir a membrana com melhores características para a separação de CO₂SC e os óleos essenciais de capim limão, noz moscada e laranja), os experimentos em processo combinado de extração e separação foram realizados com objetivo de confirmar os resultados obtidos nos experimentos anteriores, para tanto foi utilizado a membrana SG, por ter sido esta a de melhor desempenho nos testes de caracterização.

A matriz vegetal utilizada foi a de noz moscada por apresentar um teor de óleo essencial de aproximadamente 8% o que contribui para obtenção de resultados mais precisos, por ser possível a coleta de quantidades maiores para determinação de volumes e massas das amostras.

As condições da operação combinada de extração e separação foram as mesmas dos experimentos de caracterização, ou seja: 120 bar de pressão na alimentação e temperatura de 40°C.

O diferencial de pressão transmembrana foi de 10 bar para que fosse possível manter um bom fluxo de CO₂ através da membrana e para que o consumo de energia, quando da repressurização e reutilização do solvente fosse, o menor possível, além de reduzir os efeitos dos fenômenos de concentração de polarização, da colmatagem e do *fouling* da membrana.

A figura 29 mostra os resultados do fluxo permeado através da membrana em função do tempo de extração, indicando que utilizando-se um diferencial de pressão de 10 bar a redução do fluxo foi de aproximadamente 80% mantendo um fluxo estacionário de 8,5 kg/h.m² com um índice de retenção médio de 86,5% do óleo essencial extraído. SPRICIGO (2001) obteve um índice de retenção médio de 92,5% de óleo essencial de noz moscada mantendo um fluxo 96,2 kg/h.m² utilizando uma membrana modelo CF (OSMONICS –EUA)

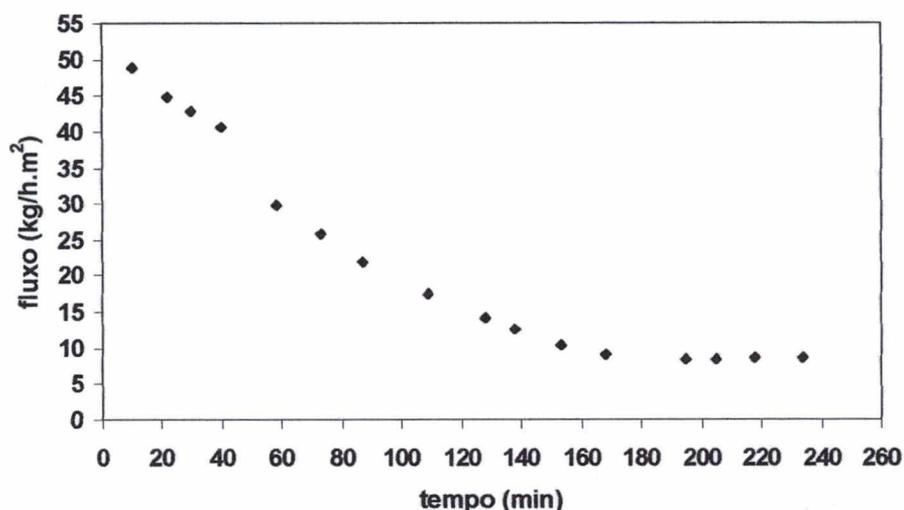


Figura 29. Dependência do fluxo permeado da mistura solvente – óleo essencial de noz moscada com o tempo de filtração pela membrana SG durante o processo combinado de extração e separação.

As análises cromatográficas realizadas nas correntes de permeado, de retentado e na alimentação indicaram que as composições dos óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada não sofreram alterações após permeação pela membrana.

A membrana SG, utilizada nos experimentos com óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada, foi exposta a um ambiente com CO₂ denso e com a mistura CO₂ + óleo a diferencial de pressão de até 40 bar e temperatura de 40°C por períodos de até 160 horas sem alterações na retenção dos óleos essenciais ou no fluxo de permeado, indicando boa resistência mecânica aos elevados diferenciais de pressão a que foi exposta e boa resistência química aos óleos e ao CO₂SC. A boa resistência ao CO₂SC indicou que o fenômeno de plasticização da membrana pelo CO₂ não provocou alterações significativas no fluxo de permeado ou na seletividade desta membrana.

Os resultados apresentados nas seções 4.2, 4.3 e 4.4 mostraram que não houve alterações no fluxo de permeado com a variação da concentração de soluto na alimentação indicando que a pressão osmótica (equação 2.1) eventualmente provocada pela diferença de concentração dos óleos essenciais na alimentação não seria suficiente para alteração do fluxo. Os resultados mostram que existe fluxo para o diferencial de pressão de 10 bar, o que indica que mesmo para a

maior concentração utilizada (15%), a pressão osmótica deve ser menor do que 10 bar não impedindo o fluxo através da membrana.

A membrana SG apresentou permeabilidade frente ao CO₂SC das misturas com óleos essenciais de laranja e noz moscada superiores aos valores observados quando se utilizou óleo de capim limão na mistura. Este comportamento pode ser resultado de interações dos óleos essenciais de laranja e noz moscada com a membrana modificando de forma não muito significativa sua estruturas poliméricas, porém sem alterar a capacidade de retenção desses óleos. Outra causa deste comportamento diferenciado da permeabilidade pode ser uma maior concentração de polarização, colmatagem ou *fouling* sofrido pela membrana quando exposta ao óleo essencial de capim limão.

4.6 Comparativo dos custos.

Para esta análise, foram considerados os processos de extração e separação por simples expansão do solvente e usando a membrana SG para separação, permitindo a repressurização e reutilização do CO₂. Levou-se em conta o diferencial de pressão de 10 bar, o que possibilitou um fluxo médio de 7 kg/h.m² de CO₂. Considerou-se também uma unidade de separação de 50 m² de membrana operando 8 horas por dia durante 1 ano. Uma unidade de separação de 50 m² de área de membrana pode operar com um extrator de 810 litros.

4.6.1 Separação por expansão sem recompressão do solvente

Fluxo de CO₂ – 7 kg/h.m²

Consumo de CO₂ – 350 kg/h

Valor do CO₂ – R\$ 3,60/kg

Custo do CO₂ – R\$ 1.260,00/h = R\$ 3.628,800,00/ano

4.6.2 Separação com membrana

Valor da membrana – R\$ 1.500,00/m²

Custo da membrana – R\$ 75.000,00

Custo de limpeza da membrana – R\$ 7.500,00/ano

Custo de manutenção do equipamento – R\$ 12.500,00/ano

Custo do processo – R\$ 95.000,00

Uma membrana de osmose inversa, quando utilizada de acordo com especificações fornecidas pelo fabricante, pode operar por até 4 anos, não havendo, portanto, necessidade de se considerar a substituição da membrana no período de 1 ano.

4.7 Conclusão

Este capítulo apresentou os resultados principais dos experimentos deste trabalho com objetivo de caracterização das membranas frente ao CO₂ puro e ao CO₂SC das misturas de CO₂ com 5, 10 e 15% de óleo essencial de capim limão, de definição da melhor membrana para a finalidade. Apresentou também os resultados dos experimentos relacionados ao fluxo de CO₂SC das misturas e de retenção dos óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada pela membrana SG, além de uma comparação de custos entre os métodos de separação por expansão do solvente sem sua recompressão e separação com membranas.

5 CONCLUSÕES

A extração de produtos naturais a partir de matrizes vegetais, utilizando como solvente o dióxido de carbono a altas pressões, é um processo viável pelas vantagens do CO₂ citadas neste trabalho, além de fornecer extratos com elevado grau de pureza e custos energéticos mais baixos quando comparados com processos de extração com solventes e métodos tradicionais

Os óleos essenciais, comprovadamente, apresentam grande aplicabilidade em processos industriais especialmente em indústrias alimentícias, de cosméticos e farmacêuticas.

Em função disto podemos concluir neste trabalho que:

O uso de membranas comerciais na separação de óleos essenciais e CO₂SC, demonstrou importante viabilidade deste processo permitindo recuperar e reutilizar o solvente utilizado na extração com reduzido consumo de energia para repressurização do CO₂, uma vez que é possível se obter um bom fluxo permeado quando se estabelece um diferencial de pressão transmembrana de 10 bar.

A compactação das membranas, apesar de ocorrer de forma acentuada, apresentou boa reversibilidade quando da descompressão, tendo pouca influência na redução da eficiência em termos de fluxo permeado em função do tempo. A teoria do filme caracterizado pela concentração de polarização e pela colmatagem das membranas e o *fouling* foram os principais fenômenos responsáveis pela queda do fluxo permeado, sendo o último o principal motivo pela redução por ter se utilizado o sistema de escoamento perpendicular, o que facilita a ocorrência deste fenômeno dificultando a desobstrução dos poros das membranas.

O tempo de uso das membranas de até 160 horas permitiu concluir que é boa a resistência mecânica frente às condições severas de pressão a que foram submetidas e excelente resistência química frente aos óleos essenciais e principalmente frente ao CO₂, não apresentando aumento de fluxo e conseqüentemente redução da seletividade pela plasticização das membranas pelo CO₂.

A retenção dos óleos essenciais pelas membranas, apesar de manter um índice próximo a 90% quando se estabeleceu um diferencial de pressão de 10 bar, não reteve seletivamente nenhum componente mantendo a composição dos óleos inalterada conforme também observado por SPRICIGO et al (2000). A membrana modelo SG foi a que apresentou os melhores

resultados considerando fluxo de permeado, permeabilidade, índices de retenção e resistências química e mecânica.

A permeabilidade média da membrana SG frente ao CO₂SC da mistura com óleo essencial de capim limão foi de 1,64 kg/h.m².MPa , enquanto que para as misturas com óleos essenciais de laranja e noz moscada foram de 4,14 e 5,06 respectivamente. Esta diferença no comportamento pode ser causado por maior influência dos fenômenos que alteram o fluxo de permeado ou por interações entre os óleos de laranja e noz moscada e a membrana SG.

A pressão osmótica provocada pela diferença de concentração de até 15% dos óleos essenciais na alimentação e no permeado das membranas não foi suficiente para provocar redução significativa no fluxo mesmo quando o diferencial de pressão foi de 10 bar.

A comparação dos custos, levando-se em conta a extração dos óleos essenciais e separação do solvente por simples expansão, não reutilizando o CO₂ e a extração com a separação por membrana repressurizando e reutilizando o solvente empregado na extração, mostrou que o processo de separação com a membrana SG é economicamente viável por apresentar um custo inferior ao processo de separação por expansão.

A semi automatização do equipamento utilizado, contribuiu muito na realização dos experimentos. Através do *software* de controle e monitoramento foi possível o acompanhamento e visualização constante de todas as variáveis medidas e controladas.

Neste trabalho demonstrou-se ser possível a utilização de membranas comerciais de osmose inversa para a separação de óleos essenciais de capim limão, laranja e noz moscada e do CO₂SC sendo possível um bom índice de retenção destes óleos, mantendo boa permeabilidade das membranas ao CO₂SC. É possível uma grande redução no consumo de energia e dos custos utilizando-se este processo de separação extrato-solvente. Novas membranas poderão ser testadas no sentido de se conseguir melhores índices de retenção combinado com menores reduções no fluxo de permeado para o CO₂SC

Sugere-se, para os próximos trabalhos, a adaptação de cromatógrafos CG/EM online com o equipamento de extração e separação, facilitando as análises da composição dos óleos essenciais evitando, assim, possíveis perdas de componentes voláteis antes da respectiva análise.

Deste trabalho, originaram diversas publicações e uma solicitação de registro de patente, que se encontram nos apêndices II e III.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVAREZ, S.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J. Prediction of flux and aroma compounds rejection in a reverse osmosis concentration of apple juice model solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 40, p. 4925-4934, 2001.
- ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e prática.** Viçosa: Editora UFV, 2ª edição, 416p, 1999.
- BAUER, K. **Common fragrance and flavor materials: preparation, properties and uses.** Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 213p, 1985.
- BENVENUTI, F.; GIRONI, F.; LAMBERTI, L. Supercritical deterpenation of lemon essential oil, experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process. **The Journal of Supercritical Fluids.** Vol. 20, p. 29-44, 2001.
- BHATTACHARYA, A. K.; KAUL, P. N.; RAO, B. R. R.; MALLAVARAPU, G. R.; RAMESH, S.I. Inter-specific and inter-cultivar variations in the essential oil profiles of lemongrass. **Journal of Essential Oil Research.** vol. 9, p. 361-364, 1997.
- BONNÉ, P. A. C.; BEERENDONK, E. F.; vander HOEK, J. P.; HOFMAN, J. A. M. H. Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. **Desalination.** Vol. 132, p. 189-193, 2000.
- BRUNNER, G. **Gás extraction: an introduction to the fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes.** Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, vol. 4, 385p, 1994.
- CALAME, J. P.; STEINER, R. CO₂ extraction in the flavour and perfumery industries. **Chemistry and Industry,** vol. 19, p. 399-402, 1982.
- CARLSON, L. H. C. **Extração de óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono a altas pressões – Modelagem matemática, ajuste de parâmetros e Scale-up do processo.** Florianópolis, 2000, 61p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina.
- CASSANO, A.; MOLINARI, R.; ROMANO, M.; DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process. A Review. **Journal of Membrane Science.** Vol. 181, p. 111-126, 2001.
- CHEN, C. -C.; KUO, M. -C.; WU, C. -M.; HO, C. -T. Pungent compounds of ginger (*Zingiber officinale Rascoe*) extracted by liquid carbon dioxide. **Journal of Agriculture Food Chemistry.** Vol. 34, p. 477-480, 1988.

- COKER, S.; SEHN, P. Four years field experience with fouling resistant reverse osmosis membranes. **Desalination**. Vol. 132, p. 211-215, 2000.
- CUTIS, S. **Essential oils**. Neal's Yard Remedies. Aurum Press Ltd. Londres, Inglaterra, 1996.
- FERRUA, P. Q.; MARQUES, M. O.M.; MEIRELLES, M. A. A. Óleo essencial de capim-limão obtido por extração com dióxido de carbono líquido. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 14 (supl), p. 83-92, 1994.
- FUNDAMENTALS OF OSMO SYSTEMS. [online]. Disponível na Internet via www.osmonics.com, <http://osmonics.com/library/> Arquivo capturado em 07 de janeiro de 2002.
- HAWLADER, M. N. A.; HO, J. C.; TENG, C. K. Desalination of seawater: an experiment with RO membranes. **Desalination**. Vol. 132, p. 275-280, 2000.
- HIGASHIJIMA, T.; OHYA, H.; TSUCHIYA, Y.; TOKUNAGA, H.; AIBARA, M.; NEGISHI, Y. Separation of supercritical mixtures of CO₂ and petroleum components with an asymmetric polyimide membrane. **Journal of Membrane Science**. Vol. 93, p. 165-172, 1995.
- KOO, T.; LEE, Y. J.; SHEIKHOESLAMI, R. Silica fouling and cleaning of reverse osmosis membranes. **Desalination**. Vol. 139, p. 43-56, 2001.
- KOOPS, G. H.; YAMADA, S.; NAKAO, S. I. Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**. Vol. 189, p. 241-254, 2001.
- LEE, S.; LUEPTOW, R. M. Reverse osmosis filtration for space mission wastewater: membrane properties and operating conditions. **Journal of Membrane Science**. Vol. 182, p. 77-90, 2001.
- MADRAS, G.; THIBOUD, C.; ERKEY, C.; AKGERMAN, A. A modeling of supercritical extraction of organics from solid matrices. **AIChE Journal**, vol. 40, n. 5, p. 777-785, 1994.
- MAFART, P.; BÉLIARD, E. **Ingeniería industrial alimentaria**. Vol. 2, Técnicas de separación. Zaragoza, Espanha, Editora Acribia, S/A. 279p., 1994.
- MATSUURA, T. **Synthetic membranes and membrane separation processes**. CRC Press. USA, 387p, 1994.
- MOYLER, D. A. Extraction of essential oil with carbon dioxide. **Flavour and Fragrance Journal**. Vol. 8, p. 235-247, 1993.
- MULHERN, N. **Death, Taxes... and RO membrane fouling**. [online]. Disponível na Internet via www.osmonics.com, <http://www.osmonics.com/products/page701.htm>. Arquivo capturado em 03 de junho de 2001.

- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th Edition, London: McGraw Hill, 1997.
- RAUTEMBACH, R.; LINN, T.; EILERS, L. Treatment of severely contaminated waste water by a combination of RO, high-pressure RO and NF – potential and limits of the process. **Journal of Membrane Science**. Vol. 174, p. 231-241, 2000.
- REVERCHON, E. Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves: Mass transfer and optimization, **The Journal of Supercritical Fluids**. Vol. 5, p. 256-261, 1992.
- REVERCHON, E.; OSSÉO, L. S. Modeling the supercritical extraction of basil oil. In: **proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids**, Perrut and Brunner, Eds. Vol. 2, p. 189-196, 1994.
- REVERCHON, E.; SENATORE, F. Supercritical carbon dioxide extraction of chamomile essential oil and its analysis by gas chromatography – mass spectrometry. **Journal Agriculture Food Chemistry**. Vol. 42, p. 154-158, 1994.
- REVERCHON, E.; TADDEO, R. Extraction of sage oil by supercritical CO₂: influence of some process parameters. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 8, p. 302-309, 1995.
- RIZVI, S. S. H. **Supercritical fluid processing of food and biomaterials**. Blackie Academic e Professional. London: Chapman & Hall, 459p, 1994.
- RUDIE, B. J.; TORGRIMSOM, T. A.; SPATZ, D. D. (1985) **Reverse osmosis and ultrafiltration membrane compactation and fouling studies**. [online]. Disponível na Internet via www.osmonics.com. <http://www.osmonics.com/products/page732.htm>. Arquivo capturado em 03 de junho de 2001.
- SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use of near – critical fluid extraction operations in the food, flavouring and pharmaceutical industries. In: KING, M. B. e BOTT, T. R. **Extraction of natural products using near – critical solvents**. London: Chapman & Hall, 325p, 1993.
- SARTORELLI, L.; BRUNNER, G. Separation of extracts from supercritical carbon dioxide by means of membranes. In: **proceedings of the 2nd International meeting on high pressure chemical engineering**, Hamburg, Germany, 2001.
- SEMENOVA, S. I.; OHYA, H.; HIGASHIJIMA, T.; NEGISHI, Y. Separation of supercritical CO₂ and ethanol mixtures with asymmetric polyimide membrane. **Journal of Membrane Science**. Vol. 74, p. 131-139, 1992.
- SEN, M.; JÄRVENPÄÄ, E.; HIETANIEMI, V.; HUOPALAHTI, R. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. **Food Science e Tecnologia**, vol. 3, p. 217-222, 1999.
- SHAN, P. E. Aqueous essences. In: NAGY, S.; SHAW, P. E. ; VELDHUIS, M. K. **Citrus Science and Tecnologia**. West Post. CT. Avi. Publishing Company. Vol. 1, 463p, 1997.

- SPRICIGO, C. B.; BOLZAN, A.; MACHADO, R. A. F.; CARLSON, L. H. C.; PETRUS, J. C. C. Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane. **Journal of Membrane Science**. Vol. 188, p. 173-179, 2001.
- STAHL, E.; GERARD, D. Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. **Perfumer & Flavorist**, vol. 10, p. 29-37, 1985.
- STASHENKO, E. E.; MARTINEZ, R.; PINZÓN, M. H.; RAMÍREZ, J. Changes in chemical composition of catalytically hydrogenated orange oil (*Citrus sinensis*). **Journal of Chromatography A**. vol. 752, p. 217-222, 1996.
- TAYLOR, M.; FARADAY, D. B. F.; O'SHAUGHNESSY, C. L.; UNDERWOOD, B. O.; REED, R. J. R. Quantitative determination of fouling layer composition in the microfiltration of beer. **Separation Purification Technology**. Vol. 22-23, p. 133-142, 2001.
- TOROK, M. The filtration spectrum. (1994) [online]. Disponível na Internet via www.osmonics.com, <http://osmonics.com/products/page808>. Arquivo capturado em 03 de junho de 2001.
- VADI, P. K.; RIZVI, S. S. H. Experimental evaluation of a uniform transmembrane pressure cross flow microfiltration unit for the concentration of micellar casein from skim milk. **Journal of Membrane Science**. Vol. 189, p. 69-82, 2001.
- VAN OERS, C. W.; VORSTMAN, M. A. G.; MUIJSELAAR, W. G. H. M.; KERKHOF, P. J. A. M. Unsteady – state flux behaviour in relation to the presence of gel layer. **Journal of Membrane Science**. Vol. 73, p. 231-246, 1992.
- VORA, J. D.; JOHNSON, J. D. Natural citrus essences. **Food Technology**. Vol. 35, p. 92-107, 1983.
- WESSLING, M.; LOPEZ, M. L.; STRATHMANN, H. Accelerated plasticization of thin-film composite membranes used in gas separation. **Separation Purification Technology**. Vol. 24, p. 223-233, 2001.
- WIJMANS, J. G.; NAKAO, S.; VAN DEN BERG, W. J. A.; TROELSTRA, F. R.; SMOLDERS, C. A. Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layer in ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**. Vol. 22, p. 117-135, 1985.
- WILLIAMS, D. F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, vol. 38, n. 11, p. 1769-1788, 1981.
- WILLIAMS, M. E.; HESTEKIN, J. A.; SMOTHERS, C. N.; BHATTACHARYYA, D. Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification. **Ind. Eng. Chem. Res.** Vol. 38, p. 3683-3695, 1999.

APÊNDICE I - Caracterização das membranas com 10 e 15% de óleo essencial de capim limão.

A figura I.1 apresenta o comportamento do fluxo permeado da mistura de solvente-óleo essencial, para uma concentração de 10% de óleo de capim limão, em função do diferencial de pressão aplicado de acordo com o tempo de separação, seguindo as mesmas condições nas quais foram feitos os experimentos com a concentração de 5% de óleo essencial. Os resultados indicam a redução do fluxo devido a compactação, a concentração de polarização, a colmatagem e ao *fouling*

A figura I.2 apresenta os resultados do fluxo permeado estacionário da mistura solvente-óleo essencial, para uma concentração de 10% de óleo de capim limão, em função do diferencial de pressão aplicado, mantendo-se as condições anteriores, onde se observa a dependência linear do fluxo com o diferencial de pressão

Da mesma forma as figuras I.3 e I.4 apresentam os resultados obtidos através de experimentos realizados nas condições anteriores, porém com uma concentração de 15% de óleo essencial de capim limão na alimentação.

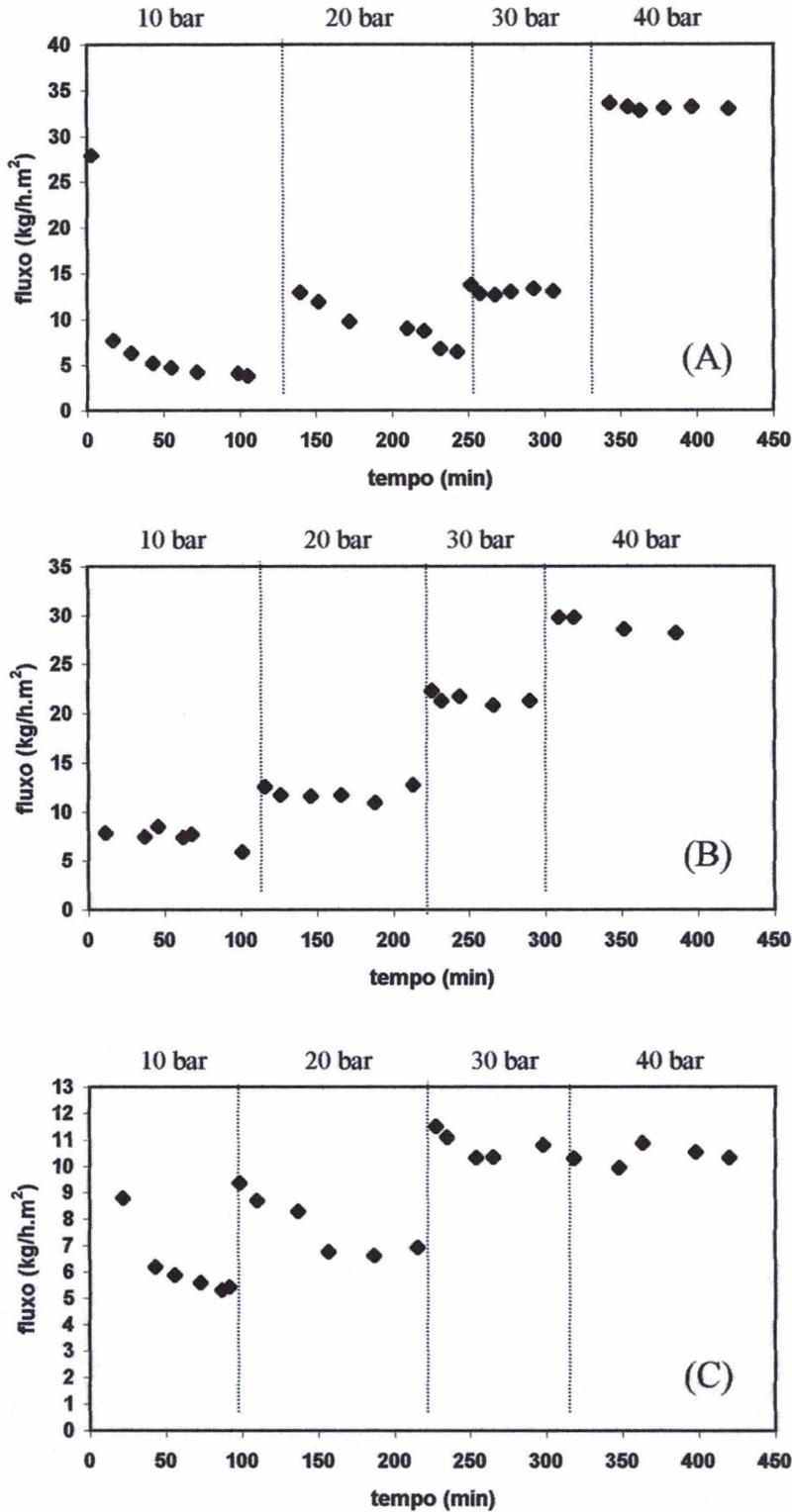


Figura I.1 - Comportamento do fluxo permeado do CO₂SC em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração para uma mistura de CO₂SC com 10% de óleo essencial de capim limão para as membranas: (A) AG, (B) CG e (C) SG.

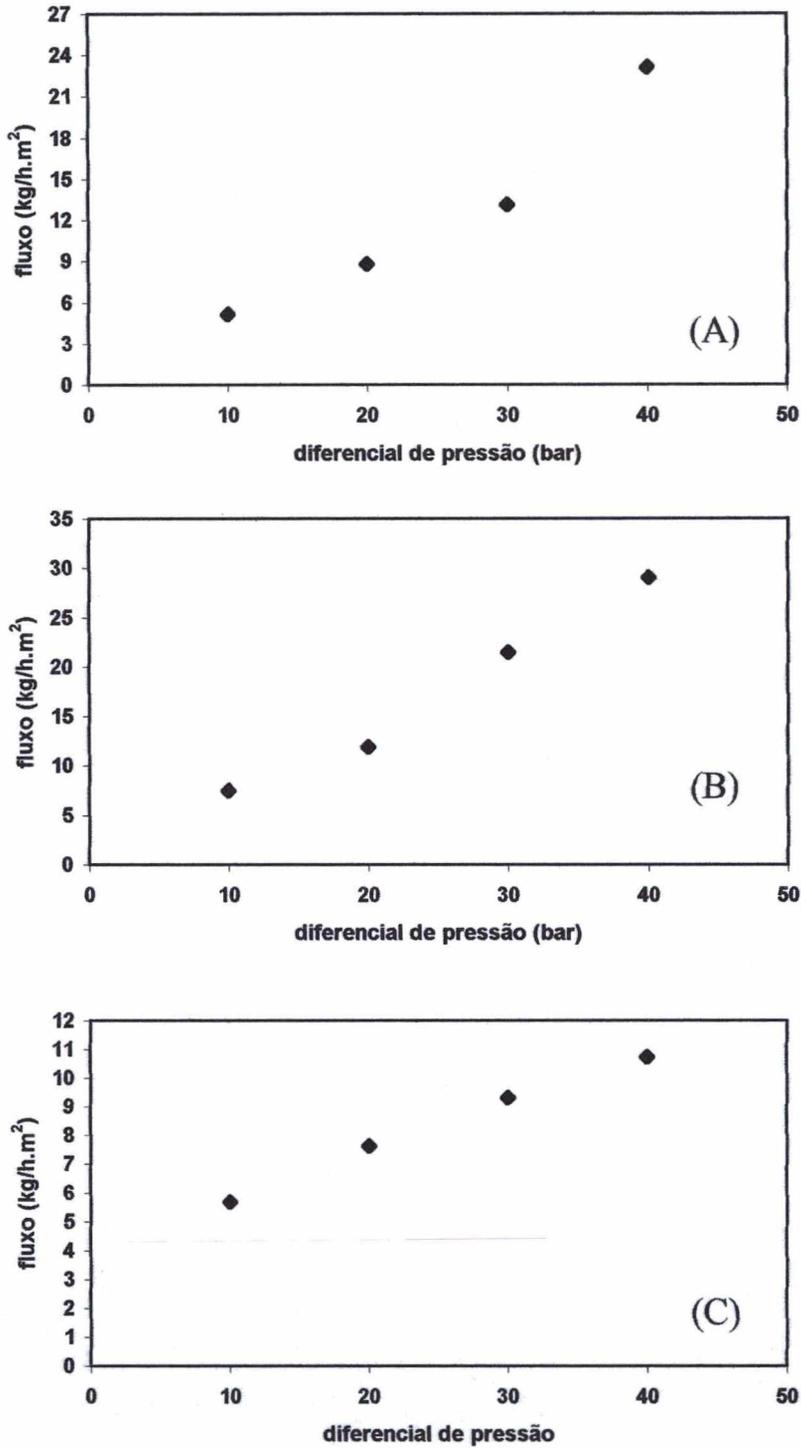


Figura I.2 - Comportamento do fluxo permeado estacionário do CO₂SC em função do diferencial de pressão para uma mistura de CO₂SC e 10% de óleo essencial de capim limão para as membranas (A) AG, (B) CG e (C) SG

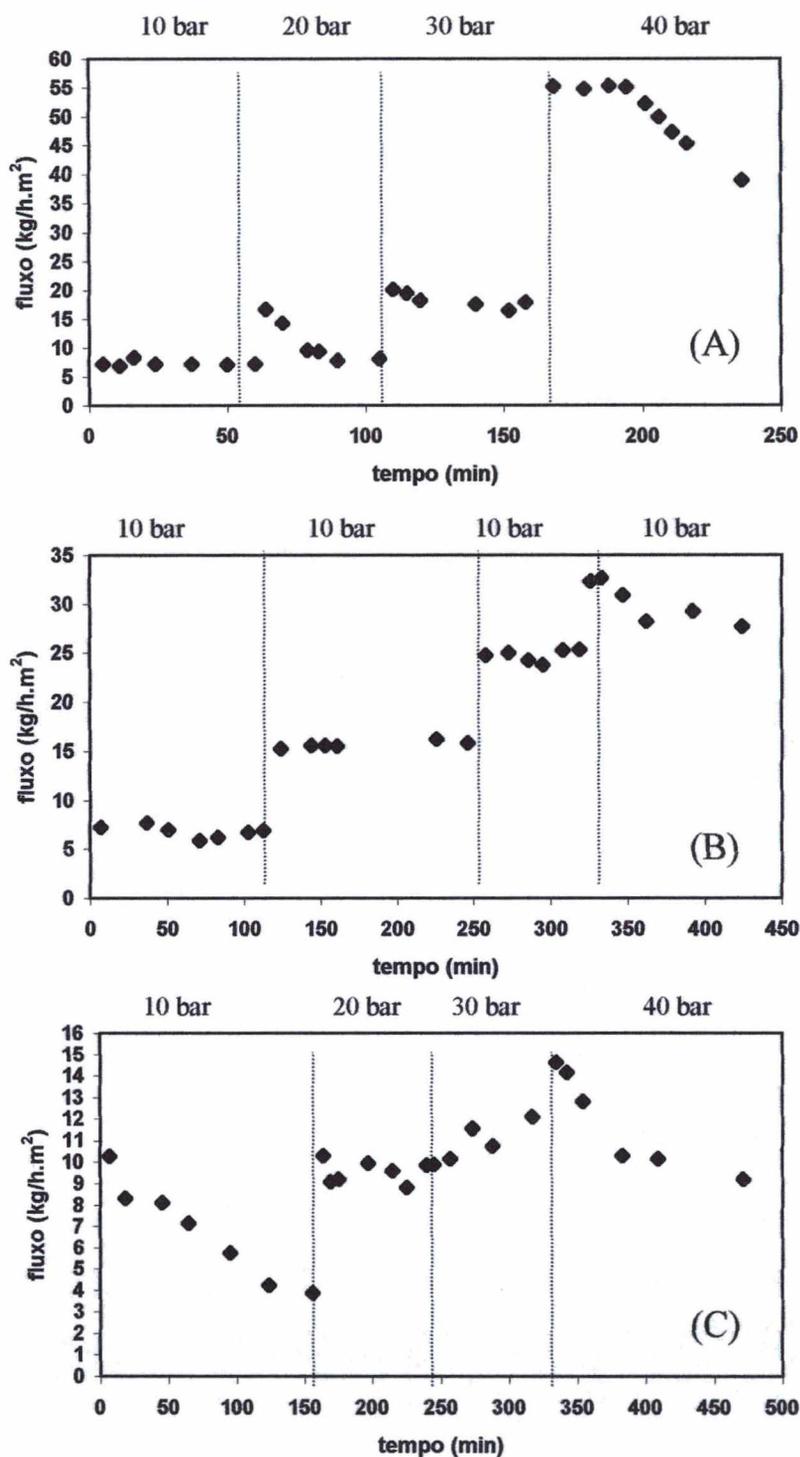


Figura 1.3 - Comportamento do fluxo permeado do CO₂SC em função da variação do diferencial de pressão aplicado ao longo do tempo de filtração para uma mistura de CO₂SC com 15% de óleo essencial de capim limão para as membranas: (A) AG, (B) CG e (C) SG.

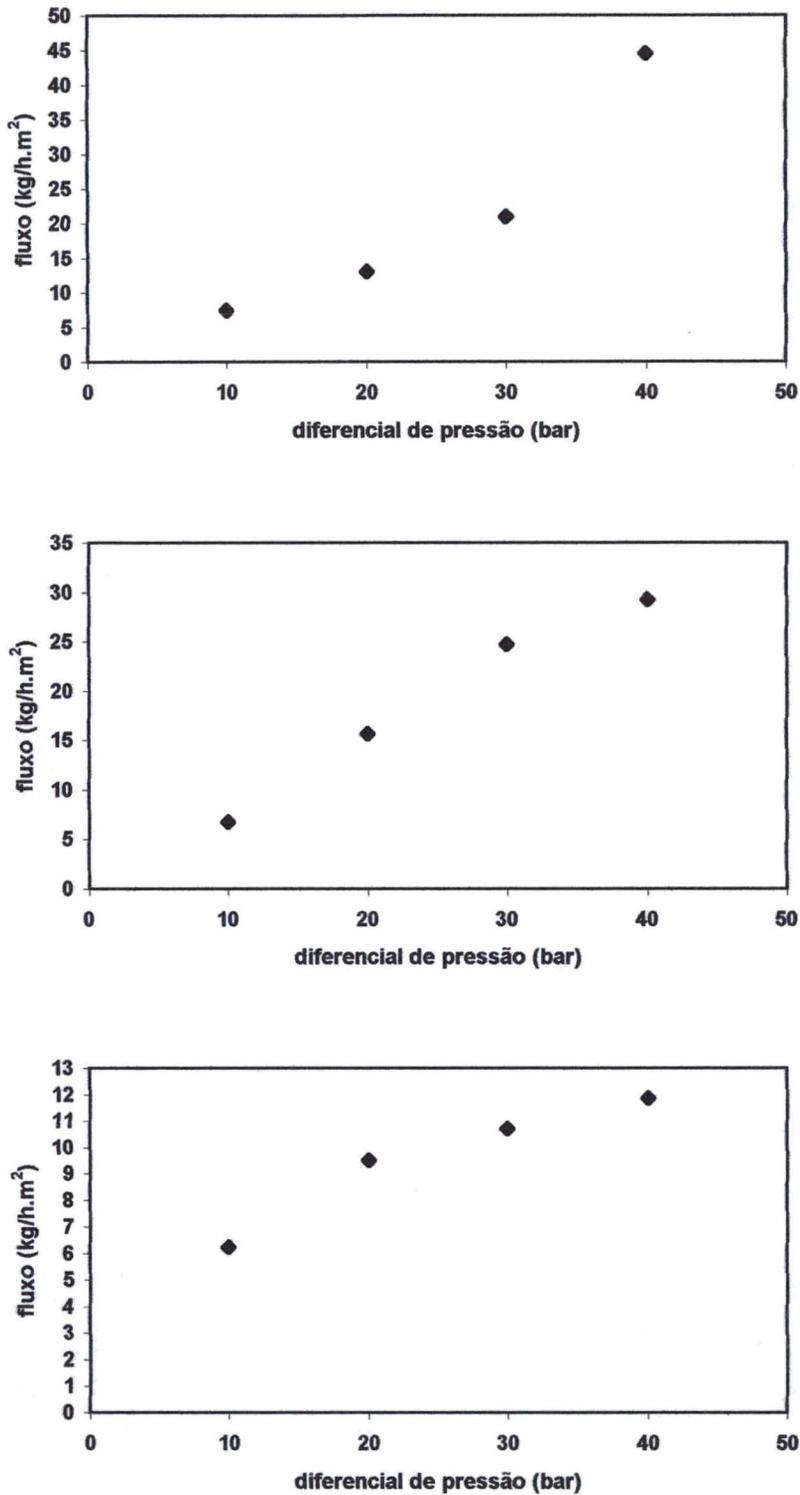


Figura I.4 - Comportamento do fluxo permeado estacionário do CO₂SC em função do diferencial de pressão para uma mistura de CO₂SC e 15% de óleo essencial de capim limão para as membranas (A) AG, (B) CG e (C) SG