

CINTHIA BITTENCOURT SPRICIGO

**UTILIZAÇÃO DE UMA MEMBRANA POLIMÉRICA PARA A SEPARAÇÃO
DE MISTURAS DE ÓLEO ESSENCIAL DE NOZ MOSCADA E DIÓXIDO DE
CARBONO DENSO**

**Tese apresentada ao Curso de Pós-
Graduação em Engenharia Química,
Departamento de Engenharia Química e
Engenharia de Alimentos, Universidade
Federal de Santa Catarina, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em
Ciências da Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Co-orientador: Prof. Dr. José Carlos Cunha
Petrus**

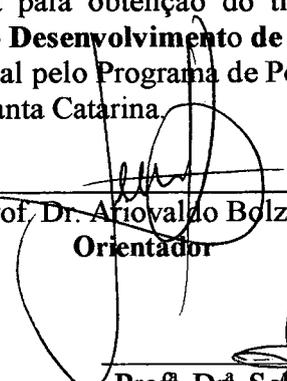
**FLORIANÓPOLIS
2002**

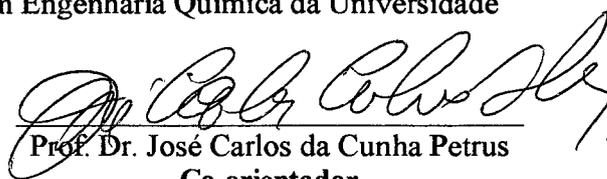
Utilização de uma Membrana Polimérica para a Separação de Misturas de Óleo Essencial de Noz moscada e Dióxido de Carbono Denso

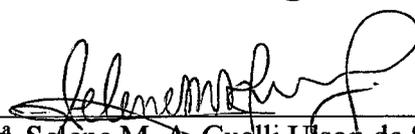
Por

Cinthia Bittencourt Spricigo

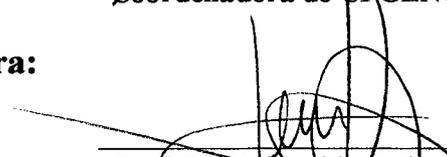
Tese julgada para obtenção do título de **Doutora em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

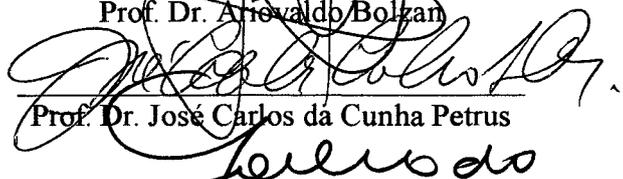

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan
Orientador

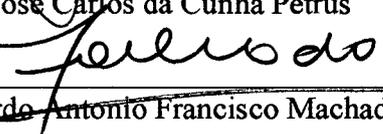

Prof. Dr. José Carlos da Cunha Petrus
Co-orientador

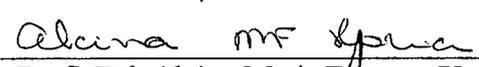

Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CRGENQ

Banca Examinadora:

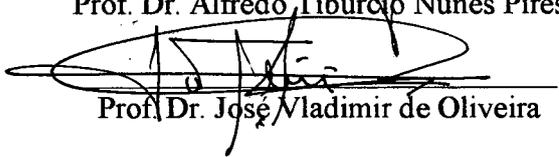

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan


Prof. Dr. José Carlos da Cunha Petrus


Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado


Prof.ª Dr.ª Alcina Maria Fonseca Xavier


Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires


Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

Florianópolis, 28 de Fevereiro de 2002

AGRADECIMENTOS

Apresento meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores, Prof. Ariovaldo Bolzan e Prof. José Carlos Cunha Petrus, pelos ensinamentos, pela amizade e pela confiança. Também agradeço a todos meus amigos do Laboratório de Controle de Processos, que tornaram a jornada mais leve, e ao Prof. Ricardo A. F. Machado, pela sua amizade, dedicação e habilidade gerencial, que tornaram possível a realização deste trabalho. Agradecimentos especiais para Fátima, Luiz Henrique e Luiz Alberto, pelo auxílio nos experimentos e pela troca de idéias. A toda minha família e, em especial, ao meu marido Alexandre, pelo suporte amoroso.

Agradeço, finalmente, aos professores que participaram das bancas examinadoras e que muito contribuíram com a realização deste trabalho através de sugestões e de discussões esclarecedoras. Este trabalho teve o suporte financeiro da CAPES.

Para Alexandre...

*“Ó mar salgado, quanto do teu sal
São lágrimas de Portugal!
Por te cruzarmos, quantas mães choraram,
Quantos filhos em vão rezaram!
Quantas noivas ficaram por casar
Para que fosses nosso, ó mar!
Valeu a pena? Tudo vale a pena
Se a alma não é pequena.
Quem quer passar além do Bojador
Tem que passar além da dor.
Deus ao mar o perigo e o abismo deu,
Mas nele é que espelhou o céu.”*

Fernando Pessoa

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE SÍMBOLOS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	5
2.2 ÓLEO ESSENCIAL DE NOZ MOSCADA	9
2.3 MEMBRANAS SINTÉTICAS	11
2.3.1 Descrição geral	11
2.3.2 Membranas poliméricas	14
2.3.3 Mecanismos de transporte através de membranas sintéticas	17
2.3.4 Modelagem matemática de processos de separação por membranas	19
2.3.4.1 Polarização de concentração e colmatagem	23
2.4 ASSOCIAÇÃO DE MEMBRANAS A PROCESSOS ENVOLVENDO CO ₂ DENSO	25
3 MATERIAL E MÉTODOS	32
3.1 EQUIPAMENTO	32
3.2 MEMBRANA E ÓLEO ESSENCIAL	34
3.3 PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS AO CO ₂ DENSO E AO ÓLEO ESSENCIAL	34
3.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	36
3.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA DAS MEMBRANAS	37
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 PERMEABILIDADE DA MEMBRANA AO CO ₂ PURO	39
4.2 EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL EM CO ₂ DENSO	42

4.3 ANÁLISE FENOMENOLÓGICA	52
4.3.1 Modelagem matemática da permeação de CO ₂ pela membrana	52
4.3.2 Modelagem matemática da permeação de óleo essencial pela membrana	63
5 CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - Diagrama pressão-temperatura para o dióxido de carbono. CP: ponto crítico, P_c : pressão crítica, T_c : temperatura crítica.....	6
FIGURA 2 - Diagrama de fases do CO_2	7
FIGURA 3 - Viscosidade reduzida do CO_2 em função da pressão e da temperatura reduzidas; μ_c : viscosidade crítica.....	8
FIGURA 4 - Quadro comparativo entre processos clássicos de separação e processos com membranas em função das dimensões das espécies a serem separadas.....	13
FIGURA 5 - Fotomicrografia da fratura de uma membrana anisotrópica de poli(éter sulfona) preparada no LABSEM – Laboratório de Processos de Separação com Membranas (UFSC).....	13
FIGURA 6 - Monômeros dos polímeros PVDF, PES e TAC.....	15
FIGURA 7 - Unidade experimental.....	33
FIGURA 8 - Fotomicrografias de fraturas da membrana CF antes e após o uso.....	39
FIGURA 9 - Dependência do fluxo de CO_2 com o gradiente de pressão transmembrana para a membrana CF a diferentes temperaturas... ..	40
FIGURA 10 - Dependência do fluxo permeado de CO_2 e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 23°C; concentração de óleo essencial: 1%.....	42
FIGURA 11 - Dependência do fluxo permeado de CO_2 e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 40°C; concentração de óleo essencial: 1%.....	43
FIGURA 12 - Dependência do fluxo permeado de CO_2 e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 50°C; concentração de óleo essencial: 1%.....	43

FIGURA 13 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 23°C; concentração de óleo essencial: 5%.....	44
FIGURA 14 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 40°C; concentração de óleo essencial: 5%.....	44
FIGURA 15 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 50°C; concentração de óleo essencial: 5%.....	45
FIGURA 16 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 23°C; concentração de óleo essencial: 10%.....	45
FIGURA 17 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 40°C; concentração de óleo essencial: 10%.....	46
FIGURA 18 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão de alimentação: 12 MPa; temperatura: 50°C; concentração de óleo essencial: 10%.....	46
FIGURA 19 - Dependência do fluxo permeado de CO ₂ com o gradiente de pressão e com a concentração de óleo essencial na alimentação a diferentes temperaturas.	49
FIGURA 20 - Dependência da permeabilidade média da membrana ao CO ₂ com a oncentração de óleo na alimentação (valores médios obtidos entre 23°C, 40°C e 50°C).....	50

FIGURA 21 - Dependência entre o fluxo mássico de CO ₂ e o gradiente de pressão para uma mesma amostra de membrana antes e depois da permeação de óleo essencial.....	50
FIGURA 22 - Dependência do fluxo de CO ₂ puro com a diferença de massa específica entre a alimentação e o permeado para as três temperaturas testadas.....	54
FIGURA 23 - Representação esquemática da teoria do filme, que representa o fenômeno de concentração de polarização.....	56
FIGURA 24 - Relação entre $\Lambda(w_m)$ e w_m médios (médias tomadas entre valores às condições de concentração de óleo na alimentação e diferentes temperaturas e gradientes de pressão).....	61
FIGURA 25 - Comparação entre os valores de J experimentais e calculados.....	63
FIGURA 26 - Dependência entre o fluxo permeado médio de óleo essencial de noz moscada e o gradiente de pressão para diferentes concentrações de óleo na alimentação. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; valores de fluxo médios entre 23°C, 40°C e 50°C.....	64
FIGURA 27 - Dependência entre o fluxo permeado médio de óleo essencial de noz moscada e o gradiente de concentração de óleo para diferentes gradientes de pressão transmembrana. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; valores de fluxo médios entre 23°C, 40°C e 50°C.....	65
FIGURA 28 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ	66
FIGURA 29 - Relação entre os fluxos de soluto experimentais e calculados para σ igual a 0,76	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Valores típicos de densidade, viscosidade e difusividade para gases, líquidos e para fluidos supercríticos nas proximidades do ponto crítico.....	6
TABELA 2 -	Principais compostos presentes no óleo essencial de noz moscada utilizado neste trabalho.....	10
TABELA 3 -	Processos de separação por membranas.....	12
TABELA 4 -	Matriz do planejamento experimental	38
TABELA 5 -	Variações de fluxo permeado estacionário de CO ₂ obtidas com diferentes amostras da folha de membrana.....	41
TABELA 6 -	Efeitos principais calculados para o planejamento fatorial 3 ³	47
TABELA 7 -	Variações de fluxo permeado de CO ₂ e de índice de retenção de óleo essencial obtidas com diferentes amostras da membrana CF e diferentes condições experimentais.....	51
TABELA 8 -	Massa específica do CO ₂ para cada condição de pressão e temperatura utilizada.....	53
TABELA 9 -	Valores de D_{AB} calculados pela equação de Wilke-Chang.....	59
TABELA 10 -	Comparação entre os valores de J calculados e os valores experimentais.....	61
TABELA 11 -	Comparação entre os fluxos de soluto experimentais (J_s exp) e calculados (J_s calc) ($\sigma = 0,76$).....	67

LISTA DE SÍMBOLOS

C_P	Concentração no lado permeado da membrana (kg.m^{-3} , mol.m^{-3})
C_R	Concentração no lado de retenção da membrana (kg.m^{-3} , mol.m^{-3})
C_s	Concentração de soluto (kg.m^{-3})
$C_{s,av}$	Média logarítmica das concentrações de soluto através da membrana (kg.m^{-3})
D_s	Difusividade do soluto na membrana ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
f	Índice de retenção intrínseco da membrana
F_i	Força motriz generalizada
J	Fluxo permeado de CO_2 ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
J_i	Fluxo generalizado
J_s	Fluxo permeado de soluto ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
J_V	Fluxo volumétrico total ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
J_w	Fluxo permeado de solvente ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
k_s	Coefficiente de distribuição do soluto entre a alimentação e o permeado
K_w	Permeabilidade da membrana ao solvente ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
l	Espessura da membrana (m)
L_{ii}	Coefficiente de proporcionalidade
L_{ik}	Coefficiente cruzado
L_p	Permeabilidade da membrana ao CO_2 ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
L_V	Coefficiente de permeabilidade ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$)
M_B	Massa molecular do CO_2 (g.mol^{-1})
R_a	Resistência de adsorção
R_b	Resistência devida ao bloqueio dos poros
R_g	Resistência da camada de gel
R_m	Resistência da membrana
r_p	Raio equivalente do poro (m)
R_{pc}	Resistência devida à polarização de concentração
R_{tot}	Resistência total à permeação
T	Temperatura (K)
v	Velocidade da solução na alimentação (m.s^{-1})

V_A	Volume molar do soluto ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
v_p	Velocidade da solução no permeado ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)
w	Concentração de soluto (% m/m)
w_m	Concentração de soluto na superfície da membrana (% m/m)
w_p	Concentração de soluto no permeado (% m/m)
w_0	Concentração de soluto na alimentação (% m/m)
y	Coordenada espacial (m)

Letras gregas

δ	Espessura da camada de polarização (m)
ΔP	Gradiente de pressão transmembrana (Pa)
$\Delta \pi$	Gradiente de pressão osmótica (Pa)
ε	Fração de área de poros
ϕ	Taxa de dissipação de energia por unidade de volume
η	Viscosidade do fluido nos poros (Pa.s)
φ	Fator de associação do solvente
Λ	Fator de correção
μ_B	Viscosidade do solvente (cP)
ρ	Massa específica da solução na alimentação ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_p	Massa específica da solução no permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
σ	Coefficiente de reflexão de Staverman
τ	Tortuosidade dos poros
ω	Permeabilidade da membrana ao soluto a um fluxo volumétrico total igual a zero ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)

RESUMO

O presente trabalho apresenta o uso de uma membrana comercial de osmose inversa, fabricada em acetato de celulose, para realizar a separação de óleo essencial de noz moscada de misturas com dióxido de carbono denso em regime de fluxo perpendicular. O objetivo central do trabalho foi o de obter informações acerca do comportamento da membrana em meio supercrítico, da sua capacidade de retenção do óleo essencial e dos mecanismos de transporte envolvidos no processo. Os testes foram realizados utilizando-se uma pressão de alimentação constante e igual a 12 MPa, aplicando-se gradientes de pressão transmembrana de 2, 3 e 4 MPa e temperaturas de trabalho de 23°C, 40°C e 50°C, o que permitiu cobrir uma ampla faixa de valores de viscosidade e de massa específica do CO₂ denso. Observou-se uma dependência linear do fluxo permeado de CO₂ com o gradiente de pressão aplicado, não sendo observada qualquer influência da temperatura de trabalho sobre as características do processo de permeação. O aumento da concentração de óleo essencial de noz moscada na alimentação levou a uma redução do fluxo permeado de CO₂, que pode ser decorrente do fenômeno de polarização de concentração ou de impedimento estérico provocado pela presença de moléculas de óleo na superfície ou no interior dos pequenos poros da membrana. Um índice de retenção médio de óleo essencial de 92,5% foi obtido, independentemente dos parâmetros operacionais aplicados: temperatura, gradiente de pressão e concentração de óleo na alimentação. A análise fenomenológica levou a uma descrição do processo baseada na abordagem da termodinâmica do irreversível. O fluxo de CO₂ foi modelado associando-se a dependência entre o fluxo permeado e o gradiente de pressão a uma equação que representa o fenômeno de polarização de concentração na superfície da membrana. A observação de mecanismos de transporte do solvente predominantemente convectivos para uma membrana densa foi considerado decorrente do efeito de plasticização causado pelo aumento da mobilidade das cadeias poliméricas da membrana em presença do CO₂. A membrana demonstrou ser eficiente na recuperação do óleo essencial de noz moscada de misturas supercríticas, levando a um processo de separação que não necessita de uma etapa de despressurização e alteração de fase do CO₂, o que permite uma economia energética nas etapas de recompressão e recirculação do solvente. A aplicação desta membrana a processos de extração em escala piloto requer testes adicionais que utilizem condições de fluxo tangencial e manutenção de uma concentração reduzida de óleo essencial no retentado, com o intuito de maximizar o fluxo permeado de CO₂, melhorando a eficiência do processo.

ABSTRACT

This work presents a study concerning the use of a commercial reverse osmosis cellulose acetate membrane to perform the separation of nutmeg essential oil from dense carbon dioxide in a dead-end flow regime. The aim of this work was to obtain information about the membrane behavior in a supercritical medium, the essential oil retention characteristics and the transport mechanisms involved in the process. The tests were performed at a constant feed pressure of 12 MPa, transmembrane pressure gradients of 2, 3 and 4 MPa and working temperatures of 23°C, 40°C and 50°C. Such temperature and pressure ranges allowed for the coverage of a large CO₂ viscosity and density spectrum. A linear dependence of CO₂ permeate flux to the applied pressure gradient was observed, while the temperature did not exert any significant influence on the characteristics of the permeation process. The increase in feed oil concentration led to a decrease in CO₂ permeate flux, fact that may be due to concentration polarization phenomenon or to steric hindrance caused by the essential oil molecules at the entry or inside the very small pores of the membrane. An average essential oil retention index of 92,5% was obtained, independently from the applied operational parameters: temperature, pressure gradient, feed oil concentration. The phenomenological analysis led to a mathematical description of the process based on the irreversible thermodynamics approach. Carbon dioxide permeate flux was modeled by associating the dependence of flux on the transmembrane pressure gradient to a mathematical equation that represents the concentration polarization phenomenon at the membrane surface. The experimental observation of convective solvent transport mechanisms in the case of a such a dense membrane was related to the plasticization effect associated to an increase in polymer chain mobility of the membrane due to the presence of dense CO₂. The membrane showed to be very efficient in the essential oil recovery from supercritical mixtures, leading to a separation process with no need for intense depressurization and CO₂ phase change, what allows for energy savings during solvent recompression and recirculation steps. The application of this membrane to extraction processes in a pilot scale requires additional tests regarding the use of tangential flow and the maintenance of a reduced essential oil retentate concentration in order to maximize the CO₂ permeate flux and increase the efficiency of the process.

1 INTRODUÇÃO

Diversos processos que utilizam o poder solvente do dióxido de carbono sob altas pressões vêm sendo estudados e desenvolvidos. Como exemplos citam-se a extração de compostos naturais, o fracionamento de soluções, a precipitação de micro e nanopartículas, a extração de contaminantes do solo e a realização de reações catalíticas em meio supercrítico. Um dos maiores atrativos do uso de CO₂ como solvente é a possibilidade de ajuste da sua seletividade e do seu poder de solubilização através da temperatura e da pressão empregadas no processo. Além disso, o CO₂ é atóxico, inerte e pode ser facilmente separado dos solutos através de despressurização. Essa etapa do processo, no entanto, é a que envolve os maiores custos devido à necessidade de recompressão do CO₂ para sua recirculação.

Os processos de separação por membranas surgiram no início da década de 70 como uma alternativa aos processos clássicos de separação. Seus principais atrativos incluem a economia de energia, a seletividade, a capacidade de separação de produtos termolábeis e a simplicidade de operação e de ampliação de escala. Da microfiltração à osmose inversa, uma ampla gama de compostos de massas moleculares diversas podem ser separados. Intermediárias às membranas de ultrafiltração e de osmose inversa estão as membranas de nanofiltração, que são capazes de reter compostos de baixa massa molecular, entre 300 e 2.000 g/gmol, faixa de tamanho das moléculas envolvidas em muitos dos processos que utilizam CO₂ denso. O acoplamento de processos de separação por membranas a processos com CO₂ denso pode apresentar algumas vantagens, como evitar etapas de intensa despressurização e otimizar a separação de compostos pelo efeito conjunto de seletividade do CO₂ e da membrana.

Alguns grupos de pesquisa vêm trabalhando no acoplamento de processos de separação por membranas a processos com CO₂ supercrítico. Na Universidade de Montpellier, França, vem sendo estudado o comportamento de membranas organominerais de nanofiltração em meio supercrítico, e bons resultados referentes ao fluxo permeado, à resistência das membranas e à separação de compostos de baixa massa molecular a altas pressões têm sido obtidos. Pesquisadores da Universidade de

Hamburgo buscam acoplar uma unidade de separação por membrana a um extrator supercrítico de produtos orgânicos, com o intuito de realizar a separação dos solutos com o mínimo gradiente de pressão possível. No Japão, pesquisadores da Universidade de Yokohama publicaram alguns trabalhos referentes ao uso de membranas de poliimida para separação de misturas de etanol e água, e misturas de hidrocarbonetos em CO₂ supercrítico. Observou-se que o acoplamento dos processos levou a um aumento da eficiência de separação e concomitante redução de custos de processamento. Membranas inorgânicas vêm sendo estudadas para o fracionamento de misturas de naftaleno e 2,3-dimetilnaftaleno em meio a CO₂ denso na Universidade de Rochester, nos Estados Unidos, com resultados promissores. Na Universidade Nacional Tsing Hua, de Taiwan, um estudo foi realizado utilizando uma membrana de poliamina para separação de etanol e água, acoplando CO₂ supercrítico e osmose inversa. O resultado foi uma rejeição de etanol 70 % maior do que aquela obtida isoladamente pelo processo de osmose inversa.

No Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC realizam-se diversos estudos na área de processos com CO₂ denso, especialmente no que se refere à extração de óleos vegetais e essências. Também na área de separação por membranas são desenvolvidos no Departamento trabalhos que envolvem a preparação, caracterização e emprego de membranas poliméricas de ultrafiltração. A motivação deste trabalho foi integrar os conhecimentos acerca de membranas poliméricas e de extração com CO₂ denso, visando desenvolver o acoplamento dos dois processos.

O objetivo geral deste trabalho foi a utilização de uma membrana comercial de osmose inversa fabricada em acetato de celulose para realizar a separação de óleo essencial de noz moscada de CO₂ supercrítico. Citam-se como objetivos específicos a caracterização da sua permeabilidade ao CO₂ e da capacidade de retenção do óleo essencial em diversas condições operacionais e o estudo fenomenológico dos mecanismos de transporte envolvidos no processo de separação. Comprovou-se a possibilidade de separação do óleo essencial de noz moscada do CO₂ supercrítico utilizando-se um processo de separação por membrana sem necessidade de mudança

de fase do CO₂, caracterizando-se, portanto, como um processo energeticamente favorável. Índices de retenção superiores a 0,90 puderam ser obtidos com boa resistência mecânica e química da membrana e boa permeabilidade ao CO₂. O aumento da concentração de óleo na alimentação promoveu redução do fluxo permeado de CO₂. A análise fenomenológica demonstrou que o processo de permeação de solvente pode ser representado por um mecanismo predominantemente convectivo, cuja força motriz é o gradiente de pressão aplicado. Concluiu-se que a redução do fluxo permeado de solvente com o aumento da concentração de óleo essencial na alimentação pode ser provocada pela elevada retenção de óleo e uma conseqüente polarização de concentração nas proximidades da superfície da membrana.

Publicações referentes a esta tese são citadas abaixo.

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**, 188, p.171 – 177, 2001.

SPRICIGO, C. B., BOLZAN, A., MACHADO, R. A. F., CARLSON, L. H. C., PETRUS, J. C. C. Utilização de uma membrana de osmose inversa de acetato de celulose para a separação de dióxido de carbono supercrítico e óleo essencial de noz moscada. In: **6º Congresso Brasileiro de Polímeros/IX International Macromolecular Colloquium, 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado, Brasil. Anais, 42.pdf, CD-ROM.**

Deste trabalho resultou, ainda, um pedido de patente.

BOLZAN, A., PETRUS, J. C. C., CARLSON, L. H. C., SPRICIGO, C. B., SARMENTO, L. A. V., MACHADO, R.A.F. **Processo de extração de compostos naturais a partir de matrizes vegetais com dióxido de carbono a altas pressões**

associado a separação por membranas. Tipo: modelo de utilidade – MU. Brasil. Número de depósito MU8101953-0. Data depósito: 04/09/2001.

A apresentação deste trabalho está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre membranas sintéticas, fluidos supercríticos e trabalhos publicados na literatura acerca do acoplamento de processos de separação com membranas a processos utilizando CO₂ denso. O capítulo 3 trata dos equipamentos, métodos analíticos e dos procedimentos experimentais empregados nos testes de permeação a altas pressões. Os resultados obtidos e sua discussão são apresentados no capítulo 4, que traz os dados experimentais e a modelagem matemática proposta para descrever o fenômeno de permeação analisado. As conclusões são apresentadas no capítulo 5.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica foi desenvolvida com o intuito de situar o leitor nos aspectos mais importantes relacionados a membranas poliméricas e a fluidos supercríticos, assuntos envolvidos neste trabalho. As características e usos dos fluidos supercríticos são abordados na seção 2.1, que se refere de modo particular ao dióxido de carbono e ao seu emprego para a extração de óleos essenciais. O óleo essencial de noz moscada, utilizado neste trabalho, é descrito na seção 2.2. A seção 2.3 trata, de uma maneira bastante geral, da classificação e das características das membranas sintéticas e dos processos de separação por membranas. As membranas poliméricas, que são estudadas neste trabalho, são tratadas mais especificamente nessa seção, que também se refere a materiais e métodos de preparação e aos efeitos das variáveis do processo de preparação sobre as características morfológicas e funcionais das membranas produzidas. Uma breve revisão das principais abordagens matemáticas utilizadas para a descrição dos processos de separação por membranas também é encontrada na seção 2.3. Finalmente, na seção 2.4, é feita uma revisão dos estudos desenvolvidos sobre o acoplamento de processos de separação por membranas e processos envolvendo CO₂ denso.

2.1 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

O diagrama de fases de uma substância pura apresenta, além dos estados sólido, líquido e gasoso, um estado chamado supercrítico, que se forma acima da temperatura e da pressão críticas, conforme pode ser observado na Figura 1. A transição a partir dos estados líquido ou gasoso para o estado supercrítico ocorre de maneira contínua, sem a criação de uma interface, fato representado pela linha pontilhada da figura. Os fluidos supercríticos apresentam propriedades de transporte intermediárias entre gases e líquidos, conforme apresentado pela Tabela 1.

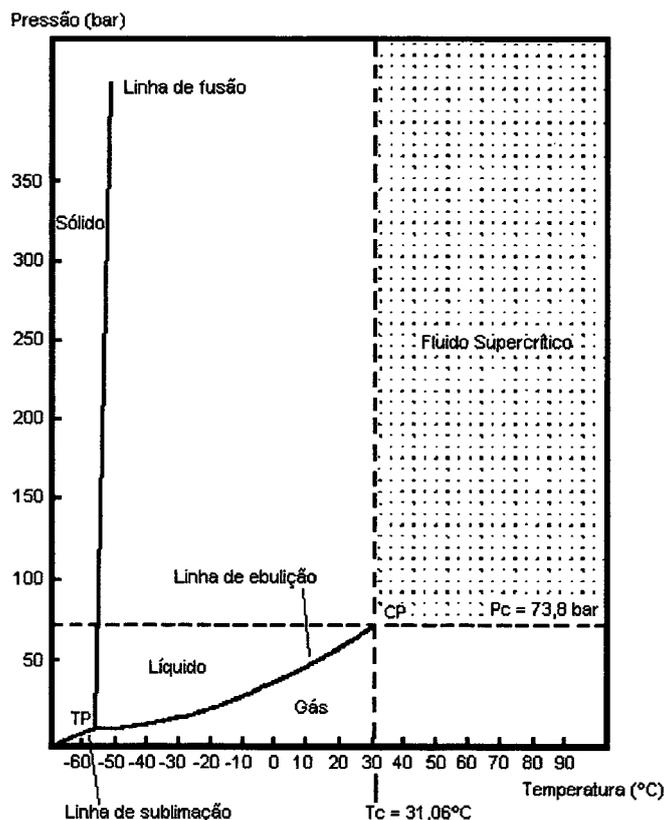


Figura 1 – Diagrama pressão-temperatura para o dióxido de carbono. CP: ponto crítico, P_c : pressão crítica, T_c : temperatura crítica.

Tabela 1 - Valores típicos de densidade, viscosidade e difusividade para gases, líquidos e para fluidos supercríticos nas proximidades do ponto crítico (Rizvi et al.¹, apud Germer, 1989).

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

Associando baixas viscosidades com altas densidades e difusividades, os fluidos supercríticos possuem alto poder de solvatação e de penetração em matrizes porosas.

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

A Figura 2 apresenta um diagrama de fases do CO₂, um dos compostos mais explorados na área de fluidos supercríticos. Nesta figura é indicada a região de temperatura e pressão em que as propriedades do CO₂ são exploradas. Alguns processos utilizam também o CO₂ no estado líquido, razão pela qual será feita referência, neste trabalho, à expressão CO₂ denso, que inclui tanto o estado líquido quanto o supercrítico.

A Figura 3 apresenta as variações da viscosidade do CO₂ em função da pressão e da temperatura. Na vizinhança do ponto crítico, a transição das propriedades de transporte ocorre muito rapidamente, sendo essa considerada uma região de instabilidade. O maior atrativo dos fluidos supercríticos é o fato de suas propriedades termodinâmicas e de transporte poderem ser ajustadas através da temperatura e da pressão de trabalho, alterando-se, desta forma, suas características de seletividade e seu poder solvente (Williams, 1981).

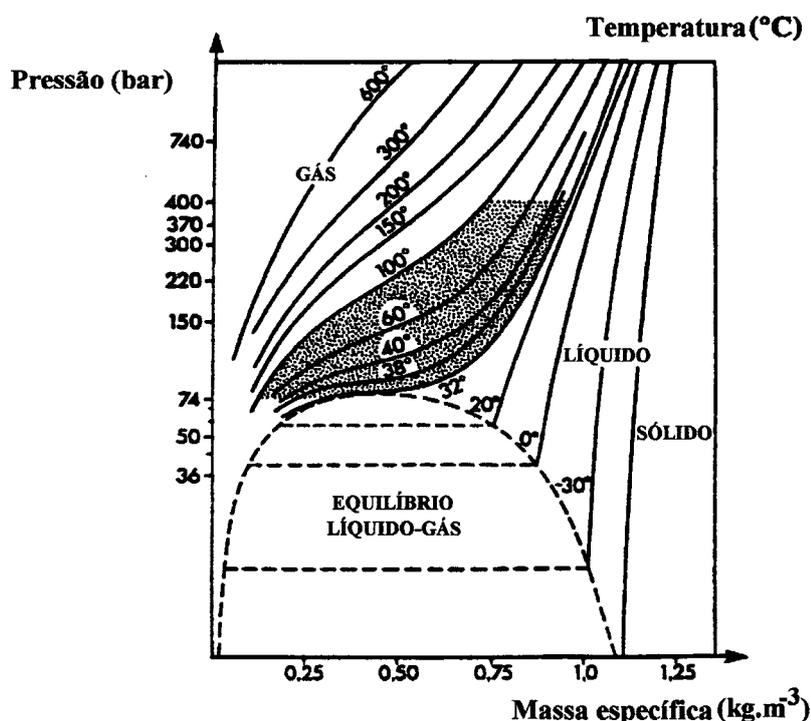


Figura 2 – Diagrama de fases do CO₂ (Sarrade, 1994, reproduzido de Rosset et al, 1991²).

² ROSSET, R., CAUDE, M., JARDY, A. *Chromatographies en phases liquide et supercritique*, Masson Ed., p. 822, 1991.

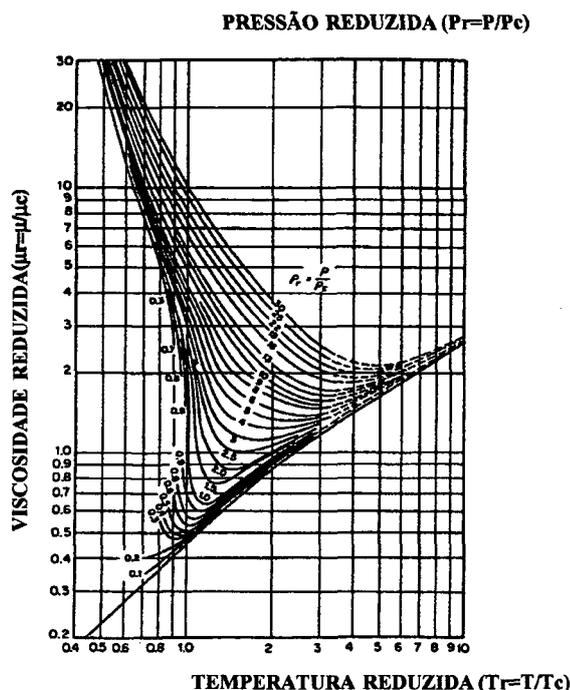


Figura 3 – Viscosidade reduzida do CO₂ em função da pressão e da temperatura reduzidas; μ_c : viscosidade crítica (Sarrade, 1994, reproduzido de Muller, 1989³).

O CO₂ supercrítico é um solvente apolar, quimicamente inerte, atóxico, não-inflamável e de baixo custo, além de possuir temperatura e pressão críticas amenas: 31°C e 7,38 MPa respectivamente. O CO₂ é utilizado, nos estados líquido ou supercrítico, como solvente em diversos processos, dentre os quais a extração de produtos naturais (Reverchon, 1997), o fracionamento de misturas orgânicas (Brunner, 1994), e a precipitação de micro e nanopartículas (Reverchon, 1999). Após serem solubilizados, os solutos devem ser separados do CO₂, o que é feito, tradicionalmente, através de uma ou de consecutivas etapas de separação durante as quais o CO₂ é levado a condições de pressão e temperatura em que seu poder solvente é próximo de zero com referência ao soluto em questão. Para compostos muito solúveis em CO₂, como é o caso de componentes de óleos essenciais, a precipitação ocorre quando o CO₂ é despressurizado até o estado gasoso. Alguns compostos como triglicerídeos podem ser liberados através da redução da densidade do CO₂, mas ainda no estado supercrítico. É na etapa de despressurização do solvente que os processos com gases

³ MULLER, A., MARTINET, J. M., VIGNET, P. *Proc. ICIM 1*, Montpellier, p. 337, 1989.

denso sofrem suas maiores perdas energéticas, pois é necessário o uso de compressores de alta pressão para a recirculação do fluido à pressão de operação do sistema e, freqüentemente, uma etapa de refrigeração anterior à recompressão. Para tornar o processo de extração mais econômico, a regeneração de CO₂ supercrítico para recirculação é essencial. Várias técnicas alternativas de regeneração, incluindo adsorção, absorção e separação por membranas foram investigadas (Birtigh et al. (1995), Birtigh e Brunner (1996), Macnaughton e Foster (1995), Subra et al. (1998) e Pietsch e Eggers (1999)). O grande problema dos métodos de adsorção e de absorção é que o adsorvente ou absorvente precisam de um tratamento adicional para recuperação do soluto.

A extração de óleos essenciais com dióxido de carbono denso é uma importante aplicação da tecnologia de fluidos supercríticos. Os óleos essenciais são produtos de alto valor agregado, compostos principalmente por substâncias terpênicas, que possuem entre 10 e 15 carbonos e que são muito solúveis em CO₂ denso sob condições de pressão e temperatura relativamente baixas (Reverchon, 1997). Pressões de 8 a 12 MPa e temperaturas entre 10 e 50°C vem sendo normalmente utilizadas na extração de óleos essenciais a partir de matrizes vegetais (Spricigo et al., 1999; Moyler, 1993; Reverchon et al., 1995a e b; Reverchon e Marrone, 1997).

2.2 ÓLEO ESSENCIAL DE NOZ MOSCADA

A noz moscada (*Myristica fragrans* Houttuyn) é uma semente rica em óleo essencial. O óleo é utilizado na formulação de produtos alimentícios como bebidas, sopas, produtos cárneos e de confeitaria, e na formulação de medicamentos, cosméticos e perfumes (FAO, 2001). A extração desse óleo a partir da matriz vegetal utilizando CO₂ a 9 MPa e 23°C foi descrita por Spricigo et al. (1999). A solubilidade de óleos essenciais em CO₂ denso é considerada alta, e, como regra geral, tende a aumentar com o aumento da massa específica do solvente (Reverchon, 1997). Spricigo et al. (2001) reportam, como concentração mássica de equilíbrio em um sistema de

extração composto por CO₂ e por um leito fixo de noz moscada, 6,75% de óleo essencial em CO₂, a 9 MPa e 23°C.

Os compostos presentes em maior quantidade nesse óleo são α -pineno, canfeno, limoneno, sabineno, β -pineno e miristicina, conforme pode ser observado na Tabela 2. São compostos de origem terpênica, predominantemente apolares, e de massa molecular variando entre 136 e 208 g/mol.

Tabela 2 - Principais compostos presentes no óleo essencial de noz moscada utilizado neste trabalho.

Componentes	IR	R _t (min)	Área (%)	Massa molecular (g/mol)
α -tujeno	928	5,189	0,5	136
α -pineno	936	5,426	33,0	136
canfeno	951	5,825	21,7	136
sabineno	973	6,502	7,8	136
β -pineno	979	6,617	5,9	136
mirreno	991	6,989	1,1	136
α -felandreno	1005	7,457	0,3	136
δ -3-careno	1011	7,660	0,4	136
α -terpineno	1016	7,870	0,9	136
<i>p</i> -cimeno	1024	8,140	2,9	134
limoneno	1027	8,330	11,3	136
γ -terpineno	1059	9,392	1,3	136
(<i>Z</i>)-hidrato de sabineno	1065	9,689	0,1	154
terpinoleno	1086	10,540	0,6	136
linalol	1099	10,965	0,6	154
<i>cis-p</i> -2-mentenol	1119	11,860	t	156
terpinen-4-ol	1176	14,250	1,3	154
α -terpineol	1189	14,848	3,0	154
<i>cis</i> -piperitol	1196	15,118	0,3	148
safrol	1286	19,125	0,6	162
eugenol	1356	22,168	0,5	164
α -copaeno	1375	23,058	0,1	204
metil eugenol	1402	24,247	t	178
(<i>E</i>)- α -bergamoteno	1434	-	t	204
(<i>E</i>)-isoeugenol	1447	26,145	0,1	164
miristicina	1520	29,259	4,3	192
elemicina	1554	30,626	0,1	208
Total			98,7	

IR – Índice de retenção de Kovats R_t – Tempo de retenção,
t – traços (<0.05%)

2.3 MEMBRANAS SINTÉTICAS

2.3.1 Descrição geral

Assim como as membranas biológicas, as membranas sintéticas são barreiras semi-permeáveis de alta seletividade. Constituem-se em filtros de superfície de pequena espessura (cerca de 200 μm) cujos tamanho de poro, porosidade efetiva e afinidade físico-química podem ser projetados para a retenção das mais variadas espécies, desde células e polímeros até íons. Atualmente, os processos com membranas são largamente utilizados nas áreas química, biotecnológica, farmacêutica e alimentícia, no tratamento de águas e de efluentes e na medicina. Com relação aos processos concorrentes, como centrifugação, adsorção e evaporação, as principais vantagens dos processos com membranas são a economia energética, a preservação de compostos termolábeis e a simplicidade de operação e de ampliação de escala.

Os processos de separação por membranas diferenciam-se entre si pela força motriz empregada, pela morfologia da membrana e pelo material que pode ser retido, conforme pode ser observado na Tabela 3. A Figura 4 apresenta um quadro comparativo entre processos clássicos de separação e processos com membranas em função das dimensões das espécies a serem separadas.

Tanto as membranas porosas quanto as densas, as quais não possuem poros aparentes em sua superfície filtrante, são classificadas em isotrópicas e anisotrópicas, conforme a morfologia que apresentam na sua seção transversal. As membranas isotrópicas apresentam as mesmas características de porosidade, formato e dimensão dos poros ao longo de sua espessura. A grande limitação ao seu uso é o baixo fluxo permeado que apresentam. Por sua vez, as membranas anisotrópicas possuem uma camada delgada mais densa na superfície (cerca de 1 μm de espessura) seguida de uma região mais porosa, como ilustrado na Figura 5. Essas membranas apresentam retenção na superfície e solutos acima do ponto de corte não entram no corpo da membrana, de modo que raramente ocorre bloqueio dos poros (Cheryan, 1986). A deposição de substâncias na superfície, nas entradas ou no interior dos poros é denominada

Tabela 3 – Processos de separação por membranas (adaptado de Habert et al. (1997)).

Processo	Força motriz	Material retido	Material permeado	Aplicações
Microfiltração	Gradiente de pressão (0,5 – 2 atm)	Material em suspensão, bactérias. Massa molecular >> 500.000 g/mol	Água e sais dissolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização • Clarificação de vinhos e cervejas • Concentração de células • Oxigenação de sangue
Ultrafiltração	Gradiente de pressão (1 – 7 atm)	Colóides, macromoléculas. Massa molecular > 5.000 g/mol	Água, sais solúveis de baixa massa molecular, açúcares	<ul style="list-style-type: none"> • Fracionamento e concentração de proteínas • Clarificação de bebidas • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
Nanofiltração	Gradiente de pressão (5 – 25 atm)	Moléculas de massa molecular média, entre 500 e 2.000 g/mol	Água, sais e moléculas de baixa massa molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de enzimas • Biorreatores a membranas
Osmose inversa	Gradiente de pressão (15 – 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Concentração de suco de frutas • Desmineralização de águas
Diálise	Gradiente de concentração	Moléculas de massa molecular maior que 5.000 g/mol	Íons e orgânicos de baixa massa molecular	<ul style="list-style-type: none"> • Hemodiálise • Recuperação de NaOH
Eletrodialise	Gradiente de potencial elétrico	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	<ul style="list-style-type: none"> • Concentração de soluções salinas • Purificação de águas
Permeação de gases	Gradiente de pressão → Gradiente de concentração	Gás menos permeável	Gás mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de hidrogênio • Separação de CO₂/CH₄ • Fracionamento do ar
Pervaporação	Pressão de vapor	Líquido menos permeável	Líquido mais permeável	<ul style="list-style-type: none"> • Desidratação de álcoois • Concentração de aromas

FAIXAS DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS COM MEMBRANAS

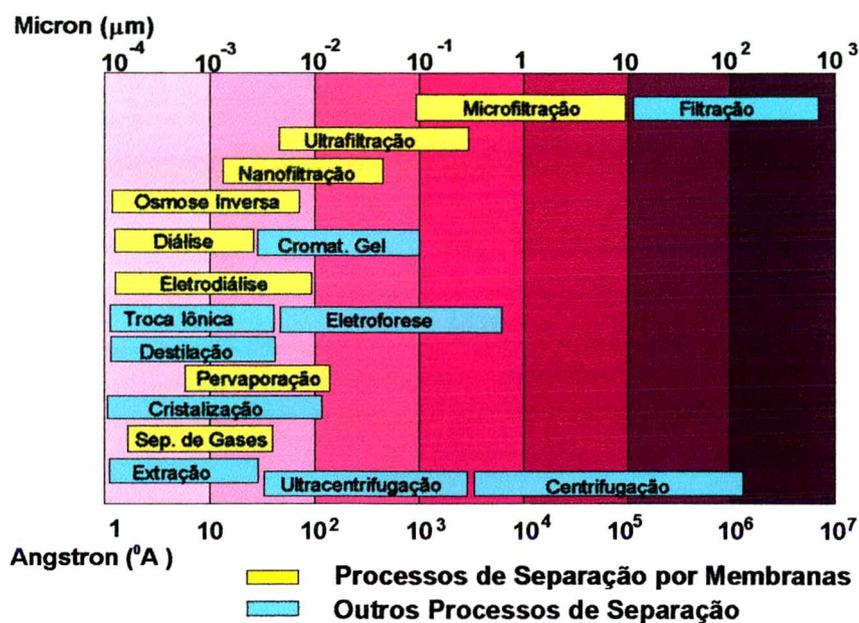


Figura 4 – Quadro comparativo entre processos clássicos de separação e processos com membranas em função das dimensões das espécies a serem separadas.

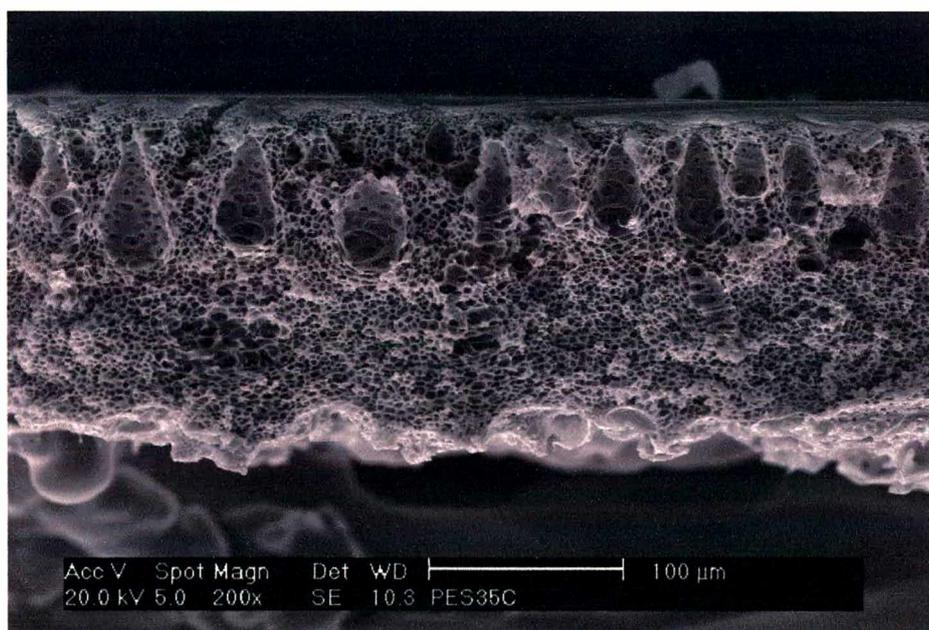


Figura 5 - Fotomicrografia da fratura de uma membrana anisotrópica de poli(éter-sulfona) preparada no LABSEM – Laboratório de Processos de Separação com Membranas (UFSC).

colmatagem, e resulta em perda de desempenho da membrana (International Union of Pure and Applied Chemistry, 1996). O desenvolvimento das membranas anisotrópicas deu grande impulso aos processos de separação por membranas, pois o mesmo grau de retenção de membranas poliméricas densas pode ser atingido, porém com maiores fluxos permeados.

2.3.2 Membranas poliméricas

As membranas sintéticas podem ser de natureza polimérica, cerâmica ou metálica. Uma grande diversidade de membranas disponíveis comercialmente são de natureza polimérica. A variedade de polímeros que podem ser utilizados e as possibilidades de alterações dos parâmetros de síntese permitem a obtenção de membranas com as mais diferentes características morfológicas e funcionais. Os polímeros são materiais de natureza parcialmente cristalina, sofrendo transições com a temperatura que não são observadas em materiais totalmente cristalinos. A estabilidade dimensional é uma das propriedades mais importantes dos polímeros e, para a maioria deles, o seu principal determinante é a temperatura de transição vítrea (T_g). A temperaturas superiores à T_g , as porções não-cristalinas do polímero mudam de um estado vítreo para um estado conhecido como elastomérico, caracterizado pela menor organização das cadeias poliméricas. Polímeros com grau muito baixo de cristalinidade (cerca de 5%) são denominados amorfos, e sofrem grande perda da estabilidade dimensional a temperaturas acima de T_g . Já aqueles com maior grau de cristalinidade são denominados semi-cristalinos. Polímeros com um grau substancial de cristalinidade podem ser utilizados em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, pois a perda de estabilidade dimensional ocorre apenas nas regiões não-cristalinas (Clements, 1988).

Dentre os polímeros mais utilizados na preparação de membranas estão o poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF), poli(éter-sulfona) (PES) e triacetato de celulose (TAC). A Figura 6 apresenta a estrutura molecular das unidades desses polímeros. O PVDF é um polímero hidrofóbico, atóxico e de altas resistências térmica e química

(Tomaszewska, 1996). É semi-cristalino, inerte, não inflamável, resistente a ozônio e raios ultravioleta. Sua temperatura de transição vítrea é de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Rowan, 1988). A solubilidade do PVDF é restrita, sendo mais empregados, para sua dissolução nos processos de preparação de membranas, solventes orgânicos fortemente polares como a dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), dimetilsulfóxido (DMSO) e tetrahidrofurano (THF) (Stengaard, 1988). Apesar da sua baixa T_g , o PVDF pode ser utilizado em temperaturas bem mais elevadas sem perda da sua estabilidade dimensional devido à presença de regiões cristalinas na sua estrutura.

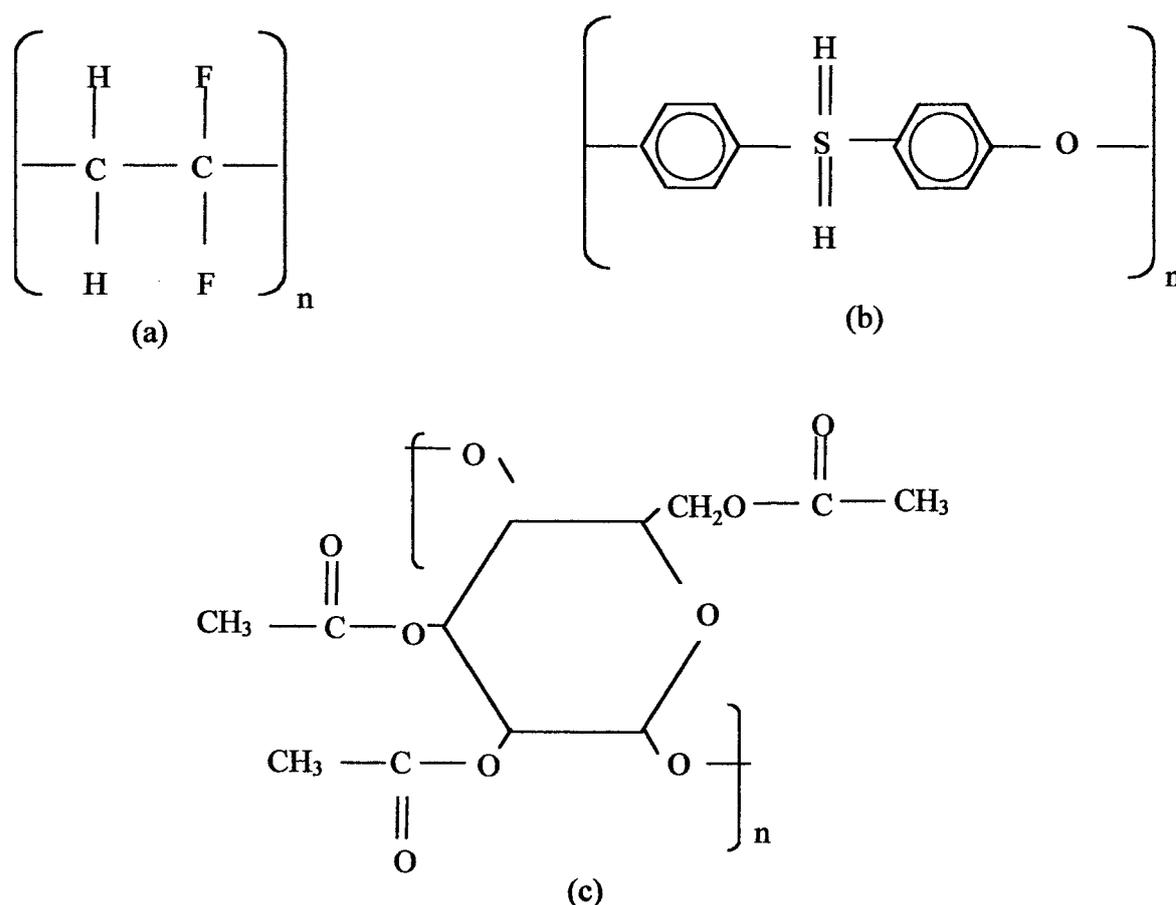


Figura 6 – Monômeros dos polímeros PVDF (a), PES (b) e TAC (c).

O PES é um dos polímeros mais utilizados para o preparo de membranas de ultrafiltração, apresentando altas resistências térmica, mecânica e química (Hamza et al., 1997). É um polímero amorfo, apresentando geralmente 95% ou mais de regiões não cristalinas. Por ser amorfo, o PES pode sofrer ruptura por tensão provocada por

alguns solventes orgânicos como cetonas e ésteres (Watterson, 1988). A T_g do PES é bastante elevada, cerca de 220 °C (Hamza et al., 1997).

O acetato de celulose é um éster de ácido acético da celulose muito utilizado na fabricação de membranas de osmose inversa para processos de dessalinização. É preparado a partir da reação de anidrido acético, ácido acético e ácido sulfúrico com a celulose. O grau de substituição dos grupos hidroxila por grupos acetato pode variar. A substituição de mais de 92,5 % dos grupos hidroxila disponíveis caracteriza o polímero como triacetato de celulose. As vantagens das membranas de acetato de celulose são a fácil manufatura, o alto fluxo permeado e a alta retenção de sais. Suas desvantagens incluem a baixa resistência ao cloro, a compactação com a pressão mecânica, a susceptibilidade ao ataque microbiano e os intervalos estreitos de temperatura e de pH em que podem ser utilizadas (Cheryan, 1986).

A grande maioria das membranas poliméricas disponíveis comercialmente são fabricadas pela técnica de inversão de fases, que consiste de três etapas principais: preparo de uma solução polimérica homogênea, espalhamento da solução sobre uma superfície formando um filme de espessura determinada e, finalmente, formação da estrutura polimérica da membrana pela separação de fases do sistema (Habert et al., 1997). Um importante processo de inversão de fase é a precipitação em banho de um não-solvente do polímero. A técnica de precipitação em banho de não-solvente é muito utilizada no preparo de membranas poliméricas anisotrópicas. O filme polimérico é imerso em um banho composto de um não-solvente do polímero ou de uma mistura de solvente e não-solvente, que devem ser completamente miscíveis entre si. Esse banho também é conhecido como banho de coagulação. Ocorre a difusão do solvente do filme polimérico para o banho de coagulação, e do não-solvente do banho através da solução polimérica até a precipitação do polímero e formação da estrutura da membrana.

As condições do processo de inversão de fase exercem efeitos importantes sobre as características morfológicas e propriedades funcionais da membrana formada, as quais estão ligadas à cinética e à termodinâmica de coagulação. Alguns fatores importantes são a composição e temperatura do banho de coagulação e a concentração

do polímero na solução inicial (Petrus, 1997). Segundo Ambrosane et al. (1989), a rápida troca entre o solvente e o não-solvente logo após a imersão do filme polimérico no banho de coagulação é o principal fator determinante da formação da pele filtrante e da subestrutura porosa da membrana. Petrus (1997) observou que, para o caso de membranas preparadas a partir de uma solução polimérica de PVDF e DMF, o aumento da temperatura do banho de coagulação composto de água destilada levou à preparação de membranas menos permeáveis e com maiores índices de retenção de solutos. Também segundo Petrus (1997), maiores concentrações de polímero aumentam a viscosidade da solução polimérica, reduzindo as taxas de difusão do solvente e do não-solvente na etapa de imersão no banho de coagulação. Dessa forma, a coagulação ocorre a maiores concentrações do polímero, gerando poros menores na superfície e menores cavidades na subestrutura. Smolders et al. (1992) estabeleceram empiricamente que a formação de macroporos na subestrutura da membrana ocorre no caso de coagulação instantânea do polímero, exceto quando a concentração do polímero e/ou do não-solvente na solução polimérica excede um valor mínimo.

2.3.3 Mecanismos de transporte através de membranas sintéticas

O transporte através de membranas porosas ocorre de maneira convectiva e/ou difusiva. Caso um gradiente de pressão seja utilizado como força motriz do transporte, esse ocorre de maneira fundamentalmente convectiva, como é o caso das membranas de ultrafiltração. No caso da diálise, um gradiente de concentração é aplicado e o transporte através da membrana é predominantemente difusivo. As membranas porosas são utilizadas em maior escala nos processos de micro e ultrafiltração. As membranas microporosas, com poros na faixa de 200 a 3.000 nm, podem separar grandes partículas em suspensão. Já para o caso de membranas com poros menores do que 5 nm, polímeros podem ser retidos e moléculas podem ser separadas por tamanho e forma, pois fenômenos de impedimento estérico na entrada dos poros e de resistência de fricção nos poros começam a ocorrer (Bitter, 1991).

O fluxo através de uma membrana porosa pode ser viscoso ou molecular (fluxo de Knudsen). O fluxo de Knudsen ocorre quando o diâmetro dos poros é menor que o caminho molecular livre das espécies a serem separadas. A molécula passa pelo poro na sua própria velocidade, que é inversamente proporcional à sua massa molecular. Segundo Butdov et al. (1983)⁴ (apud Bitter, 1991), o fluxo viscoso de gases é observado em capilares com mais de 10 μm de diâmetro, e o fluxo de Knudsen, em poros menores que 1 nm. Em tamanhos intermediários, ambos os fluxos ocorrem simultaneamente. Em poros menores que 3 nm, a superfície do poro é muito maior que o seu volume e o tempo de residência da molécula no poro torna-se perceptível. Nesse tipo de fluxo, chamado fluxo de superfície, o transporte de compostos preferencialmente adsorvidos é aumentado (Bitter, 1991). Apesar das teorias desenvolvidas, resultados diversos obtidos experimentalmente vem sendo reportados na literatura, deixando claro que os mecanismos de transporte envolvidos nos processos de separação por membranas dependem, além da membrana em si, das substâncias envolvidas na separação e das interações entre estas e a membrana em questão. Sarrade et al. (1994) investigaram os mecanismos de transporte de membranas organominerais de nanofiltração utilizando soluções aquosas de polietilenoglicol (PEG) de massas moleculares entre 200 e 1.500 g/mol. O raio do poro medido foi de 0,6 nm, e concluiu-se que os mecanismos de transporte envolvidos foram predominantemente convectivos ou viscosos.

Cientificamente, já é conhecida a ação de CO_2 denso sobre membranas poliméricas provocando o fenômeno de plasticização e a alteração dos mecanismos de transporte, especialmente quando se trata de membranas densas. Segundo Bos et al. (1999), ocorre a plasticização quando a concentração de CO_2 no polímero é alta o suficiente para promover o aumento do volume livre e a mobilidade das cadeias poliméricas. O inchamento da matriz polimérica causado pela sorção de CO_2 no polímero provoca um aumento da permeabilidade da membrana, o que pode resultar em alteração importante de seletividade. O fenômeno de plasticização ocorre à medida

⁴ BUTDOV, V. P., VOROB'EV, V. P., GANN, L. A., MYASNIKOV, G. D. *Polym. Sci. USSR*, 25(1), 26 (1983).

que a pressão de alimentação aumenta, e pode ser observado pelo aumento da permeabilidade ao CO_2 ou pela redução da temperatura de transição vítrea do polímero. Nesse mesmo trabalho, Bos et al. (1999) determinaram as pressões de plasticização de filmes poliméricos de acetato e de triacetato de celulose submetidos a permeação com CO_2 , obtendo, respectivamente, 1,1 MPa e 1 MPa a temperaturas de 27°C e 24°C . O fenômeno também foi observado com outros polímeros como polissulfona, poli(éter-sulfona), poli(éter-imida), policarbonatos e poliimida.

Houde et al. (1996) estudaram a permeabilidade de membranas densas de acetato de celulose a CH_4 , CO_2 e suas misturas, utilizando uma temperatura de 35°C e pressões de até 54,5 atm. Os autores observaram que o coeficiente de permeabilidade da membrana ao CO_2 , determinado com CO_2 puro, passou por um mínimo e então aumentou com o aumento da pressão de alimentação, fato atribuído ao fenômeno de plasticização. Pelo mesmo fenômeno, observou-se que o aumento da concentração de CO_2 provocou redução da seletividade CO_2/CH_4 . Sada et al. (1992) verificaram que o efeito da plasticização foi desprezível com concentrações de até 50% de CO_2 na alimentação e pressões de até 1,5 MPa na separação de misturas de CO_2 e ar com membranas de triacetato de celulose. Os efeitos do CO_2 a altas pressões sobre o inchamento de polímeros foi estudado por Chiou et al. (1985) em termos da redução da temperatura de transição vítrea para poli(fluoreto de vinilideno), poli(metil metacrilato), poli(etileno tereftalato), policarbonato, poliestireno e poli(cloreto de vinila). Von Schnitzler e Eggers (1999) realizaram experimentos semelhantes para poli(etileno tereftalato) a pressões de 10 MPa e 30 MPa, sendo observadas, respectivamente, reduções de 80°C e 70°C na temperatura de transição vítrea.

2.3.4 Modelagem matemática de processos de separação por membranas

Diferentes abordagens são utilizadas para a modelagem matemática de processos de separação por membranas, dependendo do tipo de processo, do tipo de membrana e das substâncias envolvidas. No caso de separações gasosas, que são realizadas com membranas densas, o modelo utilizado é o de solução-difusão, que

também pode ser utilizado para separações líquidas (Bitter, 1991). Conforme esta abordagem, cada substância permeada se dissolve no material da membrana e passa por difusão em resposta a um gradiente de potencial químico. O fluxo de soluto é totalmente difusivo e independe de diferenciais de pressão transmembrana aplicados, enquanto que o fluxo de solvente é diretamente proporcional ao gradiente de pressão. As Equações 1 e 2 representam os fluxos permeados de solvente e de soluto, respectivamente. Estas equações são conhecidas como equações de Lonsdale, derivadas para soluções aquosas de eletrólitos em sistemas isotérmicos (Bitter, 1991).

$$J_w = K_w \frac{(\Delta P - \Delta \pi)}{l} \quad (1)$$

$$J_s = D_s k_s \frac{(C_R - C_P)}{l} \quad (2)$$

Onde K_w é a permeabilidade ao solvente, J_w é o fluxo permeado de solvente, ΔP é o gradiente de pressão transmembrana, $\Delta \pi$ é o gradiente de pressão osmótica, l é a espessura da membrana, J_s é o fluxo permeado de soluto, D_s é a difusividade do soluto na membrana, k_s é o coeficiente de distribuição do soluto entre a alimentação e o permeado, C_R é a concentração na fração retida, C_P é a concentração no permeado.

A teoria da sorção capilar preferencial busca explicar a separação de moléculas de tamanho muito similar como, por exemplo, no caso de soluções aquosas de cloreto de sódio. A teoria propõe que o fluxo preferencial ocorra para o permeante que seja sorvido nas paredes dos poros da membrana, ou seja, o fluxo é parcialmente governado por um fenômeno de superfície e parcialmente por transporte sob pressão através dos poros capilares (Bitter, 1991).

Os modelos baseados na termodinâmica dos processos irreversíveis requerem pouca informação com relação à estrutura da membrana e aos mecanismos de transporte no seu interior, e a membrana é vista como uma caixa preta separando duas fases distantes do equilíbrio. A desvantagem deste tipo de modelo é que informações

acerca dos mecanismos de transporte internos à membrana são limitadas. Os parâmetros utilizados são coeficientes de transporte globais, como, por exemplo, a permeabilidade hidráulica da membrana, que é uma medida da habilidade de transporte de um fluido sob a ação de um gradiente de pressão transmembrana na ausência de soluto (Bungay, 1986; Bitter, 1991). Esta abordagem assume que processos de permeação lentos possam ser tratados como processos próximos ao equilíbrio (Bitter, 1991). Segundo Katchalski e Curran¹, apud Bitter (1991), durante um processo irreversível a entropia do sistema aumenta e, como consequência, dissipa-se energia livre. A taxa de dissipação de energia por unidade de volume (ϕ) é dada por:

$$\phi = \sum_{i=1}^n J_i F_i \quad (3)$$

onde J_i é o fluxo generalizado e F_i é a força motriz generalizada. A Equação 3 é aplicada de forma combinada com a equação de Onsager, válida para processos em quase-equilíbrio:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} F_k \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n). \quad (4)$$

A Equação 4 é uma lei linear que assume que, em um sistema com fluxos simultâneos, qualquer fluxo J_i é proporcional a sua força motriz conjugada F_i . L_{ii} é o coeficiente de proporcionalidade e L_{ik} são os coeficientes cruzados, que relacionam cada fluxo com suas forças não conjugadas. Combinando-se as Equações 3 e 4 tem-se:

$$\phi = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^n L_{ik} F_k \right) F_i > 0 \quad (5)$$

¹ KATCHALSKY, A., CURRAN, P. F. Non-equilibrium thermodynamics in biophysics, Cambridge: Harvard University Press, 1967.

Para processos com muitos fluxos e forças, o número de coeficientes de proporcionalidade torna-se muito elevado. Onsager estabeleceu uma relação para sistemas em quase-equilíbrio conhecida como relação de reciprocidade de Onsager ($L_{ik} = L_{ki}$), que pode reduzir consideravelmente o número de parâmetros necessários para a modelagem de um processo. O primeiro modelo proposto para um sistema de permeação por membranas baseado na termodinâmica dos processos irreversíveis é o modelo de Kedem e Katchalsky², apud Sarrade (1994), elaborado para soluções aquosas não eletrolíticas de um único soluto em sistema isotérmico:

$$J_V = L_V(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (6)$$

$$J_s = C_{s,av}(1 - \sigma)J_V + C_{s,av}\omega \Delta \pi \quad (7)$$

onde J_V é o fluxo volumétrico total, J_s é o fluxo molar do soluto, L_V é o coeficiente de permeabilidade, σ é o coeficiente de reflexão de Staverman, $C_{s,av} = \Delta C_s / \Delta \ln C_s$ é a média logarítmica das concentrações do soluto através da membrana, ω é a permeabilidade ao soluto a um fluxo volumétrico total zero. O coeficiente de reflexão (σ) varia entre 0 e 1, tomando o valor 0 quando a transferência de massa é convectiva, e, o valor 1, quando a transferência de massa é puramente difusiva (Bitter, 1991; Sarrade, 1994). Nesta derivação a membrana é tratada como uma barreira entre a fração retida e o permeado, e os gradientes foram substituídos por diferenças através da membrana. A permeabilidade ao soluto i é definida por:

$$\omega = \frac{J_i}{\Delta \pi_i} \quad \text{para } J_V = 0 \quad (8)$$

o que significa, observando-se a Equação 7, que desenvolve-se um gradiente de pressão através da membrana a menos que esta seja totalmente permeável ao soluto ($\sigma = 0$).

² KEDEM, O., KATCHALSKY, A. *Biochimica et Biophysica Acta*, 27, p. 229, 1958.

Esta abordagem se aplica bem a processos que apresentam comportamentos fundamentalmente lineares. É razoável esperar que os coeficientes L_v , σ e ω sejam dependentes da concentração e da composição quando os perfis de concentração no interior da membrana não sejam lineares (Bungay, 1986).

Modelos de fluxo viscoso são utilizados para o caso de membranas porosas em que a força motriz para o fluxo é um gradiente de pressão. Esses modelos levam em consideração os efeitos convectivos, assumindo que o fluxo de soluto pela membrana seja igual à soma de efeitos difusivos e convectivos. Baseiam-se, fundamentalmente, na Lei de Fick para transporte difusivo e na lei de Poiseuille para transporte convectivo. Assumindo-se que o transporte ocorra apenas pelos poros da membrana e que a separação ocorra apenas se a concentração de soluto nos poros difira da concentração da alimentação por algum mecanismo, o fluxo volumétrico total é descrito pela lei de Poiseuille:

$$J_v = \frac{\epsilon r_p^2 \Delta P}{8\eta\tau l} \quad (9)$$

onde ϵ é a fração de área de poros, η é a viscosidade do fluido nos poros, τ é a tortuosidade, r_p é o raio equivalente do poro (Bitter, 1991; Cussler, 1997; Habert, 1997).

Sarrade et al. (1996) utilizaram o modelo de fluxo viscoso como descrito por Poiseuille para modelar a permeabilidade de membranas organominerais de nanofiltração em meio a dióxido de carbono supercrítico. A altas pressões, o modelo viscoso de Poiseuille foi capaz de prever as variações de permeabilidade com a temperatura e a pressão do sistema, enquanto que o modelo de Knudsen demonstrou ser totalmente inadequado.

2.3.4.1 Polarização de concentração e colmatagem

O fenômeno de polarização de concentração ocorre devido ao aumento de concentração de substâncias retidas na interface membrana/solução de alimentação.

Este fato leva a uma retrodifusão dos solutos em direção ao seio da solução de alimentação, estabelecendo-se um perfil de concentração próximo à superfície da membrana. O aumento da concentração do soluto na superfície da membrana leva a uma redução no fluxo permeado, o que pode ser evitado pelo aumento da turbulência do sistema em regime de fluxo perpendicular ou do fluxo sobre a membrana em regime tangencial (Habert et al., 1997; Bitter, 1991). Segundo Paulson (1987), a queda de fluxo resultante da polarização de concentração é devida a efeitos osmóticos, uma vez que a resistência à transferência de massa da camada de soluto formada é muito menor do que a da membrana. O equacionamento do fenômeno de polarização de concentração é apresentado com detalhes na seção 4.3.

Ao contrário da polarização de concentração, a colmatagem normalmente é um processo irreversível e inclui bloqueio de poros da membrana, adsorção de solutos nas paredes dos poros e depósito de material em suspensão sobre a membrana. A colmatagem causa grandes quedas de fluxo permeado, e pode ser evitada por incremento da turbulência nas proximidades da superfície da membrana e por retrolavagens periódicas (Sarrade, 1994; Habert et al., 1997; Bitter, 1991).

A ocorrência de fenômenos como polarização de concentração e colmatagem, que causam redução do fluxo permeado em membranas, pode ser representada matematicamente através do chamado modelo das resistências:

$$\text{fluxo} = \frac{\text{força motriz}}{\text{viscosidade} \times R_{tot}} \quad (10)$$

sendo:

$$R_{tot} = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \quad (11)$$

onde R_{tot} é a resistência total à permeação, R_m é a resistência da membrana, R_a é a resistência de adsorção, R_b é a resistência devida ao bloqueio de poros, R_g é a resistência da camada de gel e R_{pc} é a resistência devida à polarização de concentração.

Quadri e Petrus (1997) aplicaram um modelo deste tipo para descrever resultados experimentais da ultrafiltração de suco de maçã, obtendo bons resultados através da aplicação de equações fenomenológicas e empíricas para predição de algumas resistências e de alguns parâmetros de processo. O modelo permitiu que fosse quantificada a importância relativa das diferentes resistências à transferência de massa.

2.4 ASSOCIAÇÃO DE MEMBRANAS A PROCESSOS ENVOLVENDO CO₂ DENSO

Os processos de separação por membranas apresentam um grande potencial de aplicação em processos envolvendo CO₂ denso nas etapas de fracionamento dos extratos ou de separação dos solutos do solvente, pois sua utilização pode evitar as etapas de intensa despressurização que aumentam os custos de recompressão do solvente. Além disso, a solubilização de misturas de compostos orgânicos pelo CO₂ supercrítico pode aumentar a eficiência de processos de fracionamento realizados por membranas. Alguns grupos de pesquisa no mundo vêm realizando estudos acerca do comportamento de membranas em meio ao dióxido de carbono supercrítico e do acoplamento dos processos.

Sarrade et al. (1996) caracterizaram o comportamento de membranas tubulares organominerais de nanofiltração em meio a CO₂ supercrítico. A primeira membrana consistia de um substrato macroporoso de α -alumina, uma subcamada mesoporosa de óxido de titânio e uma camada superior orgânica de Nafion[®], enquanto que a segunda consistia de uma camada seletiva de óxido de titânio sobre o mesmo substrato de α -alumina. Foram investigadas variações de permeabilidade das membranas frente ao CO₂ supercrítico como função da temperatura e da pressão de alimentação. Realizaram-se testes de fluxo tangencial de CO₂ a pressões variando entre 11 e 31 MPa e temperaturas de 313, 333 e 353 K. Os diferenciais de pressão utilizados variaram de 1 a 5 MPa. Maiores permeabilidades foram obtidas com temperaturas mais elevadas, indicando uma dependência direta com a viscosidade do fluido. As

variações de permeabilidade com a temperatura e a pressão puderam ser satisfatoriamente representadas pelo modelo de Poiseuille, demonstrando que a convecção foi o mecanismo de transporte predominante. Observou-se histerese nas curvas de variação de permeabilidade durante os ciclos de aumento e redução de pressão. Formulou-se a hipótese de que a histerese tenha sido causada por uma adsorção parcialmente irreversível do CO₂ nas paredes microporosas, reduzindo o raio aparente dos poros. Essas mesmas membranas foram utilizadas no fracionamento em meio supercrítico de dois produtos naturais de interesse industrial (Sarrade et al., 1998): o fracionamento de triglicerídeos de óleo de peixe, com o objetivo de concentrar os ácidos graxos essenciais de cadeia longa (ω -3) envolvidos na redução de doenças cardiovasculares; e a purificação de β -caroteno de óleo ou de sementes de cenoura. O β -caroteno é um composto de massa molecular igual a 536,89 g/mol muito sensível à elevação da temperatura e à oxidação, tornando-se difícil de ser isolado por métodos convencionais. Os triglicerídeos foram extraídos do óleo de peixe com CO₂ supercrítico a 31 MPa e 313 K, passando então pela membrana através da qual foi aplicado um gradiente de pressão de 3 MPa. Verificou-se um enriquecimento no permeado dos triglicerídeos de menor massa molecular, contendo entre 36 e 52 átomos de carbono. Observou-se que a membrana contendo a camada de Nafion[®] foi mais seletiva, apresentando, com relação ao permeado, uma concentração de 11 a 42% na fração retida de triglicerídeos contendo entre 60 e 62 carbonos. Uma patente foi requerida pelos pesquisadores com relação a esse processo (Commissariat à l'Énergie Atomique, 1999). Com relação à purificação de β -caroteno, as mesmas condições de temperatura e pressão utilizadas para o fracionamento de triglicerídeos foram aplicadas, e verificou-se que apenas a membrana que possuía a camada seletiva de óxido de titânio foi eficiente, permitindo um aumento da concentração de β -caroteno na fração retida de duas vezes com relação à alimentação.

Semenova et al. (1992) estudaram o uso de uma membrana assimétrica de poliimida para a separação de misturas de etanol e CO₂ supercrítico em uma proporção de 1 parte para 15. O objetivo foi aplicar a técnica a processos de recuperação de etanol a partir de meios de fermentação através de CO₂ supercrítico. O lado permeado

da membrana foi operado à pressão atmosférica, utilizando-se fluxo tangencial. O etanol era permeado, enquanto que o CO₂ era preferencialmente retido e recirculado. Um fator de separação etanol/CO₂ de 8,7 foi obtido a uma temperatura de 373 K e uma pressão de alimentação de 15 MPa. Estimou-se uma redução de 75% dos custos de recompressão do CO₂ em um processo com uma vazão de alimentação de 36 mol/h e com 90% de recuperação do etanol a partir de misturas com concentração inicial de 1 mol %.

Hsu e Tan (1993) utilizaram uma membrana de osmose inversa fabricada em poliamina para realizar, em meio supercrítico, a remoção de etanol de soluções aquosas diluídas. A associação dos processos de osmose inversa e de solubilização de orgânicos com CO₂ supercrítico é uma alternativa que pode melhorar a eficiência do processo isolado de osmose inversa. Foram realizados testes de separação em regime tangencial de fluxo, utilizando-se a solução aquosa de etanol isolada e a mistura da solução aquosa de etanol com CO₂ supercrítico. O lado permeado foi mantido à pressão atmosférica e a pressão sobre a membrana variou de 65,3 a 88,4 atm. Medidas da rejeição de etanol foram tomadas a temperaturas de 299,5, 304,5 e 309,5 K. Observou-se que o CO₂ supercrítico danificava a membrana, e que só deveria ser introduzido no sistema de osmose inversa após 4 horas de processo, quando já estava formada uma camada de gel entre a solução e a membrana, que poderia protegê-la dos danos causados pelo CO₂. Observou-se um aumento da rejeição de etanol com a incorporação do CO₂ supercrítico no processo de osmose inversa. Este aumento ocorreu a maiores razões de fluxo CO₂/solução aquosa e a pressões maiores que a pressão crítica do CO₂. Uma rejeição de etanol 70% maior que aquela da osmose inversa foi atingida com uma temperatura de 304,5 K, uma pressão de 74,8 atm e razões de fluxo CO₂/solução aquosa maiores que 12.

A separação de misturas supercríticas de CO₂ e componentes leves do petróleo através de uma membrana assimétrica de poliimida foi estudada por Higashijima et al. (1994). A pressão do permeado era mantida a 0,1 MPa, sendo variada a pressão na fração retida. Os hidrocarbonetos utilizados foram n-hexano, benzeno, tolueno, xileno, n-octano e 2,2,4-trimetilpentano. O CO₂ permaneceu na corrente da fração retida,

enquanto que os hidrocarbonetos foram preferencialmente permeados, obtendo-se fatores de separação hidrocarbonetos/ CO_2 variando entre quatro e sete. A corrente da fração retida pôde ser recirculada com uma pequena quantidade da energia normalmente necessária para a recompressão, reduzindo o custo de processamento. Observou-se que o fluxo permeado de CO_2 foi diretamente proporcional ao gradiente de pressão aplicado. Temperaturas de 323, 373 e 423 K e pressões de 8 a 12 MPa foram utilizadas.

Afrane e Chimowitz (1996) publicaram resultados preliminares de uma pesquisa que estava sendo iniciada envolvendo a separação de uma mistura de naftaleno e 2,3-dimetilnaftaleno em condições supercríticas (utilizando CO_2) através de uma membrana preparada com partículas de alumina suportadas em aço poroso. Pressões de 6 a 10,5 MPa e temperaturas de 35 e 60°C foram utilizadas nos experimentos, que levaram a seletividades de 1,2 a 2,6 do 2,3-dimetilnaftaleno com relação ao naftaleno.

Sartorelli e Brunner (2000) desenvolveram um trabalho relativo à separação de compostos orgânicos pouco voláteis, como triglicerídeos, de CO_2 supercrítico através de dois tipos de membrana em módulos tubulares: uma membrana inorgânica funcionalizada com óxido de silício e uma membrana de nanofiltração coberta com uma camada delgada de um polímero fluoretado. O objetivo foi regenerar o solvente utilizado em processos de extração supercrítica sem a etapa de despressurização, utilizando-se diferenciais de pressão transmembrana não maiores que 2 MPa. O CO_2 carregado com o extrato fluía tangencialmente pela membrana onde ocorria enriquecimento da fração retida em soluto. O objetivo inicial foi o de atingir uma pureza do CO_2 na fração retida suficiente para que o solvente pudesse ser recirculado diretamente à coluna de extração. O permeado seguia o caminho tradicional da expansão para remoção do extrato. Índices de retenção entre 80 e 90% foram alcançados com ambas as membranas. As condições de extração utilizadas foram de 23 MPa/333 K e 18 MPa/323 K. Concentrações de alimentação de 3,25% e de 2,4% em massa foram utilizadas. A membrana inorgânica, devido a sua natureza, não esteve sujeita ao fenômeno de plasticização. Já a camada polimérica da membrana de nanofiltração organomineral sofreu inchamento pela presença do CO_2 supercrítico,

mas não suficiente para causar perda de seletividade. O fluxo permeado de CO₂ demonstrou ser muito dependente da temperatura, mas invariável com o gradiente transmembrana aplicado, indicando um mecanismo de transporte predominantemente difusivo.

Krmelj et al. (2000) obtiveram bons resultados em testes acerca da resistência de membranas de polissulfona (ponto de corte igual a 25.000 g/mol) ao propano e ao CO₂ supercríticos sob uma temperatura de 35°C e pressão de 35 MPa. As propriedades das membranas utilizadas em meio supercrítico foram comparadas com as de membranas controle através de medidas de resistência hidrodinâmica e de ponto de corte. Não foram observadas alterações das propriedades físicas e funcionais das membranas expostas a propano e a CO₂ supercrítico. A membrana foi utilizada com sucesso como unidade de separação em um biorreator a membrana do tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) operado a 30 MPa e 30°C utilizando-se um sistema modelo de hidrólise de um éster de ácido oléico e de álcool oleil sob uma atmosfera de propano. Como catalisador utilizou-se a lipase hidrossolúvel de *Candida cylindracea*. O objetivo dos experimentos foi separar a enzima, de massa molecular em torno de 50.000 g/mol, da mistura de reação composta por éster, tampão aquoso e propano. A retenção da enzima pela membrana foi comprovada pela manutenção da conversão no reator por um período de até 400 minutos. Contrariamente, membranas de poli(metil metacrilato) também foram investigadas e demonstrou-se que este tipo de membrana sofre alterações significativas em presença de fluidos supercríticos, não sendo, portanto adequada para esta finalidade.

Líquidos viscosos como óleos minerais e óleos para máquinas foram tratados por meio de membranas cerâmicas em meio supercrítico com o intuito de remover metais. Gourgouillon et al. (2000) reportaram índices de retenção maiores que 99,5% para o zinco e o cobre, utilizando-se uma pressão de alimentação de 15 MPa, gradiente de pressão transmembrana de 1 MPa e temperaturas entre 353 e 393 K. Os processos desenvolvidos de recuperação de óleos minerais geraram o depósito de patentes (Commissariat à l'Énergie Atomique, 1998 e 2000).

A descafeinação de grãos de café é uma importante aplicação industrial do CO₂ supercrítico. Tradicionalmente, a separação da cafeína do CO₂ supercrítico é realizada por lavagem com água em uma torre a alta pressão. O sistema então é despressurizado, liberando-se o CO₂. A cafeína é, então, separada da água por meio de um sistema de cristalização-destilação. Pietsch et al. (1998) realizaram um estudo com o intuito de utilizar uma membrana de osmose inversa para recuperar a cafeína da água e substituir o processo de cristalização-destilação. Nesse trabalho foram utilizadas membranas comerciais de osmose inversa, verificando-se a influência de parâmetros como pressão, temperatura e concentração de cafeína na alimentação na retenção e no fluxo permeado. O objetivo do trabalho foi o de concentrar a cafeína na fração retida, reduzindo-se o esforço de destilação a um mínimo. Foram utilizados diferenciais de pressão transmembrana entre 1,5 e 5,5 MPa e índices de retenção maiores que 98,5% foram observados. Chiu e Tan (2001), por sua vez, buscaram realizar a separação da cafeína e de CO₂ supercrítico diretamente, através de uma membrana de nanofiltração com superfície filtrante formada por uma camada delgada de ZrO₂ – TiO₂. Índices de retenção de 100% e fluxo permeado de CO₂ de 3,8 kg.h⁻¹.m⁻² foram observados a 308 K e 7,95 MPa, com a aplicação de um gradiente de pressão de 0,2 MPa. Esses altos índices de retenção de cafeína associados com um bom fluxo permeado foram obtidos apenas na região próxima ao ponto crítico do CO₂. À medida que a pressão de alimentação foi aumentada para 12 MPa o índice de retenção caiu para 40%. A hipótese levantada foi a de que a formação de aglomerados de moléculas de CO₂ em torno de uma molécula de soluto, fato que ocorre na proximidade do ponto crítico, cause um impedimento estérico da passagem das moléculas de cafeína pela membrana, o que aumenta a retenção e, ao mesmo tempo, favorece a permeação de CO₂. Segundo cálculos realizados no trabalho, os aglomerados de CO₂ nas proximidades do ponto crítico poderiam conter 140 moléculas de CO₂ e medir cerca de 3nm de diâmetro.

A partir da revisão bibliográfica apresentada pode-se verificar que os estudos acerca do acoplamento de processos de separação por membranas a processos com CO₂ denso estão em fase inicial, com poucos trabalhos publicados a respeito. As maiores vantagens do acoplamento dos processos referem-se à redução dos custos de

recirculação do CO₂ nos sistemas a altas pressões e ao aumento da eficiência de processos de separação por membranas pela introdução do CO₂ supercrítico como um fator adicional de seletividade.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a separação do óleo essencial de noz moscada em solução com dióxido de carbono denso por meio de uma membrana de osmose inversa preparada em acetato de celulose. Os dados experimentais obtidos foram submetidos a uma análise fenomenológica para avaliar o mecanismo de transporte envolvido no processo de permeação de CO₂ denso.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os equipamentos, insumos e procedimentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente será apresentada a unidade em escala laboratorial disponível no LCP – Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC para a realização dos experimentos de permeação de CO₂ denso pelas membranas. Os métodos experimentais de permeação e os procedimentos analíticos empregados serão descritos com detalhes nas últimas seções do capítulo.

3.1 EQUIPAMENTO

Os ensaios de permeabilidade e de capacidade de retenção de óleos essenciais da membrana foram realizados na unidade laboratorial do LCP, a qual encontra-se esquematizada na Figura 7. O cilindro (C) de CO₂ comercial (99,95%) (White Martins, Brasil) abastecia um tanque pulmão encamisado (ST) cuja temperatura era controlada através de um banho termostático. O compressor (GB) (MAXPRO Technologies, DLE 15-1, Alemanha) era acionado para que fosse atingida no tanque pulmão uma pressão maior que a pressão de trabalho. O tanque pulmão era construído em aço inoxidável 316L, possuindo um volume interno de 4,6 litros. Duas células de aço inox 316L encamisadas, com diâmetro interno de 2,0 cm e volume interno de 30 cm³, eram colocadas em série. A célula Ce1 suportava a membrana (M) e o óleo essencial era colocado na célula Ce2 em um suporte de poliuretano. A temperatura nas células era controlada por um banho termocriostático. Colocava-se a membrana sobre um suporte metálico perfurado e a vedação era feita com anéis de poli(tetrafluoretileno). A área de fluxo da membrana era circular, correspondendo a 3,14 cm², utilizando-se regime de fluxo perpendicular. A pressão de operação na célula no retentado era monitorada através de um transdutor de pressão (TP) (AEP, modelo RTP12/BE53R, Itália) e controlada através de uma válvula agulha acionada pneumaticamente (VC) (Badger Meter, modelo 807, EUA) e que regulava o fluxo de CO₂ do tanque pulmão para a

célula. A manipulação da válvula VC era realizada por um controlador PID através de um software de monitoramento desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC. Na região do permeado a pressão era controlada por um regulador de pressão a montante (BPR) (TESCOM, modelo 26-1724-24, EUA). O óleo essencial permeado era recolhido à pressão atmosférica em tubos de ensaio previamente pesados (S). A coleta em cada tubo era realizada por um tempo determinado de cerca de 5 segundos, e uma série de 12 tubos por amostragem era pesada simultaneamente. O fluxo de CO₂ era medido à pressão atmosférica e temperatura ambiente por um medidor de fluxo (MF). Um medidor de fluxo a bolhas era utilizado no caso de vazões menores que 100 cm³.min⁻¹, enquanto que um medidor de fluxo digital (Key Instruments, PV005LPM0CC, EUA) era utilizado para vazões entre 100 e 5.000 cm³.min⁻¹.

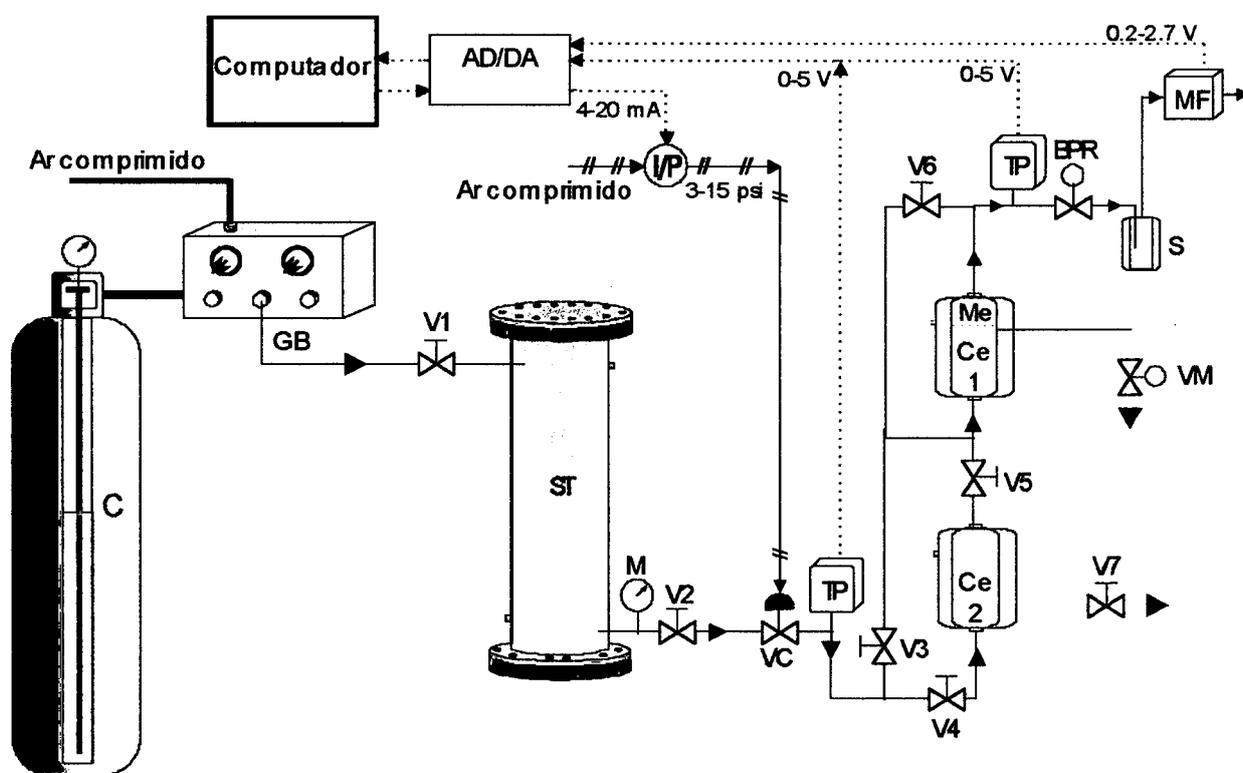


Figura 7 – Unidade experimental: (C) cilindro de CO₂; (GB) compressor; (ST) tanque pulmão; (M) manômetro; (VC) válvula de controle; (TP) transdutor de pressão; (Ce1, Ce2) células; (BPR) regulador de pressão; (S) separador; (MF) medidor de fluxo; (VM) válvula micrométrica; (V1-V7) válvulas.

3.2 MEMBRANA E ÓLEO ESSENCIAL

Utilizou-se neste trabalho uma membrana de osmose inversa preparada a partir de uma mescla de triacetato/diacetato de celulose (Osmonics, modelo CF, EUA). Esta membrana foi preparada para um índice de rejeição de NaCl de 0,95 a 60 psi, e é fornecida em geometria plana, na forma de folhas tamanho A4. O óleo essencial natural de noz moscada foi gentilmente fornecido pela empresa Duas Rodas Industrial (Jaraguá do Sul, SC, Brasil). Este óleo é composto principalmente por monoterpenos, monoterpenos oxigenados, compostos benzênicos e sesquiterpenos, em uma faixa de peso molecular de 134 g.mol^{-1} a 208 g.mol^{-1} .

3.3 PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS DE PERMEABILIDADE DAS MEMBRANAS AO CO₂ DENSO E AO ÓLEO ESSENCIAL

Os ensaios de permeabilidade da membrana ao CO₂ puro foram realizados utilizando-se apenas a primeira célula (Ce1, Fig. 7). Inicialmente, as válvulas V4, V5 e MV eram fechadas e a válvula V6 era aberta para promover igual pressurização de ambos os lados da membrana e evitar danos mecânicos. Então a válvula V6 era fechada e um gradiente de pressão era aplicado à membrana. Os diferenciais de pressão variavam de 1 a 4 MPa, e os fluxos correspondentes de CO₂ eram medidos até que valores estáveis fossem alcançados. As mesmas medidas de fluxo eram tomadas em duas etapas, uma de aumento e outra de decréscimo dos diferenciais de pressão aplicados, com o intuito de verificar a ocorrência de histerese nas curvas de fluxo \times gradiente de pressão. As medidas de fluxo de CO₂ eram realizadas computando-se a massa de CO₂ que deixava o sistema durante períodos pré-estabelecidos de tempo. O fluxo permeado estacionário de CO₂ era calculado como um valor médio entre as últimas medidas tomadas após a estabilização do processo. Este tipo de ensaio era realizado para cada amostra de membrana anteriormente à permeação de óleo essencial para promover uma compactação inicial da membrana e o seu condicionamento em meio supercrítico.

Os testes de retenção de óleo essencial foram realizados adicionando-se uma quantidade adequada de óleo essencial na segunda célula (Ce2) e permitindo que o CO₂ fluísse através desta célula antes de alcançar a membrana (Ce1). A quantidade de óleo necessária para que se alcançasse a concentração desejada no CO₂ denso foi calculada por relação P-V-T, utilizando-se o volume do sistema composto pelas duas células. Após igual pressurização em ambos os lados da membrana, as válvulas V3 e V6 eram fechadas e a válvula V4 era aberta de modo a colocar a célula Ce2 à mesma pressão que a célula Ce1. Então a válvula V5 era aberta, iniciando-se o teste de retenção. O óleo essencial era colocado na célula Ce1 sobre um suporte de poliuretano em quantidade suficiente para atingir a concentração mássica desejada no CO₂ denso à temperatura e pressão de trabalho (relação P-V-T). Durante o experimento, a massa de óleo essencial poderia eventualmente ser reposta pelo fechamento das válvulas V4 e V5 e realizando-se a despressurização da célula Ce2 pela válvula V7. Os experimentos de retenção foram realizados como segue: a pressão de trabalho era mantida constante e igual em ambas as células durante todo o experimento. Para cada gradiente de pressão aplicado à membrana, os fluxos mássicos de CO₂ e de óleo essencial eram medidos por três horas, de modo que valores estacionários pudessem ser obtidos. Para verificar a concentração de óleo essencial na alimentação, amostras eram retiradas pela válvula micrométrica localizada na célula Ce1, distante apenas 10 mm da superfície da membrana. A concentração de óleo na alimentação foi calculada com base na massa de óleo essencial recolhida (pesada em balança analítica de precisão $\pm 0,0001$ g) e o fluxo mássico de CO₂ durante o período de amostragem. O erro de medida da concentração de óleo na alimentação foi de 1%. O fluxo permeado de óleo essencial era medido gravimetricamente, em intervalos de tempo de 30 minutos, pela massa depositada em separadores de vidro (S) que coletavam pequenas amostras de óleo durante 5 a 10 segundos. Cada ponto experimental foi formado por uma série de 12 separadores que eram pesados juntos em uma balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$ g. O erro da medida de concentração de óleo no permeado foi de 3%. O cálculo do índice de retenção foi feito como um menos a razão entre a concentração mássica de óleo no permeado (% m/m) e a concentração mássica de óleo na alimentação (% m/m). O erro

associado ao cálculo do índice de retenção foi de 5%. Diferenciais de pressão de 2, 3 e 4 MPa foram aplicados sucessivamente, nesta ordem. As concentrações de óleo utilizadas na alimentação foram de 1, 5 e 10% em massa. Os experimentos foram sempre realizados, para uma mesma amostra de membrana, em ordem crescente de concentração de óleo essencial. Após a realização de todos os experimentos, a válvula micrométrica VM (vide Figura 7, capítulo 3) era aberta permitindo-se a remoção do óleo essencial presente nas células Ce1 e Ce2. Então permitia-se a passagem de CO₂ puro pelo sistema, promovendo-se a remoção gradual de resíduos de óleo essencial presentes na membrana e no permeado. O fluxo de CO₂ era acompanhado até sua estabilização. Então o sistema era despressurizado e a limpeza das células e tubulações realizado com álcool etílico e ar comprimido para completa secagem. Em todos os experimentos, incluindo aqueles de permeação de CO₂ puro, a pressão de trabalho foi de 12 MPa e três temperaturas foram empregadas: 23, 40 e 50°C. Essas temperaturas foram escolhidas pelo fato de estarem em uma faixa comum de temperaturas utilizadas em processos de extração de óleos essenciais por CO₂ denso. A pressão de trabalho de 12 MPa permitiu a aplicação de diferenças de pressão de até 4 MPa sem a ocorrência de mudança de fase de um lado a outro da membrana (pressão crítica do CO₂ = 7,38 MPa). Os experimentos foram realizados em duplicata com diferentes amostras de uma mesma folha de membrana para se verificar a variabilidade dos resultados obtidos.

3.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A avaliação de alterações de composição do óleo essencial de noz moscada permeado pela membrana foi realizada em um cromatógrafo a gás (Modelo HP 5890 series II, Hewlett-Packard, USA) utilizando uma coluna capilar PE-5 (20 m × 0.188 mm diâmetro interno, 0.4 µm espessura de filme). O detector de ionização de chama foi mantido a 280°C e a temperatura do injetor foi de 250°C. A temperatura do forno foi programada para aumentar de 60°C a 240°C a uma taxa de 3°C/min. O gás utilizado foi hidrogênio a uma taxa de fluxo de 1 ml/min, e o volume de amostra injetado foi de

0.1 μl de uma solução de CH_2Cl_2 a 10 % com uma taxa de *split* de 1:100. A identificação dos compostos baseou-se em cromatografia gasosa-espectrometria de massa (Modelo HP-5971 MSD, Hewlett-Packard, USA), co-injeção de padrões e no índice de Kovats.

3.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA DAS MEMBRANAS

As membranas foram analisadas morfológicamente com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (Philips, XL-30, Holanda) do Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro antes de serem analisadas. Para serem analisadas transversalmente, as membranas foram fraturadas em nitrogênio líquido para que as estruturas da camada filtrante e da subcamada não sofressem alterações.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística dos resultados experimentais obtidos com diferentes amostras e diferentes condições experimentais foi realizada na forma de um planejamento fatorial 3^3 . Este planejamento consistiu na análise de uma série de 27 experimentos com repetições envolvendo três fatores, cada um com três níveis, a saber: gradiente de pressão (2 MPa, 3 MPa e 4 MPa), concentração mássica de óleo na alimentação (1%, 5% e 10%) e temperatura (23°C, 40°C e 50°C). As respostas obtidas para cada experimento foram o índice de retenção de óleo (% - valor médio entre experimentos duplicados) e o fluxo permeado estacionário de CO_2 ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ - valor médio entre experimentos duplicados). A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento experimental utilizado.

Os efeitos principais de cada fator sobre cada resposta do processo (calculados como a média dos efeitos do fator nos níveis dos demais fatores sobre as respostas do processo) foram comparados com a estimativa do erro padrão de cada uma das

respostas e considerados estatisticamente significativos caso fossem maiores do que este erro padrão (Barros Neto et al., 1995). Os efeitos de interação secundários e terciários não foram considerados nesta análise.

Tabela 4 – Matriz do planejamento experimental.

Ensaio	Temperatura (°C)	Gradiente de pressão (MPa)	Concentração mássica de óleo na alimentação (%)
1	23	2	1
2	23	2	5
3	23	2	10
4	23	3	1
5	23	3	5
6	23	3	10
7	23	4	1
8	23	4	5
9	23	4	10
10	40	2	1
11	40	2	5
12	40	2	10
13	40	3	1
14	40	3	5
15	40	3	10
16	40	4	1
17	40	4	5
18	40	4	10
19	50	2	1
20	50	2	5
21	50	2	10
22	50	3	1
23	50	3	5
24	50	3	10
25	50	4	1
26	50	4	5
27	50	4	10

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados experimentais obtidos na unidade laboratorial referentes à permeação de CO₂ puro pela membrana (seção 4.1) e das misturas de óleo essencial de noz moscada com CO₂ denso (seção 4.2). A análise fenomenológica dos resultados experimentais é discutida na seção 4.3 que apresenta, separadamente, as abordagens matemáticas empregadas para descrever o fluxo permeado de CO₂ e de óleo essencial pela membrana CF.

4.1 PERMEABILIDADE DA MEMBRANA AO CO₂ PURO

Para cada amostra da membrana CF observou-se que, durante os primeiros 10 a 15 minutos dos experimentos de permeação de CO₂ puro, ao menor gradiente de pressão aplicado ($\Delta P=1$ MPa), o fluxo de CO₂ sofreu uma redução de cerca de 50% e alcançou um valor estacionário. Essa redução provavelmente ocorreu devido a uma acentuada compactação inicial da membrana. A Figura 8 apresenta as seções transversais da membrana CF observada ao microscópio eletrônico de varredura antes e após o uso a gradientes de pressão de até 4 MPa. A compactação levou a uma redução irreversível na espessura da membrana de aproximadamente 56%.

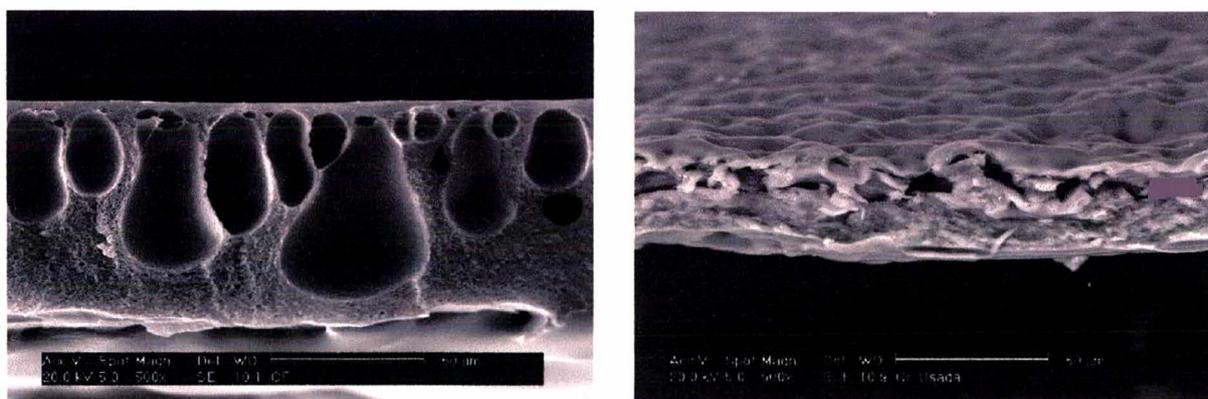


Figura 8 – Fotomicrografias de fraturas da membrana CF antes (esquerda) e após o uso (direita).

A Figura 9 apresenta a dependência do fluxo permeado estacionário de CO₂ denso com a diferença de pressão transmembrana aplicada, utilizando-se pressão de alimentação de 12 MPa e três diferentes temperaturas. Pode-se verificar que o fluxo mássico apresentou uma relação linear com o gradiente de pressão aplicado. Para cada temperatura, o gradiente de pressão transmembrana foi propositadamente aumentado e depois reduzido, com o intuito de se observar eventuais diferenças de fluxo após aplicação do maior gradiente de pressão. Conforme pode ser visualizado pela Figura 9, não foram observadas diferenças significativas de fluxo permeado nas etapas de incremento e de decréscimo de ΔP , indicando que a membrana não sofreu uma compactação adicional quando o gradiente de pressão foi aumentado até 4 MPa.

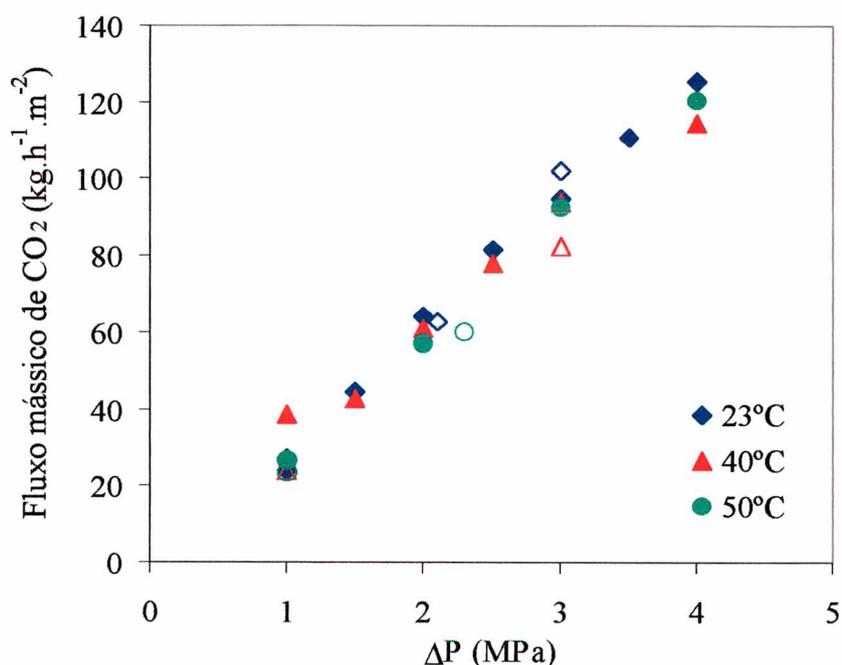


Figura 9 – Dependência do fluxo de CO₂ com o gradiente de pressão transmembrana para a membrana CF a diferentes temperaturas. Símbolos cheios: etapa de incremento do gradiente de pressão; símbolos vazios: etapa de decréscimo do gradiente de pressão.

Também não houve diferenças significativas de permeabilidade entre as temperaturas testadas. As diferenças calculadas mostraram-se menores ou da mesma ordem da variabilidade encontrada entre diferentes amostras retiradas de uma mesma

folha de membrana. A permeabilidade foi calculada como a inclinação da reta com melhor ajuste aos pontos experimentais da Figura 9 pelo método dos mínimos quadrados. A permeabilidade média da membrana CF ao dióxido de carbono denso a 12 MPa e às temperaturas de 23°C, 40°C e 50°C foi de $32,1 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{MPa}^{-1}$, com um desvio padrão de $2,8 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{MPa}^{-1}$. Sarrade et al. (1996) também encontraram uma relação linear entre o fluxo de CO_2 e o gradiente de pressão transmembrana para membranas organominerais de nanofiltração, eficientes na separação de compostos de massa molecular entre 500 e 1000 g/mol. A permeabilidade dessas membranas ao dióxido de carbono denso variou entre 96 e $192 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{MPa}^{-1}$, variando com a pressão e a temperatura de trabalho.

As variações de fluxo com o gradiente de pressão observadas em diferentes amostras tomadas da mesma folha de membrana são apresentados na Tabela 4. Os valores de média de fluxo referem-se a médias conjuntas dos fluxos estacionários obtidos nos experimentos realizados a 23°C, 40°C e 50°C, uma vez que a temperatura não exerceu influência significativa sobre o processo. Devido às diferenças observadas, buscou-se comparar sempre as mesmas amostras, indicando-se os desvios encontrados em diversos experimentos. As diversas amostras testadas sempre apresentaram a mesma característica de insensibilidade do fluxo de CO_2 à temperatura e de dependência linear com o gradiente de pressão transmembrana.

Tabela 5 – Variações de fluxo permeado estacionário de CO_2 obtidas com diferentes amostras da folha de membrana nas temperaturas de 23°C, 40°C e 50°C.

Gradiente de pressão (MPa)	Fluxo mínimo de CO_2 ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Média do fluxo de CO_2 ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Fluxo máximo de CO_2 ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
2	45,9	60,8	76,0
3	92,5	96,2	103,8
4	114,6	120,1	125,2

4.2 EXPERIMENTOS DE RETENÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL EM CO₂ DENSO

Experimentos de retenção de óleo essencial foram realizados pela variação de três parâmetros: temperatura, concentração de óleo essencial na alimentação e gradiente de pressão transmembrana. As Figuras 10 a 18 apresentam resultados de fluxo de CO₂ e de retenção de óleo obtidos com o emprego de diferentes parâmetros. Para cada temperatura e concentração de óleo na alimentação, os gradientes de pressão de 2 a 4 MPa eram aplicados sucessivamente, tomando-se medidas de fluxo e de índice de retenção em cada um dos gradientes por um período de até 3 horas. No início dos experimentos foram observadas pequenas reduções no fluxo de CO₂, mas valores estacionários foram atingidos rapidamente. Houve flutuações nos índices de retenção do óleo essencial, mas não foram verificadas tendências específicas de aumento ou redução com o tempo ou com o gradiente de pressão aplicado. O índice de retenção apresentado foi calculado como a relação entre a diferença de concentração de óleo na alimentação e no permeado, e a concentração na alimentação.

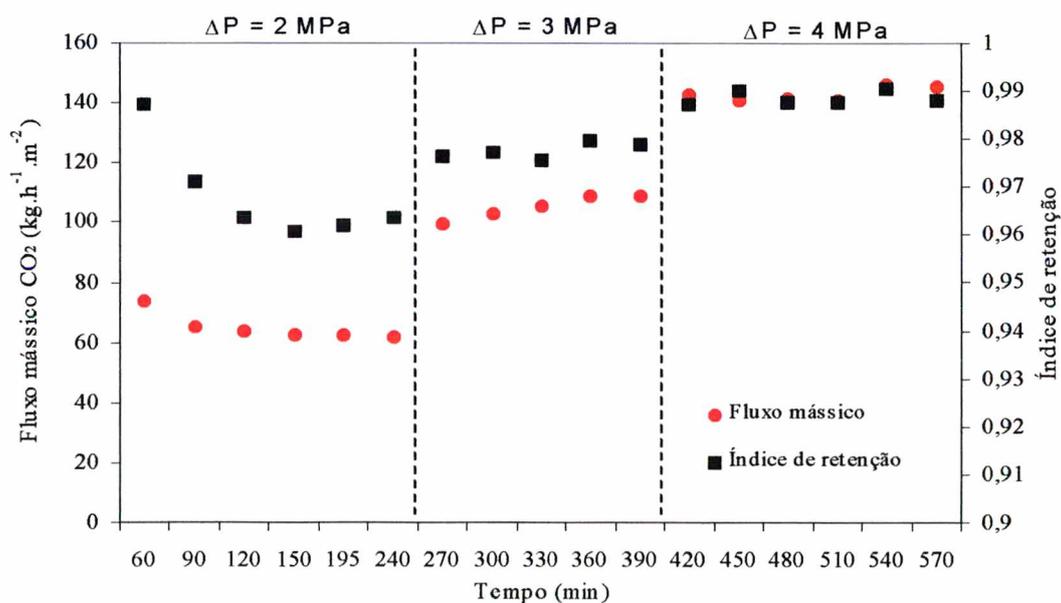


Figura 10 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 23°C; concentração de óleo essencial: 1%.

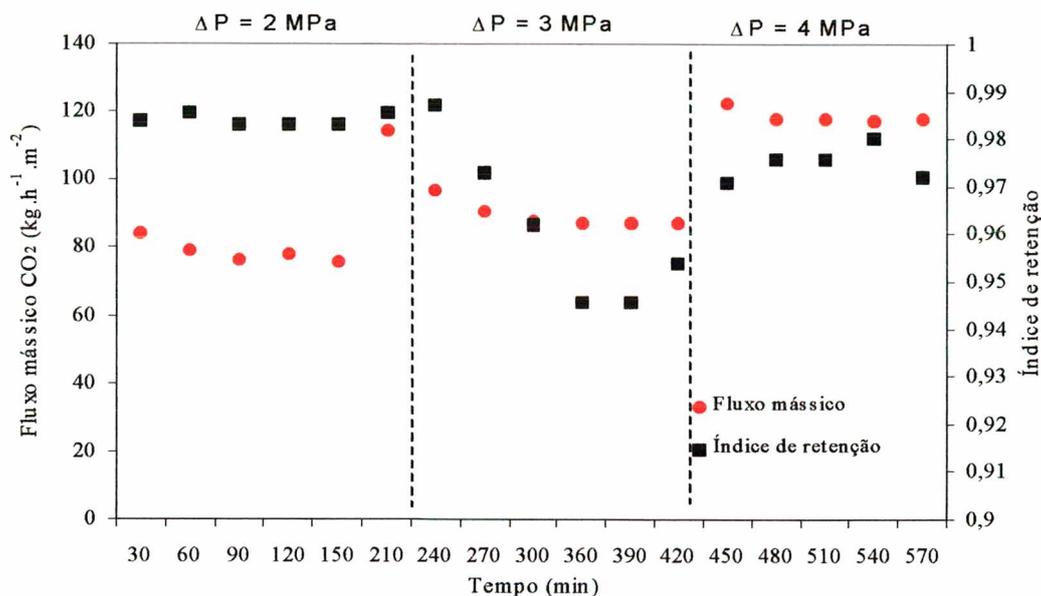


Figura 11 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 40°C; concentração de óleo essencial: 1%.

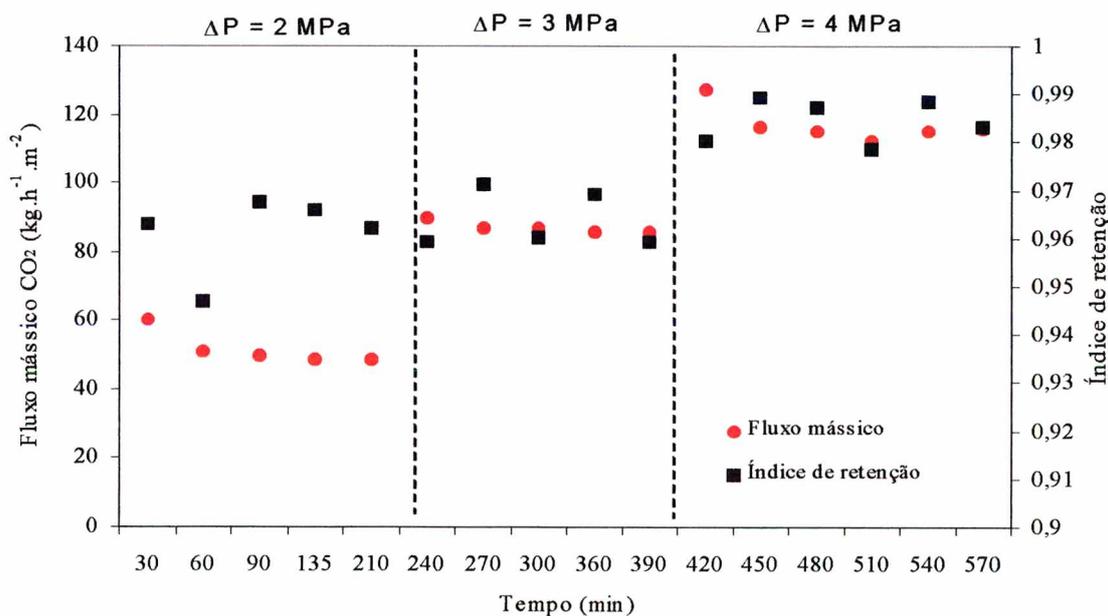


Figura 12 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 50°C; concentração de óleo essencial: 1%.

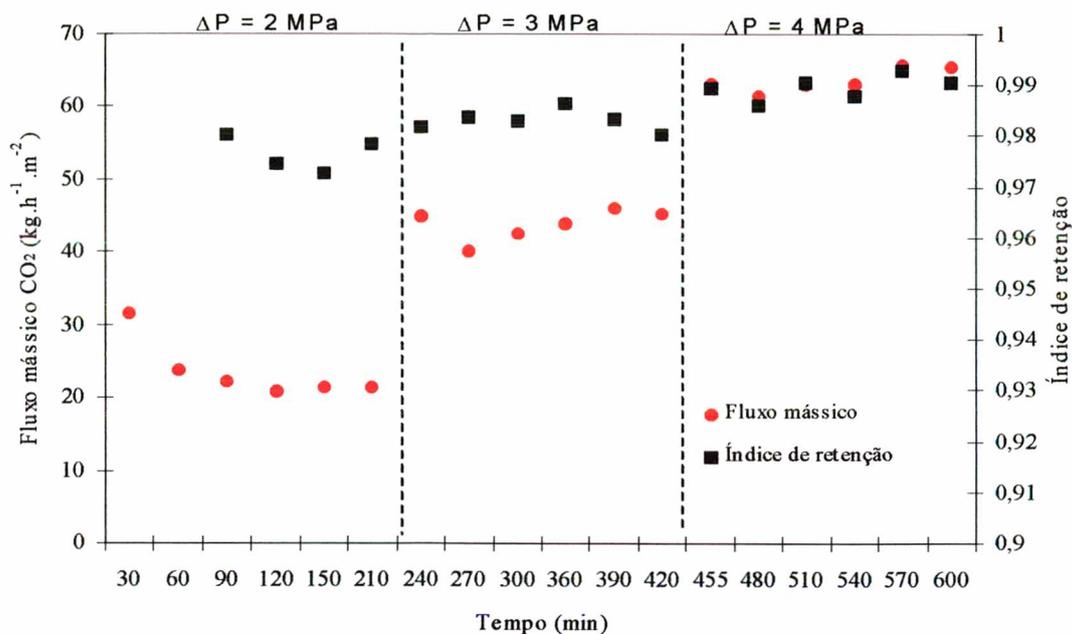


Figura 13 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 23°C; concentração de óleo essencial: 5%.

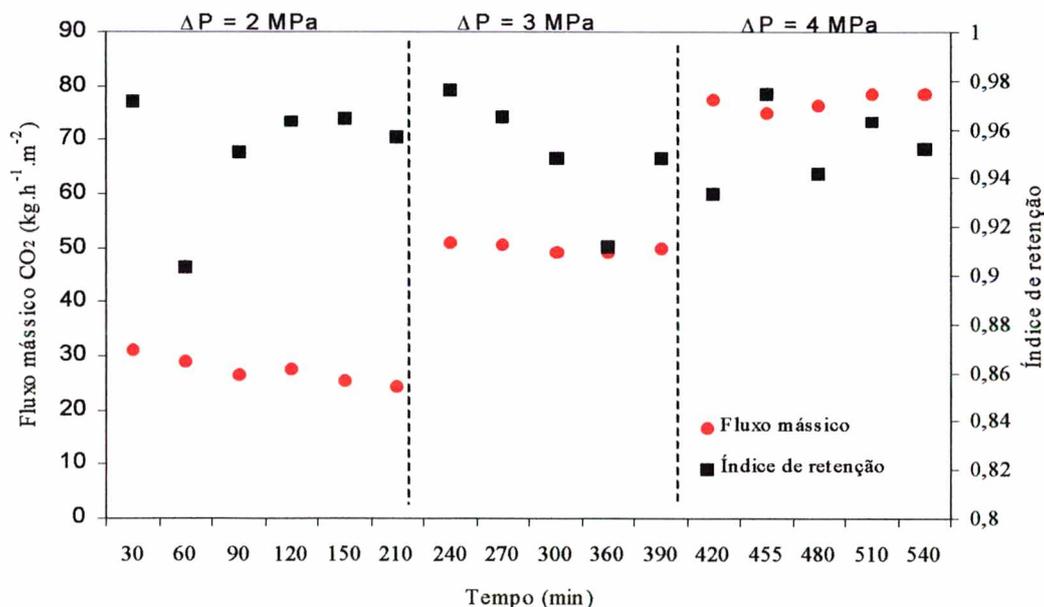


Figura 14 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 40°C; concentração de óleo essencial: 5%.

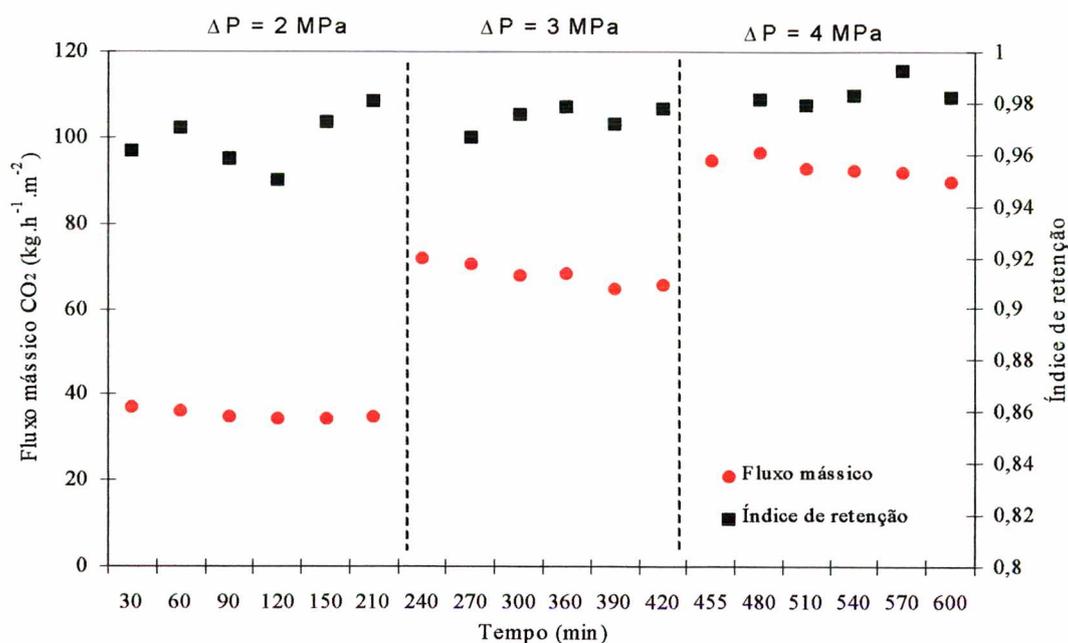


Figura 15 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 50°C; concentração de óleo essencial: 5%.

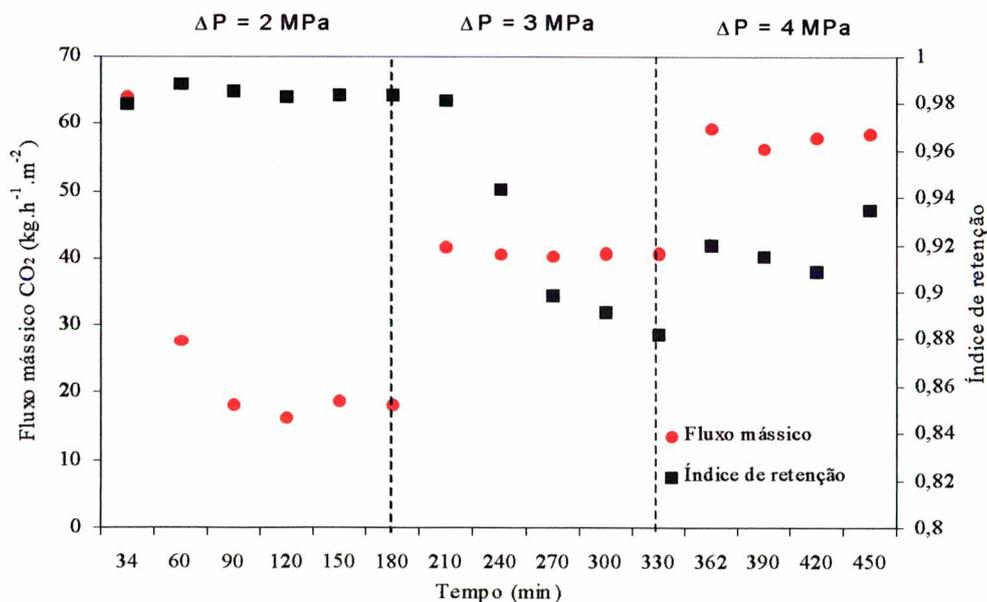


Figura 16 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 23°C; concentração de óleo essencial: 10%.

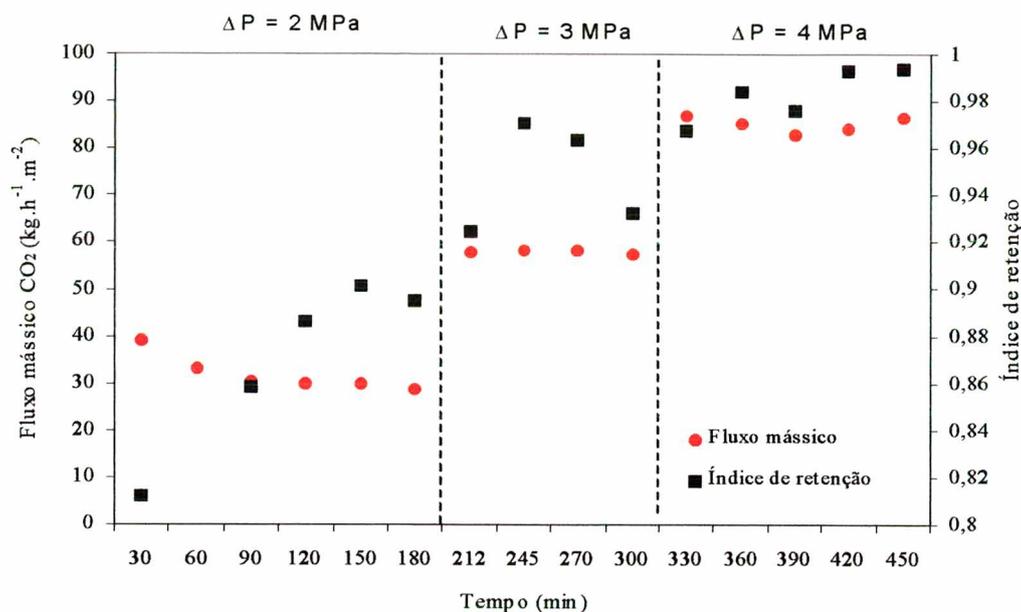


Figura 17 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 40°C; concentração de óleo essencial: 10%.

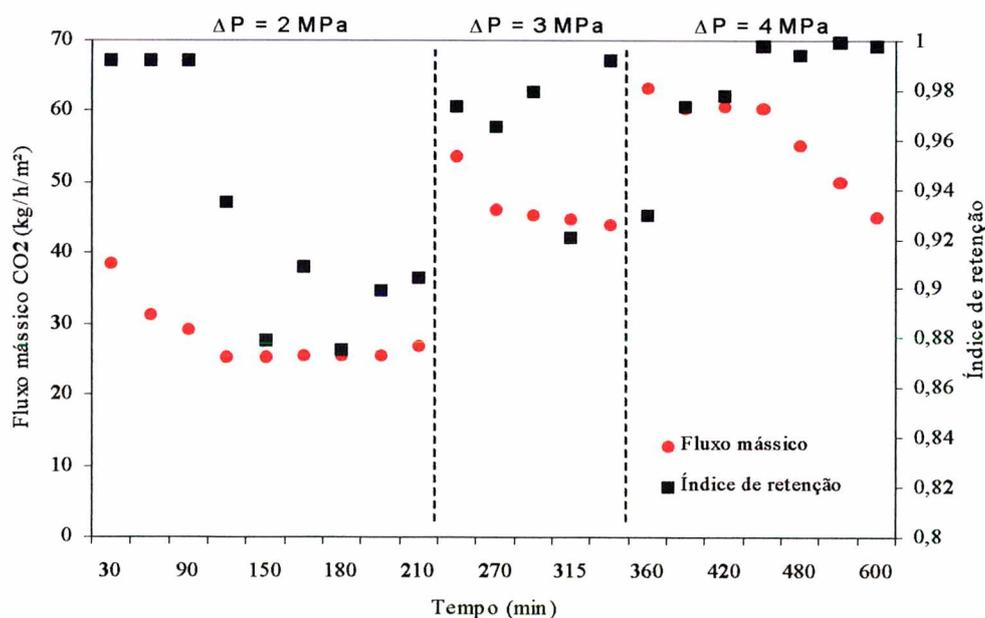


Figura 18 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ e da retenção de óleo essencial com o tempo para diferentes gradientes de pressão transmembrana aplicados. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; temperatura: 50°C; concentração de óleo essencial: 10%.

Análises estatísticas foram realizadas através de um planejamento fatorial a partir dos resultados experimentais apresentados nas Figuras 10 a 18, com o intuito de verificar a influência dos parâmetros de processo sobre o fluxo de CO₂ e sobre a retenção de óleo essencial (vide seção 3.6). A Tabela 6 apresenta os efeitos calculados para o planejamento fatorial 3³ da Tabela 4. Os efeitos sobre o fluxo permeado estacionário de CO₂ foram comparados com o desvio padrão amostral médio obtido, igual a 1,44 kg.h⁻¹.m⁻². Já no caso do índice de retenção, os efeitos calculados foram comparados com o erro experimental de 5% relativo à obtenção desta medida, uma vez que este valor é maior do que o desvio padrão calculado entre as amostras, igual a 1,64%.

Tabela 6 – Efeitos principais calculados para o planejamento fatorial 3³.

Fatores	Alterações de níveis do fator	Efeito sobre a média do fluxo permeado estacionário de CO ₂ (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Efeito sobre a média do índice de retenção (%)
Temperatura	23°C para 40°C	0,85	-1,3
	23°C para 50°C	-0,428	0,4
	40°C para 50°C	-1,32	1,7
Gradiente de pressão	2 MPa para 3 MPa	64,1	-0,2
	2 MPa para 4 MPa	49,8	1,0
	3 MPa para 4 MPa	22,8	1,3
Concentração de óleo na alimentação	1% para 5%	-40,8	-0,4
	1% para 10%	-53,0	-2,2
	5% para 10%	-12,2	-2,5

Concluiu-se, com base na Tabela 6, que nenhum dos fatores exerceu influência significativa sobre o índice de retenção, uma vez que o valor dos efeitos foi sempre menor do que o erro experimental de 5%. Como foi observado anteriormente com relação ao fluxo de CO₂ puro, a temperatura não exerceu efeito significativo sobre o

fluxo permeado de CO₂ na presença de óleo essencial, pois os efeitos calculados são menores que o erro padrão calculado de 1,44 kg.h⁻¹.m⁻². Por outro lado, o fluxo de CO₂ foi afetado significativamente pelo gradiente de pressão transmembrana e pela concentração de óleo essencial na alimentação. O aumento do gradiente de pressão de, por exemplo, 2 para 4 MPa levou a um aumento médio de fluxo permeado de CO₂ de 64,1 kg.h⁻¹.m⁻², enquanto que o aumento de 1% para 5% na concentração de óleo na alimentação levou a uma redução média de 40,8 kg.h⁻¹.m⁻² no fluxo permeado de CO₂. Os efeitos das alterações do gradiente de pressão e da concentração de óleo na alimentação sobre a média do fluxo permeado estacionário de CO₂ podem ser observados na Figura 19.

Para todas as temperaturas empregadas, a permeabilidade da membrana ao CO₂ diminuiu com o aumento de concentração de óleo essencial na corrente de alimentação de uma forma essencialmente linear no intervalo testado. A Figura 20 apresenta os valores de permeabilidade médios entre as diferentes temperaturas e para os três valores de concentração de óleo na alimentação obtidos por regressão linear das curvas de fluxo.

A relação entre o fluxo de CO₂ puro e o gradiente de pressão transmembrana foi medido à mesma temperatura e para as mesmas amostras de membrana antes e após a permeação de óleo essencial em solução com CO₂ denso. Conforme ilustrado na Figura 21, a permeabilidade da membrana ao CO₂ puro foi quase que totalmente recuperada após a permeação de óleo essencial. Este fato indica que a redução da permeabilidade durante a permeação das misturas de CO₂ denso e óleo essencial pode ser atribuída à ocorrência de polarização de concentração e ao baixo índice de colmatagem da membrana.

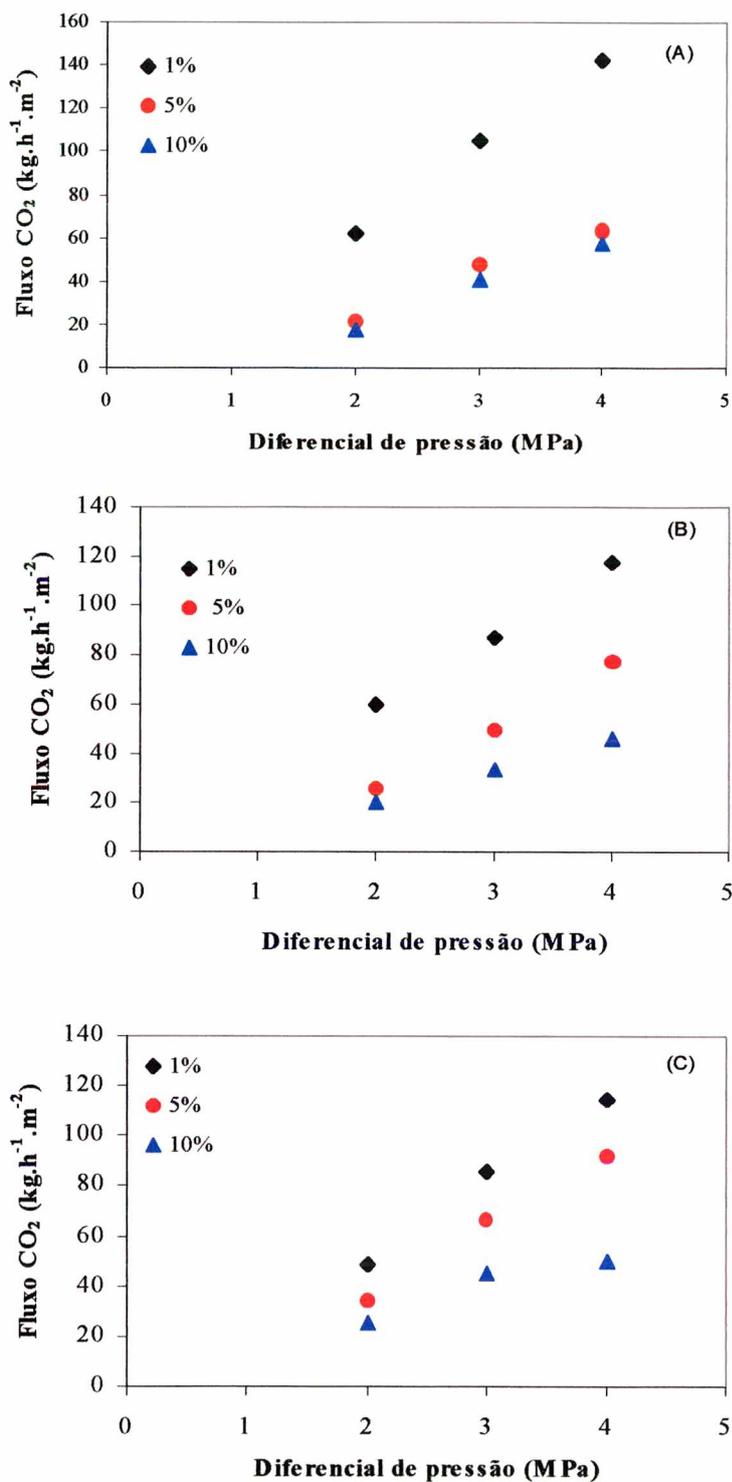


Figura 19 – Dependência do fluxo permeado de CO₂ com o gradiente de pressão e com a concentração de óleo essencial na alimentação a diferentes temperaturas. (A) 23°C; (B) 40°C; (C) 50°C.

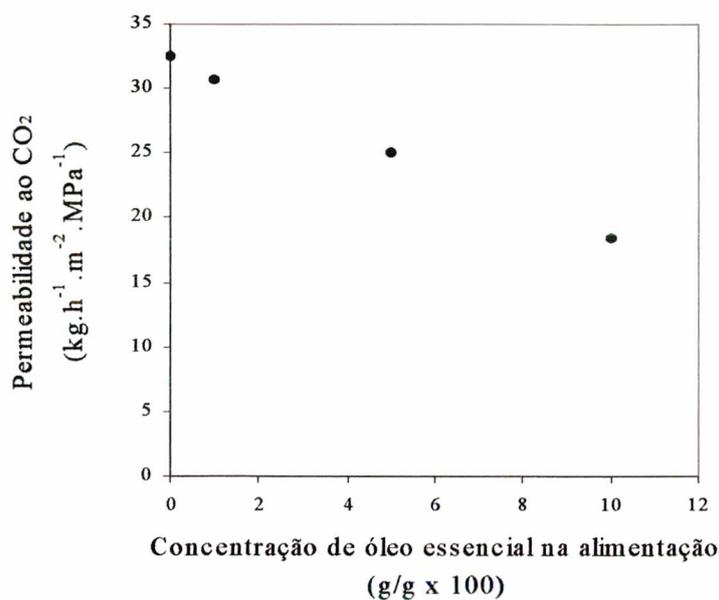


Figura 20 – Dependência da permeabilidade média da membrana ao CO₂ com a concentração de óleo na alimentação (valores médios obtidos entre 23°C, 40°C e 50°C).

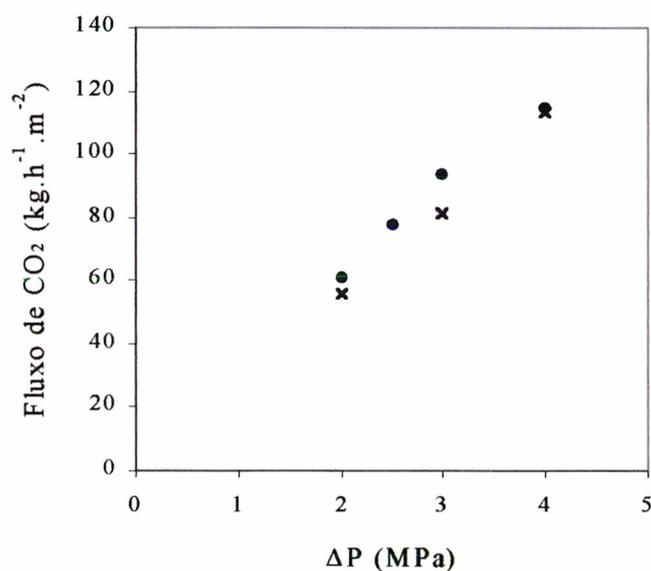


Figura 21 – Dependência entre o fluxo mássico de CO₂ e o gradiente de pressão para uma mesma amostra de membrana antes (●) e após (×) a permeação de óleo essencial.

A Tabela 7 apresenta as variações de resultados obtidas com diferentes amostras da membrana CF para o caso dos experimentos de retenção de óleo essencial de noz moscada, conforme apresentado nas Figuras 10 a 18. A retenção média da membrana, tomando-se os resultados obtidos em todas as condições experimentais, foi de 92,5 %.

Tabela 7 – Variações de fluxo permeado de CO₂ e de índice de retenção de óleo essencial obtidas com diferentes amostras da membrana CF e diferentes condições experimentais.

Concentração de óleo essencial na alimentação (%)	Gradiente de pressão transmembrana (MPa)	Fluxo médio de CO ₂ (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Fluxo mínimo de CO ₂ (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Fluxo máximo de CO ₂ (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Índice de retenção médio de óleo (±5%) (%)	Índice de retenção mínimo de óleo (±5%) (%)	Índice de retenção máximo de óleo (±5%) (%)
1	2	51,8	36,0	62,1	94,0	84,8	98,3
	3	82,8	53,1	105,0	93,3	82,4	97,8
	4	114,7	84,0	142,7	96,0	89,4	98,8
5	2	27,0	21,2	34,6	92,0	78,1	97,6
	3	52,5	46,4	66,5	91,9	76,9	98,3
	4	75,5	63,7	91,6	91,2	72,2	98,9
10	2	21,1	17,8	25,6	91,0	79,5	98,7
	3	39,7	33,6	45,0	91,2	80,9	96,6
	4	51,2	46,2	57,4	92,1	77,6	98,7

Análises cromatográficas realizadas nas correntes de permeado e na alimentação indicaram, qualitativamente, que a composição química do óleo essencial de noz moscada apresentada na Tabela 3 (seção 2.2) não sofreu alterações após permeação pela membrana, mantendo-se o mesmo perfil de compostos mais abundantes e nas mesmas proporções do óleo introduzido na alimentação. No entanto, a ausência de um cromatógrafo acoplado à unidade experimental e a dificuldade na coleta e na manutenção da qualidade de amostras pequenas não permitiram que fossem obtidas análises quantitativas conclusivas a respeito do perfil de composição do óleo essencial permeado. A membrana foi exposta a um ambiente com CO₂ denso por períodos de até

180 horas sem alterações na retenção de óleo essencial ou no fluxo de CO₂, indicando manutenção das propriedades funcionais, boa resistência mecânica da membrana aos elevados gradientes de pressão aplicados e boa resistência química ao ambiente supercrítico e ao óleo essencial de noz moscada.

4.3 ANÁLISE FENOMENOLÓGICA

A natureza dos fenômenos de transferência de massa por membranas semi-permeáveis pode ser convectiva e/ou difusiva, dependendo das características da membrana e dos fluidos em questão. No caso de membranas de osmose inversa, a literatura afirma que o mecanismo de transporte é predominantemente difusivo (Habert et al., 1997; Bitter, 1991). No entanto, para uma melhor avaliação fenomenológica, análises mais completas devem ser realizadas com base em evidências experimentais, levando-se em consideração o tipo de fluido envolvido no processo. Sarrade et al. (1996) observaram, para o caso de membranas organominerais de nanofiltração utilizadas em meio supercrítico, um mecanismo de permeação que seguia a lei de Poiseuille predominantemente à lei de Knudsen. No presente trabalho, utilizou-se a análise dos resultados experimentais para a escolha e aplicação de um modelo matemático fenomenológico que pudesse fornecer informações sobre a natureza da permeação de CO₂ e de óleo essencial pela membrana de osmose inversa utilizada.

4.3.1 Modelagem matemática da permeação de CO₂ pela membrana

O CO₂ denso é um fluido compressível que, ao atravessar a membrana pela aplicação de um gradiente de pressão, sofre redução de sua massa específica, ocasionando o surgimento de um gradiente de concentração. A Tabela 8 apresenta os valores, segundo tabela da IUPAC (Angus et al., 1973), de massa específica do CO₂ para cada condição de temperatura e de diferença de pressão utilizadas neste trabalho.

A pressão de alimentação é de 12 MPa. Pode-se verificar, por esta tabela, as grandes diferenças de concentração transmembrana do solvente encontradas nos experimentos realizados.

Tabela 8 – Massa específica do CO₂ para cada condição de pressão e temperatura utilizada. Pressão de alimentação = 12 MPa.

Temperatura (°C)	Gradiente de pressão transmembrana (MPa)	Massa específica do CO ₂ na alimentação ($\pm 5 \text{ kg.m}^{-3}$)	Massa específica do CO ₂ no permeado ($\pm 5 \text{ kg.m}^{-3}$)
23	2	850	835
	3	850	825
	4	850	815
40	2	715	625
	3	715	525
	4	715	275
50	2	580	395
	3	580	275
	4	580	215

A Figura 22 apresenta a dependência entre o fluxo permeado estacionário de CO₂ puro e a diferença de massa específica do solvente de um lado a outro da membrana. Não é observada nenhuma relação entre o fluxo de CO₂ puro e o gradiente de concentração ou de massa específica, sendo o fluxo praticamente constante para um mesmo gradiente de pressão transmembrana. Este fator, aliado à relação linear de fluxo com o gradiente de pressão aplicado e à insensibilidade da permeabilidade à variação de temperatura (consequentemente, às variações de densidade e viscosidade do CO₂), indicam um comportamento predominantemente convectivo durante a permeação de CO₂ pela membrana, sendo o gradiente de pressão a força motriz para o fluxo. Segundo a teoria da termodinâmica do irreversível (vide seção 2.3.4), o fluxo de CO₂ poderia ser expresso pela Equação 12:

$$J = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (12)$$

onde J é o fluxo permeado de CO_2 ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), L_p é a permeabilidade da membrana ao solvente ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$), ΔP é o gradiente de pressão transmembrana aplicado (MPa) e $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica transmembrana (MPa) que, no caso de fluxo de solvente puro, é igual a zero. A Equação 12 representa a linearidade da dependência entre o fluxo permeado e o gradiente de pressão aplicado, conforme foi demonstrado neste trabalho através da Figura 2. Para as temperaturas de 23°C , 40°C e 50°C , a permeabilidade da membrana ao CO_2 puro (L_p) é de $32,087 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$ (vide seção 4.1) ou $8,91\times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{MPa}^{-1}$.

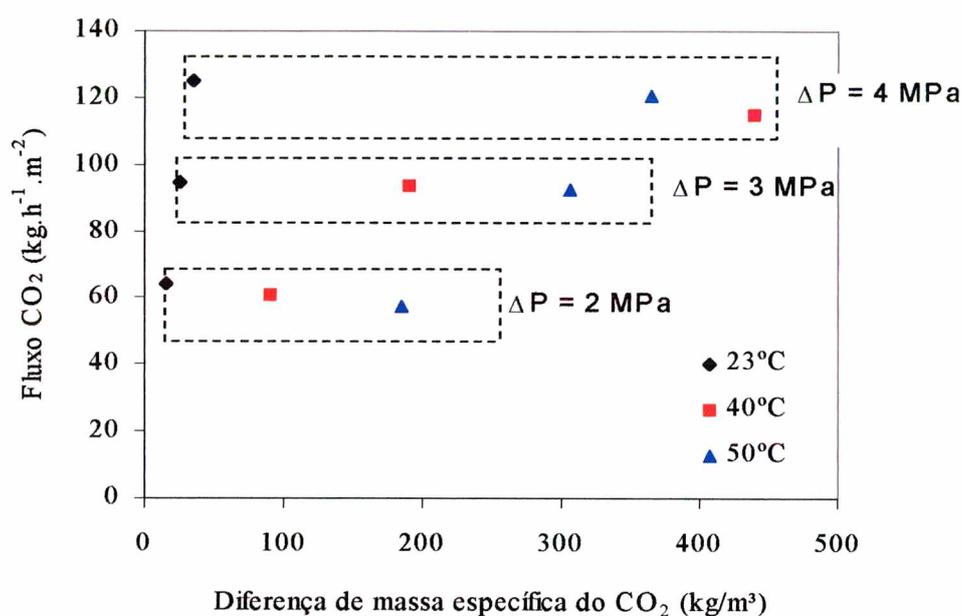


Figura 22 – Dependência do fluxo de CO_2 puro com a diferença de massa específica entre a alimentação e o permeado para as três temperaturas testadas.

Durante os experimentos de permeação de CO_2 e óleo essencial de noz moscada observou-se, conforme apresentado em detalhes na seção 4.2, um decréscimo de L_p com o aumento da concentração de óleo na alimentação (Figura 20). Cálculos realizados utilizando-se a Equação 12 demonstraram que apenas a redução da força motriz pelo gradiente de pressão osmótica ($\Delta\pi$) eventualmente causado pela diferença de concentração de óleo essencial entre a alimentação e o permeado não seria suficiente para explicar a redução de fluxo permeado de CO_2 com o aumento da

concentração de óleo essencial na alimentação. De fato, experimentalmente observou-se a ocorrência de fluxo de CO₂ com gradientes de pressão de 1 MPa e concentração de alimentação de 10%, o que indica que um eventual gradiente de pressão osmótica estabelecido para o caso da maior concentração de alimentação utilizada deva ser inferior a este valor. Experimentos foram realizados buscando-se observar, no equipamento disponível, o estabelecimento de um gradiente de pressão osmótica entre uma concentração de 10% em massa de óleo essencial no lado retido e CO₂ puro no lado permeado. Ambos os lados da célula foram colocados a uma pressão de 12 MPa, e o sistema foi mantido com temperatura controlada durante períodos de até 24 horas, não sendo observado o estabelecimento de nenhum gradiente de pressão (precisão de $\pm 0,2$ MPa), que seria equivalente à pressão osmótica. Portanto, neste trabalho, $\Delta\pi$ foi considerado desprezível quando em comparação com os gradientes de pressão utilizados.

A hipótese levantada na seção 4.2 acerca da ocorrência de polarização de concentração devido ao elevado índice de retenção e à reversibilidade do fenômeno de redução da permeabilidade (Figura 21) pode ser representada esquematicamente pela Figura 23. Nessa figura apresenta-se o modelo da teoria do filme, que trata especificamente desse fenômeno e que assume uma concentração de soluto uniforme na superfície da membrana. A polarização de concentração consiste no aumento da concentração de soluto na interface membrana/solução, ocasionando retrodifusão, estabelecimento de um perfil de concentração de soluto na região próxima à superfície da membrana e redução do fluxo permeado. No caso de não ocorrer bloqueio dos poros ou adsorção, a polarização de concentração é um fenômeno totalmente reversível e o fluxo permeado de solvente puro é totalmente recuperado (Habert et al., 1997), fato que foi observado experimentalmente neste trabalho.

Geraldes et al. (2001) propuseram um modelo matemático para representar processos de nanofiltração de soluções aquosas de PEG 1000, sacarose e sulfato de sódio, com índices de retenção de até 99%. O modelo considerou as equações de Navier-Stokes para representar o perfil de velocidade das soluções que foram introduzidas tangencialmente sobre uma membrana em configuração de placa plana.

Para prever a permeação foi utilizada a Equação 12, baseada na termodinâmica do irreversível, associada à teoria do filme.

No presente trabalho, em que foi utilizado fluxo perpendicular, a velocidade mássica sobre a membrana foi considerada unidimensional, constante e uniforme sobre toda a superfície da membrana, e igual à velocidade de permeação. Como o fluxo permeado de óleo essencial é desprezível em comparação com o fluxo de CO_2 (no máximo 1% em massa), assumiu-se o fluxo de CO_2 como sendo igual ao fluxo total permeado.

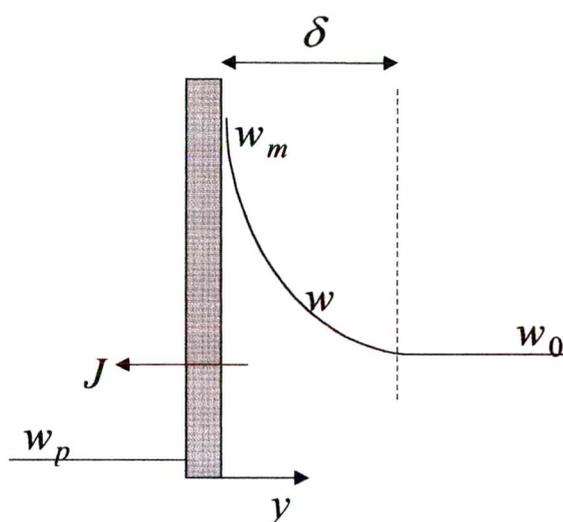


Figura 23 – Representação esquemática da teoria do filme, que representa o fenômeno de polarização de concentração: J = fluxo permeado de CO_2 ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), w = concentração de soluto (% m/m), w_0 = concentração de soluto na alimentação (% m/m), w_m = concentração de soluto na superfície da membrana (% m/m), w_p = concentração de soluto no permeado (% m/m), y = coordenada espacial, δ = espessura da camada de polarização (m).

Experimentalmente observou-se que o estado estacionário foi atingido rapidamente nos testes de permeação, mantendo-se o fluxo e a retenção constantes após menos de 15 minutos em todos os experimentos realizados. Portanto, optou-se por trabalhar com a modelagem matemática do estado estacionário. Neste caso, o modelo matemático da teoria do filme pode ser representado pela Equação 13:

$$D_{AB} \frac{d^2 w}{dy^2} - v \frac{dw}{dy} = 0 \quad (13)$$

onde D_{AB} é o coeficiente binário de difusão do óleo essencial de noz moscada no CO_2 denso na alimentação ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) e v é a velocidade do CO_2 na alimentação ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). As condições de contorno são representadas pelas Eqs. 14 e 15.

$$y = 0, \quad \rho D_{AB} \left. \frac{dw}{dy} \right|_{y=0} = \rho_p v_p w f' \quad (14)$$

$$y = \delta, \quad w = w_0 \quad (15)$$

$$f' = \frac{w_m - w_p}{w_m} \quad (16)$$

Onde f' é o índice de retenção intrínseco da membrana (Eq. 16), v_p é a velocidade no permeado ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ é a massa específica da solução na alimentação ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) e ρ_p é a massa específica da solução no permeado ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Assumiu-se que os valores de massa específica da solução são iguais aos do CO_2 puro.

A condição de contorno representada pela Equação 14 estabelece continuidade de fluxo de solvente e de soluto na interface membrana/alimentação através de um balanço de massa que iguala o fluxo total na alimentação ao fluxo permeado. A Equação 13 possui solução analítica obtida pela aplicação das condições de contorno (Eqs. 14 e 15):

$$J = \frac{D_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{w_m - w_p}{w_0 - w_p} \right) \quad (17).$$

A Equação 13, que representa a teoria do filme, explica a influência da polarização de concentração sobre o fluxo, mas não o relaciona com o gradiente de pressão transmembrana aplicado. A relação com ΔP é dada pela Equação 12, que deve se unir à equação do filme (Eq. 17) de alguma forma. Em seu trabalho, Gerald et al. (2001) observaram que os fluxos permeados calculados pela Equação 12 foram

sistematicamente maiores do que os valores experimentais correspondentes. Observaram, também, que as diferenças entre os valores aumentou com o aumento da concentração de soluto na alimentação. As diferenças foram explicadas como um desvio da equação fenomenológica que envolve a diferença de pressão osmótica (Eq. 12), que foi então corrigida com um fator dependente da concentração do soluto na solução adjacente à membrana, conforme descrito pela Equação 18:

$$J = -\Lambda(w_m)L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (18)$$

onde $\Lambda(w_m)$ é o fator de correção da Equação 12, que é dependente da concentração de soluto na superfície da membrana.

No presente trabalho, não são conhecidos os parâmetros D_{AB} , δ e w_m , sendo $\Delta\pi$ considerado desprezível. Pode-se estimar D_{AB} pela equação de Wilke-Chang, muito utilizada, por simplicidade, para sistemas supercríticos (Eq. 19) (Riazi e Whitson, 1993):

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (19)$$

onde M_B é a massa molecular do CO_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), T é a temperatura (K), V_A é o volume molar do soluto ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), φ é o fator de associação do solvente (1,0 para o CO_2) e μ_B é a viscosidade do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP). A viscosidade do solvente pode ser calculada pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov (1972), citada por Sovová e Procházka (1993). A Tabela 9 apresenta os valores de D_{AB} calculados pela Eq. 19 e os valores de μ_B calculados pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov.

Tabela 9 – Valores de D_{AB} calculados pela equação de Wilke-Chang, e de μ_B calculados pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov. Pressão de alimentação: 12MPa.

Temperatura	D_{AB} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	μ_B (cP)
23 °C	$7,66 \times 10^{-9}$	0,0822
40 °C	$11,24 \times 10^{-9}$	0,0592
50 °C	$15,70 \times 10^{-9}$	0,0436

Com base nos valores experimentais de J obtidos para cada condição de temperatura, gradiente de pressão e concentração de óleo na alimentação, os valores de w_m foram calculados para cada uma dessas condições, assumindo-se valores diversos para δ (Eq. 17). Então, pela Equação (18), foram calculados os fatores de correção (Λ) para cada w_m calculado utilizando-se um valor específico de δ , também com base nos valores experimentais de J e na permeabilidade média da membrana ao CO_2 puro ($L_p = 32,1 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1}$). Assumiu-se a retenção média de óleo como sendo de 92,5% para todos os experimentos, utilizando-se este valor para o cálculo da concentração mássica de óleo no permeado (w_p). A diferença de pressão osmótica ($\Delta\pi$) foi considerada desprezível com relação aos elevados valores de ΔP utilizados, tomando-se como base as informações experimentais obtidas e discutidas anteriormente nesta seção. Dados experimentais de fluxo obtidos para as mesmas condições de ΔP e de w_0 , mas a temperaturas diferentes, foram utilizados juntos para representar a variabilidade dos resultados, uma vez que a temperatura não exerceu efeitos estatisticamente significativos sobre o processo de permeação (vide seção 4.2). Os valores médios de $\Lambda(w_m)$ foram relacionados graficamente com w_m médio calculado para cada concentração de óleo na alimentação. Encontrou-se uma relação do tipo potencial entre esses dois valores, sendo que o valor de δ foi ajustado até que a melhor relação entre $\Lambda(w_m)$ e w_m fosse encontrada, ou seja, buscando o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . A melhor relação entre os valores foi encontrada para $\delta = 400 \mu\text{m}$

(coeficiente de correlação igual a 1,0), e está representada na Equação 20 e na Figura 24.

$$\Lambda(w_m)=0,1164 w_m^{-0,6686} \quad (20)$$

Verificou-se que o fator de correção ($\Lambda(w_m)$) torna-se cada vez menor à medida que a concentração de óleo na superfície da membrana aumenta. Resultado semelhante foi encontrado por Geraldés et al. (2001) na modelagem da permeação de PEG1000 por uma membrana de nanofiltração. Segundo os cálculos realizados, observa-se que, devido à polarização, a concentração de óleo na superfície da membrana chega a cerca de 4% (m/m) quando a concentração mássica de óleo na alimentação é de 1%, a cerca de 10% (m/m) quando a concentração mássica de óleo na alimentação é de 5% e a aproximadamente 17% (m/m) quando 10% (m/m) de óleo são introduzidos na alimentação.

A relação representada na Equação 20 foi utilizada na Equação 18 para o cálculo dos valores de J . Seguindo a metodologia utilizada na elaboração do gráfico da Figura 24, empregou-se nos cálculos o fator de correção $\Lambda(w_m)$ médio obtido para uma mesma concentração de óleo na alimentação e diferentes temperaturas e gradientes de pressão transmembrana. A Tabela 10 e a Figura 25 apresentam os valores calculados e a comparação com os valores experimentais.

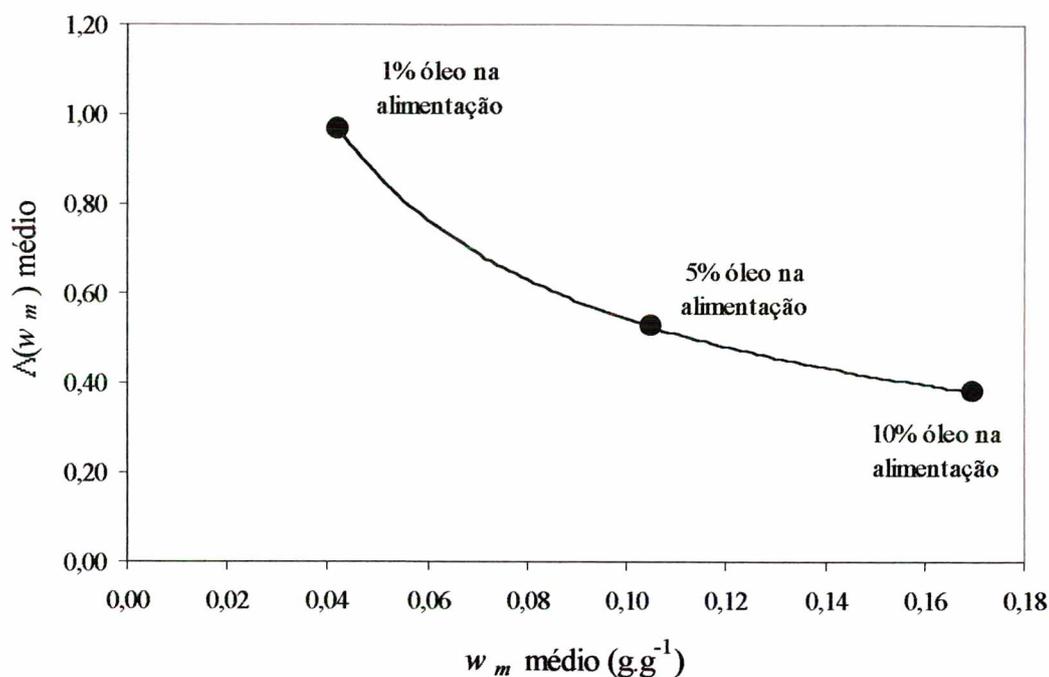


Figura 24 – Relação entre $\Lambda(w_m)$ e w_m médios (médias tomadas entre valores às condições de concentração de óleo na alimentação e diferentes temperaturas e gradientes de pressão).

Tabela 10 – Comparação entre os valores de J calculados e os valores experimentais.

Concentração de óleo na alimentação	ΔP (MPa)	J calculado ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	J experimental ($\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Relação média entre J calculado e J experimental
1	2	0,0173	0,0174	0,99
	3	0,0260	0,0258	1,01
	4	0,0346	0,0345	1,00
5	2	0,0094	0,0076	1,24
	3	0,0141	0,0148	0,95
	4	0,0187	0,0215	0,87
10	2	0,0068	0,0059	1,15
	3	0,0102	0,0110	0,93
	4	0,0136	0,0142	0,96

Considerando-se a variabilidade experimental observada entre os fluxos mássicos de solvente obtidos com diferentes amostras da membrana, a relação encontrada entre os valores calculados e experimentais de J foi muito boa. Os bons resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático indicam que as hipóteses formuladas a respeito da natureza dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no presente trabalho são consistentes. Trata-se, portanto, de um processo predominantemente convectivo cuja força motriz é um gradiente de pressão, e a ocorrência de polarização de concentração pode explicar a redução de fluxo de CO_2 observada experimentalmente à medida que aumenta a concentração de óleo na alimentação. A Equação 12 pode ser corrigida por um fator dependente da concentração de óleo na superfície da membrana, associando-se o fluxo permeado causado pelo gradiente de pressão com a redução de fluxo causada pela polarização de concentração (Eq. 17). A ocorrência do fenômeno de plasticização da membrana de acetato de celulose ocasionada pela presença de CO_2 denso (vide discussão na seção 2.3.3) é comprovada pela literatura e provoca o inchamento da cadeia polimérica, o que facilita o transporte de substâncias através da membrana. Esse fenômeno pode ser responsável pela possibilidade de representação matemática do fluxo permeado de CO_2 por fenômenos fundamentalmente convectivos, o que não seria esperado no caso de uma membrana anisotrópica com pele densa como a membrana de osmose inversa utilizada neste trabalho.

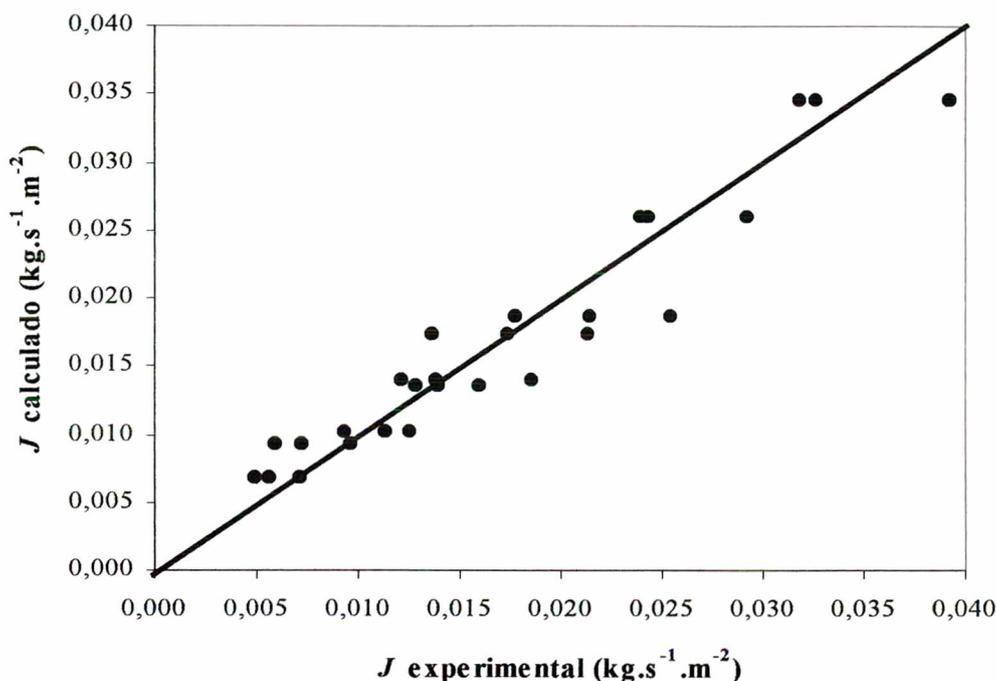


Figura 25 – Comparação entre os valores de J experimentais e calculados.

4.3.2 Modelagem matemática da permeação de óleo essencial pela membrana

As Figuras 26 e 27 apresentam, respectivamente, a dependência da média dos fluxos estacionários experimentais de óleo essencial de noz moscada pela membrana CF com o gradiente de pressão transmembrana e com o gradiente de concentração de óleo essencial. Os valores de fluxo apresentados referem-se a médias obtidas para os mesmos valores de ΔP e de concentração de óleo na alimentação, mas a diferentes temperaturas, pois análises estatísticas realizadas comprovaram a inexistência de uma relação estatisticamente significativa entre a temperatura e o fluxo permeado de óleo essencial.

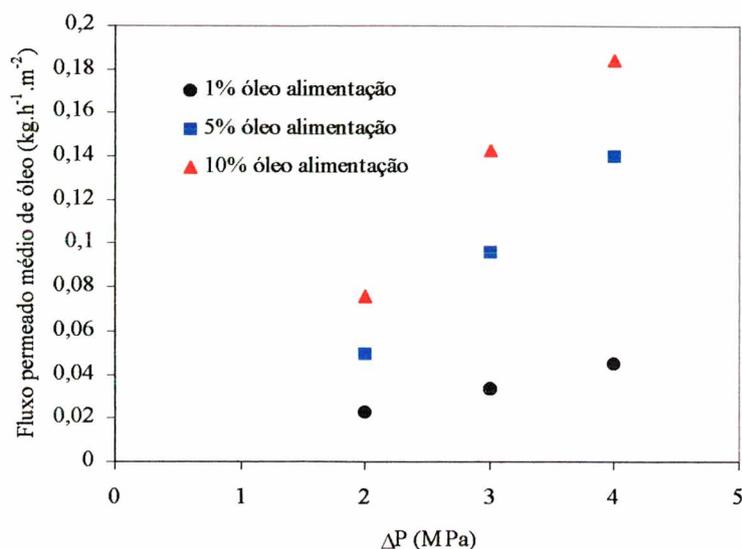


Figura 26 – Dependência entre a média do fluxo permeado estacionário de óleo essencial de noz moscada e o gradiente de pressão para diferentes concentrações de óleo na alimentação. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; valores médios de fluxo entre 23°C, 40°C e 50°C.

Observa-se pelas Figuras 26 e 27 a dependência entre o fluxo permeado de óleo e os gradientes de pressão e de concentração, o que indica, além da contribuição do fluxo de solvente, que é diretamente proporcional ao gradiente de pressão (Figura 19), uma contribuição difusiva ao mecanismo de transporte do óleo pela membrana.

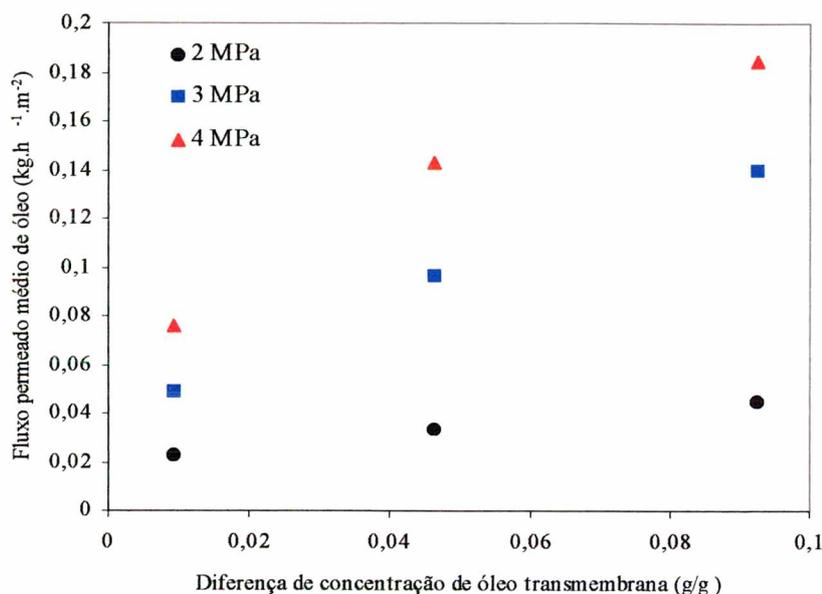


Figura 27 – Dependência entre a média do fluxo permeado de óleo essencial de noz moscada e o gradiente de concentração de óleo para diferentes gradientes de pressão transmembrana. Pressão constante de alimentação: 12 MPa; valores de fluxo médios entre 23°C, 40°C e 50°C.

Tomando-se como base as informações experimentais e a teoria da termodinâmica dos processos irreversíveis, o fluxo médio de óleo essencial poderia ser expresso pela Equação 7 (vide seção 2.3.4) onde $\Delta\pi$ é considerado desprezível (vide discussão na seção 4.3.1) e J_V é considerado igual ao fluxo de CO_2 (J) devido aos elevados índices de retenção observados experimentalmente. Desta forma, o fluxo permeado de óleo essencial (J_s) é descrito pela Equação 21.

$$J_s = C_{s,av}(1-\sigma)J \quad (21)$$

Na Equação 21, os valores de $C_{s,av}$ foram calculados com base nas concentrações de alimentação, não sendo levado em conta o fenômeno de polarização de concentração, e os valores de J utilizados foram os calculados pelo modelo matemático na seção 4.3.1. Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizada a retenção média de 92,5% para todas as condições de gradiente de pressão,

temperatura e concentração de óleo na alimentação. O valor σ foi ajustado com o intuito de minimizar o erro quadrático entre os valores calculados e experimentais do fluxo permeado de óleo, sendo que os fluxos experimentais referem-se aos índices de retenção médios apresentados na Tabela 7. A Figura 28 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Verifica-se a minimização da somatória do erro quadrático na região em torno de σ igual a 0,76. A Tabela 11 e a Figura 29 apresentam os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 21 com o valor ajustado de σ igual a 0,76. Observa-se uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados para as concentrações de óleo na alimentação de 5% e de 10% com a utilização de um único valor de σ . O valor de 0,76 encontrado significa, segundo postulado por Onsager, a predominância de fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial. Para a concentração de óleo na alimentação de 1%, o valor de σ deveria ser maior que 0,76 para melhorar a concordância entre os resultados experimentais e os valores calculados, significando, neste caso, uma contribuição ainda maior de mecanismos de transferência de massa difusivos.

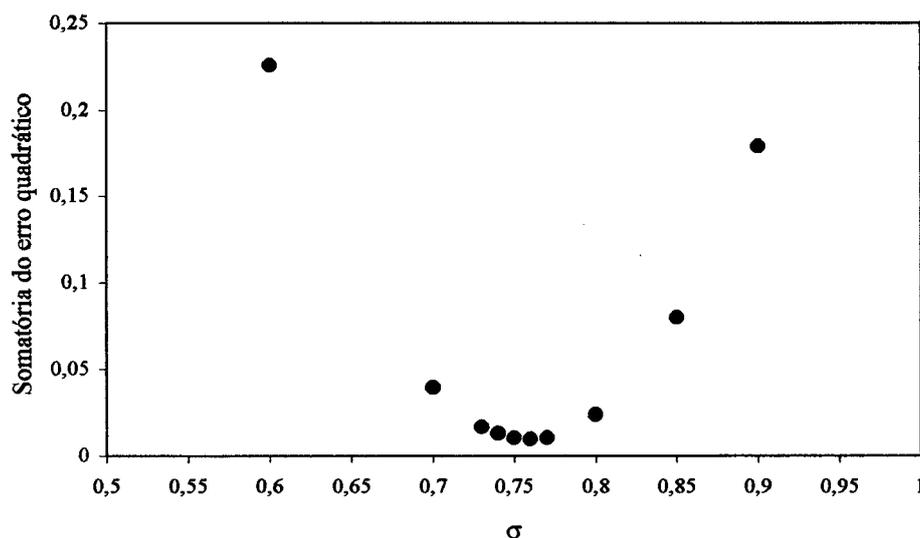


Figura 28 – Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ .

Tabela 11 – Comparação entre os fluxos de soluto experimentais ($J_s \text{ exp}$) e calculados ($J_s \text{ calc}$) ($\sigma = 0,76$).

Concentração de óleo na alimentação	ΔP (MPa)	$J_s \text{ calc} \times 10^{-5}$ (kg.s ⁻¹ .m ⁻²)	$J_s \text{ exp} \times 10^{-5}$ (kg.s ⁻¹ .m ⁻²)	Relação média entre J_s calculado e J_s experimental
1	2	1,48	1,04	1,42
	3	2,22	1,73	1,28
	4	2,96	1,38	2,14
5	2	4,03	3,02	1,33
	3	6,04	5,99	1,00
	4	8,01	9,47	0,85
10	2	5,83	5,28	1,10
	3	8,74	9,70	0,90
	4	11,66	11,24	1,04

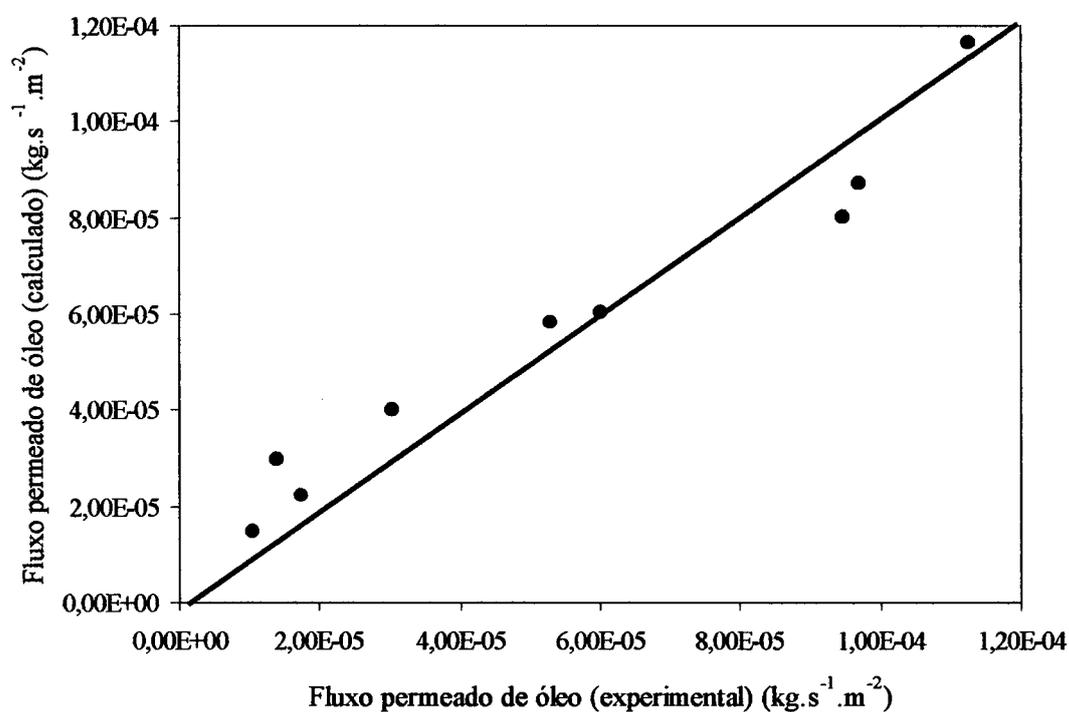


Figura 29 – Relação entre os fluxos de soluto experimentais e calculados para σ igual a 0,76.

5 CONCLUSÕES

Obtiveram-se bons resultados referentes à utilização da membrana comercial de osmose inversa fabricada em acetato de celulose para a separação de óleo essencial de noz moscada de misturas com dióxido de carbono denso. A membrana apresentou boa resistência mecânica aos elevados gradientes de pressão empregados e manteve suas características funcionais após contato com o óleo essencial de noz moscada e com o CO₂ denso por períodos de até 180 horas. Obteve-se um índice médio de retenção de 92,5% do óleo essencial, independentemente da temperatura, do gradiente de pressão e da concentração de óleo na alimentação utilizados.

O fluxo permeado de CO₂ apresentou uma relação linear com o gradiente de pressão empregado, não sendo observada qualquer relação estatisticamente significativa com a temperatura de operação do sistema no intervalo estudado. O aumento na concentração de óleo na alimentação de 1% para 10% em massa levou a uma redução do fluxo permeado de CO₂, fato que foi atribuído, devido a sua demonstrada reversibilidade, ao fenômeno de polarização de concentração. Durante os experimentos de permeação, o estado estacionário foi atingido em menos de 15 minutos, tanto com relação ao fluxo permeado de solvente quanto com relação aos índices de retenção de óleo. Fotomicrografias da membrana antes e após o uso demonstraram que ocorreu uma redução na sua espessura de cerca de 50%, fato devido à intensa compactação pelos gradientes de pressão de até 4 MPa aplicados.

Com relação aos mecanismos de transporte envolvidos no processo em questão, análises dos resultados experimentais obtidos permitem verificar que a permeação do solvente segue um padrão tipicamente convectivo. O fluxo de CO₂ não sofreu influência do gradiente de concentração transmembrana gerado pela variação de massa específica do CO₂ do lado da fração retida para o lado do permeado pela redução de pressão. Também não foi influenciado pela temperatura de operação do sistema. Utilizando-se uma equação matemática relacionando a proporcionalidade linear do fluxo mássico de CO₂ com o gradiente de pressão aplicado associada à equação que representa o fenômeno de polarização de concentração, foi possível descrever a permeação de solvente pela membrana incluindo-se os efeitos de redução de fluxo

permeado devida ao aumento da concentração de óleo essencial na alimentação. As duas equações foram relacionadas através de um fator de correção dependente da concentração de óleo na superfície da membrana, utilizando-se como parâmetro de ajuste a espessura da camada de polarização. Estabeleceu-se uma relação do tipo exponencial entre o fator de correção empregado e a concentração de óleo na superfície da membrana. A espessura da camada de polarização que melhor ajustou os dados experimentais foi de 400 μm .

A modelagem matemática da permeação de óleo essencial pela membrana foi realizada com base na termodinâmica dos processos irreversíveis, relacionando-se de forma diretamente proporcional o fluxo permeado de óleo com o fluxo permeado total e com a diferença média logarítmica da concentração de soluto na alimentação e no permeado. O parâmetro σ foi utilizado como parâmetro de ajuste visando minimizar a somatória do erro quadrático entre os fluxos experimental e calculado. O valor mínimo do erro calculado foi obtido para um valor σ igual a 0,76, o que indica, pela maior proximidade ao valor 1, um mecanismo de permeação predominantemente difusivo. Experimentalmente observou-se que o fluxo permeado de óleo essencial de noz moscada possuía uma dependência linear com os gradientes de pressão e de concentração de óleo, também sendo linearmente dependente da concentração de óleo na alimentação.

A modelagem matemática baseada na termodinâmica do irreversível é limitada no sentido de fornecer informações fenomenológicas acerca de mecanismos de transferência de massa que ocorrem no interior das diferentes camadas que compõem a membrana semi-permeável. No entanto, sua utilização, aliada às observações experimentais, permite chegar a conclusões relacionadas a mecanismos médios de transporte envolvidos no processo de permeação, além de não requerer o conhecimento de parâmetros relacionados à estrutura interna da membrana ou a fenômenos de transferência de massa mais complexos e que sejam de difícil obtenção.

É conhecido, na literatura, o fenômeno de plasticização de membranas poliméricas, inclusive de acetato de celulose, causado pela presença de CO_2 a pressões elevadas. A plasticização promove um aumento da mobilidade das cadeias

poliméricas, facilitando a permeação de substâncias pela membrana, o que pode levar, inclusive, a perda de seletividade. No presente trabalho levantou-se a hipótese de que o fenômeno de plasticização possa ter levado uma membrana de osmose inversa como a utilizada, a apresentar um comportamento predominantemente convectivo com relação ao fluxo permeado de CO₂, quando se esperava uma predominância de mecanismos difusivos. Pela mesma razão, o aumento da mobilidade das cadeias poliméricas pode ter levado a uma facilitação da permeação do óleo essencial juntamente com o CO₂, mas, neste caso, em um grau bastante inferior.

A utilização de uma pressão de alimentação de 12 MPa e de gradientes de até 4 MPa permitiram a eficiente separação do óleo essencial de noz moscada do CO₂ denso sem a necessidade de despressurização do sistema, o que evita a mudança de fase do CO₂, reduzindo os custos de recompressão. Sob estas condições, a área de filtração necessária para um módulo de membrana projetado para trabalhar em uma unidade de extração em escala piloto com um fluxo de CO₂ de 10,8 kg/h seria de 0,237 m². Os resultados experimentais obtidos neste trabalho indicam que, para a utilização da membrana CF em um módulo de extração supercrítica em maior escala, é preciso manter uma baixa concentração de óleo essencial sobre a membrana e promover fluxo tangencial, visando reduzir a espessura da camada de polarização e evitar a redução do fluxo permeado de CO₂.

Como continuação dos trabalhos sugere-se o estudo do processo de separação do óleo essencial em regime de fluxo tangencial, visando melhorar a relação entre fluxo permeado de CO₂ e área filtrante. Sugere-se, também, a realização de estudos em escala piloto, em um sistema conectado diretamente a uma unidade de extração de óleo essencial a partir da matriz vegetal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFRANE, G. e CHIMOWITZ, E. H. Experimental investigation of a new supercritical fluid – inorganic membrane separation process. **Journal of Membrane Science**, 116, p. 293 – 299, 1996.
- AMBROSANE, L., GUARINO, G., SARTORIO, R., VITAGLIANO, V. Diffusion in the system poly(vinylidene fluoride) – water – dimethylformamide at 20°C. Implications for the membrane casting process. **Journal of Membrane Science**, 45, p. 299 – 310, 1989.
- ANGUS, S., ARMSTRONG, B., de REUCK, K. M. **International thermodynamic tables of the fluid state carbon dioxide**. New York: Pergamon Press. v. 3, cap. 2, 1973.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da Unicamp. Cap. 3, 1995.
- BIRTIGH, A., STOLDT, G., BRUNNER, G. New method for supercritical fluid regeneration. **The Journal of Supercritical Fluids**, 8, p. 162, 1995.
- BIRTIGH, A. e BRUNNER, G. Regeneration of loaded supercritical fluids. **The Journal of Supercritical Fluids**, 9, p. 227, 1996.
- BITTER, J. G. A. **Transport Mechanisms in membrane separation processes**, Plenum Press, Nova Iorque, 1991, cap. 2.
- BOS, A., PÜNT, I. G. M., WESSLING, M., STRATHMANN, H. CO₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers. **Journal of Membrane Science**, 155, p. 67 – 78, 1999.
- BRUNNER, G. **Gas extraction: an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation processes**. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994, v. 4, 386p.
- BUNGAY, P. M. Transport principles – porous membranes. In: BUNGAY, P. M., LONDSALE, H. K., de PINHO, M. N. **Synthetic membranes: science, engineering and applications**. Dordrecht, Holanda: Reidel Publishing Company, 1986.

- CHERYAN, M. **Ultrafiltration Handbook**, Technomic Publishing Company, Lancaster – EUA, 1986, cap. 2.
- CHIOU, J. S., BARLOW, J. W., PAUL, D. R. Plasticization of glassy polymers by CO₂. **Journal of Applied Polymer Science**, 30, p. 2633 – 2642, 1985.
- CHIU, Y. W. e TAN, C. S. Regeneration of supercritical carbon dioxide by membrane at near critical conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, 21, p. 81 – 89, 2001.
- CLEMENTS, L. L. Polymer science for engineers. In: **Engineered Materials Handbook – Engineering Plastics**, E.U.A: ASM International, 1988, v. 2, p. 115 – 119.
- COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, SCHRIVE, L., PERRE, C., SARRADE, S. **Method and installation for tangential filtration of a viscous liquid**. Int. B01D-037/02. FR 2761899. 15 abr. 1997, 16 out. 1998.
- COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, SARRADE, S., CARLÉS, M., PERRE, C., VIGNET, P. **Process and installation for the separation of heavy and light compounds by extraction using a supercritical fluid and nanofiltration**. Int. B01D-061/00. US 5.961.835. 10 jun. 1997, 05 out 1999.
- COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, SCHRIVE, L., SARRADE, S., GOURGOUILLON, D. **Procedé de traitement d'une huile utilisant un fluide a l'état supercritique**. Int. B01D-011/04. FR2790479. 2 mar. 1999, 8 set 2000.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. Cambridge, Inglaterra: Cambridge University Press, 2. ed., 1997, cap. 15.
- FAO. Nutmeg processing and marketing in Grenada. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/v4084e/v4084e04.htm> Acesso em: 23 out. 2001.
- GERALDES, V., SEMIÃO, V., PINHO, M. N. Flow and mass transfer modelling of nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, 191, p. 109 – 128, 2001.
- GERMER, S. P. M. **Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico**. Campinas, 1989, 140p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia), Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas.

- GOURGOUILLON, D., SCHRIVE, L., SARRADE, S., RIOS, G. M. Environmentally friendly process for the regeneration of used oils. **Environmental Science and Technology**, 34, p. 3469 – 3473, 2000.
- HABERT, A. C, BORGES, C. P., NOBREGA, R.. **Processos de separação com membranas** – Apostila, UFRJ, COPPE, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro – RJ, 1997.
- HAMZA, A., PHAM, V. A., MATSUURA, T., SANTERRE, J. P. Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications. **Journal of Membrane Science**, 131, p. 217 – 227, 1997.
- HIGASHIJIMA, T., OHYA, H., TSUCHIYA, Y., TOKUNAGA, H., AIHARA, M., NEGISHI, Y. Separation of supercritical fluid mixtures of CO₂ and petroleum components with an assymmetric polyimide membrane. **Journal of Membrane Science**, 93, p. 165 – 173, 1994.
- HOUDE, A. Y., KRISHNAKUMAR, B., CHARATI, S. G., STERN, S. A. Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures. **Journal of Applied Polymer Science**, 62, p. 2181 – 2192, 1996.
- HSU, J., TAN, C. Separation of ethanol from aqueous solution by a method incorporating supercritical CO₂ with reverse osmosis. **Journal of Membrane Science**, 81, p. 273 – 285, 1993.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **Terminology for membranes and membrane processes (1996)**. Disponível em: <<http://www.che.utexas.edu/nams/IUPAC/iupac.html>> Acesso em: 05 abr. 1999.
- KRMELJ, V., HABULIN, M., VASIC-RACKI, D., KNEZ, Z. Polymeric membranes for the use in high pressure membrane reactors, In: International Symposium on Supercritical Fluids, 5., 2000, Atlanta. **Proceedings...** CD-ROM.
- MACNAUGHTON, S. e FOSTER, N. Supercritical adsorption and desorption behavior of DDT on activated carbon using carbon dioxide. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 34, p. 275 – 282, 1995.

- MOYLER, D.A. Extraction of flavours and fragrances with compressed CO₂. In: KING, M.B., BOTT, T.R. (Eds.). **Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents**. Londres:Chapman & Hall, 1993. p. 140 – 183.
- PAULSON, D. J. **An overview of and definitions for membrane fouling**. Trabalho apresentado no 5th Annual Membrane Technology/Planning Conference, 1987, Cambridge.
- PETRUS, J. C. C. **Preparação, modificação e caracterização de membranas assimétricas para clarificação de suco de frutas**. Campinas, 1997, 139 p. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- PIETSCH, A. e EGGERS, R. The mixer-settler principle as a separation unit in supercritical fluid processes. **The Journal of Supercritical Fluids**, 14, p. 163 – 171, 1999.
- PIETSCH, A., HILGENDORFF, W., THOM, O., EGGERS, R. Basic investigation of integrating a membrane unit into high-pressure decaffeination processing. **Separation and Purification Technology**, 14, p. 107 – 115, 1998.
- QUADRI, M. B., PETRUS, J. C. C. Um modelo numérico para o processo de ultrafiltração com fluxo tangencial. In: Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, 25., 1997, São Carlos. **Anais...** São Carlos: UFSCar – Departamento de Engenharia Química, 1998. p. 251 – 256.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, 10, p. 1 – 37, 1997.
- REVERCHON, E. Supercritical antisolvent precipitation of micro- and nano-particles. **The Journal of Supercritical Fluids**, 15, p. 1 – 21, 1999.
- REVERCHON, E., DELLA PORTA, G., SENATORE, F. Supercritical CO₂ extraction and fractionation of lavender essential oil and waxes. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, 43, p. 1654 – 1658, 1995a.
- REVERCHON, E., MARRONE, C. Supercritical extraction of clove bud essential oil: isolation and mathematical modeling. **Chemical Engineering Science**, 52, p. 3421 – 3428, 1997.

- REVERCHON, E., TADDEO, R., DELLA PORTA, G. Extraction of sage oil by supercritical CO₂: influence of some process parameters. **Journal of Supercritical Fluids**, 8, p. 302 – 309, 1995b.
- RIAZI, M. R. e WHITSON, C. H. Estimating diffusion coefficients of dense fluids. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 32, p. 3081 – 3088, 1993.
- ROWAN, H. I. Thermoplastic fluoropolymers. In: **Engineered Materials Handbook – Engineering Plastics**, E.U.A: ASM International, 1988, v. 2 p. 115 – 119.
- SADA, E., KUMAZAWA, H., WANG, J.-S., KOIZUMI, M. Separation of carbon dioxide by asymmetric hollow fiber membrane of cellulose triacetate. **Journal of Applied Polymer Science**, 45, p. 2182 – 2186, 1992.
- SARRADE, S. **Étude du couplage de l'extraction par CO₂ supercritique avec la separation par membrane de nanofiltration**. Montpellier, 1994, 225 p., Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia), Université de Montpellier.
- SARRADE, S., RIOS, G. M., CARLÈS, M. Dynamic characterization and transport mechanisms of two inorganic membranes for nanofiltration. **Journal of Membrane Science**, 97, p. 155 – 160, 1994.
- SARRADE, S., RIOS, G. M., CARLÈS, M. Nanofiltration membrane behavior in a supercritical medium. **Journal of Membrane Science**, 114, p. 81 – 91, 1996.
- SARRADE, S., RIOS, G. M., CARLÈS, M. Supercritical extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products. **Separation and Purification Technology**, 14, p. 19 – 25, 1998.
- SARTORELLI, L., BRUNNER, G. Separation of extracts from supercritical carbon dioxide by means of membranes. In: International Symposium on Supercritical Fluids, 5., 2000, Atlanta. **Proceedings... CD-ROM**.
- SEMENOVA, S. I., OHYA, H., HIGASHIJIMA, T., NEGISHI, Y. Separation of supercritical CO₂ and ethanol mixtures with an asymmetric polyimide membrane. **Journal of Membrane Science**, 74, p. 131 – 139, 1992.
- SMOLDERS, C. A., REUVERS, A. J., BOOM, R. M., WIENK, I. M. Microstructure in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids. **Journal of Membrane Science**, 73, p. 259 – 275, 1992.

- SOVOVÁ, H. e PROCHÁZKA, J. Calculation of compressed carbon dioxide viscosities. **Industrial Engineering Chemistry Research**, 32, p. 3162 – 3169, 1993.
- SPRICIGO, C. B., PINTO, L. T., BOLZAN, A., NOVAIS, A. F. Extraction of essential oil and lipids from nutmeg by liquid carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 15, p. 253 – 259 , 1999.
- SPRICIGO, C.B., BOLZAN, A., PINTO, L.T. Mathematical modeling of nutmeg essential oil extraction by liquid carbon dioxide, **Latin America Applied Research**, 31, p. 397 – 401, 2001.
- STENGAARD, F. F. Preparation of asymmetric microfiltration membranes and modification of their properties by chemical treatment. **Journal of Membrane Science**, 36, p. 257 – 275, 1988.
- SUBRA, P., VEJA-BANCEL, A., REVERCHON, E. Breakthrough curves and adsorption isotherms of terpene mixtures in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 12, p. 43 – 57, 1998.
- TOMASZEWSKA, M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation. **Desalination**, 104, p. 1 – 11, 1996.
- VON SCHNITZLER, J. e EGGERS, R. Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂-atmosphere. **The Journal of Supercritical Fluids**, 16, p. 81 – 92, 1999.
- WATTERSON, E. C. Polyether Sulfones (PES, PESV). In: **Engineered Materials Handbook – Engineering Plastics**, E.U.A: ASM International, 1988, v. 2, p. 159 - 162.
- WILLIAMS, D. F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, 38, p. 1769 – 1788, 1981.