

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA.

**FRACIONAMENTO DO ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO DE CHEIRO
(*Ocimum basilicum*) COM MEMBRANAS EM MEIO SUPERCRÍTICO PARA
CONCENTRAÇÃO DO LINALOL COM RECICLO DO SOLVENTE NO PROCESSO
DE EXTRAÇÃO.**

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

Orientador: Prof. Ricardo A F. Machado, D.Sc.

Co-Orientador: Prof. Nivaldo C. Kuhnen, D.Sc.

Juan Carlos Pokrywiecki.

Florianópolis, SC.

2006.

UFSC - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA.
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA.

**FRACIONAMENTO DO ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO DE CHEIRO
(*Ocimum basilicum*) COM MEMBRANAS EM MEIO SUPERCRÍTICO PARA
CONCENTRAÇÃO DO LINALOL COM RECICLO DO SOLVENTE NO PROCESSO
DE EXTRAÇÃO.**

Juan Carlos Pokrywiecki.

Florianópolis, SC.

2006.

Pagina de assinatura fornecida pela pós-graduação.

Da vida retiramos lições que a própria vida nos indaga a cada momento, certo ou errado, são ensinamentos que muitas vezes desejamos não ter passado e muitas vezes queremos repassar como lição de vida àqueles que ainda tem muito a viver e a aprender.

AGRADECIMENTOS.

Ao programa de pós-graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários, pela colaboração técnica e científica para o desenvolvimento do trabalho.

Ao professor, Ricardo Antonio Francisco Machado pela amizade, pela companhia nos momentos ótimos, péssimos, tristes, alegres e principalmente na orientação deste trabalho.

A Nivaldo Cabral Kuhnen, professor e co-orientador, pela ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

A Luiz H. C. Carlson, à Thaisa R. Tamanini, integrantes do Grupo de Extração Supercrítica do Laboratório de Controle de Processo (LCP) pelos auxílios prestados no decorrer dos trabalhos e pela amizade conquistada, juntamente a todos os outros integrantes do LCP que visam a contribuir para aprimorar novos conhecimentos e tornar a investigação científica uma forma de mostrar ao mundo um novo meio de vida.

Aos colegas do LCP-Futebol Clube, pelos momentos de descontração e emoção, pelos tempos de corrida atrás da bola, que mostraram que a vida não é só trabalho e sim uma junção de diversos fatores que fazem de nos, pessoas mais especiais “sangue bom”.

Aos meus pais, Eduardo Pokrywiecki e Iracy Pokrywiecki, pelo amor, confiança, carinho, respeito nas minhas decisões ao passar da vida, e pelo apoio financeiro a mim prestado.

A minha esposa, Ticiane P. Sauer por muitas vezes me entender, compreender, aceitar, e principalmente relevar a todos os momentos difíceis encontrados ao longo desta etapa. Por todo o seu amor e carinho, compartilhado, e por todos os prazeres que a vida nos proporcionou, proporciona e proporcionará.

A minha família pelo incentivo, carinho, apoio, e por todos os bons momentos que desfrutamos ao longo da vida.

Em memória postuma, ao meu amigo e colega de trabalho, pelos bons momentos que desfrutamos juntos, pelas risadas, pelas lições de vida, por me mostrar que tudo na vida tem seu objetivo e que tudo pode ser feito de uma forma ainda melhor. Por estar sempre conosco em nossos corações e nas nossas boas lembranças, Carlos Henrique Neves. Que você transmita sua paz a todos aqueles que ainda não encontraram o caminho da Luz.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS.	X
ÍNDICE DE FIGURAS.	XIV
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XXV
RESUMO	XXVI
ABSTRACT	XXVIII
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - OBJETIVOS	4
2.1 - Objetivo Geral.....	4
2.2 - Objetivos Específicos.....	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 - Dióxido de Carbono.....	5
3.2 - Importância Econômica e Industrial dos Óleos Essenciais.....	8
3.3 - Processos de Extração com CO ₂ supercrítico.	11
3.4 - Processos de Separação com Membranas.....	19

3.5 - Processo Acoplado de Extração e Separação com Membranas.	25
3.6 - Linalol.....	28
3.7 - Manjeriço de cheiro (<i>Ocimum basilicum</i>).....	31
4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.2 - Matérias - primas.	35
4.3 - Unidade piloto do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO ₂	38
4.4 - Unidade piloto do processo acoplado com reciclo do solvente.	41
4.5 - Análises cromatográficas.	46
4.7 - Análise fenomenológica.....	47
4.8 - Processo complementares.	51
4.9 - Planejamento experimental.....	53
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.	54
5.1 - Introdução.	54
5.2 - Resultados do processo de extração supercrítica do óleo essencial do manjeriço de cheiro do sem o reciclo do CO ₂ , para o inverno e primavera de 2003. com condições operacionais de 110, 120, 140 e 160 bar de pressão e temperaturas de 40°C e 50°C . para tempos de extração de 360 e 180 minutos.....	54
5.2.1 - Análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa de óleo do manjeriço de cheiro de amostras do inverno e primavera de 2003 obtidos por processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO ₂ em pressões de 120 e 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C.....	66
5.2.2 - Análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa de óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo complementar por hidrodestilação e via Soxhlet.	72

5.3 - Resultados da permeabilidade da membrana de osmose inversa ao CO ₂ puro para uma e duas células de membrana com diferentes pressões e temperaturas.....	76
5.3.1 - Resultados da permeabilidade da membrana ao CO ₂ puro para uma célula de membrana com diferentes pressões e temperaturas para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.....	77
5.3.2 - Resultados da permeabilidade da membrana ao CO ₂ puro para uma célula de membrana com diferentes pressões e temperaturas para a membrana de osmose inversa de poliamida	79
5.3.3 - Resultados da permeabilidade da membrana ao CO ₂ puro para duas células de membrana com diferentes pressões e temperaturas para a membrana de acetato de celulose. .	81
5.4 - Resultados do processo acoplado - extração e separação com membranas em meio supercrítico com reciclo do solvente em 120 bar e 140 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C. para as amostras do inverno, primavera de 2004 e verão de 2005. com 180 minutos de extração.	84
5.4.1 – Resultados de rendimento final de óleo essencial do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente nas condições operacionais de 120 e 140 bar de pressão e 40°C e 50°C de temperatura para a amostra do inverno de 2004.	84
5.4.2 - Resultado do processo acoplado: condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão, temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostras da inverno de 2004.	88
5.4.3 – Resultado do processo acoplado: condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão, temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostras da primavera de 2004.....	91
5.4.4 - Resultado do processo acoplado: condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão, temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostras do verão de 2005.....	106
5.5 - Resultados das concentrações dos compostos no processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente. com diferentes pressões, temperaturas, estações climáticas para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.	115
5.6 - Modelagem matemática da permeação de CO ₂ pela membrana comercial de osmose inversa de acetato de celulose. com condições operacionais de 120 bar 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C com amostra da primavera de 2004 e verão de 2005.	134

5.7 - Modelagem matemática da permeação de óleo essencial de manjeriço de cheiro para 1º célula de separação com membrana de osmose inversa de acetato de celulose do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente. Para condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostra da primavera de 2004 e verão de 2005.....	149
5.8 - Resultados do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente por 72 horas contínuas.	161
6.0 - CONCLUSÕES.	163
7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	167
8.0 - APÊNDICE -A. - COMPOSTOS DO MANJERICÃO DE CHEIRO.	173
8.0 - APÊNDICE -B. - PUBLICAÇÕES em congressos.	174
8.0 - APÊNDICE -C. – LAUDOS DA EMBRAPA.	175

ÍNDICE DE TABELAS.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas para líquidos e gases.....	6
Tabela 3.2 - Principais produtos exportados no Brasil de janeiro a setembro de 2005.....	8
Tabela 3.3 - Principais óleos exportados pelo Brasil.	9
Tabela 3.4 - Compostos voláteis de manjeriço por extração supercrítica (ESC) e por destilação-extração simultânea (SDE).....	14
Tabela 3.5 - Compostos voláteis de orégano por extração supercrítica (ESC) e por destilação-extração simultânea (SDE).	15
Tabela 3.6 - Compostos voláteis de menta por extração supercrítica (ESC) e por destilação-extração simultânea (SDE).	16
Tabela 3.7 - Composição das ceras do óleo de camomila.	17
Tabela 3.8 - Composição de óleo essencial de Camomila a 90 bar e 40°C.....	18
Tabela 3.9 - Processos de membranas e algumas aplicações.	27
Tabela 3.10 - Propriedades e classificação na IUPAC do linalol.....	29
Tabela 3.11 - Espécies de <i>Ocimum</i> , origem, tipo e quantidade percentual de óleo.	32
Tabela 3.12 - Composição química do <i>Ocimum basilicum</i> coletados no campo.	33
Tabela 3.13 - Composição química do <i>Ocimum basilicum</i> coletados em estufas.....	33
Tabela 4.1 - Planejamento experimental fatorial do processo de extração.	53

Tabela 5.1.A - Condições operacionais do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO ₂) para o inverno e primavera de 2003.	55
Tabela 5.1.B - Condições operacionais do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO ₂) para o inverno e primavera de 2003.	55
Tabela 5.2 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.	57
Tabela 5.3 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 120 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.	59
Tabela 5.4 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 160 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.	61
Tabela 5.5 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 110 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.	63
Tabela 5.6 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) com de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão 120 e 140 bar e temperatura de 40°C do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO ₂ . Tempo de extração de 180 minutos.	65
Tabela 5.7 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) com de 200g do Manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 120 e 140 bar e temperatura de 50°C do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO ₂ . Tempo de extração de 180 minutos.	65
Tabela 5.8 - Relação do fluxo médio do CO ₂ puro aplicado com 1 e 2 células de membrana. A condição operacional de 140 e 120 bar de pressão e temperatura de 40°C e 50°C. As membranas foram de osmose inversa de acetato de celulose e de poliamida.	83
Tabela 5.9 - Condições operacionais aplicadas no processo combinadas com reciclo do CO ₂	84

Tabela 5.10 - Rendimento final das curvas de extração do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ - inverno e primavera de 2004..... 87

Tabela 5.11 - Índice de retenção do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente na 1^o e 2^o célula de membrana. Com amostra da primavera de 2004 e do verão de 2005 para diferentes pressões e temperaturas. 115

Tabela 5.12 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 40°C de temperatura para amostra da primavera de 2004. 128

Tabela 5.13 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 40°C de temperatura para amostra da primavera de 2004. 129

Tabela 5.14 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra da primavera de 2004. 130

Tabela 5.15 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra da primavera de 2004. 131

Tabela 5.16 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra do verão de 2005. 132

Tabela 5.17 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra do verão de 2005. 133

Tabela 5.18 - Massa específica do CO₂ para cada condição de pressão e temperatura do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para o manjeriço de cheiro. 134

Tabela 5.19 - Valores de D_{AB} calculados pela equação de Wilke-Chang, e de μ_B calculados pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov. Pressão de entrada: 120 bar e 140 bar.	136
Tabela 5.20 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 140 bar e 40°C. Amostra de manjerição de cheiro da primavera de 2004.	137
Tabela 5.21 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 40°C. Amostra de manjerição de cheiro da primavera de 2004.	140
Tabela 5.22 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 50°C. Amostra de manjerição de cheiro da primavera de 2004.	142
Tabela 5.23 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 140 bar e 50°C. Amostra de manjerição de cheiro da primavera de 2004.	144
Tabela 5.24 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 50°C. Amostra de manjerição de cheiro do verão de 2005.....	146
Tabela 5.25 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 50°C. Amostra de manjerição de cheiro do verão de 2005.....	148
Tabela 5.26 - Índices de retenção do óleo essencial no Processo Acoplado por 72 horas para amostra da primavera de 2004, utilizando a membrana de acetato de celulose.	162

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 3.1 - Diagrama de fase do dióxido de carbono. Temperatura - Pressão, SANDERS, (1993).	5
Figura 3.2 - Diagrama de fases do CO ₂ . Apud SPRICIGO (2002)	6
Figura 3.3 - Viscosidade reduzida do CO ₂ . Apud SARRADE (1994).	7
Figura 3.4 - Exportação de óleos essenciais no Brasil. - Período de 2000 à 2005.	9
Figura 3.5 - Representação esquemática do princípio de uma membrana (HABERT <i>et. al</i> , 1997).	19
Figura 3.6 - Espectro de filtração (Fonte: Osmonics-EUA).	21
Figura 3.7 - Representação esquemática da osmose direta (a) e inversa (b).	21
Figura 3.8 - Representação esquemática da teoria do filme, que representa o fenômeno de concentração de polarização e colmatagem.	24
Figura 3.9 - Estrutura química do linalol.	29
Figura 3.10 - Mecanismo da síntese do linalol a partir do α -pineno.	30
Figura 3.11 - Espécie de manjerição de cheiro (<i>Ocimum basilicum</i>).	31
Figura 4.1 - Esquema da unidade piloto do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO ₂	38
Figura 4.2 - Tela principal do <i>software</i> de monitoramento e controle dos processos de extração e separação com e sem reciclo de CO ₂	40

Figura 4.3 - Esquema do processo acoplado com reciclo do CO ₂ - Fluxo ascendente.	42
Figura 4.4 - Esquema do processo acoplado com reciclo do CO ₂ - Fluxo descendente.	44
Figura 4.5 - Foto descendente da célula de separação com membranas.	46
Figura 4.6 - Esquema da teoria do Filme.	49
Figura 4.7 - Aparelho Clevenger e esquema da unidade de hidrodestilação.....	52
Figura 4.8 - Esquema do Processo de extração via Soxhlet	53
Figura 5.1 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g manjeriçã de cheiro - Inverno - Primavera - 2003 - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 360 minutos.	56
Figura 5.2 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g de manjeriçã de cheiro - Inverno - Primavera - 2003 - 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura. - 360 minutos.	58
Figura 5.3 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g manjeriçã de cheiro- Inverno - Primavera - 2003 - 160 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 360 minutos.	60
Figura 5.4 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g manjeriçã de cheiro- Inverno - Primavera - 2003 - 110 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 360 minutos.	62
Figura 5.5 - Curva de extração do óleo essencial de manjeriçã de cheiro- Inverno - Primavera - 2003 - 120 bar - 140 bar de pressão - 40°C - 50°C de temperatura - 180 minutos.....	64
Figura 5.6- Cromatografia do óleo essencial de manjeriçã de cheiro do processo de extração super-crítica sem o reciclo do CO ₂ - 120 bar - 40°C - Inverno de 2003.	67
Figura 5.7 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriçã de cheiro do processo de extração super-crítica sem o reciclo do CO ₂ - 140 bar - 40°C - Inverno de 2003.	67

- Figura 5.8 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 120 bar - 50°C - Inverno de 2003. 68
- Figura 5.9 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 140 bar - 50°C - Inverno de 2003. 69
- Figura 5.10 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 120 bar - 40°C - Primavera de 2003. 70
- Figura 5.11 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 140 bar - 40°C - Primavera de 2003..... 70
- Figura 5.12 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 120 bar - 50°C - Primavera de 2003. 71
- Figura 5.13 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 140 bar - 50°C - Primavera de 2003..... 71
- Figura 5.14 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo complementar por hidrodestilação - Inverno de 2003. 73
- Figura 5.15 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração complementar por hidrodestilação - Primavera de 2003. 73
- Figura 5.16 - Rendimentos finais do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ do inverno e da primavera de 2003 - Pressão de 120, 140 e 160 bar - Temperatura de 40°C e 50°C - Tempo de extração de 360 e 180 minutos..... 75
- Figura 5.17 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar. 77
- Figura 5.18 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar. 78

- Figura 5.19 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de poliamida - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar. 79
- Figura 5.20 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de poliamida - 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar. 80
- Figura 5.21 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 2 Células de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar. 81
- Figura 5.22 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose- 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 2 Células de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar. 82
- Figura 5.23- Curva de extração do óleo essencial obtidas sem o reciclo do CO₂ a partir de 200g manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2004 - 40°C de temperatura. - 120 - 140 bar de pressão 85
- Figura 5.24 - Curva de extração do óleo essencial obtida sem o reciclo do CO₂ a partir de 200g manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2004 - 50°C de temperatura. - 120 - 140 bar de pressão 86
- Figura 5.25 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose..... 88
- Figura 5.26 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - 120 bar - 40°C - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose..... 89
- Figura 5.27 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂- 120 bar de pressão - 50°C de temperatura - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose..... 90
- Figura 5.28 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose..... 90

- Figura 5.29 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1° retentado 140 bar de pressão - 2° retentado 120 bar de pressão 92
- Figura 5.30 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura 93
- Figura 5.31 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1° retentado. 93
- Figura 5.32 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2° retentado. 94
- Figura 5.33 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1° retentado 120 bar de pressão - 2° retentado 100 bar de pressão 95
- Figura 5.34 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura 96
- Figura 5.35 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1° retentado. 97
- Figura 5.36 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2° retentado. 98
- Figura 5.37 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1° retentado 120 bar de pressão - 2° retentado 100 bar de pressão 99
- Figura 5.38 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura 100

- Figura 5.39 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado. 101
- Figura 5.40 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado. 102
- Figura 5.41 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão 103
- Figura 5.42 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura 104
- Figura 5.43 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura e membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado..... 105
- Figura 5.44 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura e membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado..... 106
- Figura 5.45 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Verão 2005- 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão..... 107
- Figura 5.46 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura 108
- Figura 5.47- Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado. 109
- Figura 5.48- Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado 110

Figura 5.49 - Curva de extração do Processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do CO₂ - Verão 2005- 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão 111

Figura 5.50 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura 112

Figura 5.51 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado. 113

Figura 5.52 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado 114

Figura 5.53 - Índice de concentração do linalol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente com diferentes pressões, temperaturas e amostras. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. 1º e 2º retentado. 117

Figura 5.54 - Dependência do fluxo de CO₂ puro e de massa específica com pressão de 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C para a 1º e 2º célula de membrana. 135

Figura 5.55 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 140 bar de pressão e 40°C de temperatura - primavera de 2004.... 137

Figura 5.56 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 140 bar de pressão e 40°C de temperatura. 138

Figura 5.57 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 120 bar de pressão e 40°C de temperatura - primavera de 2004.... 139

Figura 5.58 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 120 bar de pressão e 40°C de temperatura. 140

Figura 5.59 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - primavera de 2004.... 141

Figura 5.60 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 120 bar de pressão e 50°C de temperatura. 142

Figura 5.61 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - primavera de 2004.... 143

Figura 5.62 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 140 bar de pressão e 50°C de temperatura. 144

Figura 5.63 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005 145

Figura 5.64 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - verão de 2005 - 120 bar de pressão e 50°C de temperatura. 146

Figura 5.65- Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005 147

Figura 5.66 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - verão de 2005 - 140 bar de pressão e 50°C de temperatura. 148

Figura 5.67 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 140 bar de pressão e 40°C de temperatura - Primavera de 2004 150

Figura 5.68 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 140 bar de pressão e 40 °C de temperatura. Primavera de 2004..... 151

Figura 5.69 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 120 bar de pressão e 40°C de temperatura - Primavera de 2004 152

Figura 5.70 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 120 bar de pressão e 40 °C de temperatura. Primavera de 2004..... 153

Figura 5.71 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - Primavera de 2004 154

Figura 5.72 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 120 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Primavera de 2004.....	155
Figura 5.73 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - Primavera de 2004.....	156
Figura 5.74 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 140 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Primavera de 2004.....	157
Figura 5.75 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005.....	158
Figura 5.75 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 120 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Verão de 2005	159
Figura 5.76 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005.....	160
Figura 5.77 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 140 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Verão de 2005	161
Figura 8.1 - Tabela dos compostos químicos presentes no manjeriço de cheiro. Fernandes <i>et al.</i> (2004).	173
Figura 8.2 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 100 bar 40°C.	175
Figura 8.3 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 120 bar 40°C.	176
Figura 8.4 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 140 bar 40°C.	177
Figura 8.5 - Laudo Técnico referente amostra - inverno- 2003 - 120 bar 50°C.	178
Figura 8.6 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 140 bar 50°C.	179
Figura 8.7 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 100 bar 40°C.	180

Figura 8.8 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 120 bar 40°C.	181
Figura 8.9 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 140 bar 40°C.	182
Figura 8.10 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 120 bar 50°C.	183
Figura 8.11 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 140 bar 50°C.	184
Figura 8.12 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 120 bar 40°C.	185
Figura 8.13 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 140 bar 40°C.	186
Figura 8.14 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 120 bar 50°C.	187
Figura 8.15 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 140 bar 50°C.	188
Figura 8.16 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 40°C.	189
Figura 8.17 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 40°C. 1º retentado	190
Figura 8.18 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 40°C. 2º retentado	191
Figura 8.19 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 40°C.	192
Figura 8.20 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 40°C 1º retentado.	193
Figura 8.21 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 40°C 2º retentado.	194
Figura 8.22 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 50°C.	195

Figura 8.23 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 50°C 1º retentado.	196
Figura 8.24 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 50°C 2º retentado.	197
Figura 8.25 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 50°C.	198
Figura 8.26 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 50°C 1º retentado.	199
Figura 8.27 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 50°C 2º retentado.	200
Figura 8.28 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 120 bar 50°C.....	201
Figura 8.29 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 120 bar 50°C 1º retentado.	202
Figura 8.30 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 120 bar 50°C 2º retentado.	203
Figura 8.31 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 140 bar 50°C.....	204
Figura 8.32 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 140 bar 50°C 1ºretentado. .	205
Figura 8.33 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 140 bar 50°C 2ºretentado. .	206

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

q' = taxa de fluxo.

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

x = fração molar do solvente.

A = área da seção transversal.

C = concentração do soluto.

CFS_c = Ciclo do fluido supercrítico.

GC\MS = Cromatografia a Gás acoplado a Espectrometria de Massa

CGLS = Cromatografia de Líquido Supercrítico.

CO₂ = Dióxido de Carbono.

CO₂SC = Dióxido de Carbono Supercrítico.

ESC = Extração SuperCrítica.

MF = MicroFiltrado.

NF = NanoFiltração.

OI = Osmose Inversa.

OMS = Organização Mundial de Saúde.

P = Pressão.

P.E. = Ponto de Ebulição.

P_c = Ponto crítico.

P_c = Pressão Crítica.

P.F. = Ponto de Fusão.

P_a = Pressão atmosférica.

P_o = pressão osmótica.

R = constante dos gases ideais.

Re = Reynolds.

RSD = Desvio Padrão.

SDE = Destilação-extração-simultanea.

T = Temperatura.

T_a = Temperatura absoluta.

T_c = Temperatura Crítica.

UF = Ultrafiltração.

V = volume parcial do solvente.

RESUMO

Da mesma forma que os processos de extração utilizando dióxido de carbono (CO_2) supercrítico, os processos de separação com membranas vêm despertando grande interesse industrial nos setores de alimentos, cosméticos, perfumarias e farmacêutico. Os óleos essenciais normalmente são extraídos através de processos que utilizam solventes orgânicos ou por hidrodestilação. Em algumas extrações podem ocorrer, a degradação térmica de certos componentes ou a contaminação do óleo essencial com solventes orgânicos, ocorrendo também, em alguns casos, a co-extração de outros produtos indesejáveis que não contribuem para as propriedades ou o aroma do óleo. Como efeitos, obtêm-se produtos de menor qualidade e baixo valor comercial. O presente trabalho propõe o enriquecimento da fração de linalol presente no óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) com a sua retenção, através da extração direta do óleo essencial pelo processo de extração supercrítica seguida do processo de separação com membranas de osmose inversa com o reciclo do solvente. Em que, a denominação dada ao acoplamento destes dois processos foi de “processo acoplado” com reciclo de CO_2 . A matriz vegetal previamente preparada foi utilizada diretamente no processo acoplado onde o óleo essencial era extraído e o solvente recirculado no extrator permitindo uma redução na emissão do CO_2 para o ambiente. O fracionamento do óleo foi realizado com um sistema de membranas disposto em série. Trabalhos prévios indicam que a membrana de osmose inversa, modelo SG (Osmonics, EUA) apresenta uma maior capacidade de retenção do óleo essencial e permite a alteração no fluxo de CO_2 aplicando diferentes gradientes de pressão transmembrana. Os mecanismos de transporte envolvidos no processo de separação do óleo essencial de manjeriço com CO_2 supercrítico foram avaliados através das análises de cromatografia a gás acoplado a espectrometria de massa. O planejamento experimental fatorial foi adotado para minimizar o número de ensaios experimentais. As condições experimentais variaram na temperatura e pressão dos processos de extração, bem como os gradientes de pressão para cobrir uma determinada faixa de valores de viscosidade e de massa específica do CO_2 denso. Também foram testados sentidos de fluxo concorrente e contracorrente no processo de separação com membranas e verificou-se que existe uma diferença significativa no fracionamento do óleo cujos índices de retenção do composto, linalol, ficaram próximos de 90%. A diferença entre se utilizar uma amostra moída e outra picada em pequenos pedaços não foi observada durante os experimentos. A análise fenomenológica apresentada leva a uma descrição do processo baseada na abordagem da

termodinâmica do processo irreversível, cujo modelo apresentado foi otimizado através dos experimentos realizados. A membrana de osmose inversa de acetato de celulose apresentou melhores resultados que a membrana osmose inversa de poliamida no fracionamento do óleo essencial de manjeriço de cheiro, levando a um processo de separação que não necessita de uma etapa de despressurização e alteração de fase do CO₂. Fato que permitirá uma economia energética nas etapas de recompressão e reciclo do solvente no processo de extração do óleo essencial da matriz vegetal de manjeriço de cheiro.

ABSTRACT

In the same way that the extraction processes using carbon dioxide (CO₂) supercritical, the processes of separation with membranes come great industrial interest in the sectors of foods, cosmetics, would perfume and druggist. The essential oils normally are extracted through processes that they use solvent organic or hidrodestilation. In some extractions the thermal degradation of certain components or the solvent contamination of the essential oil with organic, also occurring, in some cases, the co-extraction of other products undesirable that they do not contribute for the properties or the aroma of oil. As effect, products of quality and low commercial value are gotten. The present work considers the enrichment of the present fraction of linalol in the essential oil of basil of smells (*Ocimum basilicum*) as its retention, through the direct extraction of the essential oil for the process of followed supercritical extraction of the process of separation with membranes of inverse osmosis with recycle of the solvent. Being that, the denomination given to the coupling of these two processes was of "acouple process" with recycle of CO₂. It of evidencing for using the vegetal matrix directly in the agreed process recycle of the solvent allows it a reduction in the costs for more not existing the necessity of recompression of the solvent and reducing the emission of CO₂ for the environment. The fractionation of the oil was carried through with a system of membranes made use in series. Previous works indicate that the membrane of inverse osmosis, model SG (Osmonics, U.S.A.) presents one better capacity of retention of the essential oil and allows to the alteration in the CO₂ flow applying different gradients of transmembrane pressure. The involved mechanisms of transport in the process of separation of the essential oil of basil of CO₂ in supercritical state had been evaluated through the chromatography analyses the connected gas the mass spectrometry. The factorial experimental planning was adopted to minimize the number of experimental assays. The experimental conditions had varied in the temperature and pressure in the extraction processes, as well as the gradients of pressure to cover a band of values of viscosity and specific mass of dense CO₂. Also they had been tested felt of competing flow and countercurrent in the process of separation with membranes and was verified that a significant difference in the fractionation of the oil exists whose indices of retention of the composition, linalol, had been next to 90%. The difference between if using a worn out sample and another bite in small pieces were not observed during the experiments. The presented phenomenological analysis leads to a description of the process based on the boarding of the thermodynamics of the irreversible process, whose presented model was

optimized through the carried through experiments. The membrane of cellulose inverse acetate osmosis presented better resulted that the polyamide membrane of in the fractionation of the essential oil of basil of smell, leading to a separation process that does not need one-step and alteration of phase of CO₂. Fact that will allow an energy economy in the stages of recompression and recycle of the solvent in the process of extraction of the essential oil of the vegetal matrix of basil of smell.

1 - INTRODUÇÃO

São vários os processos de separação existentes, como por exemplo: destilação, filtração, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização, membranas, entre outros. Alguns processos se tornaram clássicos na literatura por serem estudados há muitos anos, atingindo um grau de maturidade tecnológica, enquanto outros processos como a separação com membranas e a extração com fluido supercrítico são processos ainda recentes e cujas possibilidades de otimização e aplicação ainda estão sendo aprimoradas.

Diversos processos que utilizam o solvente do dióxido de carbono sob altas pressões vêm sendo estudados e desenvolvidos. Como exemplos cita-se a extração de compostos naturais, o fracionamento de soluções, a precipitação de micro e nanopartículas 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 reciclo.

A busca de processos que tendem a originar produtos com maior grau de pureza com o uso de tecnologias limpas acabam se tornando um grande desafio para os pesquisadores em busca da obtenção destes novos conhecimentos tecnológicos.

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 trabalhos que envolvem a preparação, caracterização e emprego de membranas poliméricas de ultrafiltração. A motivação deste trabalho foi integrar os conhecimentos acerca dos processos de separação por membranas e de extração com CO₂ denso, visando o acoplamento dos dois processos recirculando o solvente no processo de extração.

Os processos de separação por membranas surgiram como uma alternativa aos processos clássicos de separação. Seus principais atrativos abrangem a economia de energia, a seletividade, a capacidade de separação de produtos termolábeis e a simplicidade de operação e de ampliação de escala. O acoplamento de processos de separação por membranas a

processos com CO₂ denso pode apresentar algumas vantagens, como evitar etapas de intensa depressurização e otimizar a separação de compostos pelo efeito conjunto de seletividade do CO₂ e da membrana.

A separação de compostos presentes nos óleos essenciais utilizando membranas em meio supercrítico é um processo alternativo que vem despertando o interesse na aplicação em escala industrial principalmente nos setores de alimentos, farmacêuticos e de perfumarias. Esforços têm sido realizados por diversos grupos de pesquisa com o objetivo de torná-lo economicamente viável.

SARRADE *et al.*, (1998) apresentaram estudos utilizando processo de separação com membranas de nanofiltração em meio supercrítico para a purificação do β-Caroteno encontrado no óleo de cenoura. Este produto é usado em indústrias de cosméticos e tem uma grande dificuldade de ser isolado por ser sensível à temperatura e ser oxidado pela exposição à luz.

SPRICIGO *et al.*, (2001) utilizaram membranas de osmose inversa de acetato de celulose em meio supercrítico para verificar a retenção do óleo essencial de noz-moscada comercial e a permeabilidade do solvente com diferentes concentrações de óleo essencial, temperaturas e pressões nas células de membrana.

O balanço de massa apresentado refere-se ao processo de separação com membranas através da verificação das análises de cromatografia a gás acoplado a espectrometria de massa (GC\MS), realizada pela EMBRAPA (RJ). A concentração de óleo essencial era obtida conforme o rendimento do processo de extração com o tempo de operação do processo. A escolha da matriz vegetal, manjerição de cheiro (*Ocimum basilicum*), passou por dois critérios: o primeiro pela facilidade de obtenção na região e o segundo por apresentar uma quantidade expressiva do linalol, composto escolhido frente aos outros presentes na amostra de óleo essencial.

Este trabalho foi dividido em 8 Capítulos. O Capítulo 1 refere-se a introdução e o Capítulo 2 aos objetivos propostos nesta tese. O Capítulo 3 apresenta uma revisão bibliográfica do dióxido de carbono (CO₂) supercrítico, a importância dos óleos essenciais na indústria, o processo de extração supercrítica (ESC), o processo de separação com membranas, o processo de extração acoplado com processo de separação com membranas em meio supercrítico, e sobre o composto, linalol e a sua matriz vegetal.

No Capítulo 4 descreve-se os detalhes dos equipamentos e dos procedimentos experimentais adotados para a realização das extrações com dióxido de carbono e a separação

com membranas em série para a concentração do linalol, juntamente com o *software* usado na execução desse trabalho.

O Capítulo 5 apresenta os resultados e discussões dos experimentos realizados, assim como as curvas de extração do óleo essencial do processo de extração supercrítica sem recirculação do solvente, as frações de linalol no óleo essencial retido e permeado, verificadas através das análises de cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC\MS) do processo acoplado com reciclo do solvente. Além disso, apresenta o resultado do modelo matemático fenomenológico do processo de separação com membranas de osmose inversa em meio supercrítico.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões do trabalho e o Capítulo 7 apresenta a relação da bibliografia consultada para realização deste trabalho. Capítulo 8, como apêndice, contém a composição do manjeriço de cheiro citado por FERNANDES *et. al* (2004) e os laudos técnicos da EMBRAPA.

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é concentrar o linalol do óleo essencial extraído diretamente de uma matriz vegetal de manjerição de cheiro (*Ocimum basilicum*) utilizando o acoplamento dos processos de extração com CO₂ supercrítico e de separação com membranas, mantendo o solvente pressurizado para recirculá-lo ao processo de extração. Com o uso de membranas comerciais de osmose inversa, fabricadas em acetato de celulose e poliamida.

2.2 - Objetivos Específicos

Citam-se como objetivos específicos:

Verificar o fluxo do solvente puro no processo de separação com as membranas;

Promover a concentração e ou o enriquecimento do linalol presente no óleo essencial de manjerição de cheiro através de seu fracionamento com membranas;

Avaliar a capacidade da membrana em reter o linalol e o óleo essencial em diversas condições operacionais com o processo acoplado;

Desenvolver no processo acoplado a recirculação do solvente para o processo de extração;

Estudar o comportamento fenomenológico dos mecanismos de transporte envolvidos no processo de separação com membranas realizando a simulação do processo com base nos resultados obtidos para validação do modelo fenomenológico.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Dióxido de Carbono.

O Dióxido de Carbono (CO_2) denso é um solvente atóxico, não inflamável, com temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c) relativamente baixa ($31,1^\circ\text{C}$ e $73,8$ bar).

O uso do CO_2 proporciona a obtenção de produtos de alta qualidade e pureza. O estado físico do CO_2 pode ser descrito pelo diagrama de pressão e temperatura (P-T) apresentado na Figura 3.1. O diagrama de P-T do CO_2 mostra três curvas: a de sublimação, de fusão e de ebulição, limitando três regiões correspondendo aos estado sólido, líquido e gasoso. A curva de ebulição termina no chamado ponto crítico (P_c), após este ponto, está a chamada região supercrítica, CALAME & STEINER, (1982).

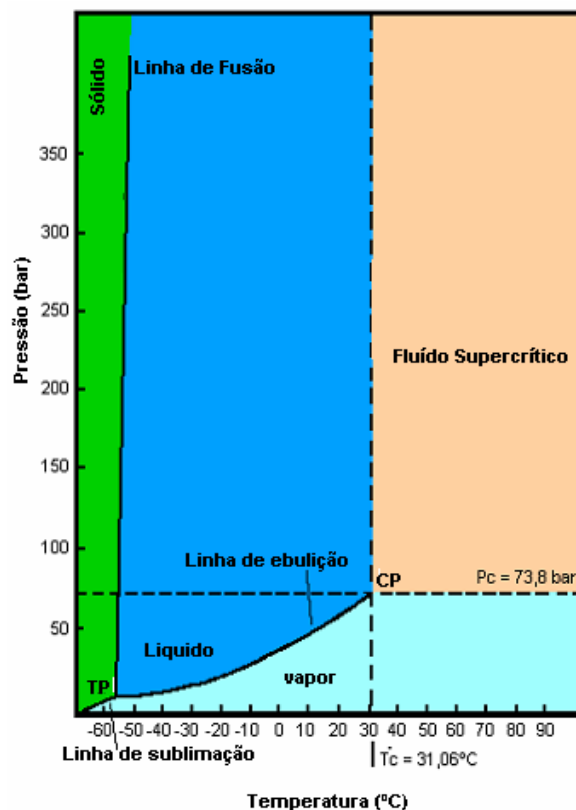


Figura 3.1 - Diagrama de fase do dióxido de carbono. Temperatura - Pressão, SANDERS, (1993).

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 pelas linhas pontilhadas

da Figura 3.1. Os fluídos supercríticos apresentam propriedades de transporte intermediárias entre gases e líquidos, a Tabela 3.1 apresenta valores de densidade, viscosidade e difusividade próximos do ponto crítico para os gases, líquidos e fluídos em estado supercrítico.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas para líquidos e gases.

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	$(1,0 - 3,0) \times 10^{-4}$
Supercrítico			
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	$(0,2 - 2,0) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3,0) \times 10^{-2}$

Fonte: GERMER (1989, apud SPRICIGO (2002)).

Integrando as baixas viscosidades com altas densidades e difusividades, os fluídos supercríticos apresentam um maior poder de penetração e solvatação em matrizes porosas.

A Figura 3.2 apresenta um diagrama de fases do CO_2 , um dos solventes mais utilizados na área de fluídos supercríticos. Nesta figura é indicada a região de temperatura, pressão e massa específica em que as propriedades do CO_2 são exploradas.

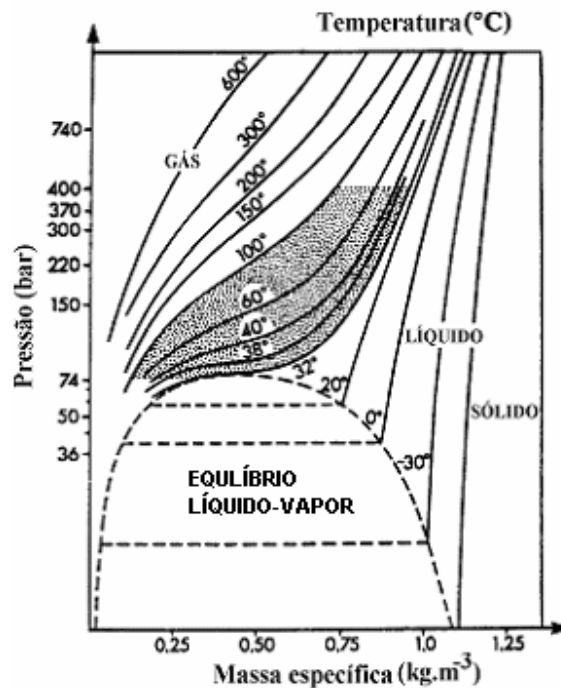


Figura 3.2 - Diagrama de fases do CO_2 . Apud SPRICIGO (2002)

A Figura 3.3 apresenta as variações da viscosidade do CO₂ em função da pressão e da temperatura reduzida, indicando valores de viscosidade reduzida (μ_r). Nas proximidades do ponto crítico, a mudança das propriedades de transporte ocorre muito rapidamente apresentando 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).

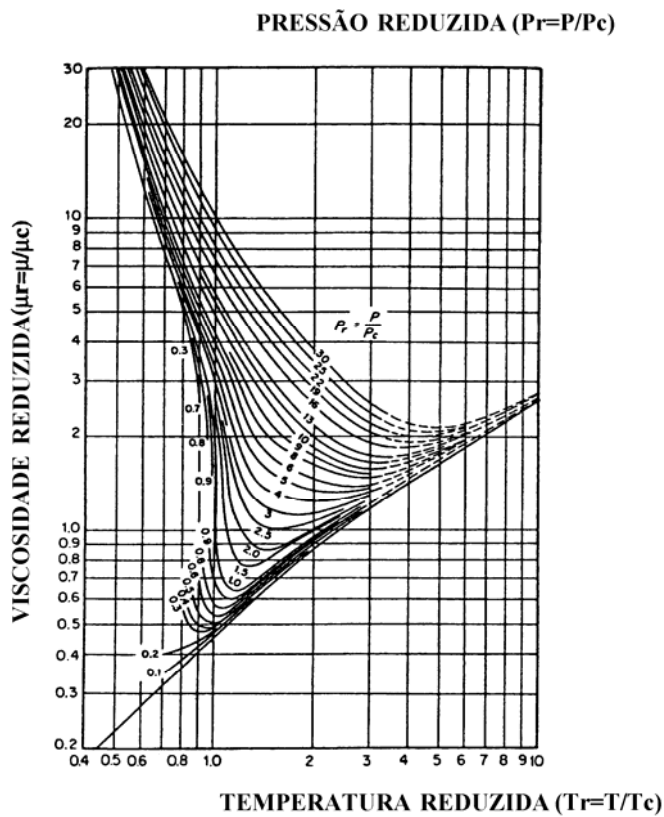


Figura 3.3 - Viscosidade reduzida do CO₂. Apud SARRADE (1994).

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

3.2 - Importância Econômica e Industrial dos Óleos Essenciais.

Os óleos essenciais são usados para conferir aroma e odores especiais a diversos produtos alimentícios e de perfumaria. Também é grande o seu uso como medicamentos analgésicos, anti-sépticos, sedativos, expectorantes, estimulantes, etc., CRAVEIRO *et al.* (1981), apud MARTINS (1996).

Segundo VERLET (1992), a produção mundial de óleos essenciais está em torno de 45.000 ton, avaliadas em US\$ 700 milhões. Estima-se que a produção brasileira de óleos essenciais corresponde a 13,15% da produção mundial, em toneladas. O setor industrial experimentou substancial expansão em escala mundial na área de flavorizantes. Todos os dados disponíveis indicam aumento regular no mercado de produtos naturais. Entre 1987 e 1990, o crescimento anual do mercado de substâncias para perfumaria foi estimado em 6%; o de aromatizantes de alimentos, em 8,5%; e o de óleos essenciais, em 7,5%.

Na relação da economia mundial, o Brasil apresenta índices ainda pequenos se comparados com outros produtos que exporta. Todavia, o mercado de óleos essenciais ainda é pequeno e a obtenção de dados que indicam a real posição deste mercado fica restrita a pesquisa encomendada, já que a literatura não proporciona a obtenção de dados mais recentes. A Tabela 3.2 apresenta a relação dos principais grupos de produtos exportados na participação em porcentagem (%) na pauta de janeiro a setembro de 2005. Sendo que os óleos essenciais entraram no grupo dos Químicos, por não terem um setor ainda definido pelo Ministério do Comércio Exterior.

Tabela 3.2 - Principais produtos exportados no Brasil de janeiro a setembro de 2005.

Produtos Exportados	Período janeiro à setembro de 2005
Materia de transporte	15,8 %
Produtos metalúrgicos	10,9 %
Complexo de soja	8,59 %
Petróleo e Combustíveis	7,59 %
Carnes	6,99 %
Minérios	6,59 %
Químicos (óleos essenciais)	6,49 %
Máquinas e equipamentos	5,99 %
Equipamentos Elétricos	4,29 %
Açúcar	3,49 %
Calçados e Couro	3,19 %
Papel e Celulose	2,89 %

Fonte: MIDIC - Ministério do Comércio Exterior.

A Figura 3.4 demonstra a taxa de crescimento das exportações de óleos essenciais no Brasil entre o ano de 2000 à (jan\out)-2005, conforme pesquisa realizada pela Secretaria de Comércio Exterior do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - MIDIC. A linha amarela representa a quantidade em toneladas que foram exportadas e a linha em vermelho indica o valor em mil dolares (US\$).

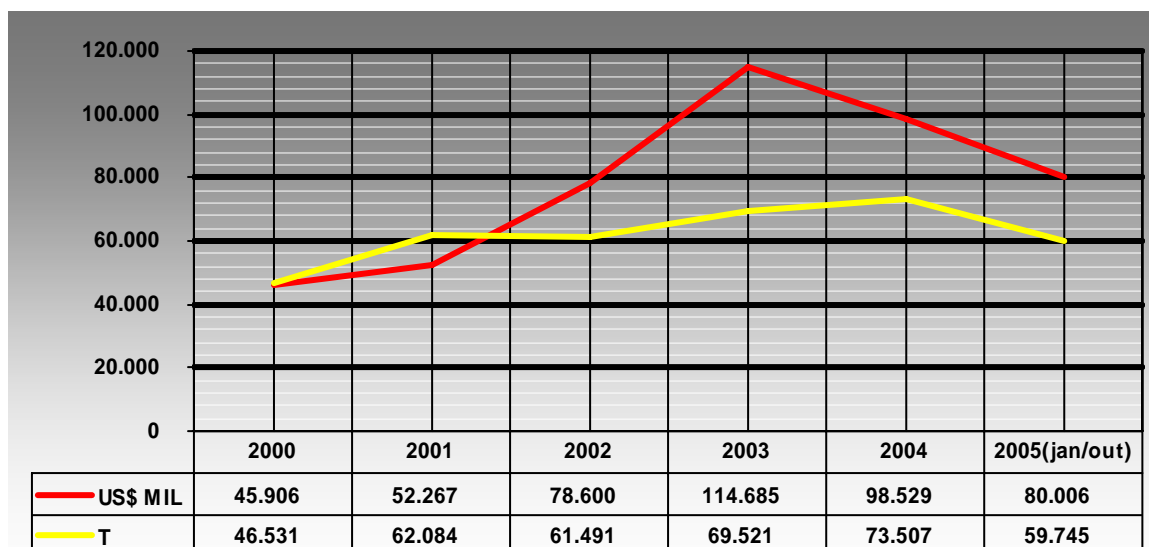


Figura 3.4 - Exportação de óleos essenciais no Brasil. - Período de 2000 à 2005.

A Tabela 3.3 apresenta os principais óleos essenciais e alguns subprodutos exportados pelo Brasil no período de janeiro à outubro de 2005

Tabela 3.3 - Principais óleos exportados pelo Brasil.

Código do Produto	Produto	Período Jan - Out de 2005
3301.12.90	Outros óleos de laranja	51%
3301.19.02	Subprodutos terpênicos	29,4%
3301.13.00	Óleo essencial de limão	4,3%
3301.90.30	Solução aquosa de óleos essenciais	2,94%
3301.29.15	Óleo essencial de pau-rosa	2,64%

Fonte: MIDIC - Ministério do Comércio Exterior.

Nos Estados Unidos, grandes quantidades de óleos essenciais são produzidas atualmente como subprodutos de processos industriais com maiores rendimentos que produtos

primários. Parte dessa produção é proveniente de espécies aromáticas, e a outra, de indústrias madeireiras e de extração de polpa, SIMON (1993).

A indústria de aromas e fragrâncias de Portugal baseia-se principalmente no eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e pinheiro (*Pinus pinaster*) como fontes de matéria-prima. A produção tem sido em média de 400 t por ano, sendo mais de 90% deste total exportado. Dentre as plantas potencialmente exploradas pela indústria portuguesa estão 22 espécies aromáticas, 13 medicinais e 3 corantes. Há interesse governamental no lançamento e na manutenção de campos experimentais por todo o país, no intuito de selecionar as culturas mais propícias ao aproveitamento industrial, FLORÊNCIO (1992).

Na Espanha, a implantação de destilarias na região de La Mancha foi devido à proximidade das regiões de cultivo e ao aproveitamento da vegetação silvestre em nível industrial, que atualmente vem sendo abandonada em detrimento da produção de espécies cultivadas. A região tem como estimativa de sua produção total 88,4t por ano, sendo 51t de essência de lavanda. O maior problema no desenvolvimento das indústrias produtoras de óleo é a grande concorrência com os similares sintéticos, de acordo com GARCÊS (1992).

Felizmente, por meio de novas exigências do mercado por produtos naturais, em detrimento dos sintéticos, empresas como a NESTLÉ vem favorecendo o uso dos flavorizantes naturais, correspondendo a 75% do montante dos flavorizantes utilizados por esta indústria, VERLET (1993).

Um dos desafios à expansão de culturas produtoras de óleos essenciais é desenvolver ou procurar linhagens genéticas com características agronômicas satisfatórias com o propósito de obter determinadas composições químicas na planta. Verdadeiros bancos de germoplasma estão sendo desenvolvidos por empresas especializadas na comercialização de sementes de ervas, temperos e culturas especiais, SIMON (1993).

Para atender as exigências de mercado por óleos essenciais mais puros há a necessidade de investimento por parte das indústrias em processos de extração com uso de solventes inertes, dióxido de carbono, e processos de separação e purificação do composto, como os processos com membranas. O acoplamento destes dois processos, possibilitam a redução de custos e obtenção de um produto mais específico para o mercado.

3.3 - Processos de Extração com CO₂ supercrítico.

Os óleos essenciais encontrados na natureza fazem parte de constituintes particulares de muitas espécies vegetais. No reino vegetal, podem estar difundidos em toda a parte aérea da planta ou em um determinado órgão, como: nas flores (rosas), nas folhas (eucalipto), nos frutos (limão), nas raízes (vetiver), no lenho (sassafrás) e nas sementes (erva-doce).

Normalmente, os óleos essenciais são complexos orgânicos constituídos por vários componentes, responsáveis pela qualidade da essência, são substâncias naturais com aspecto oleoso, volátil, dotado de aroma forte, quase sempre agradável. O óleo essencial proveniente das matrizes vegetais são utilizados em diversos segmentos, principalmente em indústrias de alimentos, cosméticos e com especial valor para indústrias farmacêuticas, MARTINS, (1995).

O aroma das espécies é o resultado de uma mistura complexa de substâncias voláteis, normalmente de terpenos, sequesterpenos, e derivados oxigenados em baixas concentrações. A fração volátil é designada de “óleo essencial”, conforme DIAZ-MAROTO *et al.* (2002).

Uma série de trabalhos foi realizada para extração de compostos voláteis por meio supercrítico para diferentes espécies de plantas aromáticas para obtenção de óleo essencial, para essências, aroma para ingredientes alimentares, fragrância para perfumes, e indústrias farmacêuticas na composição de remédios. Diferentes aspectos na extração de óleos essenciais por meio supercrítico são apresentados por KERROLA, (1995) e REVERCHON, (1997).

O processo de extração de óleos essenciais usando o dióxido de carbono supercrítico como solvente é pouco aplicado nas indústrias devido ao alto custo de implementação do processo. Uma possibilidade de tornar esta implementação industrial viável é separar o extrato do solvente através da redução de pressão no sistema de separação, não necessitando de outras etapas para a separação do óleo essencial, SARMENTO (2002).

A temperatura e a pressão de operação devem ser avaliadas, pois podem alterar a composição final do extrato e o rendimento do processo. Além disso, a solubilidade de todos os componentes no fluido pode depender destas condições. Muitos pesquisadores têm recomendado temperaturas entre 40°C e 50°C e pressões de extração abaixo de 140 bar na obtenção de óleos essenciais, usando os dados típicos de solubilidade de compostos extraídos de material vegetal, MENAKER *et. al* (2004). Em outros casos a pressão ótima é de 120 bar dependendo sempre da espécie vegetal, REVERCHON (1997). Outros autores têm recomendado pressões de 387 bar como ótima para extração de óleo essencial de alecrim

Rosmarinus officinalis, BLANCH *et al.* (1994), o que demonstra que cada matriz vegetal apresenta condições ótimas de extração diferenciadas.

MENAKER *et al.*, (2004) identificou e caracterizou alguns compostos presentes nas matrizes vegetais de sálvia, orégano e manjerição cuja influência da pressão, temperatura e adição de etanol como co-solvente foram avaliadas através de análises cromatográficas. Os percentuais obtidos para os compostos majoritários, por exemplo, do manjerição, foram na ordem de 52% para uma quantidade de amostra de 3,8(mg/g) para pressão 172 bar e 42,5% para uma quantidade de 4,4(mg/g) à pressão de 255 bar. A vazão de CO₂ foi de 1 mL/min para as pressões de 172 bar e 255 bar com temperatura de 45°C. A variação de co-solvente foi na ordem de 2,5% a 7,5% com relação ao peso da matriz vegetal extraída, que foi utilizado somente nos ensaios cuja pressão foi de 255 bar e 45°C. As extrações ocorreram em um período total de quatro horas.

LANG *et al.*, (2001) apresentaram uma revisão sobre os aspectos práticos do processo de extração supercrítica de plantas e outros produtos naturais, com aplicação nas indústrias farmacêuticas, alimentícias e de pesticidas aplicados na agricultura. O estudo teve como objetivo obter informações com relação à aplicação de fluídos supercríticos na extração de matrizes vegetais, como o β -Caroteno extraído da páprica a uma pressão de 388 bar. Pesquisada a utilização de alguns co-solventes, como o metanol, água, acetato de nitrila, acetona, diclorometano, e outros para verificar a variação no rendimento final do extrato obtido. Na preparação de amostras como o manjerição, onde os diâmetros da partícula influenciam no tempo de extração, partículas com diâmetros na faixa de 0,55mm tem um tempo de extração de cinco horas o que não é bom, pois aumenta os custos do processo com relação a tamanhos de partícula com diâmetro de 0,17mm, onde duas horas são suficientes para a completa extração. O uso de cromatógrafos on-line ao processo de extração permitem a análise do óleo essencial, que tem por finalidade determinar a presença de compostos termolábeis. Este estudo também apresenta algumas informações sobre as modelagens de processos de extração supercrítica que podem ser otimizados, onde é sugerido que a taxa de extração depende de dois fatores: a difusividade no interior da partícula e o tamanho da partícula.

DÍAZ-MAROTO *et al.*, (2002) apresentaram um estudo com extração supercrítica (ESC) para obtenção de um extrato com componentes aromáticos voláteis para três diferentes espécies: manjerição, orégano e hortelã. As amostras foram analisadas por cromatografia a gás com espectrometria de massa (GC\MS). Os parâmetros das condições de extração foram ajustados para obtenção do maior rendimento da substância volátil, e a influência das

condições de extração e precisão do método foram analisados. As melhores condições para extração destas espécies foram entre 100 - 120 bar e 40 - 50°C. Os resultados das extrações por ESC foram comparados com os resultados da destilação-extração simultânea (SDE) em que a ESC foi adequada para separar componentes voláteis das matrizes vegetais. A Tabela 3.4 apresenta a composição obtida por cromatografia a gás com espectrometria de massa dos componentes voláteis, comparando o método de extração supercrítica (ESC) e a destilação-extração simultânea (SDE) juntamente com valores do desvio padrão (RSD) para o extrato de manjeriço. A Tabela 3.5 apresenta resultados para o extrato de orégano e a Tabela 3.6 apresenta resultados para o extrato de menta, respectivamente. Neste estudo pode-se notar uma pequena diferença dos valores percentuais do linalol para a Tabela 3.4 e uma variação significativa para a Tabela 3.5, já a Tabela 3.6 não apresentou grandes quantidades de linalol na matriz vegetal de menta. A vantagem destes resultados é verificar que existe a possibilidade de usar mais de um tipo de matriz vegetal para a obtenção do linalol para diminuir efeitos de sazonalidade das plantas.

CARLSON *et al.*, (2001) também classificaram como sendo ótimas as condições de 100 e 120 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C para obtenção do óleo essencial de capim-limão através da extração supercrítica com dióxido de carbono.

Tabela 3.4 - Compostos voláteis de manjeriço por extração supercrítica (ESC) e por destilação-extração simultânea (SDE).

Processos	SDE		ESC	
	Composição (%) (n = 4)	RSD (%) (n = 4)	Composição (%) (n = 4)	RSD (%) (n = 4)
Sabineno	0,37	8,1	0,09	16,3
β -Pineno	0,92	7,3	0,16	4,8
β -Mirceno	0,33	8,3	0,12	3,4
1,8-Cineol	10,94	5,7	5,85	6,0
trans-Tujan-4-ol	0,37	8,1	0,36	4,1
cis-Linalol oxido	0,59	3,1	0,3	7,0
trans- Linalol oxido	0,56	2,8	0,3	5,9
Linalol	35,99	1,9	30,73	4,9
Camfora	0,72	2,1	0,44	7,4
Borneol	0,21	8,9	0,29	5,2
4-Terpineol	0,98	6,5	0,94	12,3
α -Terpineol	1,07	1,3	0,82	6,1
Estragol	22,59	3,4	21,8	7,4
trans-Geraniol	0,12	27,2	0,15	10,4
trans-Anetol	0,09	11,6	0,11	4,9
Bornil acetato	0,62	5,1	0,37	12,7
cis-Metil cinamato	0,85	11,3	1,17	3,5
Eugenol	6,12	12,3	8,22	5,0
trans-Metil cinamato	5,96	5,0	8,71	6,0
Metil eugenol	1,07	13,9	1,18	17,5
α -Copaeno	0,14	6,8	0,22	6,6
β -Bourbonemo	0,12	8,2	0,20	7,3
β -Elemeno	0,71	4,6	1,45	6,5
β -cariofileno	0,25	12,4	0,41	9,5
α -Bergamoteno	2,35	7,5	5,67	4,1
α -Guaieno	0,26	6,7	0,61	5,1
β -Selineno	0,26	10,5	0,46	4,5
Epibiciclosesesqui				
felandreno	0,16	8,3	0,31	2,8
β -cubebeno	0,64	6,5	1,57	3,8
δ -Guaieno	0,28	10,2	0,73	5,6
γ -Cadieno	0,94	9,3	1,99	1,9
Spatulenol	0,33	18,4	0,37	4,5
trans-Cadinol	3,09	16,0	3,59	1,9

Fonte: Diaz-Maroto *et al.*, (2002).

Tabela 3.5 - Compostos voláteis de orégano por extração supercrítica (ESC) e por destilação-extração simultânea (SDE).

Processos	SDE		ESC	
	Composição (%) (n = 4)	RSD (%) (n = 4)	Composição (%) (n = 4)	RSD (%) (n = 4)
α -Tujeno	0,9	10,3	0,2	8,6
α -Pino	0,5	10,9	Tr	12,4
Sabineno	4,9	9,2	1,2	7,7
β -Mirceno	1,7	16,8	0,5	12,1
α -felandreno	0,2	18,3	0,1	15,3
α -Terpino	3,8	29,5	0,7	15,9
ρ -Cimeno	2,6	15,7	0,8	13,1
β -felandreno	2,1	15,8	1,0	6,5
γ -Terpineno	7,7	25,1	2,5	5,2
<i>trans</i> -Tujan-4-ol	3,9	9,8	4,7	2,2
Linalol	31,7	7,6	43,6	4,7
<i>endo</i> -Borneol	0,3	9,5	0,3	2,3
4-Terpino	10,7	26,3	3,0	8,3
α -Terpino	3,3	9,4	3,2	2,1
Metil timil eter	1,8	10,8	1,9	2,4
Acetato de linalina	1,5	5,3	3,1	2,4
Timol	15,3	3,2	21,7	2,4
Carvacrol	4,6	2,8	6,4	2,4
<i>trans</i> -Cariofileno	1,1	9,2	1,7	3,8
α -Humuleno	0,1	7,6	0,2	4,1
γ -Elemeno	0,5	8,8	0,4	4,0
Spatulenol	0,4	15,9	1,0	6,1

Fonte: Diaz-Maroto *et al*, (2002).

A Tabela 3.6 apresenta a composição obtida por cromatografia a gás com espectrometria de massa dos componentes voláteis pelo método de extração supercrítica (ESC) e destilação - extração - simultânea (SDE) juntamente com valores do desvio padrão (RSD) para o extrato de menta.

Tabela 3.6 - Compostos voláteis de menta por extração supercrítica (ESC) e por destilação-extração simultânea (SDE).

Processos	SDE		ESC	
	Composição (%) (n = 4)	RSD (%) (n = 4)	Composição (%) (n = 4)	RSD (%) (n = 4)
Componentes				
α -Pinoeno	0,47	12,1	0,02	17,4
β -felandreno	0,18	9,7	0,03	19,8
β - Pinoeno	0,57	11,3	0,05	6,2
1,8-Cineol	7,98	12,0	3,65	9,6
<i>trans</i> -Tujan-4-ol	0,64	8,1	0,69	7,0
Linalol	0,29	7,8	0,29	11,8
<i>p</i> -Mentol	0,08	24,3	0,13	16,4
Borneol	0,80	22,3	0,84	8,8
4-Terpineol	0,82	16,4	0,56	6,1
Diidrocarvona	1,76	13,3	1,91	7,0
Neodihidrocarveno	3,38	13,4	3,01	10,6
<i>cis</i> -Carveol	5,33	13,3	4,56	17,9
Carvona	74,49	14,8	81,85	5,3
Eugenol	0,01	16,6	0,16	8,8
<i>trans</i> -Carvil acetato	0,14	15,1	0,22	9,9
<i>cis</i> -Jasmona	0,32	19,9	0,52	10,9
α -cubebeno	0,04	33,2	0,11	4,9
β -Bourbonemo	1,06	21,5	2,31	3,1
β -Elemeno	0,22	20,5	0,44	3,8
<i>trans</i> -Cariofileno	0,80	21,9	1,39	2,5
β -Selineno	0,07	25,4	0,16	6,6
Epibiciclosesesquifelandreno	0,08	19,6	0,26	4,2
Spatulenol	0,46	19,9	0,60	6,4

Fonte: Diaz-Maroto *et al.*, (2002).

REVERCHON & SENATORE (1992) pesquisaram a camomila visando a obtenção de alguns compostos como, óxidos de bisabolol, x-bisabolol, óxido de bisabolenol, que constituem mais que 75% do óleo presente na amostra. O processo de extração supercrítica foi utilizado na obtenção do óleo e um processo de fracionamento foi usado para separar os componentes mais voláteis e as ceras. As análises da composição do óleo foram feitas por (GC\MS) e as ceras foram analisadas por cromatografia de líquido supercrítico (CLSC). A extração do óleo de camomila foi realizada a pressão de 90 bar e temperatura de 40°C, obtendo melhor rendimento e composição. As ceras cuticulares eram coletadas no primeiro separador e o óleo era coletado no segundo coletor. O óleo depois de extraído apresentava uma cor amarelada. Sendo que o rendimento da extração foi de 1,18% de óleo essencial de camomila, 0,8% de ceras e 0,4% de água retirada no segundo separador e eliminada por centrifugação.

A Tabela 3.7 apresentam os resultados das análises para as ceras presentes no óleo de camomila.

Tabela 3.7 - Composição das ceras do óleo de camomila.

Compostos	Tempo de retenção*	Área de pico CG - %
Hexadecano	13,12	0,44
Octadecano	17,43	2,17
Docosano	26,82	0,83
Tricosano	29,59	1,64
Tetracosano	32,09	0,31
Petacosano	34,65	10,5
Metil-hexacosano	38,73	0,26
Heptacosano	39,74	17,56
Octacosano	41,78	2,74
Metil-heptacosano	43,07	0,85
Nonacosano	43,94	24,12
Triacotano	45,54	2,86
Entriacontano	47,73	19,71
Metil-triacotano	49,24	1,26
Dotriacotano	49,80	1,54
Metil-entriacotano	51,39	1,16
Tritriacotano	52,57	9,46
Metil-dotriacotano	54,70	1,13

*- tempo de retenção em coluna capilar HP-1.

Fonte: Reverchon & Senatore, (1992).

A Tabela 3.8 apresenta os valores do tempo de retenção em uma coluna DB5-GC, área de pico percentual e os compostos presentes no óleo de camomila realizados por cromatografia gasosa com espectrometria de massa, (GC\MS).

Tabela 3.8 - Composição de óleo essencial de Camomila a 90 bar e 40°C.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Área de pico -GC- %
6-metil-5-heptano-2-1	20,02	0,07
Ocimeno	25,33	0,11
Linalol	28,26	0,57
Isoborneol	33,07	0,10
Mentol	33,43	>0,05
4-terpineol	34,02	0,07
α -terpineol	35,00	0,09
n.id.C ₁₀ H ₁₆ O	38,25	0,11
Nerol	39,58	0,65
Geraniol	41,07	0,24
Mentil acetato	45,13	0,17
n.id.C ₁₂ H ₂₂ O ₂	48,1	0,17
β -elemeno	49,17	>0,05
β -cariofileno	51,01	0,13
β -farneseno	53,33	1,53
trans-Nerodiol	60,07	0,42
Spathulenol	60,53	0,65
Cariofileno oxido	63,18	0,17
n.id.C ₁₅ H ₂₆ O	64,03	0,39
T-cadinol	64,39	0,36
Bisabol oxido-B	65,38	16,88
α -bisabol	66,14	0,35
Bisabolono oxido	67,09	7,76
Matricino (chamazuleno)	69,39	3,52
Bisabolol oxido A	70,53	50,42
n.id.C ₁₅ H ₂₆ O	71,43	0,34
n.id	72,09	0,56
n.id.C ₁₅ H ₂₆ O	74,07	0,18
cis-Dicicloeter MW 200	77,46	9,64
trans-Dicicloeter MW 200	78,23	3,33
trans-Farnesol	79,02	0,32
cis, trans-Farnesol	79,55	0,42
cis-Dicicloeter MW 214	79,92	>0,05
trans-Dicicloeter MW 214	81,18	>0,05

Fonte: Reverchon & Senatore, (1992).

REVERCHON & TADDEO (1995) realizaram a extração de óleo essencial de sálvia (*Sálvia officinalis*) com CO₂ supercrítico. A composição do óleo extraído foi acompanhada através de análises cromatográficas. A primeira fração de óleo era constituída principalmente de terpenos e terpenos oxigenados e a última fração continha grandes quantidades de hidrocarbonetos e sesquiterpenos oxigenados.

Tomando-se como regra que a difusão interna é o fator controlador da transferência de massa durante a extração de óleos essenciais com CO₂ denso, é razoável sugerir que, dentro da estrutura vegetal, os compostos com peso molecular mais leves têm um tempo de difusão

menor que os compostos com peso molecular maior. Então, os terpenos e os terpenos oxigenados são extraídos primeiro, seguindo-se a extração das famílias de compostos de maior massa molecular, REVERCHON & TADDEO (1995).

3.4 - Processos de Separação com Membranas.

Uma membrana pode ser definida como uma barreira capaz de separar duas fases, restringindo total ou parcialmente o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nessas fases, MATSUURA (1994).

A Figura 3.5 apresenta um esquema do processo de separação por membrana exposta a uma diferença de potencial cujas formas mais comuns são os diferenciais de pressão e de concentração (COPPE/UFRJ). A fase I é conhecida como retentado, enquanto que a fase II é conhecida como permeado. O fluxo é provocado pelos diferenciais de concentração ou de pressão do retentado para o permeado.

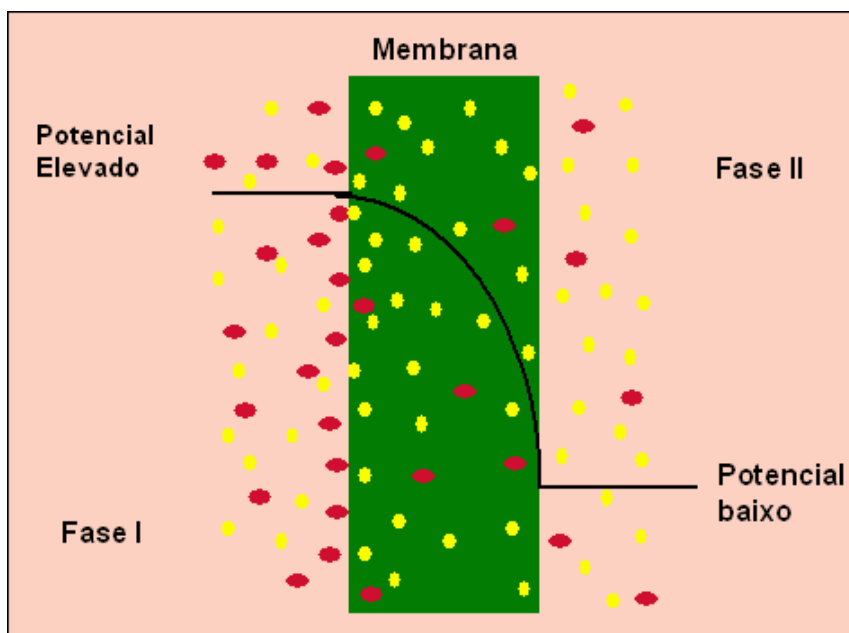


Figura 3.5 - Representação esquemática do princípio de uma membrana (HABERT *et. al*, 1997).

As membranas podem ser classificadas em grupos conforme Figura 3.6. No campo das tecnologias de separação, os processos com membranas são com frequência economicamente preferíveis aos processos clássicos de separação. Como grande parte desses processos podem

ser desenvolvidos sob condições moderadas, a ampliação de escala é fácil e o consumo de energia é geralmente baixo, MULDER (1991). Na produção de compostos com elevado grau de pureza, a tecnologia de membranas vem surgindo como uma alternativa promissora, SARMENTO (2002).

Alguns processos de filtração apresentam como principal mecanismo de separação as membranas como meio filtrante, dos quais destacamos a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI).

O conhecimento das partículas a serem separadas é necessário para a especificação do sistema ideal de filtração em virtude da grande quantidade existente no mercado, fica muitas vezes difícil determinar qual o tipo de tecnologia é melhor para necessidades específicas.

O espectro de filtração demonstrado na Figura 3.6 é um caminho prático para se orientar sobre qual tipo de filtração é mais adequado, dividido basicamente em 5 grandes séries: macro partículas, micro partículas, macromolecular, molecular e partículas iônicas.

Macro partículas são visíveis a olho nu cujos tamanhos encontram-se na faixa de 50 a 1000 micra (μm), exemplos de partículas nesta faixa de tamanho inclui-se areia, fios de cabelo e o pólen de plantas.

Micros partículas não são visíveis a olho nu, com tamanhos na faixa de 0,05 a 2 μm , como exemplos, as bactérias e glóbulos vermelhos. Para retenção deste tipo de partículas pode ser usada a microfiltração.

Partículas cujos tamanhos variam de 0,00005 a 0,05 μm encontram-se em nível molecular e partículas iônicas, só são visíveis com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura e para sua separação podem ser usadas a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI), SARMENTO (2002).

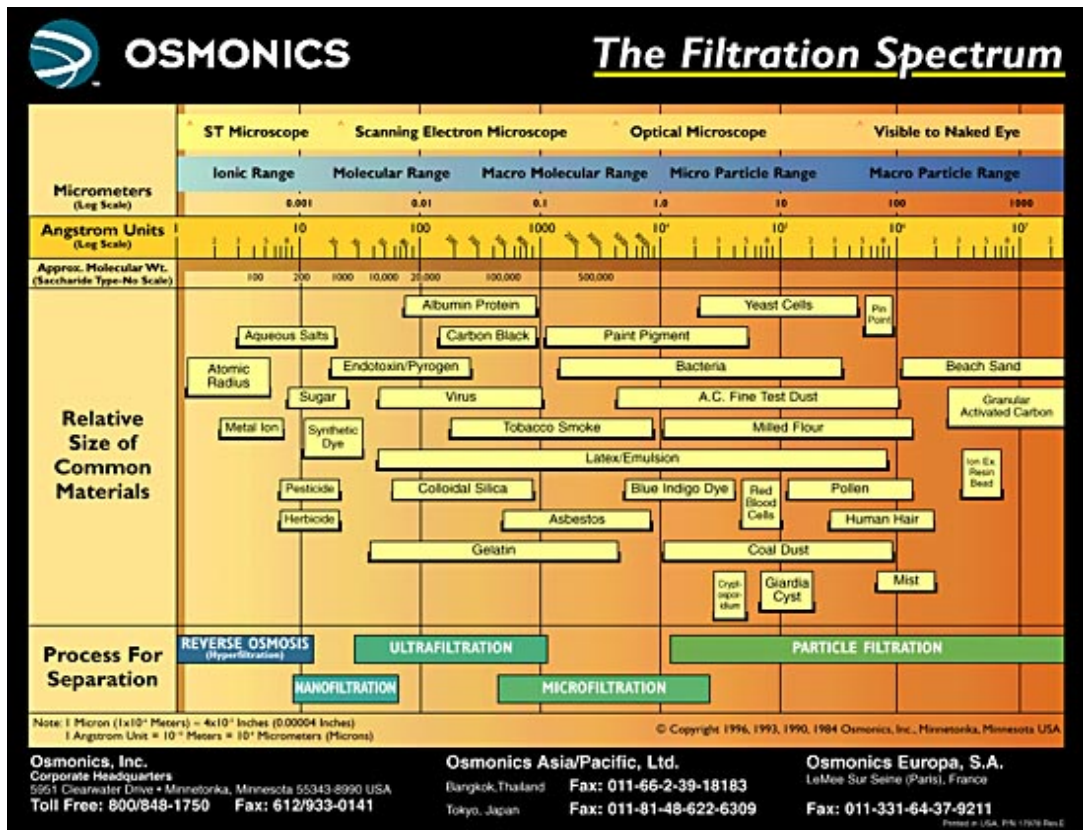


Figura 3.6 - Espectro de filtração (Fonte: Osmonics-EUA).

A pressão osmótica é uma propriedade termodinâmica de soluções que se manifesta na presença de uma membrana semipermeável. A pressão osmótica varia com a concentração e a massa molecular do soluto de forma aproximadamente linear em baixa concentração, que é de interesse de muitas aplicações práticas. Osmose inversa (OI), como o nome indica, é a resultante de uma osmose natural contraposta e invertida por meio de uma pressão mecânica descendente a pressão osmótica da solução. A Figura 3.7 demonstra o fenômeno de osmose direta e inversa.

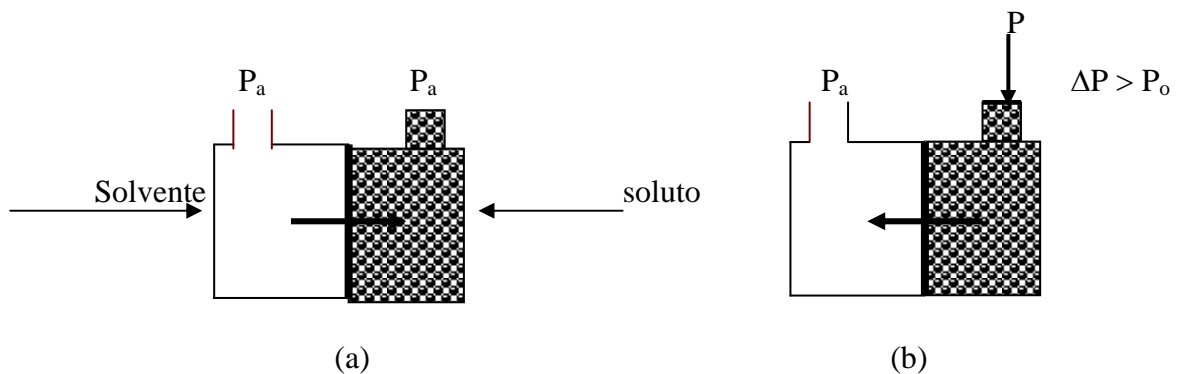


Figura 3.7 - Representação esquemática da osmose direta (a) e inversa (b).

Na Figura 3.7 (a) cada compartimento está submetido à pressão atmosférica (P_a). Existe uma pressão osmótica (P_o) que faz com que o solvente se desloque em direção a solução mais concentrada no sentido do equilíbrio das pressões osmóticas entre os compartimentos. Podemos inverter o sentido da migração aplicando à solução uma pressão $P > P_a + (P_o)$ de modo que se inverta o sentido da osmose natural criando o efeito de osmose inversa, Figura 3.7 (b).

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

Membranas de ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) são consideradas as formas mais finas de filtração atualmente conhecidas. A osmose inversa permite somente a passagem da água pura ou de partículas muito pequenas cujos tamanhos se equivalem ao das moléculas de água. O tamanho dos poros de uma membrana de ultrafiltração e nanofiltração são medidos em Angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

A filtração com membranas de osmose inversa (OI) é capaz de reter substâncias de massa molecular maiores do que 150 g/mol e necessita da aplicação de uma força motriz cuja forma mais comum é a pressão para fazer com que o solvente escoe através da membrana. Como a concentração do fluido retido aumenta com o tempo, é necessária a aplicação de pressões maiores para manter o fluxo, TOROK (2002).

Osmose inversa é o melhor nível de filtração disponível. Uma membrana de osmose inversa age como uma barreira para um fluxo, permitindo a passagem de uma espécie em particular (solvente) enquanto a outra espécie (solutos) é retida parcialmente ou completamente, HO & SIRKAR (1992).

As membranas de osmose inversa anisotrópicas possuem uma pele densa sem poros, permitindo a retenção de solutos de baixa massa molecular, tais como sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas como glicose, HABERT *et al.* (1997). Estas membranas consistem de uma camada descendente fina (denominada "pele"), densa ou com poros muito pequenos, responsável pela seletividade, acomodadas sobre um suporte poroso, que proporciona resistência mecânica à "pele" e oferece pouca resistência ao transporte. Se a pele e o suporte forem do mesmo material à membrana é dita anisotrópica integral, caso contrário, denomina-se anisotrópica composta LOEB & SOURIRAJAN (1962).

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

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

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

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

Uma peculiaridade surge em algumas separações de CO₂SC, alta seletividade das membranas é caracterizada por baixos fluxos de permeados ou altos fluxos são acoplados com baixa seletividade. Isto é consequência do fenômeno conhecido por plasticização ao CO₂. A plasticização provoca “inchamento” da estrutura polimérica da membrana por uma grande quantidade de CO₂SC, assim como outros componentes podem passar resultando num fluxo pouco seletivo através da membrana SARTORELLI & BRUNNER, (2001).

Em processos acoplados de extração com dióxido de carbono em estado supercrítico (CO₂SC) e separação com membranas, a permeabilidade seletiva do CO₂SC provoca um excesso de extrato no retentado provocando, deste modo, uma concentração de soluto descendente à concentração média do produto. O acúmulo de soluto sobre a membrana

provoca um aumento da viscosidade do fluido e conseqüentemente uma redução do fluxo através da membrana. Este fenômeno é conhecido como concentração de polarização e está representado esquematicamente na Figura 3.8. Quando a concentração for capaz de provocar a precipitação de substâncias formando uma camada de gel, esta se comporta como um aumento da espessura da membrana no fenômeno conhecido como colmatagem. Nestas condições o CO₂ encontra uma resistência adicional antes de atravessar a membrana, SARTORELLI & BRUNNER (2001).

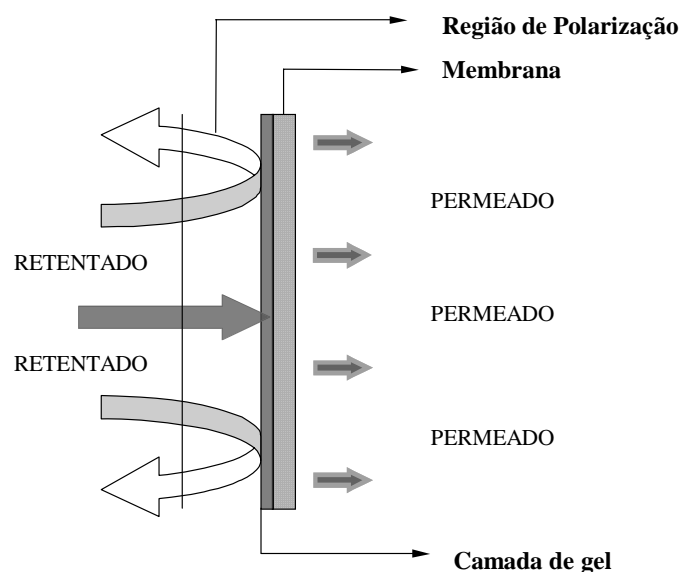


Figura 3.8 - Representação esquemática da teoria do filme, que representa o fenômeno de concentração de polarização e colmatagem.

O fluxo através de uma membrana, algumas vezes pode diminuir em até 80% com o tempo de operação. Definido como um decréscimo que pode levar minutos ou até meses, é resultado da interação da membrana com componentes da alimentação num processo de separação PERRY & GREEN, (1997). É compactação ou “fouling” a causa da queda do fluxo através da membrana? Por alguns anos a compactação foi considerada a principal razão para este fenômeno. Recentemente algumas conclusões obtidas de testes realizados usando filtração de água pura indicam que a compactação é menos importante do que “fouling” (RUDIE *et al.*, 1985).

“Fouling” é um termo amplo e genérico usado para identificar vários fenômenos que sozinhos ou acoplados alteram o desempenho de uma membrana pelo bloqueio dos poros e forte adsorção de partículas nas paredes desses poros, VADI & RIZVI (2001).

O efeito de grande importância em processos acoplados de extração e separação é aquele em que o módulo extração e o de separação operam a diferentes temperaturas. Isto corresponde à diferença de solubilidade do extrato no dióxido de carbono em estado supercrítico (CO₂SC). Se a temperatura de separação for maior do que a de extração haverá um aumento na camada de extrato sobre a membrana.

Por outro lado, se a temperatura de separação for menor, assim que a película começa a se formar, imediatamente é re-solubilizada. Estes efeitos influenciam no fluxo do CO₂, mas não no fluxo do soluto, SARTORELLI & BRUNNER, (2001).

As principais propriedades que determinam a performance de uma membrana e que influenciam na escolha do material e na técnica de fabricação são: a alta seletividade e fluxo; boa resistência química, mecânica e térmica sob as condições de operação; pequena tendência a colmatagem e boa compatibilidade com o ambiente de operação; produção livre de defeitos e custo eficiente, STRATHMANN (2001).

3.5 - Processo Acoplado de Extração e Separação com Membranas.

A associação dos processos de separação por membrana e de extração supercrítica de óleos essenciais de matrizes vegetais com CO₂ supercrítico pode ser uma alternativa para redução dos custos de recompressão derivados da expansão do solvente para separação do extrato.

O extrato obtido por sua vez é fracionado em uma seqüência de membranas onde o composto desejado é purificado e/ou concentrado sem que se tenha perdas do mesmo e perdas do solvente para a atmosfera.

SPRICIGO *et al.* (2001), utilizaram uma membrana comercial de osmose inversa fabricada em acetato de celulose para separar a mistura óleo essencial de noz-moscada e CO₂ denso. Através da realização de uma análise estatística foram estudados gradientes de pressão de 20, 30 e 40 bar, temperaturas de 296, 313 e 323 K, concentrações mássicas de óleo na alimentação de 1, 5 e 10%, uma pressão constante de 120 bar na alimentação e fluxo perpendicular. Obteve-se um índice médio de retenção de 92,5% de óleo essencial, independentemente da temperatura, do gradiente de pressão e da concentração de óleo na alimentação. O fluxo de CO₂ apresentou uma relação linear com o gradiente de pressão utilizado, e diminuiu com o aumento da concentração de óleo essencial na alimentação provavelmente devido ao fenômeno de polarização de concentração. A membrana SG

apresentou o maior índice de retenção, alcançando 90% para um gradiente de pressão de 10 bar, porém também apresentou o menor fluxo de CO₂ permeado, mantendo um valor de 8,57 kg h⁻¹ m⁻² indicando a provável ocorrência do fenômeno de *fouling*, que pode facilmente ocorrer quando utilizado fluxo perpendicular.

Três diferentes membranas comerciais de osmose inversa (Osmonics[®], USA) foram estudadas por SARMENTO *et al.* (2004) para separar óleo essencial de capim limão, de laranja e de noz moscada do CO₂ supercrítico. As membranas utilizadas são comercializadas pela empresa Osmonics[®] (USA), sendo duas delas de poliamida denominadas SG e AG, e uma de acetato de celulose denominada de CG.

Do ponto de vista hidráulico, um fluido pode ser considerado como uma resistência que provoca perda de carga entre as faces do meio filtrante. Para escoamento em que o número de Reynolds (Re) é muito pequeno em leito fixo, a taxa de escoamento é diretamente proporcional ao diferencial de pressão aplicado e inversamente proporcional à viscosidade do fluido e ao comprimento do leito. Isto é a base para a Equação da Lei de Darcy, dada pela Equação 3.5.1.

$$v' = \frac{q'}{A} = \frac{K \cdot \Delta P}{\mu \cdot \Delta L} \quad (3.5.1).$$

Onde:

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

q' = taxa de fluxo.

μ = viscosidade do fluido.

A = área da seção transversal.

ΔL = comprimento do meio.

K = permeabilidade do meio.

ΔP = diferencial de pressão.

O uso de membranas organominerais de nanofiltração em meio supercrítico foi estudado por SARRADE *et al.* (1998). Uma das membranas utilizadas consistia de um substrato macroporoso de α -alumina, uma subcamada mesoporosa de óxido de titânio e uma camada descendente orgânica de Nafion[®]. Outra membrana utilizada por aqueles autores era formada por uma camada filtrante de óxido de titânio sobre um substrato macroporoso de α -alumina. A permeabilidade das membranas frente ao CO₂ supercrítico foi estudada a de 40, 60 e 80 °C e pressões de 110 e 310 bar. Foi aplicado um fluxo tangencial de CO₂ e os diferenciais de pressão variaram de 10 bar a 50 bar. O aumento de temperatura juntamente com o aumento da pressão de trabalho levou a maiores permeabilidades do CO₂. O modelo de Poiseuille foi

capaz de representar satisfatoriamente as variações da permeabilidade em função das temperaturas e pressões investigadas, comprovando a hipótese de que o mecanismo de transporte predominante é a convecção. Ciclos isotérmicos de aumento e redução de pressão revelaram o fenômeno de histerese nas curvas de permeabilidade. Assumiu-se que ocorreu uma absorção parcial irreversível do CO₂ nas paredes dos poros, reduzindo o raio aparente do poro, SARRADE *et al.* (1998).

Recentemente SARRADE *et al.* (2001), apresentaram um estudo utilizando as mesmas membranas no fracionamento de triglicerídeos e purificação do β-caroteno em meio supercrítico encontrado no óleo de cenoura, de grande interesse dos fabricantes de cosméticos já que as dificuldades em separá-lo são restritas devidas a sensibilidade com a temperatura e por sua oxidação.

A combinação dos processos de extração de óleos essenciais com dióxido de carbono em estado supercrítico (CO₂SC) e de separação com membranas dispostas em série para melhorar o fracionamento do óleo, na forma de um sistema fechado com reciclo do solvente, permite a separação do solvente e do óleo sem a necessidade de grandes variações nas condições de extração como temperatura e pressão, possibilitando uma grande economia de energia na repressurização e reutilização do solvente.

A Tabela 3.9 apresenta o segmento do mercado comercial que se utiliza de sistemas de separação com membranas no qual tem crescido a uma taxa de 8 a 10% ao ano e o volume de vendas já ultrapassou o valor de US\$ 15 bilhões, STRATHMANN, (2001).

Tabela 3.9 - Processos de membranas e algumas aplicações.

Segmento de mercado	Vendas 2000 Milhões de US\$	Crescimento %/ano
Hemodiálise/filtração	2.200	8
Oxigenação de sangue	350	2
Dessanilização de água	350	10
Purificação de águas residuais	400	10
Separação de Oxigênio/Nitrogênio	100	8
Processamento de alimentos	20	10
Indústria (bio)química	150	15
Indústria eletroquímica	150	8
Análise e diagnóstico	150	10
Outros	350	10
Total	4.400	>8

Fonte: STRATHMANN, (2001).

No envolvimento de duas tecnologias novas ROMERO *et al.* (2004), apresentaram um estudo que é a determinação e a descrição de mecanismos de transferência de massa sob

vários estados gás-líquido e estado supercrítico através das membranas inorgânicas microporosas. O foco do trabalho foi a permeação do CO₂ através das membranas cuja camada seletiva é constituída de zeólitas tipo MFI, com propriedades particulares de porosidade, através da estrutura cristalina e pela sua adsorção. Para descrever o progresso do líquido dentro do meio microporoso em função da pressão e da temperatura foram selecionados os modelos baseados nas equações de Maxwell-Stefan-Stefan. A transferência do líquido pela membrana resulta de uma combinação do mecanismo e da interação difusiva com a superfície da membrana, ROMERO *et al.* (2004).

O processo de fracionamento com membranas permite uma maior seletividade de determinados compostos constituintes do óleo extraído, ocasionando uma concentração e aumentando o índice de pureza do material uma vez que possuem um alto valor agregado.

3.6 - Linalol.

O composto linalol é encontrado em diversas matrizes vegetais, como camomila, canela, orégano e muitas outras plantas da flora brasileira.

O linalol é um monoterpene alcoólico terciário de cadeia aberta. Pode ser encontrado normalmente sob forma de uma mistura de isômeros de posição da primeira ligação dupla, CHAAR (2000).

Possui um átomo de carbono assimétrico e, por isso, é opticamente ativo. Apresenta-se desta forma em várias espécies, GOTTLIEG *et al.* (1965), tem sido largamente usado como composto de partida para varias sínteses importantes, como a do acetato de linalina, WEI *et al.* (1997), e testado como acaricida, PRATES *et al.* (1998), bactericida e fungicida, BELAICHE *et al.* (1995). Na medicina tem sido aplicado, com sucesso, como sedativo, ELISABETSKY *et al.* (1995) e SUGAWARA *et al.* (1998) e, atualmente, estão sendo analisadas as suas propriedades anticonvulsivas, ELISABESTKY *et al.* (1999). Assim o linalol possui uma larga aplicação em varias áreas, sendo necessária a sua produção em quantidades sempre crescentes.

Uma característica singular do linalol no óleo é a sua racemização, CASABIANCA *et al.* (1998) e FROST e PEARSON (1961), o que não acontece na maioria das espécies. Isto deve ser determinante nas suas propriedades físicas e químicas. A Tabela 3.10 apresenta algumas propriedades do linalol.

Tabela 3.10 - Propriedades e classificação na IUPAC do linalol.

PROPRIEDADES E CLASSIFICAÇÃO	ÍNDICES
Peso molecular	154,23 g/mol
Densidade	0,868 mg/L a 25°C
Ponto de ebulição	197°C a 199°C em 760mmHg
Ponto de ignição	Acima de 75°C
Ponto de fusão	Acima de 25°C
Fórmula	C ₁₀ H ₁₈ O
Solubilidade	Insolúvel em água e glicerina
Aparência	Líquido de coloração amarelada leve
Classificação na CAS	Nº - 78-70-6
Classificação na ACX	Nº - X1002091-0

Fonte: CHEMFINDER, (2003).

LETIZIA *et al.* (2003), apresentou um estudo referente à toxicologia e dermatologia do linalol quando for usado como um dos ingredientes em perfume, sabonetes, xampus e perfumes finos como o Chanel nº5, cuja preocupação é a quantidade em que esta sendo dosado o produto e a frequência destes cosméticos na pele humana. A partir desta idéia se estimou a quantidade máxima de exposição do linalol em dez tipos de cosméticos diferentes. A quantidade de linalol com pureza descendente a 98% para os perfumes finos é de 2,3% em relação ao volume total. As fragrâncias oleosas têm em média 20% do composto em seu produto final. Os cosméticos em geral apresentam em suas formulações um percentual de 12,7% e a máxima exposição à pele destes produtos devem ser de 0,32mg/Kg. Todos os ensaios de irritações, sensibilidade à pele e atividade tóxica, via oral, inalação, subcutâneos, intramusculares foram testados em ratos de laboratório, onde se variou a dosagem destes produtos e observaram as reações até a morte do animal. Em alguns casos pode-se observar que dosagens acima de 5,0 g/kg por inalação via oral, a morte se deu em um período de vinte e quatro horas em cinco ratos num grupo de oito.

A Figura 3.9 representa a forma química do linalol com os isômeros encontrado no óleo essencial extraído da matriz vegetal de manjeriço (*Ocimum basilicum*).

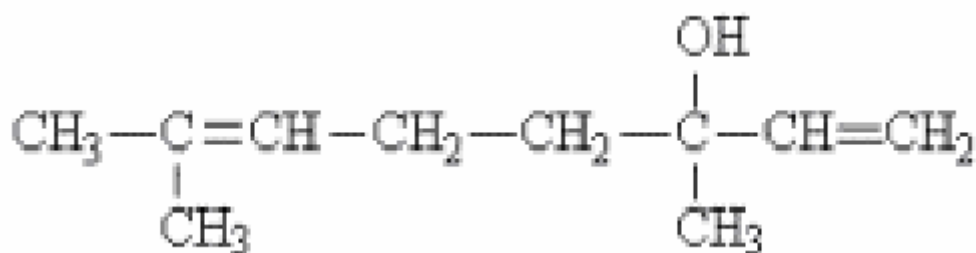


Figura 3.9 - Estrutura química do linalol.

CHAAR (2000), realizou um estudo analítico de modificação química por acetilação do linalol do óleo essencial extraído das folhas e galhos da *Anibia duckei* (também conhecida como “pau rosa”). O óleo foi extraído por hidrodestilação das folhas e galhos finos através de um aparato chamado “clevenger”, o qual utilizou varias técnicas analíticas, como cromatografia, troca iônica e outras a fim de caracterizá-lo física e quimicamente. A sua modificação química por acetilação tinha como objetivo a produção de óleo com maior valor agregado. A composição química foi determinada por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas, espectroscopia no ultravioleta e infravermelho e ressonância magnética nuclear de carbono 13. A verificação da eletroatividade do linalol foi feita pela técnica de voltametria cíclica.

SEMIKOLENOV *et al.* (2001), estudaram o linalol sintético através da síntese com o α -pineno por um processo catalítico, onde algumas peculiaridades do processo foram avaliadas como, o catalisador, a quantidade de reagentes, temperatura, tempo de reação e rendimento do produto final. O processo se mostrou promissor para avaliar a taxa de reação e a seletividade para a forma “cis” incluindo a transformação dos “cis-cis-isômeros” e os parâmetros que governam a seletividade de um “cis/trans” de cada etapa da reação foram esclarecidos.

A Figura 3.10 demonstra um esquema de multi-estágio da reação do α -pineno para o linalol sugerido por SEMIKOLENOV *et al.*, (2001).

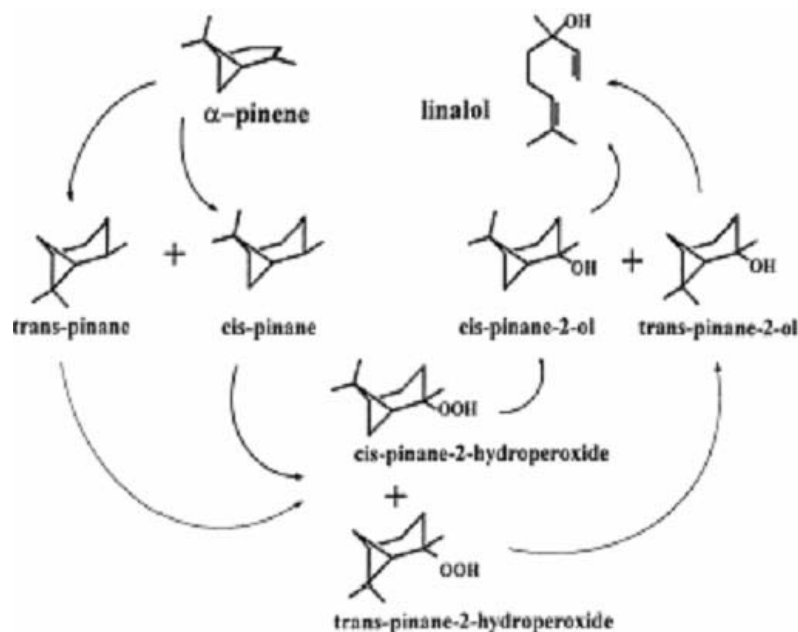


Figura 3.10 - Mecanismo da síntese do linalol a partir do α -pineno.

SEMIKOLENOV *et al.*, (2001).

3.7 - Manjeriçã de cheiro (*Ocimum basilicum*).

As espécies de manjeriçã foram introduzidas no Brasil na época de seu descobrimento por duas rotas. A primeira, por colonizadores portugueses, e mais recentemente por imigrantes Europeus (Italianos, Alemães e Poloneses). A segunda rota foi através dos escravos trazidos da África, ALBUQUERQUE (1996).

A Figura 3.11 apresenta a espécie de manjeriçã de cheiro (*Ocimum basilicum*), onde na face ascendente das folhas existem minúsculas covas onde se formam gotículas de essências. O manjeriçã tem sido utilizado nos tratamentos medicinais tradicionais e como tempero nas cozinhas italianas, polonesas, alemãs, e principalmente na cozinha brasileira, PIRES & ANDRADE (1986).



Figura 3.11 - Espécie de manjeriçã de cheiro (*Ocimum basilicum*).

EMBRAPA (2005).

VIEIRA & SIMON (2000), apresentaram um estudo de diversos tipos de *Ocimum* com catorze tipos de compostos incorporados no óleo obtido da hidrodestilação com “clevenger” sendo os compostos quantificados por análise de cromatografia a gás com espectrometria de massa (GC\MS), com plantas em floração. A Tabela 3.11 apresenta as diversas espécies de *Ocimum* coletadas em diversos locais do Brasil bem como a quantidade de óleo em cada espécie e seu composto.

Tabela 3.11 - Espécies de *Ocimum*, origem, tipo e quantidade percentual de óleo.

<i>Ocimum</i> Espécies	Local de Coleta	Tipo*	Total peso seco (g)	Volatilidade do óleo (ml)	% de óleo em massa seca de manjeriço
<i>O. americanum</i> <i>var. americanum</i>	Vieira 478, Brasília - DF	Bra60	29,3	0,5	1,8
<i>O. Basilicum</i>	Skorupa 95, Guadianopolis - GO	Bra132-f	59,6	0,9	1,5
		Bra132	24,0	0,5	2,2
	Vieira 769, Padre Bernardo - GO	Bra141-f	56,9	1,3	2,3
		Bra141	25,6	0,6	2,3
	Giacometti s/nº, Planaltina - GO	Bra183-f	43,8	0,6	1,4
<i>O. campecianum</i>	Bianchetti 710, Isaias Coelho - PI	Bra183	14,6	0,1	0,9
		Bra124	41,3	1,5	3,5
	Vieira 897, Brejo - MA	Bra175	39	0,9	2,5
	Bianchetti 710, Isaias Coelho - PI	Bra191	32,2	1,2	3,6
<i>O. gratissimum</i>	Pires 343, Brasília - DF	Bra19	52	0,9	1,8
	Pires 43, Goiânia - GO	Bra43	66,7	0,7	1,1
	Vieira Schimt 08, Anápolis - GO	Bra78	52,1	0,3	0,6
	Vieira s/nº (ni1), Brasília - DF	Bra159	45,3	0,2	0,5
	Vieira s/nº (ni4), Brasília - DF	Bra167	54,2	0,2	0,3
<i>O. selloi</i>	Ming s/nº, Botucatu - SP	Bra200-f	89,6	0,2	0,5
	Martins s/nº, Campos - RJ	Bra208-f	70,6	0,1	0,3

*Coletadas em estufas, menos as com indicador f - originários do campo.

Fonte: Vieira & Simon, 2000.

As espécies de *Ocimum* apresentam uma variada composição no óleo. VIEIRA & SIMON (2000), apresentam catorze diferentes tipos de compostos para cada espécie analisados via cromatografia a gás com espectrometria de massa (GC\MS).

A Tabela 3.12 e a Tabela 3.13 apresentam respectivamente os constituintes voláteis do óleo de manjeriço para amostras coletadas em estufas e amostras coletadas diretamente do campo.

Tabela 3.12 - Composição química do *Ocimum basilicum* coletados no campo.

Constituintes	RT*	Bra132-f	Bra141 f	Bra183-f
		% relativa à volatilidade total do óleo		
α -pineno	4,08	0,35 +/- 0,35	0,08 +- 0,09	0,37 +/- 0,04
β pineno	5,1	0,15 +/- 0,15	0,12 +- 0,03	0,73 +/- 0,31
1,8- cineol	6,15	18 +/- 1,4	7,18 +- 0,30	22,2 +/- 1,33
Linalol	8,19	24,3 +/- 1,1	49,73 +- 1,39	17,1 +/- 0,47
Canfora	9,63		0,3 +- 0,04	
Metil clavicol	11,56	03 +/- 0,1	40,12 +- 1,7	50,5 +/- 1,27
Metil (z)-cinamato	16,11	4,5 +/- 0,2		
Eugenol	18,46	0,6 +/- 0,5		
β -elemeno	19,26			0,23 +/- 0,04
Metil (e)-cinamato	19,55	46,3 +/- 0,5		
β -cariofileno	20,4			0,33 +/- 0,11
β -cubeno	22,98	0,25 +/- 0,05	0,3 +- 0,08	1,13 +/- 0,64
β -bisaboleno	24			0,57 +/- 0,16
α -murol	24,36	0,3		0,73 +/- 0,22

RT - Tempo de Retenção (min). Fonte: Vieira & Simon, (2000).

Tabela 3.13 - Composição química do *Ocimum basilicum* coletados em estufas.

Constituintes	RT*	Bra132-gh	Bra141 gh	Bra183-gh
		% relativa à volatilidade total do óleo		
α -pinene	4,08	0,37 +/- 0,28	0,16 +- 0,22	0,10 +/- 0,13
β pinene	5,1	0,23 +/- 0,05	0,18 +- 0,13	0,30 +/- 0,40
1,8- cineole	6,15	15,73 +/- 0,96	17,72 +- 16,4	16,37 +/- 5,11
Linalool	8,19	15,8 +/- 1,23	28,72 +- 11,5	6,1 +/- 2,73
Camphor	9,63		0,26 +- 0,1	
Methyl chavicol	11,56	0,3	47,13 +- 10,4	72,13 +/- 4,09
Methyl (z)-cinnamate	16,11	1 +/- 0,35		
Eugenol	18,46	0,13 +/- 0,05		
β -elemene	19,26			0,13 +/- 0,04
Methyl (e)-cinnamate	19,55	60,7 +/- 1,28		
β -caryophyllene	20,4			
β -cubebene	22,98	0,53 +/- 0,05	0,4 +- 0,04	0,33 +/- 0,22
β -bisabolene	24		2,12 +- 3,03	0,27 +/- 0,11
α -muurolol	24,36	0,37 +/- 0,04		0,80 +/- 0,27

*RT - Tempo de Retenção (min). Fonte: Vieira & Simon, (2000).

Um estudo foi realizado com o objetivo de verificar a produtividade da biomassa, o rendimento e a composição química do óleo essencial de manjeriço de folha larga ou manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum L.*) e folha estreita (*Ocimum minimum L.*) cultivados em ambiente protegido utilizando-se de hidroponia, substrato preparado e substrato comercial.

A composição química do óleo essencial, analisada por (GC/MS), demonstra uma variação dos compostos devido ao tipo de cultivo, planta, e época de colheita em uma estufa com controle de umidade e aquecimento. O processo de extração adotado na obtenção do óleo essencial foi através de arraste a vapor. O linalol foi o composto majoritário em todas as amostras, mas o manjeriço de folha estreita apresentou índices percentuais na faixa de 44,3% a 59,8% e os de folha larga ficaram na faixa de 22,7% a 37,4%. Outros compostos químicos também tiveram índices maiores e podem ser avaliados na Figura 8.1 do apêndice 8-A, que representa a tabela dos compostos químicos do manjeriço de folha larga e folha estreita, FERNANDES *et al.* (2004).

BARBIERI *et al.* (2004), secaram as folhas de manjeriço com passagem de ar quente entre 50°C e 70°C de temperatura com baixa pressão de vapor nos secadores tipo LPSS que fazem a retenção de alguns compostos. As extrações das matrizes secas e frescas foram feitas pela técnica simultânea de destilação-extração e foram analisados e quantificados por cromatografia gasosa (GC) e cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC/MS). Os resultados destas análises apresentaram percentuais de 61% para monoterpenos, 26% de aromáticos, 13% de compostos alifáticos, fora àqueles que são característicos da própria matriz vegetal. As extrações com material fresco apresentaram melhores rendimentos comparados com o material seco.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS.

Os experimentos apresentados nesta tese foram realizados na planta piloto de extração supercrítica do Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). O trabalho foi dividido em duas etapas com o propósito final de concentrar o linalol, composto presente no óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*), adquirido no Presídio Penal Agrícola do Município de Palhoça do Estado de Santa Catarina.

A primeira etapa foi extrair o óleo essencial da matriz vegetal em condições supercríticas utilizando condições operacionais já conhecidas no meio científico com o intuito de obter melhores resultados para uma minimização do número de experimentos. A composição química dos extratos foi realizada por (GC/MS). A segunda etapa consistiu em utilizar as melhores condições operacionais da primeira etapa no processo acoplado, que agrega ao processo de extração o processo de separação com membranas de osmose inversa em meio supercrítico para a separação e/ou concentração do linalol. Nesta etapa o solvente foi recirculado novamente para o processo de extração.

Este capítulo descreve detalhadamente os processos utilizados para realização dos objetivos propostos, apresentam as matérias-primas utilizadas para realização dos experimentos, os equipamentos necessários para desenvolver os processos, os *softwares* usados na aquisição dos dados e controle dos equipamentos da planta piloto e os sentidos de fluxos descendente e ascendente, onde o fluxo descendente representa a entrada da mistura (solvente-óleo) pela parte descendente da célula de membrana e o fluxo ascendente representa a entrada da mistura pela parte ascendente da célula de membrana, usados para verificar o desempenho de qual processo permitiu uma maior retenção do linalol. Também é descrita neste capítulo a análise fenomenológica empregada.

4.2 - Matérias - primas.

As matérias-primas que foram utilizadas passaram por alguns questionamentos relevantes a fim de tornar o trabalho viável como: preço dos solventes, tipo de membrana, fornecedores, locais de aquisição, qual matriz vegetal e outros motivos que proporcionaram um melhor desempenho na realização dos experimentos para validação dos objetivos propostos.

4.2.1 - Matriz vegetal.

Dentro dos critérios de escolha, como preço, fornecedor, local e prazo de entrega da matriz vegetal para a obtenção do linalol levou-se em consideração dois aspectos fundamentais. O primeiro, a facilidade de aquisição. O segundo que a matriz vegetal apresentasse o linalol na composição do seu óleo essencial, de preferência em valores percentuais maiores. Então surgiu a idéia de extrair o linalol do manjeriço de cheiro, isto porque as amostras contêm o linalol na sua composição.

Ao decorrer do trabalho uma parceria pôde ser gerada e a amostra foi fornecida pelo Presídio Penal Agrícola de Palhoça, Santa Catarina (SC), através do Sr. Agostinho da Silva, sendo classificada como 100 % orgânica, isto é, sem o uso de adubos e inseticidas químicos durante o processo de plantio até a colheita.

Para evitar um excessivo número de variáveis que tendem a gerar erros, tentou-se padronizar o trabalho, desde a colheita da amostra, para as primeiras extrações realizadas em meio supercrítico até o processo acoplado. O período de colheita das amostras foi de manhã antes das 9:00 horas. As estações climáticas escolhidas foram inverno 2003-2004, primavera 2003-2004 e verão 2005.

A matriz vegetal passou por uma triagem para retirada de pequenos insetos e gramíneas antes de serem dispostas sobre as prateleiras da estufa com circulação de ar forçada para secagem. O tempo de secagem realizado foi de vinte e quatro horas a uma temperatura de 25°C, sendo a amostra, revirada a cada uma hora nas primeiras doze horas e 04 horas após este período. Esta etapa de secagem foi feita idêntica para todas as amostras.

Assim que as amostras eram retiradas da estufa, o caule foi separado das folhas. As folhas do ano de 2003 foram moídas em um moedor de facas (modelo MA580, Marconi Ltda.) com uma peneira de 10 mesh para uniformizar um tamanho médio de partícula.

As folhas do ano de 2004 e 2005 foram picadas em pequenos pedaços para verificar se no processo de moagem ocorre a perda de algum composto mais volátil pelo aquecimento através do atrito da planta com as facas do moedor.

Em seguida foram colocadas em frascos plásticos hermeticamente fechados para evitar a possibilidade de uma degradação orgânica em virtude do tempo de armazenamento.

O tempo em que a amostra ficou armazenada nos frascos não foi descendente a noventa e seis horas para serem utilizadas nos processos de extração e separação com membranas para a obtenção do óleo essencial e do linalol.

Alguns processos para extrair o óleo essencial da amostra foram realizados e análises destes extratos foram feitas para identificar a composição do óleo essencial e as frações de seus compostos. A quantidade utilizada como massa de extrato no processo de hidrodestilação, extração supercrítica sem reciclo do CO₂ e no processo acoplado com reciclo do CO₂ foi de 200 gramas. Sendo que para a extração com Soxhlet foram usados 20 gramas como massa para a extração.

4.2.2 - Solventes.

A acetona-P.A, adquirida da Vetec Química Fina Ltda, Duque de Caxias (RJ) através do representante comercial Dist. Ltda, Florianópolis (SC), foi utilizada para realizar o processo de extração via Soxhlet.

O solvente utilizado para o processo de extração supercrítica com reciclo do CO₂ e para o processo acoplado com reciclo do CO₂ foi o dióxido de carbono (CO₂) com 99,95% de pureza fornecida pela empresa AGA do Brasil S/A em cilindros de 25 Kg.

4.2.3 - Membranas.

Com base em resultados de trabalhos anteriores (SPRICIGO *et al.* 2002, SPRICIGO 2001, SARMENTO *et al.* 2004) foram testados dois tipos membranas que foram fornecidas em folhas 305x305 mm pela Empresa Osmonics, EUA, do tipo:

- SG de osmose inversa de filme delgado de poliamida (Sepa[®] CF TF RO SG, Modelo YMSGSP3001, Osmonics, EUA).
- CG de osmose inversa de filme delgado de acetato de celulose (Sepa[®] CF CA Celulose Acetate RO CG, Modelo YMCGSP3001, Osmonics, EUA).

As membranas foram recortadas em discos de 3,2 cm de diâmetro e acopladas sobre placas de aço sinterizado nas duas células de membranas dispostas em série no processo acoplado. A caracterização das membranas foram feitas utilizando o procedimento descrito no item 4.5, sem a amostra, somente com a passagem do solvente puro.

4.3 - Unidade piloto do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂.

O processo de extração supercrítica foi utilizado em duas etapas experimentais: A primeira baseou-se em extrair óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) gerando-se uma bateria de extrações em estado supercrítico, onde diferentes condições experimentais foram previamente determinadas e aplicadas para verificar qual o maior rendimento de óleo essencial. A segunda etapa foi realizar novas extrações com as melhores condições operacionais obtidas da primeira etapa, conectando o processo de separação com membranas e proporcionando a reciclo do solvente ao processo de extração. Esta etapa é denominada processo acoplado com reciclo de CO₂.

No processo de extração supercrítica, sem reciclo de CO₂, foram utilizadas as amostras de manjeriço de cheiro do período de inverno e primavera de 2003 e inverno de 2004. A amostra da matriz vegetal foi pesada em uma balança analítica (Digimed, modelo KN 500) com precisão de três casas após a vírgula. A Figura 4.1 apresenta um esquema da unidade piloto do processo de extração supercrítica sem reciclo de CO₂.

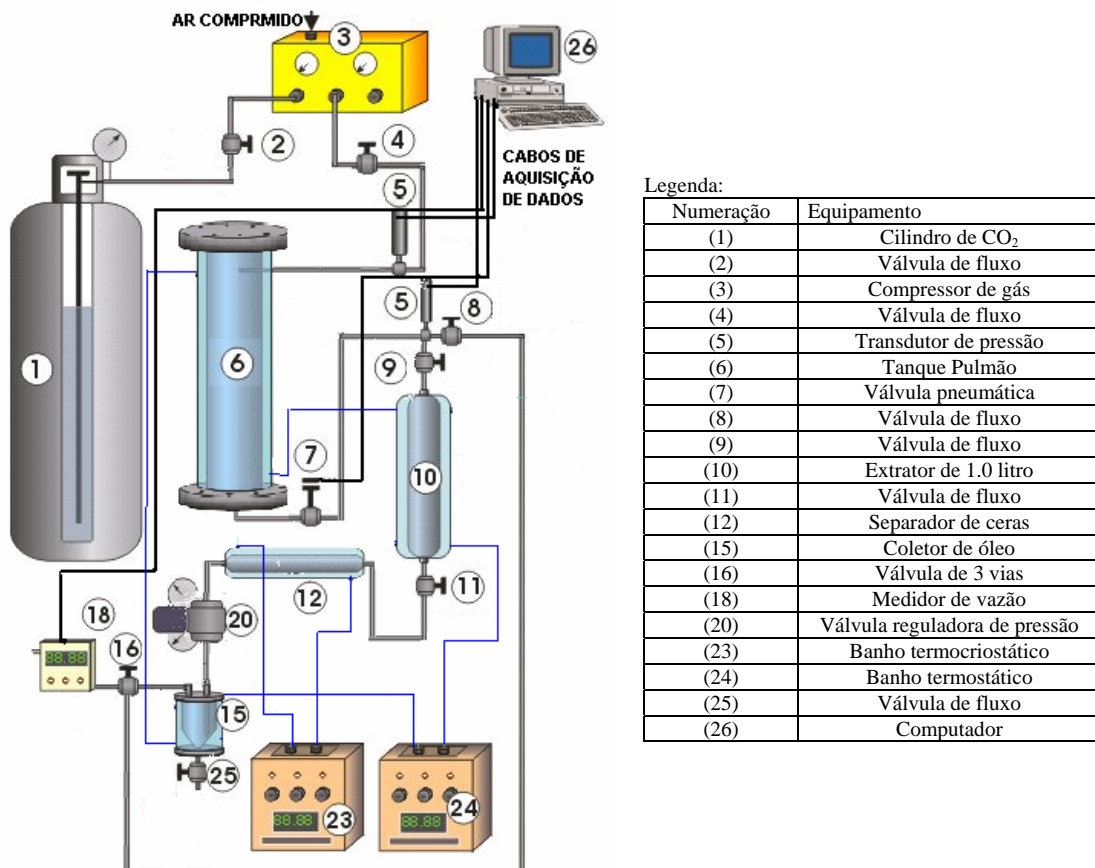


Figura 4.1 - Esquema da unidade piloto do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂.

A amostra, depois de pesada, foi acondicionada no interior do extrator de um litro (10) com uma leve compactação do leito para eliminar os espaços vazios a fim de evitar caminhos preferenciais na passagem do solvente, logo após o extrator (10) foi fechado. Em seguida, o extrator foi acoplado na planta piloto para pressurização e aquecimento. O compressor de gás “booster” (3) foi usado para pressurizar o dióxido de carbono do cilindro de 25 Kg (1) até a pressão de trabalho desejada para o tanque pulmão (6), abrindo as válvulas de fluxo (2) e (4) mantendo a válvula pneumática (7) fechada.

Paralelamente iniciou-se a circulação de água na camisa do tanque pulmão (6), do extrator (10) e no coletor de óleo (15) na temperatura de trabalho previamente estabelecida com o banho termostático (24). O separador de ceras (12) foi resfriado a uma temperatura de -2°C pelo banho termocriostático (23) e foi utilizado logo após o extrator de (10) para a retirada de ceras através da sua precipitação nas paredes do separador. A pressão do tanque pulmão (6) era monitorada por um transdutor de pressão (5) acoplado na entrada do tanque, o sinal emitido era acompanhado pelo *software* de controle no computador (26). Então, iniciou-se a transferência do CO₂ para o interior do extrator (10) abrindo por primeiro a válvula de fluxo (9) e seguidamente a válvula pneumática (7) aos poucos pelo *software* no computador (26) até atingir a condição de pressão desejada para realização do experimento, mantendo as válvulas de fluxo (8 e 11) fechadas.

O coletor de óleo (15) era pressurizado com uma pressão de trabalho de 20 bar para evitar uma queda de pressão no início do processo de extração, fechando a válvula de fluxo (9) e invertendo o sentido da válvula de três vias (16) e abrindo a válvula de fluxo (8). A pressão de 20 bar era monitorada pelo manômetro ascendente da reguladora de pressão (20).

Após repouso por 1 hora, admitindo-se que o CO₂ esteja saturado com óleo essencial, abre-se válvula de fluxo (11) na saída do extrator (10), fazendo com que a mistura (óleo e solvente) passe pelo separador de ceras (12) antes de chegar no coletor de óleo (15). Na entrada do coletor de óleo (15) existe uma válvula reguladora pressão (20) que gera uma queda pressão fazendo com que o CO₂ retorne ao estado gasoso e o óleo se precipite nas paredes do coletor.

A coleta de óleo essencial no coletor de óleo (15) é feita através da abertura da válvula de fluxo (25) logo abaixo da saída do coletor. O solvente gasoso que sai do coletor (10) passa pelo medidor de fluxo (18) e a vazão é controlada no computador ajustando a válvula de três vias (16) no sentido do medidor de fluxo (18). O óleo essencial é coletado em um intervalo de tempo pré-fixado, determinando-se a curva de extração com relação à massa de extrato obtido por tempo de extração. Uma amostra deste óleo foi encaminhada a EMPRABA (RJ) para

análises de (GC/MS) a fim de identificar quais são os constituintes presentes e quais condições apresentam maiores percentuais de linalol.

Diversos destes equipamentos presentes no sistema de extração não apresentam mostradores analógicos ou digitais, apenas enviam e recebem sinais elétricos. Para monitorar e controlar esses sinais foi utilizado um *software* cuja linguagem de programação utilizada foi OBJECT PASCAL. Este *software* realiza a comunicação com a placa de aquisição de dados analógico-digital-analógico (AD/DA) (Data Translation DT 2812) instalada em um microcomputador (13) (IBM - PC) compatível que, por sua vez, faz o interfaceamento com os equipamentos para o sistema operacional MS-Windows 95/98 e foi desenvolvido por Luiz H. C. Carlson, do Laboratório de Controle de Processos, CARLSON (2001).

A Figura 4.2 apresenta a tela principal do *software* de monitoramento e controle dos processos de extração e separação supercrítico.

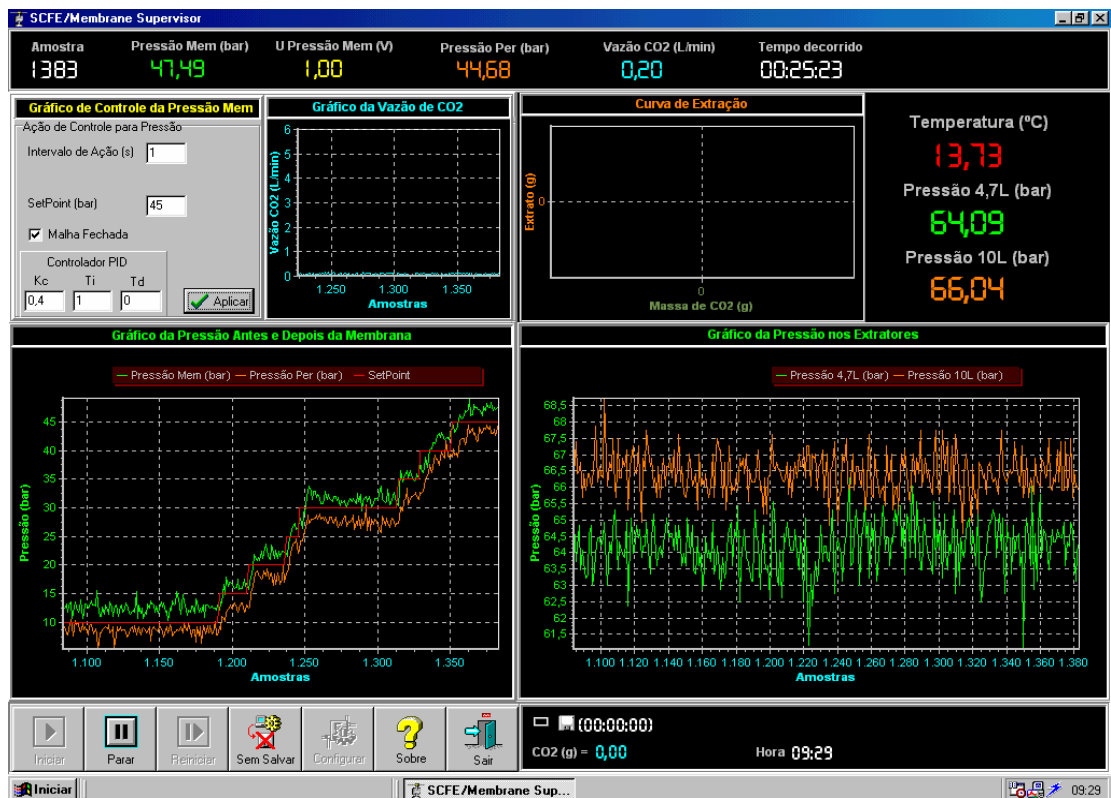


Figura 4.2 - Tela principal do *software* de monitoramento e controle dos processos de extração e separação com e sem reciclo de CO₂.

Na parte descendente desta tela estão os valores das variáveis do processo, onde, da esquerda para a direita, temos: número da amostra, pressão na face do retentado da

membrana, valor em volts da abertura da válvula pneumática de controle de pressão na célula de separação (1 volt=fechada, 5 volt=aberta), pressão na face do permeado da membrana, vazão do permeado na saída da célula e tempo decorrido de extração. Logo abaixo, à direita, estão os valores da temperatura de extração e pressões no tanque pulmão ou extrator de 4,7 litros (6) e em outro extrator de 10 litros, não configurado na Figura 4.1

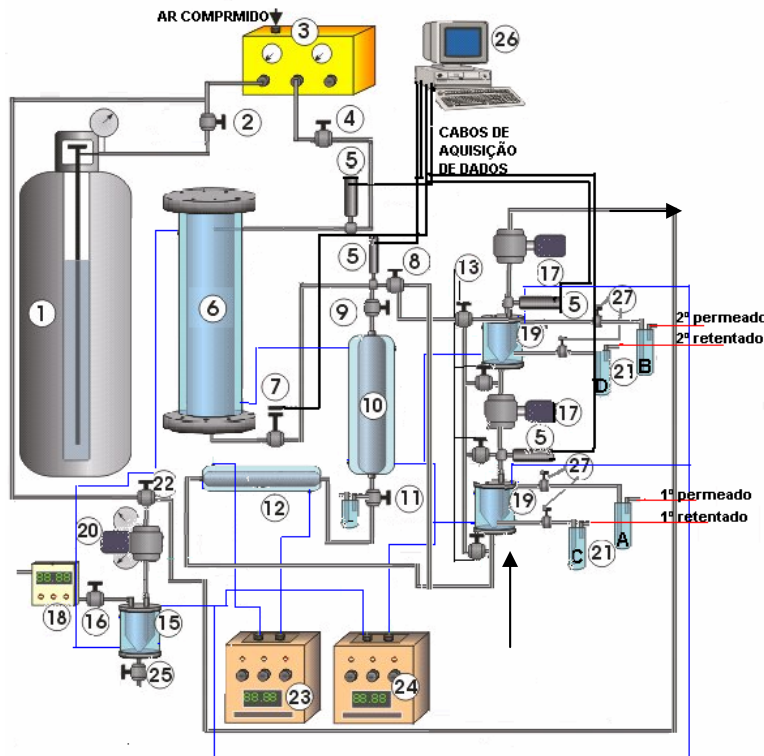
À esquerda encontra-se o quadro de configurações do controle de pressão nas células de separação, onde um duplo clique sobre este quadro altera para o gráfico do valor da abertura da válvula. Logo ao lado, está o gráfico do controle de vazão do permeado e ao lado deste, uma pequena tela preta onde se pode obter o gráfico da curva de extração. Mais abaixo, à esquerda, o gráfico dos diferenciais de pressão transmembrana e a direita deste, os gráficos das pressões nos extratores. Na base da tela, à esquerda, estão os botões de controle do *software*, à direita a massa de dióxido de carbono (CO₂) utilizada e a hora local.

4.4 - Unidade piloto do processo acoplado com reciclo do solvente.

Os melhores resultados das análises de (GC\MS) que são apresentados na primeira etapa (processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂) indicaram quais as condições operacionais a serem aplicadas nesta segunda etapa. A junção do processo de extração supercrítica com o processo de separação com membranas resultou no chamado “processo acoplado”, que tem por finalidade realizar o fracionamento do óleo através de duas células de membranas dispostas em série a fim de concentrar o composto linalol usando membranas de osmose inversa em meio supercrítico, possibilitando a reciclo do solvente (CO₂) no processo de extração.

A fim de verificar qual o melhor processo de separação com membranas em meio supercrítico para a concentração do linalol e separação do solvente para a sua recirculação no processo de, foram testados dois sentidos de fluxo para a mistura (solvente-óleo). O primeiro ensaio foi com o fluxo descendente, isto é, a mistura entra pela parte descendente da primeira célula de membrana. O segundo ensaio foi o fluxo ascendente, onde a mistura entra pela parte ascendente da primeira célula de membrana.

A Figura 4.3 apresenta um esquema da unidade piloto do processo acoplado com reciclo do solvente para um sentido de fluxo ascendente.



Legenda:

Numeração	Equipamento
(1)	Cilindro de CO ₂
(2)	Válvula de fluxo
(3)	Compressor de gás
(4)	Válvula de fluxo
(5)	Transdutor de pressão
(6)	Tanque Pulmão
(7)	Válvula pneumática
(8)	Válvula de fluxo
(9)	Válvula de fluxo
(10)	Extrator de 1.0 litro
(11)	Válvula de fluxo
(12)	Separador de ceras
(13)	Válvula de fluxo
(15)	Coletor de óleo
(16)	Válvula de 3 vias
(17)	Válvula Reguladora de pressão
(18)	Medidor de vazão
(19)	Célula de membrana
(20)	Reguladora de pressão
(21)-A	Óleo - 1º permeado
(21)-B	Óleo - 2º permeado
(21)-C	Óleo - 1º retentado
(21)-D	Óleo - 2º retentado
(22)	Válvula de fluxo
(23)	Banho termocriostático
(24)	Banho termostático
(25)	Válvula de fluxo
(26)	Computador
(27)	Válvula de fluxo

Figura 4.3 - Esquema do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Fluxo ascendente.

A amostra de manjerição de cheiro foi pesada em uma balança analítica (Digimed, modelo KN 500) foi acondicionada no extrator encamisado de um litro (10) com uma leve compactação para eliminar espaços vazios no interior do leito que pudessem proporcionar algum caminho preferencial para o solvente durante o processo de extração. Em seguida o extrator (10) foi acoplado na unidade piloto para a pressurização e aquecimento.

O aquecimento do extrator (10), bem como do tanque pulmão (6), do coletor de óleo (15) que neste caso funcionou como um trap de inspeção antes de recircular o solvente para o compressor do gás “booster” (3) e as duas células de membranas (19) dispostas em série foi realizado pelo banho termostático (24). O separador de ceras (12) foi resfriado pelo banho termocriostático (23) a uma temperatura de (-2°C) para todos os experimentos.

Em seguida inicia-se a transferência do solvente (dióxido de carbono - CO₂) que está armazenado no cilindro (1) de 25 Kg através do compressor de gás “booster” (3), abrindo a válvula de fluxo (2) e (4), mantendo a válvula pneumática (7) fechada até a pressão de trabalho desejada. O booster (3) além de pressurizar o tanque pulmão (6) também é responsável por manter a pressão na unidade piloto durante o experimento, bem como recircular o solvente no processo.

Logo após atingir a pressão de trabalho no tanque pulmão (6) abre-se a válvula pneumática (7) lentamente através do *software* de controle que está instalado no computador (26) para a pressurização do extrator (10), abrindo inicialmente a válvula de fluxo (9) e mantendo as válvulas de fluxo (8) e (11) fechadas. A pressão tanto no tanque pulmão (6) como no extrator (10) são monitoradas pelos transdutores de pressão (5) que estão acoplados na entrada de cada equipamento e são observadas pelo *software* no computador (26). Após o extrator ter atingido a pressão de trabalho, fecha-se a válvula de fluxo (9) e se abre à válvula de fluxo (8) para a direita lentamente para pressurizar o separador de ceras (12) e o retentado da primeira célula de membrana (19), seguidamente é aberto à válvula de fluxo (8) para baixo e as quatro válvulas de fluxo (13) para pressurização tanto do permeado da primeira célula de membrana (19), como o retentado e permeado da segunda célula de membrana (19) ajustando as válvulas reguladoras de pressão “backpressure” (17) para o gradiente de pressão que será utilizado durante os experimentos, estes gradientes são monitorados pelos transdutores de pressão (5) acoplados logo após as reguladoras de pressão (17), cujo valor da pressão é observado pelo computador (26). Com isso, toda a unidade piloto do processo acoplado com reciclo esta pressurizada com solvente puro até a válvula de fluxo (22) que esta fechada. Vale ressaltar que as válvulas de fluxo (27) também estão fechadas.

Após repouso por 1 hora no extrator (10), admitindo-se que o CO₂ esteja saturado com óleo essencial, inicia-se o processo acoplado com reciclo de solvente. Abrindo-se a válvula de fluxo (9) e as válvulas de fluxo (8) e (13) são mantidas fechadas durante todo o experimento. A válvula de fluxo (11) rapidamente é aberta para a esquerda para uma coleta inicial do óleo essencial que esta dentro do extrator (10) de (um) litro para verificar qual a composição do óleo essencial, após esta coleta, direciona-se a válvula de fluxo (11) para baixo fazendo com que a mistura (solvente-óleo) seja direcionada para as células de membrana (19) para iniciar o fracionamento do óleo essencial e a separação do solvente pelas membranas de osmose inversa que foram acomodadas no interior de cada célula (19). Paralelamente a válvula de fluxo (22) é aberta para que o solvente possa recircular no processo, sendo que esta válvula de fluxo (22) é direcionada para baixo a cada 5 minutos com um intervalo de 15 segundos, onde a reguladora de pressão (20) já previamente ajustada faz com que o solvente seja despressurizado no coletor de óleo (15) que neste caso funciona como um trap de inspeção para verificar se existe a presença de óleo essencial após o segundo permeado. Esta verificação é feita pela abertura da válvula de fluxo (25) situada logo abaixo do trap (15). A válvula de 3 vias (16) é mantida fechada durante todo o experimento.

As válvulas de fluxo (27) são abertas a cada 10 minutos para a coleta do óleo essencial no retentado (21-C e 21-D) e no permeado (21-A e 21-B) de cada célula de membrana (19). A cada coleta, a amostra de óleo essencial é pesada na balança analítica para verificar o rendimento do processo. Ao final do processo acoplado uma parte de cada amostra de óleo essencial coletado foi encaminhado para a EMBRAPA-RJ para serem feitas as análises de (GC\MS). O tempo de realização do processo acoplado com reciclo do solvente foi de 180 minutos para todas as condições operacionais adotadas, que foram selecionadas a partir do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ da primeira etapa.

O processo acoplado com reciclo do CO₂ foi realizado com dois sentidos de fluxo ascendente e descendente para verificar a performance do processo frente à aplicação das membranas comerciais de osmose inversa.

A Figura 4.4.2 apresenta um esquema da unidade piloto do processo acoplado com reciclo do solvente (CO₂) para um sentido de fluxo descendente

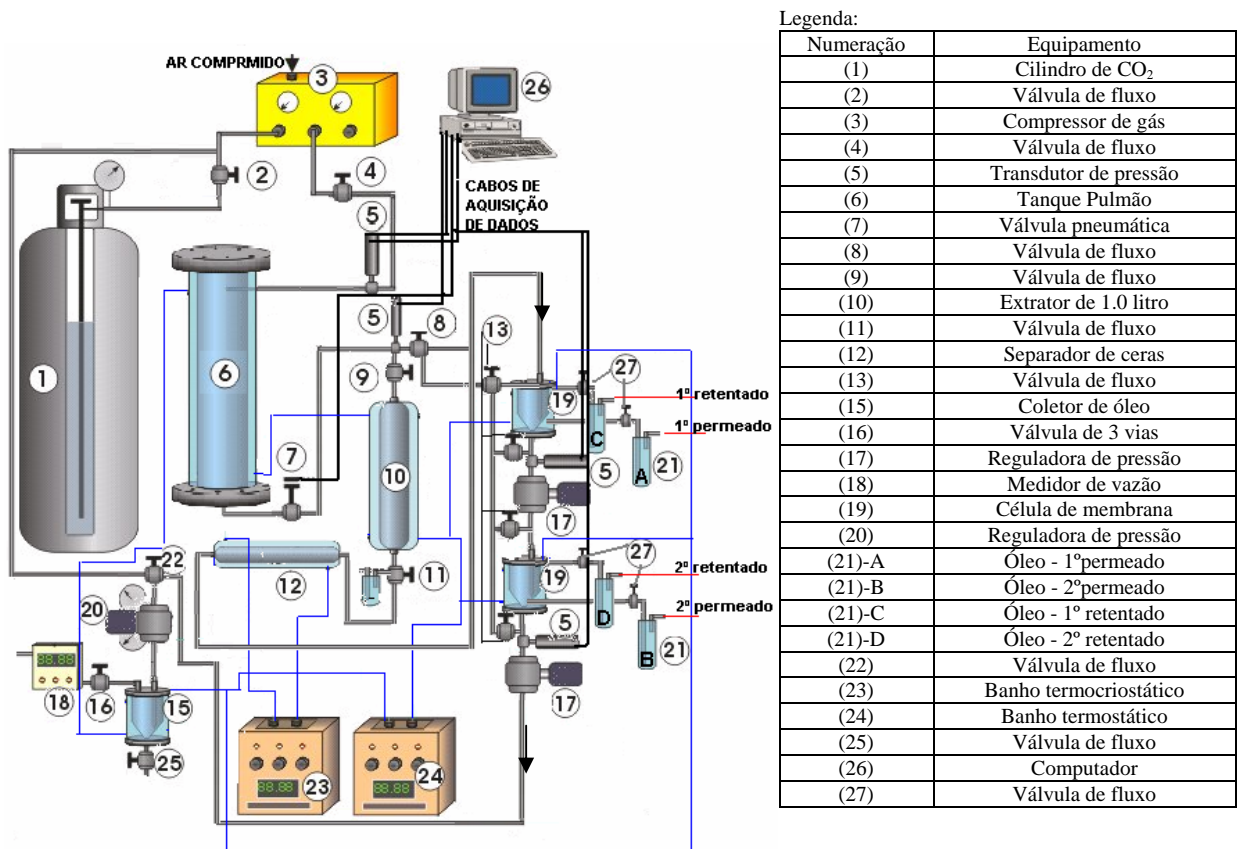


Figura 4.4 - Esquema do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Fluxo descendente.

O processo que está representado na Figura 4.4 segue o mesmo procedimento adotado no processo da Figura 4.3, com uma ressalva, o sentido de fluxo da mistura (solvente-óleo)

chega nas células de membranas (19) pela parte descendente das células. Já que no processo com sentido de fluxo ascendente a mistura chega as células de membranas (19) pela parte ascendente.

Algumas observações devem ser tomadas quanto à operação do processo acoplado para ambos os sentidos de fluxo (concorrente e contracorrente) que são:

- 1- Na etapa de pressurização das células de membranas (19) deve-se cuidar para não inverter as pressões, isto porque a inversão do fluxo no interior das células proporciona o rompimento da membrana, inviabilizando o experimento.
- 2- A pressurização do extrator (10) deve ser feita lentamente para não compactar o leito diminuindo o rendimento do processo.
- 3- A pressurização das células de membranas (19) também deve ser feita de uma forma suave para que não ocorra a compactação da membrana, fazendo com que ocorra uma queda do fluxo durante os experimentos.
- 4- Caso seja verificada a presença de óleo essencial no coletor de óleo (15) deve-se imediatamente fechar a reciclo do solvente para o compressor de gás (3). Neste caso pode-se dar continuidade ao experimento sem que o solvente seja recirculado, então a válvula de 3 vias (16) é aberta para medição da vazão realizada pelo medidor de vazão (18).
- 5- Para evitar um possível rompimento das membranas durante o processo, foi inserido nas duas células de membranas (19) uma placa de aço sinterizado para uma melhor acomodação das membranas.
- 6- O gradiente de pressão que foi aplicado para todos os experimentos realizados para ambos os sentidos de fluxos foi de 20 bar em cada célula de membrana (19). O ajuste deste gradiente é feito pelas reguladoras de pressão (17). No início de cada experimento é necessário realizar pequenos regulagens nas válvulas reguladoras de pressão (17) até que todo o processo entre em regime permanente.

A Figura 4.5 apresenta uma foto mais detalhada da célula de membrana (19) que foi utilizada no processo acoplado com reciclo. Pode-se observar na parte descendente um disco circular perfurado onde foi inserida a placa de aço sinterizado para suportar as membranas de osmose inversa. Para a vedação da célula de membrana foi utilizado um anel de politetrafluoretileno utilizado pra vedação do sistema.

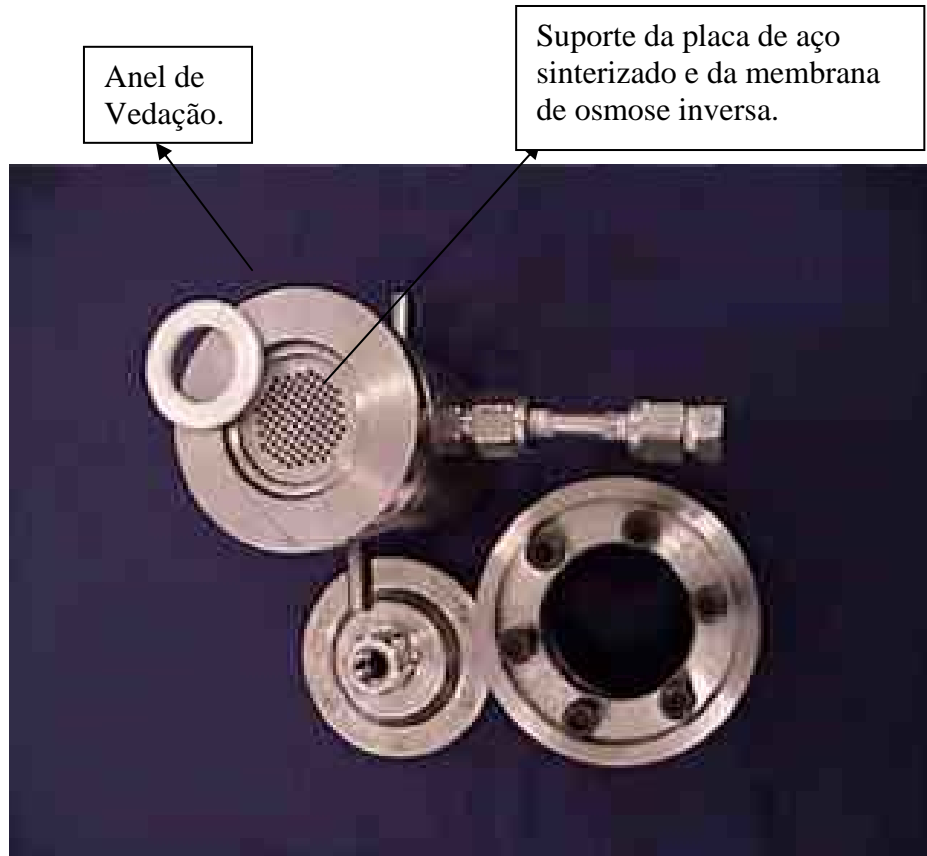


Figura 4.5 - Foto descendente da célula de separação com membranas.

4.5 - Análises cromatográficas.

As comparações entre as amostras e a quantificação dos componentes principais do óleo essencial de manjeriço foram realizadas nos laboratórios da EMBRAPA (RJ).

A análise foi realizada em cromatógrafo gasoso (Agilent 6890) acoplado ao detector seletivo de massas (5973N). Foi injetado 0,05 μ L da amostra pura, em injetor a 250°C, modo split (1:100). A separação foi efetuada em coluna capilar HP5-MS (30m x 0,25mm x 0,25 μ m), operando com programação de temperatura de 60 a 240°C a 3°C/mim, usando o hélio (1,0mL/mim) como gás de arraste, com tempo inicial igual a zero e tempo final igual a dez minutos. Os espectros de massas foram obtidos do modo impacto de elétrons com fonte operando em 70eV. A identificação do produto foi obtida por comparação com espectro da espectroteca Wiley 6th ed.

4.7 - Análise fenomenológica.

Vários tipos de abordagens são utilizadas para a modelagem matemática de processos de separação por membranas, dependendo do tipo de membrana, das substâncias envolvidas e do tipo de processo.

Os modelos baseados nos processos irreversíveis requerem pouca informação com relação à estrutura da membrana e aos mecanismos de transporte em seu interior, e a membrana tende a ser uma caixa preta inclusa no processo que separa duas fases distantes do equilíbrio. A desvantagem deste tipo de modelo é que informações dos mecanismos de transporte internos à membrana são limitadas.

A natureza dos fenômenos de transferência de massa por membranas semipermeáveis pode ser convectiva e/ou difusiva, dependendo do tipo de membrana e fluídos em questão por apresentarem características próprias. No caso de membranas de osmose inversa, a literatura constata que o mecanismo de transporte é totalmente difusivo, HABERT *et al.* (1997).

Uma melhor avaliação fenomenológica deve ser estudada, através de análises mais completas que devem ser consideradas com base nos resultados experimentais obtidos, levando em consideração o tipo de fluído envolvido no processo. No presente trabalho, fez-se um estudo dos resultados experimentais para se determinar qual modelo matemático fenomenológico pode ser aplicável ao processo acoplado com reciclo a fim de fornecer informações sobre a natureza da permeação de CO₂ e de óleo essencial pela membrana de osmose inversa utilizada. Neste trabalho optou-se em avaliar a possibilidade de aplicação do modelo fenomenológico proposto por SPRICIGO, (2002).

4.7.1 - Modelagem matemática da permeação do CO₂ pela membrana.

O solvente utilizado, CO₂, é um fluído compressível que, ao atravessar a membrana por aplicação de um gradiente de pressão têm a redução de sua massa específica, ocasionando o aparecimento de um gradiente de concentração. Segundo proposto por SPRICIGO, (2002) o fluxo de CO₂ poderia ser expresso pela Equação 4.7.1.1:

$$J = -L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4.7.1.1)$$

Onde:

J = fluxo permeado de CO₂ (kg.s⁻¹.m⁻²);

ΔP = gradiente de pressão aplicado (MPa);

$\Delta\pi$ = gradiente de pressão osmótica (MPa);

L_p = permeabilidade da membrana ao solvente puro (kg.s⁻¹.m⁻².MPa⁻¹);

SPRICIGO (2002) apresentou um modelo matemático fenomenológico considerando a termodinâmica dos processos irreversíveis, onde foi observado que o estado estacionário foi atingido rapidamente nos testes de permeação, mantendo-se o fluxo e a retenção constantes em seus experimentos, sendo utilizada a modelagem matemática do estado estacionário. Neste caso, o modelo matemático da teoria do filme pode ser representado pela Equação 4.7.1.2 descrita a seguir:

$$D_{AB} \frac{d^2 w}{dy^2} - v \frac{dw}{dy} = 0 \quad (4.7.1.2)$$

D_{AB} é o coeficiente binário de difusão do óleo essencial de manjeriço no CO₂ denso na alimentação (m²/s) e v é a velocidade do CO₂ na alimentação (m/s). As condições de contorno para este modelo aplicado são:

$$y = 0, \quad \rho D_{AB} \left. \frac{dw}{dy} \right|_{y=0} = \rho_p v_p w f' \quad (4.7.1.3)$$

$$y = \delta, \quad w = w_0 \quad (4.7.1.4)$$

Sendo:

$$f' = \frac{w_m - w_p}{w_m} \quad (4.7.1.5)$$

Onde f' é o índice de retenção intrínseco da membrana (Equação. 4.7.1.5), v_p é a velocidade no permeado (m.s⁻¹), ρ é a massa específica da solução na alimentação (kg.m⁻³) e ρ_p é a massa específica da solução no permeado (kg.m⁻³). Assumiu-se que os valores de massa específica da solução são iguais aos do CO₂ puro.

A condição de contorno representada pela Equação 4.7.1.3 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 4.7.1.2 possui solução analítica obtida pela aplicação das condições de contorno (Equações. 4.7.1.3 e 4.7.1.4):

$$J = \frac{D_{AB}}{\delta} \ln \left(\frac{w_m - w_p}{w_0 - w_p} \right) \quad (4.7.1.6)$$

A Equação 4.7.1.6, 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 4.7.1.1, que deve se unir à equação da teoria filme (Equação 4.7.1.6) de alguma forma. Em seu trabalho, GERALDES *et al.* (2001), observaram que os fluxos permeados calculados pela Equação 4.7.1.1 foram sistematicamente maiores do que os valores experimentais correspondentes. Observaram, também, que as diferenças entre os valores aumentaram com o aumento da concentração de soluto na alimentação. A Figura 4.6 apresenta um esquema da teoria do Filme que representa o fenômeno de polarização de concentração

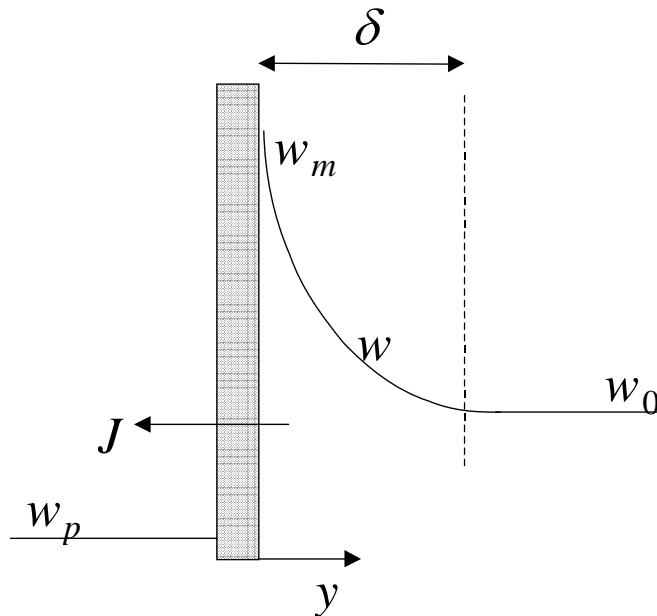


Figura 4.6 - Esquema da teoria do Filme.

Onde:

J = fluxo permeado de CO₂ (kg.s⁻¹.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 (m);

δ = espessura da camada de polarização (m);

As diferenças foram explicadas como um desvio da equação fenomenológica que envolve a diferença de pressão osmótica (Equação 4.7.1.1), que foi então corrigida com um fator dependente da concentração do soluto na solução adjacente à membrana, conforme descrito pela Equação 4.7.1.7:

$$J = -\Lambda(w_m)L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (4.7.1.7)$$

Onde $\Lambda(w_m)$ é o fator de correção da Equação 4.7.1.1, 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 conforme Equação 4.7.1.8, RIAZI & WHITSON, (1993):

$$D_{AB} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\varphi M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (4.7.1.8)$$

Onde M_B é a massa molecular do CO₂ (g.mol⁻¹), T é a temperatura (K), V_A é o volume molar do soluto (cm³.mol⁻¹), φ é o fator de associação do solvente (1,0 para o CO₂) e μ_B é a viscosidade do solvente nas condições de temperatura e pressão do sistema (cP).

4.7.2 - Modelagem matemática do fluxo permeado de óleo essencial.

Tomando como base os estudos já realizados por SPRICIGO (2002), juntamente com as informações experimentais adquiridas e a teoria da termodinâmica dos processos irreversíveis, o fluxo médio de óleo essencial pode ser descrito pela Equação 4.7.2.1.

Sendo que algumas considerações devem ser seguidas para resolução do modelo fenomenológico:

- Base na termodinâmica do processo irreversível;
- Utilização, para a modelagem matemática, de índices de retenção médio próximo dos 90% para todas as condições operacionais;
- $\Delta\pi = 0$;
- Ajuste de σ para minimização do erro quadrático entre os valores calculados e os valores experimentais de fluxo permeado de óleo;

$$J_s = C_{s,av}(1-\sigma)J \quad (4.7.2.1)$$

Na Equação 4.7.2.1, os valores de $C_{s,av}$ podem ser calculados com base nas concentrações de alimentação, não sendo levado em conta o fenômeno de polarização de concentração, e os valores de J utilizados são os calculados pelo modelo matemático na seção 4.7.1. Para uma concentração de óleo na alimentação acima 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 difusivo, aprimorando os resultados esboçados por SPRICIGO, (2002).

4.8 - Processo complementares.

4.8.1 - Processo por hidrodestilação.

Os óleos essenciais como misturas de compostos químicos vegetais, voláteis, imiscíveis com a água, são na sua grande maioria extraídos por processo de arraste a vapor ou por meio de sistemas mais práticos como a hidrodestilação. Para se ter o conhecimento da quantidade de óleo essencial na matriz vegetal alguns experimentos analíticos de

hidrodestilação foram realizados utilizando o aparelho de Clevenger para determinar a quantidade de óleo presente na matriz vegetal, representado na Figura 4.7.

O procedimento adotado foi colocar 200 gramas da matriz vegetal seca no balão de destilação(2) de 1000 ml boca esmerilhada. Adicionar água quente de modo a ocupar pouco mais da metade do volume do balão. Acoplar o aparelho de Clevenger (3) e preencher com água fria à parte do tubo graduado e tubo de retorno. Promover o aquecimento do balão através da manta de aquecimento (3) até a temperatura de 95°C a fim controlar a ebulição da água e mantendo a destilação por 06 horas. Após este tempo medir no tubo graduado a quantidade de óleo obtida. Calcular a porcentagem em relação à matriz vegetal adicionada. Reservar parte desta amostra para identificação via (GC/MS). O banho termocriostático (4) foi usado para resfriar o condensador proporcionando a condensação dos vapores formados.

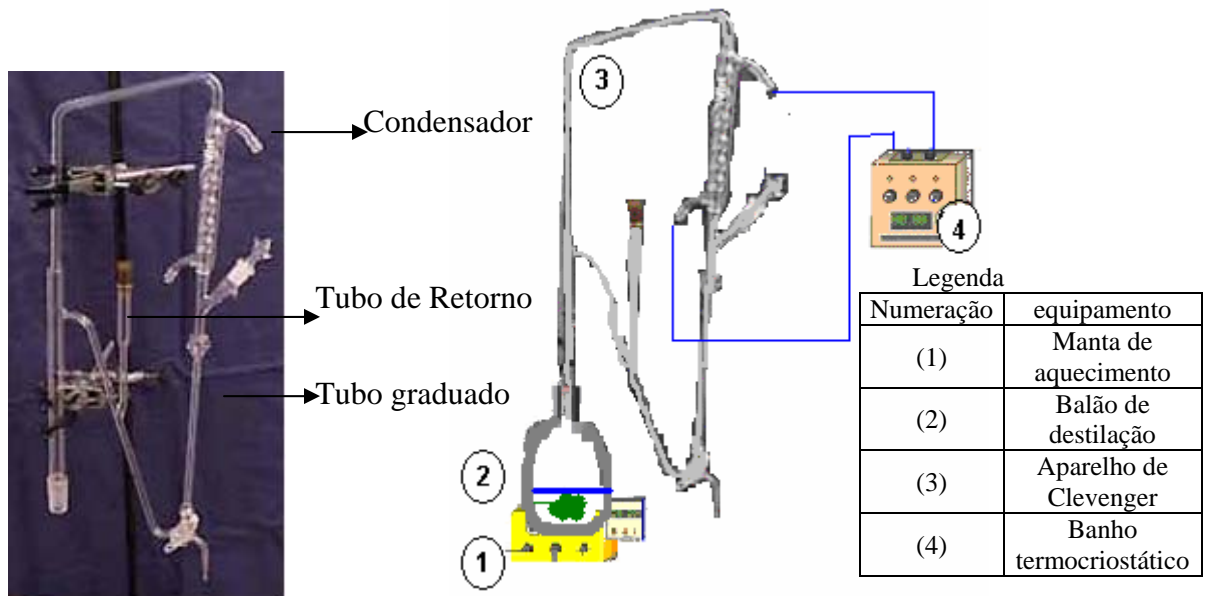


Figura 4.7 - Aparelho Clevenger e esquema da unidade de hidrodestilação.

4.8.2 Processo de extração via Soxhlet.

A Figura 4.8 apresenta o esquema para o processo de extração via Soxhlet. A matriz vegetal de manjeriçao de cheiro é acondicionada no interior do papel filtro, sendo utilizada uma massa de 20 gramas. No balão volumétrico de fundo chato é adicionado o solvente, usou-se 100 ml de acetona-P.A para um processo de extração de 03 horas após atingir a temperatura de 60°C, sendo que a temperatura de ebulição da acetona é de 56°C.

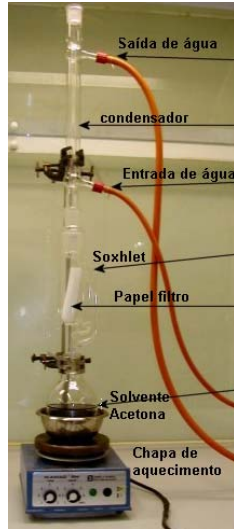


Figura 4.8 - Esquema do Processo de extração via Soxhlet

4.9 - Planejamento experimental.

O planejamento experimental é baseado em princípios estatísticos, deste modo é possível extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis com um número mínimo de experimentos. Para determinação da quantidade de experimentos necessários a fim de viabilizar o processo de extração com separação com membranas em meio supercrítico fez-se o planejamento fatorial (2^k) cujo valor de k é igual à quantidade de variáveis a serem modificadas em dois níveis, representado pelo número dois.

A Tabela 4.1 apresenta as variáveis utilizadas e os níveis adotados no planejamento experimental fatorial para o processo de extração supercrítica do óleo essencial de manjeriço de cheiro realizado com as amostras do período de 2003, para as estações climáticas de inverno e primavera e para o processo acoplado para realizar o fracionamento do óleo essencial de manjeriço de cheiro com membranas em meio supercrítico a fim de concentrar o linalol e recircular o solvente no processo de extração. Neste caso sendo utilizada as amostras de inverno e primavera de 2004 e verão de 2005.

Tabela 4.1 - Planejamento experimental fatorial do processo de extração.

Variáveis / Níveis	(-) nível ascendente	(+) nível descendente
Temperatura	Menor temperatura	Maior temperatura
Tempo de extração	Menor tempo	Maior tempo

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

5.1 - Introdução.

Neste capítulo, são apresentados os resultados das curvas de extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) do processo de extração supercrítica sem a reciclo do solvente e do processo acoplado com a reciclo do solvente. Onde as variações nas condições operacionais são distintas para cada experimento. As análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC\MS) dos dois processos também são relacionadas no decorrer deste Capítulo.

Os ensaios de permeabilidade da membrana ao solvente puro para caracterização da membrana de osmose inversa, bem como as análises de (GC\MS) para os processos complementares também estão descritas a seguir, juntamente com os resultados da aplicação do modelo matemático fenomenológico que foi proposto por SPRIGICO (2002) são apresentadas.

5.2 - Resultados do processo de extração supercrítica do óleo essencial do manjeriço de cheiro do sem o reciclo do CO₂, para o inverno e primavera de 2003. com condições operacionais de 110, 120, 140 e 160 bar de pressão e temperaturas de 40°C e 50°C . para tempos de extração de 360 e 180 minutos.

O processo de extração supercrítica realizado sem a circulação do solvente como primeira etapa, teve o propósito em determinar as curvas de extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro para verificar o rendimento de óleo essencial da matriz vegetal. Com isso, determinar qual a melhor condição de operação em relação à temperatura, pressão e tempo de extração para as amostras do inverno e da primavera de 2003. A massa de matriz vegetal utilizada foi de 200 gramas pra todos os experimentos.

As Tabelas 5.1.A e 5.2.B apresentam as condições experimentais adotadas na obtenção do óleo essencial de manjeriço de cheiro através do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para a estação climática do inverno e da primavera do ano de 2003.

Tabela 5.1.A - Condições operacionais do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO₂) para o inverno e primavera de 2003.

Pressão de operação (bar)		Temperatura do sistema (°C)		Tempo de extração.(min)	
+	140	40	-	180	-
+	140	40	-	360	+
+	140	50	+	180	-
+	140	50	+	360	+
-	120	40	-	180	-
-	120	40	-	360	+
-	120	50	+	180	-
-	120	50	+	360	+

Tabela 5.1.B - Condições operacionais do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO₂) para o inverno e primavera de 2003.

Pressão de operação (bar)		Temperatura do sistema (°C)		Tempo de extração.(min)	
+	160	40	-	180	-
+	160	40	-	360	+
+	160	50	+	180	-
+	160	50	+	360	+
-	110	40	-	180	-
-	110	40	-	360	+
-	110	50	+	180	-
-	110	50	+	360	+

Os sinais (-) e (+) indicados nas Tabelas acima indicam o nível inferior e superior, isto é, o menor valor para a condição operacional adotada e o maior valor respectivamente. As condições de operação como temperatura, pressão e tempo de extração foram as variáveis selecionadas através do planejamento experimental fatorial, descrito no Capítulo 4.

A Figura 5.1 apresenta as curvas de extração das condições operacionais aplicadas no processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO₂) com pressão de 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. O tempo do processo de extração foi de 360 minutos com tempo de repouso de uma hora.

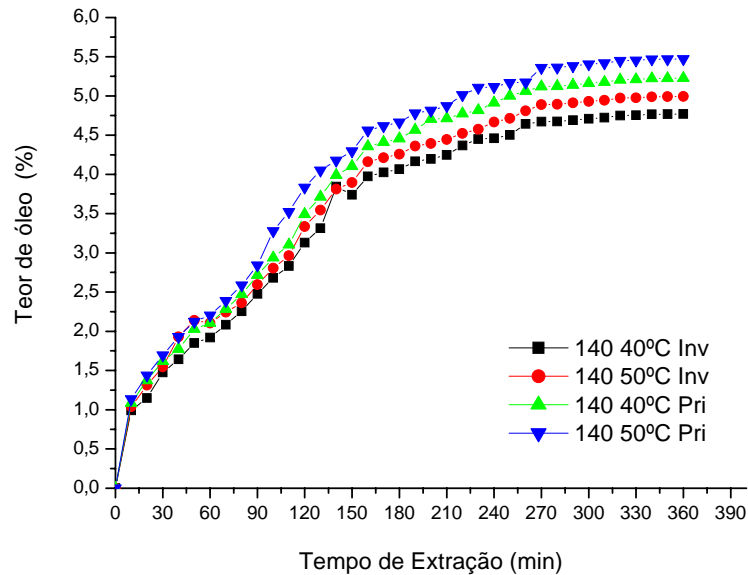


Figura 5.1 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g manjeriço de cheiro - Inverno - Primavera - 2003 - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 360 minutos.

Para uma massa de 200 gramas de manjeriço de cheiro foi obtido rendimento final de óleo essencial na faixa de 4,5% a 5,5%. Estes rendimentos representam a quantidade percentual de óleo essencial obtido em relação à quantidade de matriz vegetal utilizada no processo. Pode-se observar que nos primeiros 180 minutos as curvas mostraram uma fase exponencial acentuada, o que era esperado em virtude do CO₂ estar mais saturado de óleo pelo tempo de repouso pré-estabelecido ao sistema. A partir dos 180 minutos até aproximadamente os 270 minutos ainda ocorreu um crescimento nas curvas de extração com mais suavidade, passado os 270 minutos de extração foi observado que as curvas apresentaram um comportamento quase que constante atingindo um estado estacionário possivelmente pelo início do esgotamento de óleo na amostra de manjeriço de cheiro.

As primeiras avaliações feitas nestes resultados demonstraram que os melhores rendimentos foram obtidos com a amostra da primavera e apresentaram uma massa entre 9,5 a 11 gramas de óleo essencial. A Tabela 5.2 apresenta os valores de massa de óleo essencial e a

fração mássica percentual (%) do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO₂) resultante da Figura 5.1.

Tabela 5.2 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.

140 bar - 50°C Inverno 2003		140 bar - 40°C Inverno de 2003		140 bar - 50°C Primavera de 2003		140 bar - 40°C Primavera de 2003	
Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).
2,074	1,037	1,982	0,991	2,274	1,137	2,172	1,086
2,626	1,313	2,296	1,148	2,878	1,439	2,748	1,374
3,092	1,546	2,952	1,476	3,388	1,694	3,236	1,618
3,86	1,93	3,286	1,643	3,86	1,93	3,548	1,774
4,278	2,139	3,7	1,85	4,246	2,123	4,056	2,028
4,208	2,104	3,842	1,921	4,408	2,204	4,212	2,106
4,486	2,243	4,166	2,083	4,78	2,39	4,566	2,283
4,722	2,361	4,51	2,255	5,174	2,587	4,942	2,471
5,188	2,594	4,954	2,477	5,684	2,842	5,43	2,715
5,61	2,805	5,36	2,68	6,556	3,278	5,874	2,937
5,928	2,964	5,662	2,831	7,044	3,522	6,206	3,103
6,67	3,335	6,26	3,13	7,67	3,835	6,982	3,491
7,092	3,546	6,626	3,313	8,104	4,052	7,426	3,713
7,622	3,811	7,686	3,843	8,354	4,177	7,98	3,99
7,792	3,896	7,478	3,739	8,592	4,296	8,208	4,104
8,322	4,161	7,95	3,975	9,122	4,561	8,712	4,356
8,426	4,213	8,05	4,025	9,234	4,617	8,822	4,411
8,512	4,256	8,13	4,065	9,328	4,664	8,91	4,455
8,722	4,361	8,332	4,166	9,56	4,78	9,132	4,566
8,786	4,393	8,392	4,196	9,63	4,815	9,408	4,704
8,892	4,446	8,494	4,247	9,746	4,873	9,426	4,713
9,044	4,522	8,736	4,368	10,024	5,012	9,548	4,774
9,148	4,574	8,9	4,45	10,212	5,106	9,634	4,817
9,336	4,668	8,918	4,459	10,232	5,116	9,826	4,913
9,428	4,714	9,006	4,503	10,332	5,166	10	5
9,618	4,809	9,286	4,643	10,346	5,173	10,122	5,061
9,78	4,89	9,342	4,671	10,718	5,359	10,238	5,119
9,788	4,894	9,35	4,675	10,726	5,363	10,246	5,123
9,822	4,911	9,382	4,691	10,764	5,382	10,282	5,141
9,862	4,931	9,42	4,71	10,808	5,404	10,324	5,162
9,89	4,945	9,446	4,723	10,838	5,419	10,352	5,176
9,944	4,972	9,5	4,75	10,898	5,449	10,41	5,205
9,952	4,976	9,508	4,754	10,908	5,454	10,42	5,21
9,976	4,988	9,53	4,765	10,934	5,467	10,444	5,222
9,982	4,991	9,536	4,768	10,94	5,47	10,45	5,225
9,986	4,993	9,54	4,77	10,944	5,472	10,454	5,227

A Figura 5.2 apresenta as curvas de extração do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO₂) para a condição operacional de 120 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C do inverno e da primavera de 2003. Para um tempo de extração de 360 minutos e tempo de repouso de uma hora.

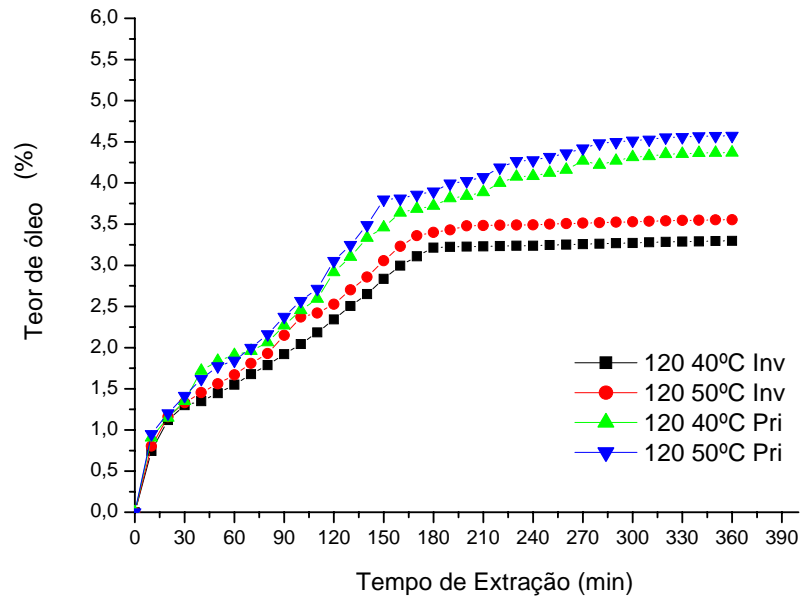


Figura 5.2 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g de manjeriço de cheiro - Inverno - Primavera - 2003 - 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura. - 360 minutos.

A curva de extração do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para a condição de 120 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C com a amostra pertencente á estação climática da primavera de 2003 tiveram rendimentos descendentes em relação ao inverno de 2003 para as mesmas condições operacionais, isto demonstra que a amostra que foi colhida na primavera contém maior teor de óleo essencial de manjeriço de cheiro.

As curvas de extração do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para as condições de 120 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C da Figura 5.2 do período da inverno de 2003 apresentaram um comportamento diferenciado após 180 minutos de extração atingindo um estado estacionário, o que não aconteceu com a curva de extração da Figura 5.1. Uma possível causa pode ter sido à troca do extrator de 01 litro no processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂. Esta troca foi necessária por motivos de segurança, já que o primeiro extrator apresentou pequenas rachaduras na camisa. O novo extrator que foi adquirido para substituição apresentava uma diferença nos bocais de entrada e saída, que era uma pequena peneira de aço inoxidável para retenção das partículas. Esta diferença pode ter afetado nos resultados do processo de extração supercrítica sem reciclo do solvente para as condições operacionais utilizadas na Figura 5.2. para a amostra do inverno de 2003. Outro fator possível de ter gerado esta conformidade na curva de extração foi o término de óleo essencial na amostra.

A Tabela 5.3. apresenta os valores de massa de óleo essencial e a fração mássica percentual (%) do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente resultante da Figura 5.2.

Tabela 5.3 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 120 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.

120 bar - 50°C Inverno 2003		120 bar - 40°C Inverno de 2003		120 bar - 50°C Primavera de 2003		120 bar - 40°C Primavera de 2003	
Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).
1,608	0,804	1,492	0,746	1,9	0,95	1,816	0,908
2,32	1,16	2,24	1,12	2,404	1,202	2,296	1,148
2,66	1,33	2,6	1,3	2,83	1,415	2,704	1,352
2,908	1,454	2,698	1,349	3,24	1,62	3,44	1,72
3,12	1,56	2,894	1,447	3,548	1,774	3,68	1,84
3,34	1,67	3,098	1,549	3,684	1,842	3,82	1,91
3,616	1,808	3,354	1,677	3,994	1,997	3,92	1,96
3,856	1,928	3,576	1,788	4,324	2,162	4,13	2,065
4,3	2,15	3,842	1,921	4,75	2,375	4,538	2,269
4,74	2,37	4,088	2,044	5,138	2,569	4,908	2,454
4,84	2,42	4,37	2,185	5,43	2,715	5,186	2,593
5,052	2,526	4,686	2,343	6,108	3,054	5,834	2,917
5,402	2,701	5,01	2,505	6,496	3,248	6,204	3,102
5,714	2,857	5,3	2,65	6,98	3,49	6,668	3,334
6,112	3,056	5,668	2,834	7,6	3,8	6,92	3,46
6,46	3,23	5,992	2,996	7,622	3,811	7,28	3,64
6,72	3,36	6,22	3,11	7,716	3,858	7,372	3,686
6,8	3,4	6,43	3,215	7,794	3,897	7,446	3,723
6,86	3,43	6,448	3,224	7,988	3,994	7,63	3,815
6,958	3,479	6,454	3,227	8,046	4,023	7,686	3,843
6,968	3,484	6,462	3,231	8,144	4,072	7,778	3,889
6,974	3,487	6,468	3,234	8,376	4,188	8,002	4,001
6,98	3,49	6,474	3,237	8,534	4,267	8,152	4,076
6,982	3,491	6,476	3,238	8,55	4,275	8,168	4,084
7	3,5	6,492	3,246	8,634	4,317	8,248	4,124
7,014	3,507	6,504	3,252	8,72	4,36	8,32	4,16
7,024	3,512	6,514	3,257	8,84	4,42	8,54	4,27
7,034	3,517	6,524	3,262	8,964	4,482	8,44	4,22
7,048	3,524	6,536	3,268	8,994	4,497	8,54	4,27
7,054	3,527	6,542	3,271	9,032	4,516	8,628	4,314
7,07	3,535	6,558	3,279	9,056	4,528	8,652	4,326
7,08	3,54	6,568	3,284	9,108	4,554	8,7	4,35
7,09	3,545	6,576	3,288	9,114	4,557	8,706	4,353
7,096	3,548	6,58	3,29	9,136	4,568	8,728	4,364
7,104	3,552	6,59	3,295	9,142	4,571	8,732	4,366
7,108	3,554	6,592	3,296	9,146	4,573	8,736	4,368

A Figura 5.3 apresenta as curvas de extração do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para a condição operacional de 160 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C do inverno e primavera de 2003. Com tempo de extração de 360 minutos.

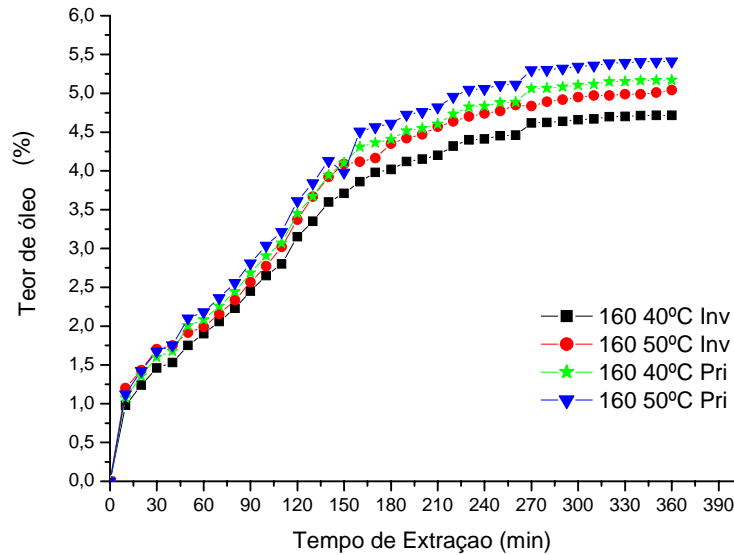


Figura 5.3 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2003 - 160 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 360 minutos.

A maior quantidade de óleo essencial de manjeriço de cheiro foi obtida no período da primavera nas condições operacionais de 160 bar de pressão e 50°C de temperatura. Após um tempo de extração de 150 minutos a quantidade de óleo extraído nesta condição teve um decréscimo em virtude da queda de pressão no tanque pulmão gerado por falha mecânica no sistema de pressurização do solvente.

A partir de 270 minutos de extração, a quantidade de massa de óleo extraída foi pouca, pode-se observar que o sistema começou a apresentar um comportamento de regime estacionário. Ao final de 300 minutos de extração quase não houve variação na quantidade de massa de óleo extraído para as quatro curvas de extração do manjeriço de cheiro, pode-se dizer que a extração foi completa, ocorrendo toda a retirada de óleo essencial presente na matriz vegetal. O extrator de 01 litro utilizado para as condições operacionais apresentadas na Figura 5.3 voltou a ser o primeiro extrator a fim de melhorar a padronização dos experimentos, já que a camisa do extrator foi consertada.

Ressalva-se que nestas condições operacionais de 160 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C ocorreu a presença de ceras no separador de ceras, o que não foi observado

nos processos de extração supercrítica apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2. Logo a presença do separador de ceras no processo de extração supercrítica sem a circulação do solvente foi importante para evitar a presença de impurezas no extrato de óleo essencial obtido ao final do processo.

A Tabela 5.4 apresenta a relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Com pressão de 160 bar e temperaturas de 40°C e 50°C resultantes das curvas de extração do processo de extração supercrítica sem reciclo do solvente da Figura 5.3.

Tabela 5.4 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 160 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.

160 bar - 50°C Inverno 2003		160 bar - 40°C Inverno de 2003		160 bar - 50°C Primavera de 2003		160 bar - 40°C Primavera de 2003	
Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).
2,4	1,2	1,96	0,98	2,248	1,124	2,148	1,074
2,86	1,43	2,48	1,24	2,846	1,423	2,718	1,359
3,4	1,7	2,92	1,46	3,35	1,675	3,2	1,6
3,5	1,75	3,06	1,53	3,51	1,755	3,354	1,677
3,832	1,916	3,5	1,75	4,2	2,1	4,012	2,006
3,978	1,989	3,8	1,9	4,36	2,18	4,164	2,082
4,314	2,157	4,12	2,06	4,726	2,363	4,516	2,258
4,67	2,335	4,46	2,23	5,116	2,558	4,888	2,444
5,13	2,565	4,9	2,45	5,622	2,811	5,37	2,685
5,548	2,774	5,3	2,65	6,08	3,04	5,808	2,904
6,04	3,02	5,6	2,8	6,424	3,212	6,138	3,069
6,74	3,37	6,3	3,15	7,228	3,614	6,904	3,452
7,34	3,67	6,7	3,35	7,686	3,843	7,342	3,671
7,84	3,92	7,2	3,6	8,26	4,13	7,89	3,945
8,18	4,09	7,42	3,71	7,962	3,981	8,204	4,102
8,23	4,115	7,72	3,86	9,02	4,51	8,616	4,308
8,334	4,167	7,96	3,98	9,132	4,566	8,724	4,362
8,7	4,35	8,04	4,02	9,224	4,612	8,812	4,406
8,84	4,42	8,24	4,12	9,454	4,727	9,03	4,515
8,94	4,47	8,3	4,15	9,522	4,761	9,096	4,548
9,14	4,57	8,4	4,2	9,638	4,819	9,206	4,603
9,28	4,64	8,64	4,32	9,912	4,956	9,468	4,734
9,4	4,7	8,802	4,401	10,098	5,049	9,646	4,823
9,48	4,74	8,82	4,41	10,12	5,06	9,666	4,833
9,54	4,77	8,906	4,453	10,218	5,109	9,76	4,88
9,7	4,85	8,918	4,459	10,232	5,116	9,774	4,887
9,67	4,835	9,238	4,619	10,598	5,299	10,124	5,062
9,78	4,89	9,246	4,623	10,608	5,304	10,134	5,067
9,84	4,92	9,278	4,639	10,644	5,322	10,168	5,084
9,9	4,95	9,316	4,658	10,688	5,344	10,21	5,105
9,94	4,97	9,342	4,671	10,718	5,359	10,238	5,119
9,94	4,97	9,394	4,697	10,778	5,389	10,296	5,148
9,98	4,99	9,402	4,701	10,786	5,393	10,304	5,152
9,98	4,99	9,424	4,712	10,812	5,406	10,328	5,164
10,02	5,01	9,43	4,715	10,82	5,41	10,334	5,167
10,08	5,04	9,434	4,717	10,824	5,412	10,34	5,17

A Figura 5.4 apresenta as curvas de extração do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente (CO₂) para a condição operacional de 110 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C do inverno e primavera de 2003. Com tempo de extração de 360 minutos.

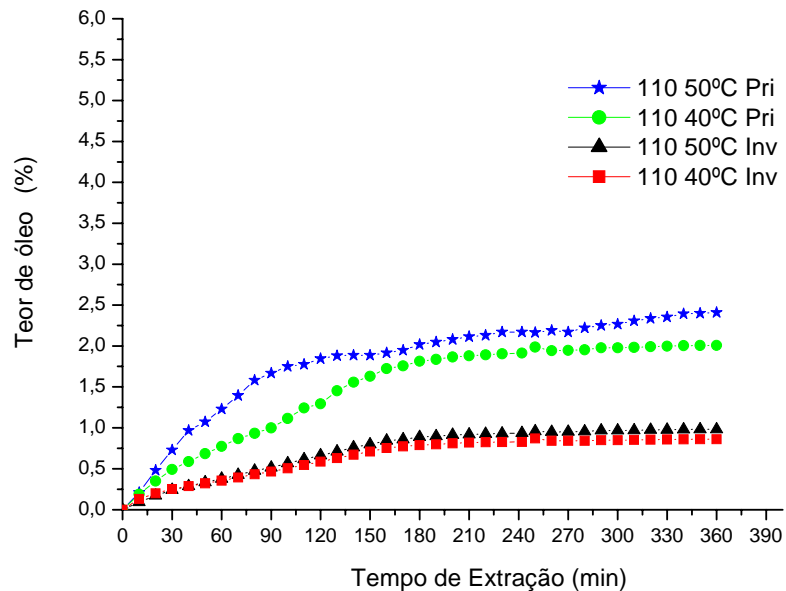


Figura 5.4 - Curva de extração do óleo essencial a partir de 200g manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2003 - 110 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 360 minutos.

As curvas de extração do processo de extração sem reciclo do solvente para as condições operacionais de 110 bar de pressão com as temperaturas de 40°C e 50°C, apresentaram rendimentos finais ascendentes aos 3,0%. Nestas condições o rendimento de óleo essencial não foi expressivo frente aos outras condições operacionais já mencionadas anteriormente. Logo não se recomenda usar estas condições operacionais se o objetivo for à obtenção de grandes quantidades de óleo essencial, além de o rendimento ter sido baixo o tempo de extração também pode acrescentar maiores custos ao processo, já que o solvente não foi recirculado.

A Tabela 5.5 apresenta a relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Com pressão de 110 bar e temperaturas de 40°C e 50°C resultantes das curvas de extração do processo de extração supercrítica sem reciclo do solvente da Figura 5.4.

Tabela 5.5 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 110 bar e temperaturas de 40°C e 50°C. Com tempo de extração de 360 minutos.

110 bar - 50°C Inverno 2003		110 bar - 40°C Inverno de 2003		110 bar - 50°C Primavera de 2003		110 bar - 40°C Primavera de 2003	
Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).	Massa de óleo (g)	Fração (%).
0	0	0	0	0	0	0	0
0,184	0,092	0,262	0,131	0,42	0,21	0,378	0,189
0,344	0,172	0,4	0,2	0,962	0,481	0,702	0,351
0,482	0,241	0,504	0,252	1,46	0,73	0,984	0,492
0,576	0,288	0,576	0,288	1,938	0,969	1,176	0,588
0,67	0,335	0,646	0,323	2,146	1,073	1,368	0,684
0,756	0,378	0,712	0,356	2,462	1,231	1,546	0,773
0,85	0,425	0,788	0,394	2,79	1,395	1,736	0,868
0,952	0,476	0,864	0,432	3,164	1,582	1,866	0,933
1,028	0,514	0,93	0,465	3,338	1,669	2	1
1,136	0,568	1,012	0,506	3,5	1,75	2,232	1,116
1,234	0,617	1,094	0,547	3,55	1,775	2,486	1,243
1,326	0,663	1,174	0,587	3,692	1,846	2,586	1,293
1,422	0,711	1,26	0,63	3,764	1,882	2,906	1,453
1,524	0,762	1,344	0,672	3,774	1,887	3,116	1,558
1,596	0,798	1,422	0,711	3,774	1,887	3,26	1,63
1,688	0,844	1,504	0,752	3,834	1,917	3,448	1,724
1,72	0,86	1,546	0,773	3,896	1,948	3,514	1,757
1,776	0,888	1,574	0,787	4,038	2,019	3,628	1,814
1,798	0,899	1,596	0,798	4,098	2,049	3,672	1,836
1,828	0,914	1,622	0,811	4,16	2,08	3,734	1,867
1,84	0,92	1,638	0,819	4,23	2,115	3,762	1,881
1,852	0,926	1,648	0,824	4,26	2,13	3,786	1,893
1,864	0,932	1,654	0,827	4,342	2,171	3,81	1,905
1,872	0,936	1,658	0,829	4,342	2,171	3,826	1,913
1,916	0,958	1,74	0,87	4,332	2,166	3,976	1,988
1,902	0,951	1,686	0,843	4,382	2,191	3,888	1,944
1,906	0,953	1,684	0,842	4,342	2,171	3,894	1,947
1,912	0,956	1,686	0,843	4,444	2,222	3,908	1,954
1,936	0,968	1,7	0,85	4,504	2,252	3,958	1,979
1,936	0,968	1,7	0,85	4,534	2,267	3,956	1,978
1,94	0,97	1,704	0,852	4,616	2,308	3,966	1,983
1,95	0,975	1,714	0,857	4,676	2,338	3,986	1,993
1,954	0,977	1,716	0,858	4,708	2,354	3,994	1,997
1,96	0,98	1,72	0,86	4,788	2,394	4,008	2,004
1,964	0,982	1,724	0,862	4,8	2,4	4,014	2,007
1,966	0,983	1,724	0,862	4,818	2,409	4,018	2,009

Em relação à variação nos rendimentos finais de óleo essencial, conforme as condições operacionais aplicadas, alguns experimentos foram reavaliados a fim de priorizar os objetivos propostos nesta tese. Os resultados a seguir apresentam as curvas de extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o processo de extração supercrítica sem a reciclo do solvente. No qual, duas restrições são apresentadas a fim de elaborar com mais eficácia a aplicação das condições operacionais no processo acoplado que será descrito posteriormente:

- A pressão de 160 bar não ser recomendada para as células de membrana inviabilizando a sua aplicação no processo acoplado, já que as células não foram projetadas para pressões de trabalho descendente a 160 bar.

- A pressão de 110 bar também não foi aplicada no processo de extração supercrítica sem reciclo do solvente pelo baixo rendimento de óleo essencial e por não manter o CO₂ em estado supercrítico no processo acoplado caso fosse aplicado o gradiente de pressão de 20 bar.

A Figura 5.5 apresenta as curvas de extração do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente. As amostras utilizadas eram do inverno e da primavera de 2003, com condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão e temperaturas de 40°C e 50°C. O tempo de processo de extração do óleo essencial foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de uma hora. A massa de matriz vegetal foi de 200 gramas de manjeriço de cheiro.

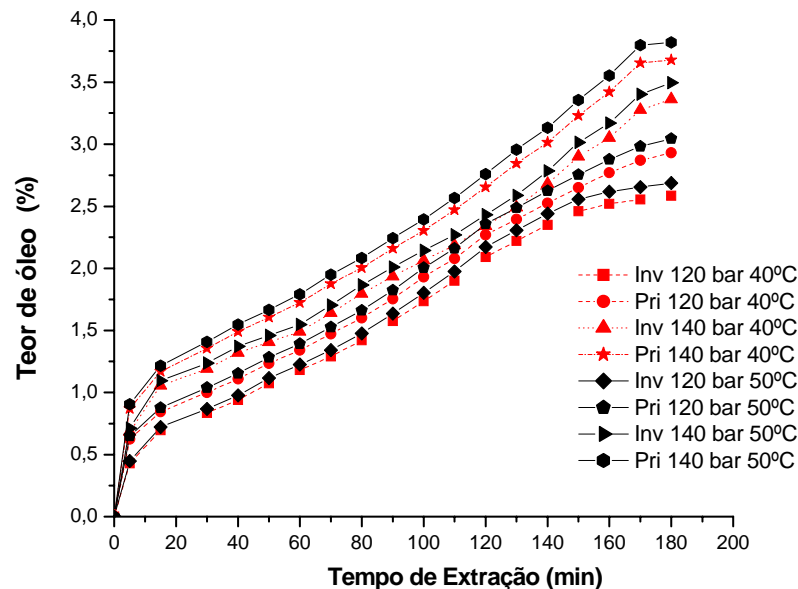


Figura 5.5 - Curva de extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2003 - 120 bar - 140 bar de pressão - 40°C - 50°C de temperatura - 180 minutos.

A relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) a partir de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003 ao longo do processo de extração supercrítica sem reciclo do solvente. Com as condições de operação de 100, 120 e 140 bar de pressão e temperatura de 40°C para a Tabela 5.6 e temperatura de 50°C para a Tabela 5.7 são apresentadas a seguir. Com um tempo de extração de 180 minutos.

Tabela 5.6 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) com de 200g do manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão 120 e 140 bar e temperatura de 40°C do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂. Tempo de extração de 180 minutos.

120bar 40°C Inverno 2003		120 bar 40°C Primavera 2003		140 bar 40°C Inverno 2003		140 bar 40°C Primavera 2003	
Massa de óleo (g)	Fração (%)	Massa de óleo (g)	Fração (%)	Massa de óleo (g)	Fração (%)	Massa de óleo (g)	Fração (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,86	0,43	1,25	0,625	1,37	0,685	1,74	0,87
1,39	0,695	1,69	0,845	2,11	1,055	2,34	1,17
1,67	0,835	2	1	2,38	1,19	2,71	1,355
1,88	0,94	2,22	1,11	2,64	1,32	2,98	1,49
2,15	1,075	2,47	1,235	2,81	1,405	3,21	1,605
2,36	1,18	2,68	1,34	2,98	1,49	3,45	1,725
2,58	1,29	2,94	1,47	3,28	1,64	3,75	1,875
2,84	1,42	3,2	1,6	3,59	1,795	4,01	2,005
3,15	1,575	3,51	1,755	3,87	1,935	4,32	2,16
3,47	1,735	3,86	1,93	4,13	2,065	4,61	2,305
3,8	1,9	4,16	2,08	4,37	2,185	4,94	2,47
4,18	2,09	4,54	2,27	4,68	2,34	5,31	2,655
4,44	2,22	4,79	2,395	4,98	2,49	5,69	2,845
4,7	2,35	5,05	2,525	5,36	2,68	6,03	3,015
4,92	2,46	5,3	2,65	5,8	2,9	6,46	3,23
5,04	2,52	5,54	2,77	6,1	3,05	6,84	3,42
5,11	2,555	5,74	2,87	6,55	3,275	7,31	3,655
5,17	2,585	5,862	2,931	6,726	3,363	7,354	3,677

Tabela 5.7 - Relação da fração (%) e massa de óleo essencial (g) com de 200g do Manjeriço de cheiro para o inverno e primavera de 2003. Pressão de 120 e 140 bar e temperatura de 50°C do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂. Tempo de extração de 180 minutos.

120bar 50°C Inverno 2003		120 bar 50°C Primavera 2003		140 bar 50°C Inverno 2003		140 bar 50°C Primavera 2003	
Massa de óleo (g)	Fração (%)	Massa de óleo (g)	Fração (%)	Massa de óleo (g)	Fração (%)	Massa de óleo (g)	Fração (%)
0	0	0	0	0	0	0	0
0,894	0,447	1,298	0,649	1,424	0,712	1,808	0,904
1,444	0,722	1,756	0,878	2,192	1,096	2,432	1,216
1,734	0,867	2,078	1,039	2,472	1,236	2,816	1,408
1,954	0,977	2,306	1,153	2,742	1,371	3,096	1,548
2,234	1,117	2,566	1,283	2,92	1,46	3,334	1,667
2,452	1,226	2,784	1,392	3,096	1,548	3,584	1,792
2,68	1,34	3,054	1,527	3,408	1,704	3,896	1,948
2,95	1,475	3,324	1,662	3,73	1,865	4,166	2,083
3,272	1,636	3,646	1,823	4,02	2,01	4,488	2,244
3,604	1,802	4,01	2,005	4,29	2,145	4,79	2,395
3,948	1,974	4,322	2,161	4,54	2,27	5,132	2,566
4,342	2,171	4,716	2,358	4,862	2,431	5,516	2,758
4,612	2,306	4,976	2,488	5,174	2,587	5,912	2,956
4,882	2,441	5,246	2,623	5,568	2,784	6,264	3,132
5,112	2,556	5,506	2,753	6,026	3,013	6,712	3,356
5,236	2,618	5,756	2,878	6,338	3,169	7,106	3,553
5,308	2,654	5,964	2,982	6,804	3,402	7,594	3,797
5,372	2,686	6,09	3,045	6,988	3,494	7,64	3,82

Os rendimentos finais (%) das curvas de extração do processo de extração supercrítica sem reciclo do solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para as condições operacionais acima de 120 bar de pressão apresentada na Tabela 5.6 e 5.7 ao serem avaliadas indicaram teores de óleo essencial acima de 3,0 % para as amostras que foram colhidas na primavera de 2003. As amostras do inverno de 2003 apresentaram teores de óleo essencial abaixo dos 3% até as condições de 120 bar de pressão apresentadas na Tabela 5.6 e 5.7. Este fato pode ocorrer em virtude da própria natureza e genética da planta, por ser a primavera a estação climática de floração da planta. E neste período a planta produz mais óleo, que é considerado o seu mecanismo de defesa contra insetos e pragas, EMBRAPA (2005).

5.2.1 - Análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa de óleo do manjeriço de cheiro de amostras do inverno e primavera de 2003 obtidos por processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ em pressões de 120 e 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C.

Para atender os objetivos propostos neste trabalho foram realizadas algumas análises cromatográficas com espectrometria de massa, com o intuito de identificar a composição do óleo essencial conforme a condição operacional aplicada no processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente.

Estas análises indicam a quantidade de todos os compostos presente no óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*). As condições operacionais utilizadas para obtenção do óleo essencial de manjeriço de cheiro foram de bar, 120 bar e 140 bar com temperaturas de 40°C e 50°C com um tempo de extração de 180 minutos. A amostra foi colhida no inverno e na primavera de 2003.

A Figura 5.6 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂, para uma pressão de operação de 120 bar e temperatura de 40°C. Amostra do inverno de 2003.

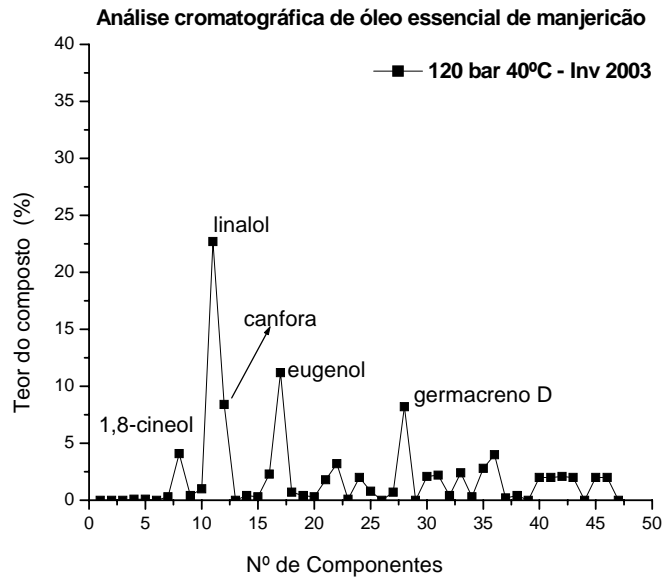


Figura 5.6- Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 120 bar - 40°C - Inverno de 2003.

A Figura 5.7 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂, para uma pressão de operação de 140 bar e 40°C de temperatura. Amostra do inverno de 2003.

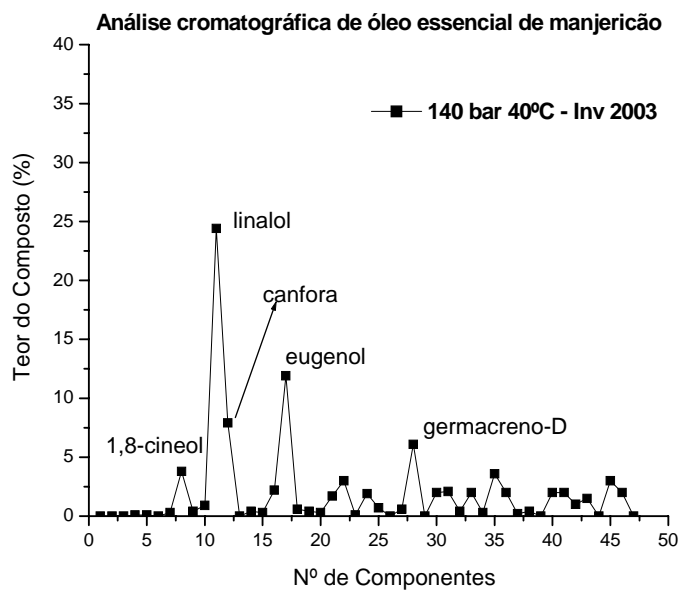


Figura 5.7 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 140 bar - 40°C - Inverno de 2003.

Os resultados das análises de cromatografia gasosa e espectrometria de massa realizada nas amostras de inverno de 2003 para as condições de apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7 indicam que o teor de linalol presente ficou entre 20 a 25%, atingindo o maior percentual para a maior condição de operação. Logo, pode-se notar que com o aumento da pressão no processo de extração obteve-se um maior rendimento nas frações dos compostos e como consequência uma maior quantidade de óleo essencial foi extraída. O eugenol, foi considerado o segundo composto majoritário apresentando teores na faixa dos 10%, podendo também ser avaliado neste trabalho.

A Figura 5.8 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂, para uma pressão de operação de 120 bar e 50°C de temperatura.

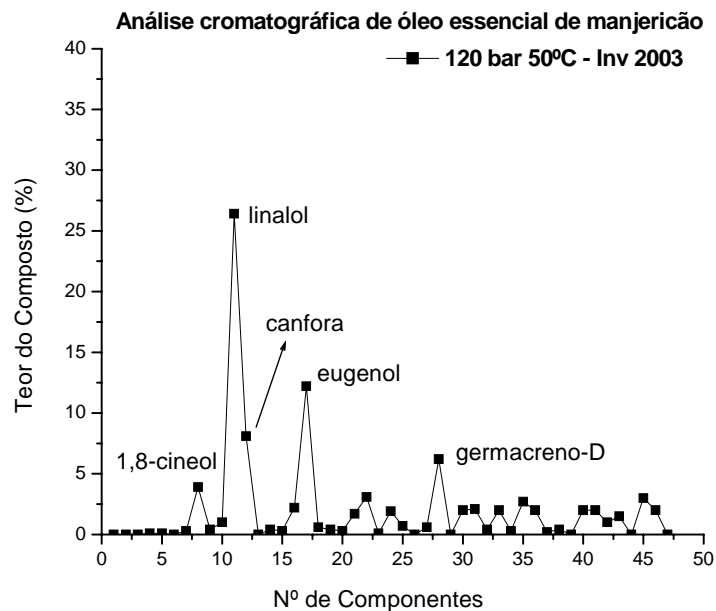


Figura 5.8 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 120 bar - 50°C - Inverno de 2003.

A Figura 5.9 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂, para uma pressão de operação de 140 bar e 50°C de temperatura.

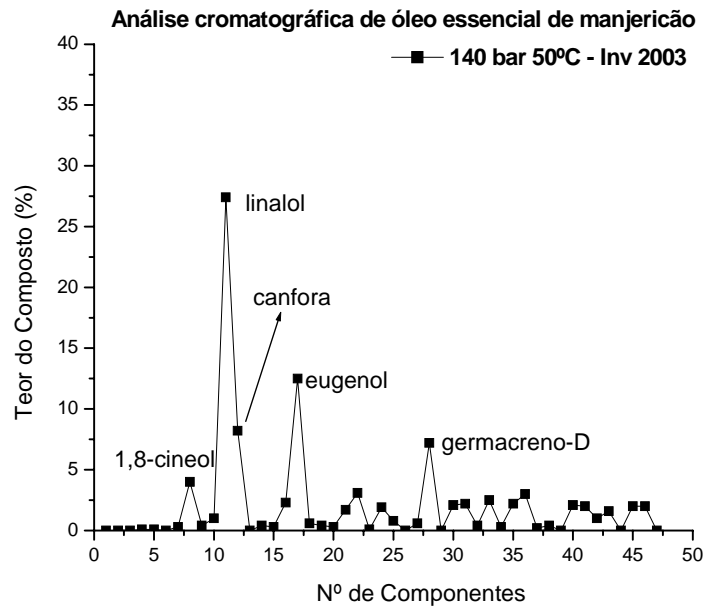


Figura 5.9 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂- 140 bar - 50°C - Inverno de 2003.

As Figuras 5.8 e 5.9 apresentaram o linalol como o composto que mais se destacou nos resultados das análises e foi considerado o composto majoritário, o índice de linalol obtido ficou próximo dos 27%.

O aumento da temperatura foi influenciável no processo de extração, isto porque, se comparar com a temperatura de 40°C para ambas as pressões de 120 bar e 140 bar das Figuras 5.6 e 5.7 o teor de linalol presente foi ascendente a 25%.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂, para uma temperatura constante de 40°C e pressão de operação de 120 bar e 140 bar, respectivamente. A amostra foi colhida na época da primavera do ano de 2003.

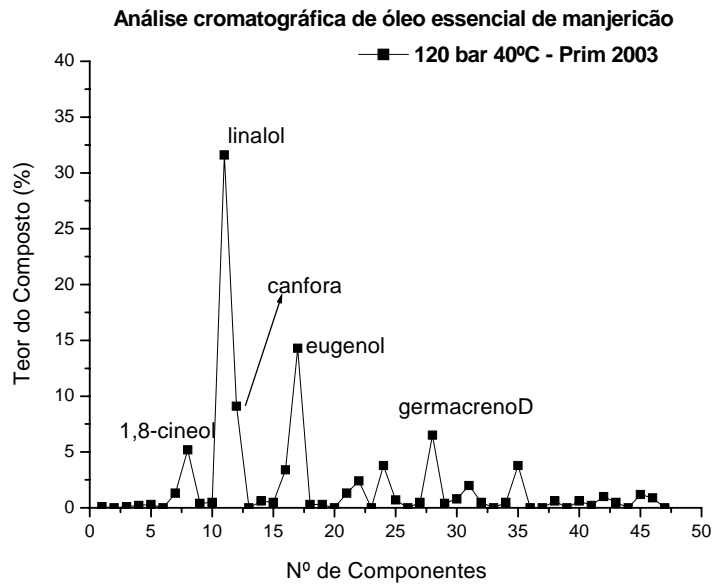


Figura 5.10 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 120 bar - 40°C - Primavera de 2003.

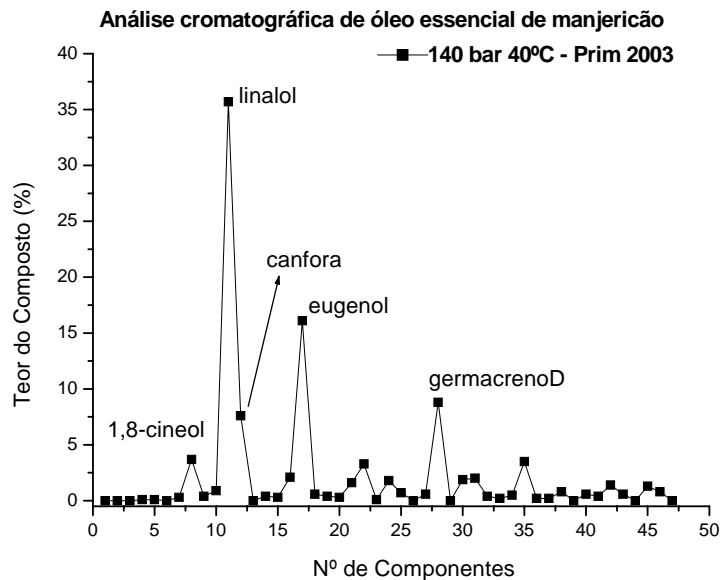


Figura 5.11 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 140 bar - 40°C - Primavera de 2003.

A Figura 5.12 e 5.13 apresentam a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂, para uma temperatura constante de 50°C e pressão de

operação de 120 bar e 140 bar, respectivamente. A amostra foi colhida na época da primavera do ano de 2003.

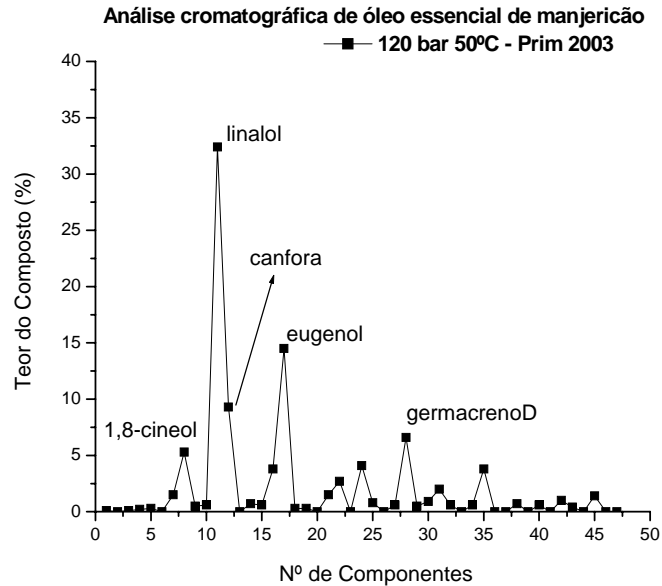


Figura 5.12 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂- 120 bar - 50°C - Primavera de 2003.

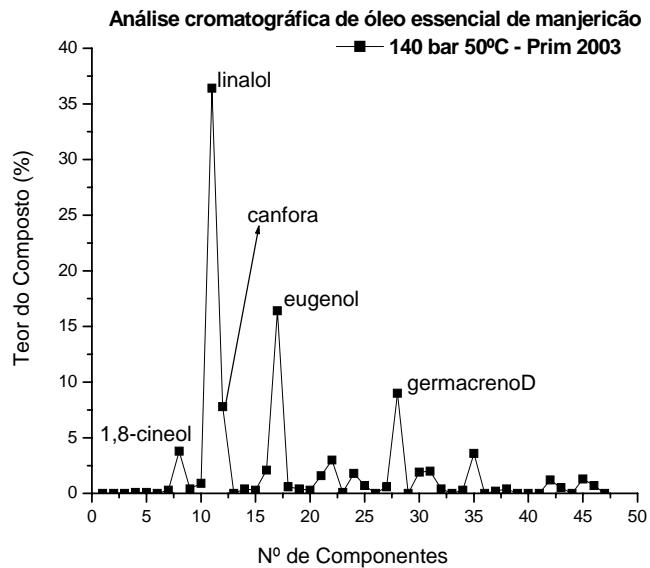


Figura 5.13 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do CO₂ - 140 bar - 50°C - Primavera de 2003.

Em relação aos resultados obtidos das análises de GC/MS, foi observado que a amostra da primavera conteve um teor de linalol maior que as amostras do inverno de 2003 com percentuais acima do 30%, chegando próximo dos 36%. Uma diferenciação neste percentuais era esperado em relação as condições operacionais aplicadas. Para uma temperatura de 40°C o rendimento de linalol presente na composição foi descendente com a pressão de 140 bar no processo de extração do que com a pressão de 120 bar. Com a temperatura de 50°C ocorreu o mesmo efeito no rendimento se comparado com as duas pressões de operação no processo, o que vale ressaltar é que com o aumento da temperatura, notou-se um aumento um pouco maior no rendimento final do teor de linalol obtido no processo de extração. Conseqüentemente, podemos dizer que com o aumento da temperatura e das pressões no processo de extração haverá uma maior quantidade de óleo e com isso um percentual maior de linalol, mas devemos considerar as diferenças entre as estações climáticas.

5.2.2 - Análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa de óleo essencial do manjeriço de cheiro do processo complementar por hidrodestilação e via Soxhlet.

As Figuras 5.14 e 5.15 representam a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo complementar por hidrodestilação do inverno e primavera de 2003. A quantidade de óleo obtido neste processo foi de 4,2 gramas representando um índice de 2,1% de óleo essencial de manjeriço de cheiro para o inverno e 5,3 gramas apresentado um índice de 2,65% para a primavera. A massa de amostra foi de 200 gramas.

A amostra de óleo essencial realizada com o processo complementar via Soxhlet apresentou uma massa de 0,034 gramas para as 20 gramas de manjeriço de cheiro moído indicando um índice de 0,17%. Com período de extração de 3 horas para a amostra do inverno de 2003. A pequena quantidade de amostra retirada por este processo pode ter sido em função do curto tempo de extração adotado. Tanto que a quantidade retirada não foi suficiente para realizar as análises de GC/MS. A possibilidade de usar outro solvente não foi avaliada em virtude deste tipo de processo ter uma tendencia de extrair tudo que esta na amostra, inclusive as ceras.

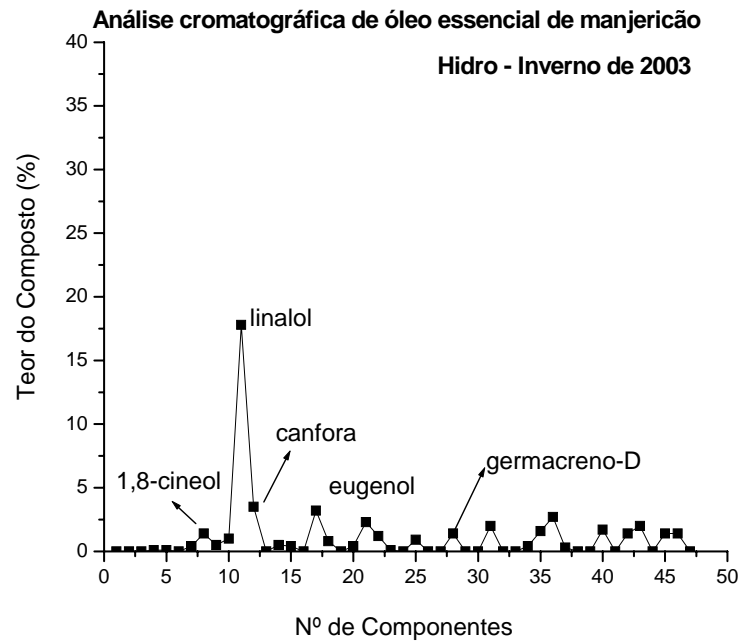


Figura 5.14 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo complementar por hidrodestilação - Inverno de 2003.

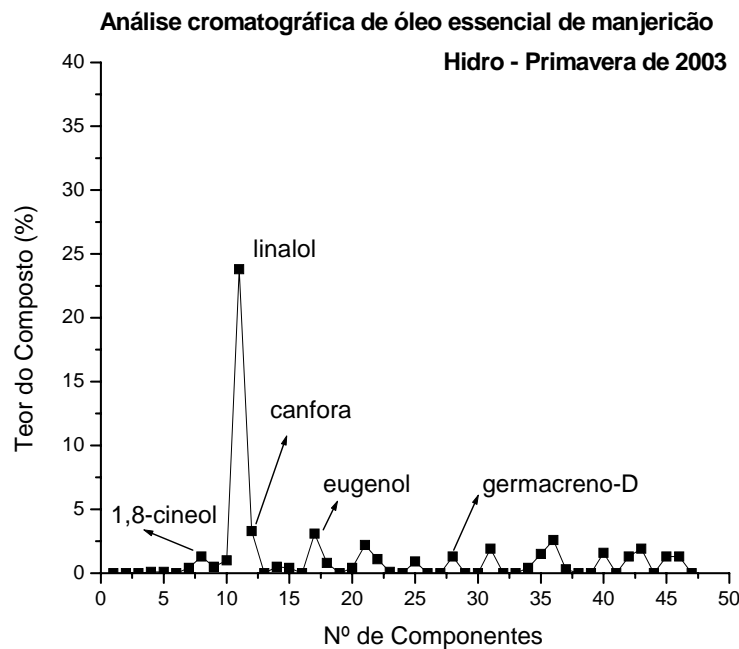


Figura 5.15 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração complementar por hidrodestilação - Primavera de 2003.

A avaliação dos cromatogramas até aqui apresentados indicou que a presença de linalol foi majoritária para as amostras que foram colhidas no inverno e na primavera de 2003 do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂. Ressaltando que, trabalhando com pressões maiores no processo a quantidade de óleo extraído foi maior, proporcionando um aumento do teor de linalol presente no óleo essencial de manjeriço de cheiro.

O tempo de extração também foi observado. Após um tempo de extração médio de 180 minutos o processo de extração se manteve estável para a maioria das condições operacionais aplicadas. A quantidade de massa de óleo essencial extraída dos 180 aos 360 minutos foi pequena, menos de 2%, em relação aos primeiros 180 minutos de extração onde foi extraído uma quantidade acima de 4% de óleo essencial.

Durante a aplicação das condições operacionais ao processo de extração supercrítico sem reciclo do solvente do ano de 2003 alguns questionamentos surgiram antes de escolher as condições operacionais que foram aplicadas no processo acoplado:

- A presença de ceras no processo de extração a altas pressões;
- Qual o melhor tempo de extração que pode ser utilizado para o processo acoplado;
- Uma avaliação prévia nos projetos estruturais dos equipamentos a serem utilizados no processo acoplado;
- Uma avaliação do cromatogramas para verificar qual condição de operação apresentou o melhor teor de linalol e observar em qual condição operacional se obteve o melhor rendimento final de óleo essencial extraído do processo de extração sem reciclo do solvente;

A Figura 5.16 apresenta uma comparação entre os rendimentos (%) finais obtidos do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ para a amostra do inverno e da primavera de 2003, com um tempo de extração de 180 e 360 minutos. Onde foram selecionadas as condições operacionais de pressão e temperatura que foram aplicadas no processo acoplado com reciclo do solvente.

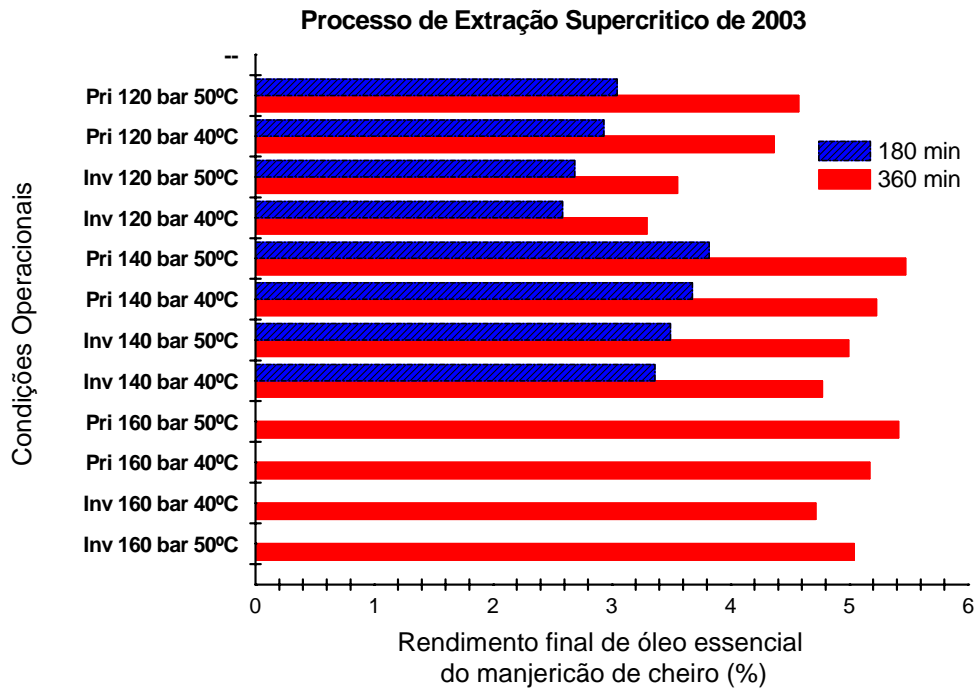


Figura 5.16 - Rendimentos finais do óleo essencial de manjerição de cheiro do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ do inverno e da primavera de 2003 - Pressão de 120, 140 e 160 bar - Temperatura de 40°C e 50°C - Tempo de extração de 360 e 180 minutos.

Embora que os melhores rendimentos foram obtidos em pressões maiores e com um tempo maior de extração, algumas restrições da unidade piloto de extração supercrítica foram consideradas antes da seleção das condições operacionais.

A primeira foi relacionada quanto à segurança da planta piloto e a integridade física dos pesquisadores envolvidos no trabalho. Na unidade piloto de extração supercrítica o extrator (10) opera com pressão máxima de 180 bar de pressão e a unidade de separação com membranas as células de membranas operam com pressões máximas de 150 bar. A segunda esta relacionada ao compressor de ar comprimido ligado ao compressor de gás “booster” que não permite trabalhar com um tempo de operação acima de 360 minutos. Isto porque, com um tempo muito longo de extração a pressão do tanque pulmão começa a baixar e o compressor não liga em tempo suficiente para injetar ar comprimido para o compressor de gás e manter a pressão para o processo acoplado.

Os processos de separação que utilizam membranas como meio filtrante normalmente são realizados para separar a mistura solvente-óleo resultante de um outro processo de extração. Neste caso as concentrações de óleo são diferenciadas para verificar os índices de

retenção do óleo nas membranas e permeação do solvente que não é recirculado ao processo. Outro processo comumente usado é extrair óleos em grandes escalas através de processos extrativos como, processo por arraste a vapor, hidrodestilação, com o uso de co-solvente como o etanol e até mesmo por processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂, a fim de obter maiores quantidades de óleo para ser fracionado posteriormente com o uso de membranas.

O acoplamento destes dois processos, extração supercrítica e separação com membranas, mostra uma alternativa inovadora, isto porque, podemos obter o óleo essencial diretamente da matriz vegetal, concentrar determinados compostos e separar o óleo restante do solvente através das membranas e ainda recircular o CO₂ no processo de extração sem sair do estado supercrítico. O próximo item descreve os ensaios de caracterização das membranas de osmose inversa que foram escolhidas pra serem usadas no processo acoplado com reciclo do solvente para a matriz vegetal de manjerição de cheiro.

5.3 - Resultados da permeabilidade da membrana de osmose inversa ao CO₂ puro para uma e duas células de membrana com diferentes pressões e temperaturas.

Para se ter um bom rendimento no processo acoplado com fluxo ascendente e descendente recirculando o solvente as membranas de osmose inversa foram testadas com solvente puro. Neste ensaio as membranas foram caracterizadas em duas etapas: a primeira foi realizar os ensaios usando somente uma célula de membrana e no segundo foram utilizadas as duas células de membrana representando o processo de separação com membranas em série para o fracionamento do óleo essencial após ser extraído no processo de extração supercrítica, proposto nesta tese.

O processo de separação com membranas com sentido de fluxo descendente não apresentou resultados, pois o rompimento das membranas foi sempre diagnosticado após 40 minutos de operação na primeira etapa e 60 minutos na segunda etapa. Um medidor de fluxo a bolha foi utilizado para mediar as vazões do solvente puro pela membrana e foi acoplado na saída de cada célula de membrana. O medidor de fluxo a bolha mede vazões menores que 100cm³/min. As pressões de entrada foram de 140 bar e 120 bar de pressão com temperatura de 50°C(teste-01) e 140 bar e 120 bar com temperaturas de 40°C (teste-02).

5.3.1 - Resultados da permeabilidade da membrana ao CO₂ puro para uma célula de membrana com diferentes pressões e temperaturas para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

A Figura 5.17 apresenta a permeação do CO₂ puro para a membrana de acetato de celulose a 140 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C, o gradiente de pressão total aplicado foi de 40 bar.

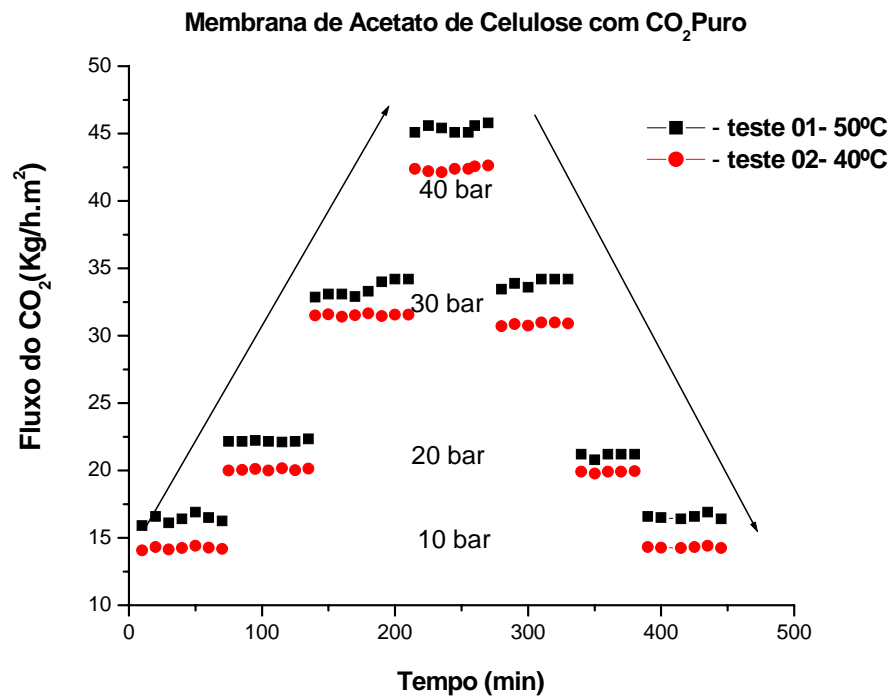


Figura 5.17 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar.

Na Figura 5.17 o teste 01 que foi realizado com a temperatura de 50°C e 140 bar de pressão apresentou, apesar de pequena, uma maior permeabilidade da membrana de acetato de celulose ao solvente com relação ao teste 02 que foi realizado na mesma pressão e com a temperatura de 40°C. Neste caso foi verificado que o aumento da temperatura pode interferir no fluxo da permeabilidade da membrana para o solvente, mesmo que esta influência seja pequena, podendo vir a ser desprezível. Outro fator é a mudança de densidade do solvente

ocasionada pelas diferentes condições de temperatura e pressão adotadas no processo que pode vir a permitir uma maior permeação do solvente pela membrana.

A Figura 5.18 apresenta a permeação do CO₂ puro para a membrana de acetato de celulose a 120 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C, o gradiente de pressão total aplicado foi de 40 bar.

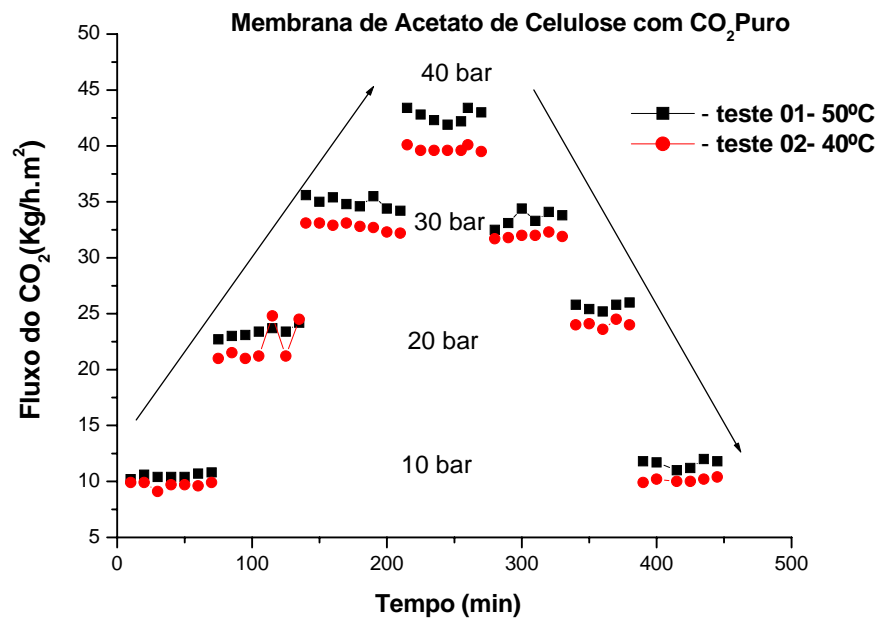


Figura 5.18 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar.

A caracterização realizada com a membrana de osmose inversa de acetato de celulose com uma pressão de 120 bar indicou um menor fluxo do solvente para as duas temperaturas. A mudança de temperatura não apresentou alterações significativas frente a permeabilidade da membrana para o solvente puro. O ensaio que foi realizado com a membrana de acetato de celulose com a pressão de 120 bar não apresentou diferenças significativas de permeabilidade entre as duas temperaturas testadas de 40°C e 50°C.

5.3.2 - Resultados da permeabilidade da membrana ao CO₂ puro para uma célula de membrana com diferentes pressões e temperaturas para a membrana de osmose inversa de poliamida

A Figura 5.19 apresenta a permeação do CO₂ puro para a membrana de poliamida a 140 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C, o gradiente de pressão total aplicado foi de 40 bar.

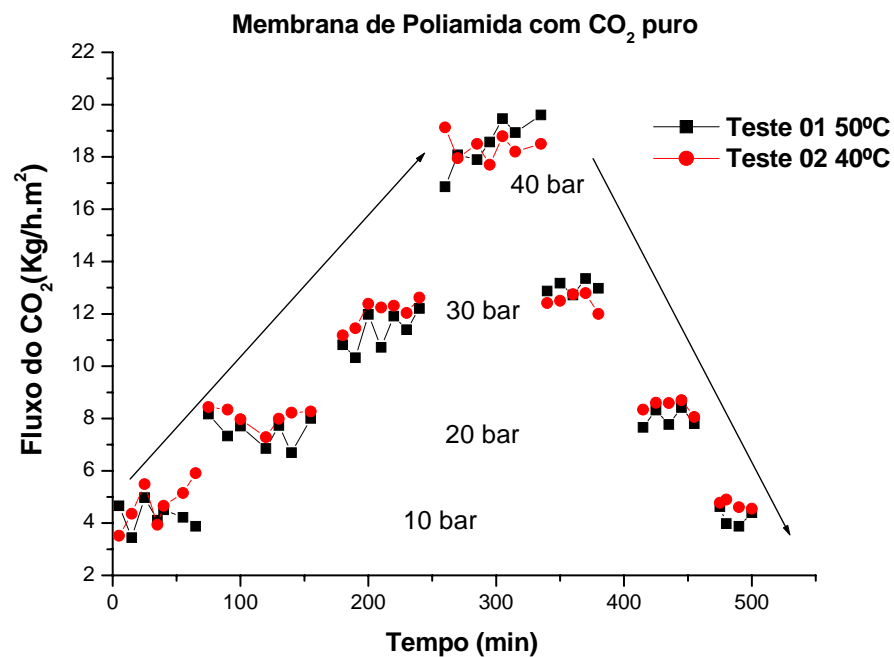


Figura 5.19 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de poliamida - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar.

A Figura 5.20 apresenta a permeação do CO₂ puro para a membrana de poliamida a 120 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C, o gradiente de pressão total aplicado foi de 40 bar.

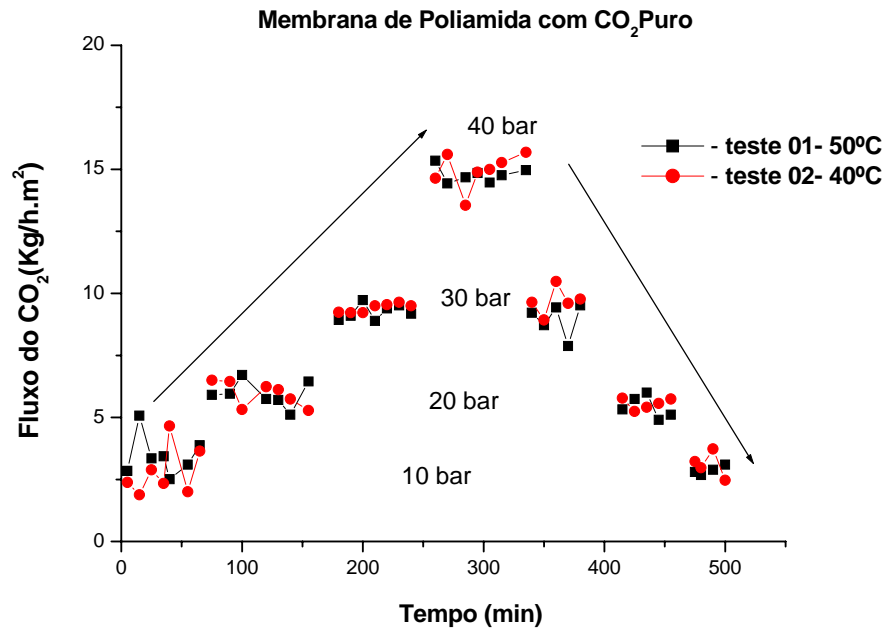


Figura 5.20 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de poliamida - 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 1 Célula de membrana com gradiente de pressão aplicado até 40 bar.

A variação intermitente no fluxo do CO₂ puro com a membrana de poliamida e o baixo fluxo da permeação do solvente observados na Figura 5.19 e Figura 5.20, pode ter sido ocasionado pelo mau acondicionamento da membrana dentro da própria célula de membrana. Outra hipótese é a sua degradação por estar mal armazenada e ficar estocada por mais de 06 meses. Além do que não é possível ter uma boa uniformidade da membrana, já que existe uma grande dificuldade em padronizá-la.

As membranas de poliamida apresentaram resultados bem ascendentes com relação ao fluxo do solvente para uma célula de membrana, pode-se observar que a temperatura de 40°C e 50°C não exerceram mudanças na permeabilidade da membrana para o CO₂.

Os resultados de permeabilidade do CO₂ puro entre a membrana de osmose inversa de acetato de celulose e a de poliamida apresentaram resultados de fluxo bem diferenciados. Como as membranas de acetato de celulose apresentaram melhores resultados optou-se em testar a permeabilidade do solvente puro com duas células de membranas. O propósito deste ensaio foi tentar reproduzir ao máximo o processo acoplado com reciclo do solvente, onde as células de membrana foram colocadas em série.

5.3.3 - Resultados da permeabilidade da membrana ao CO₂ puro para duas células de membrana com diferentes pressões e temperaturas para a membrana de acetato de celulose.

A Figura 5.21 apresenta a permeação do CO₂ puro para a membrana de acetato de celulose a 140 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C, o gradiente de pressão total aplicado foi de 20 bar. Neste ensaio, foi utilizado duas células de membranas dispostas em série.

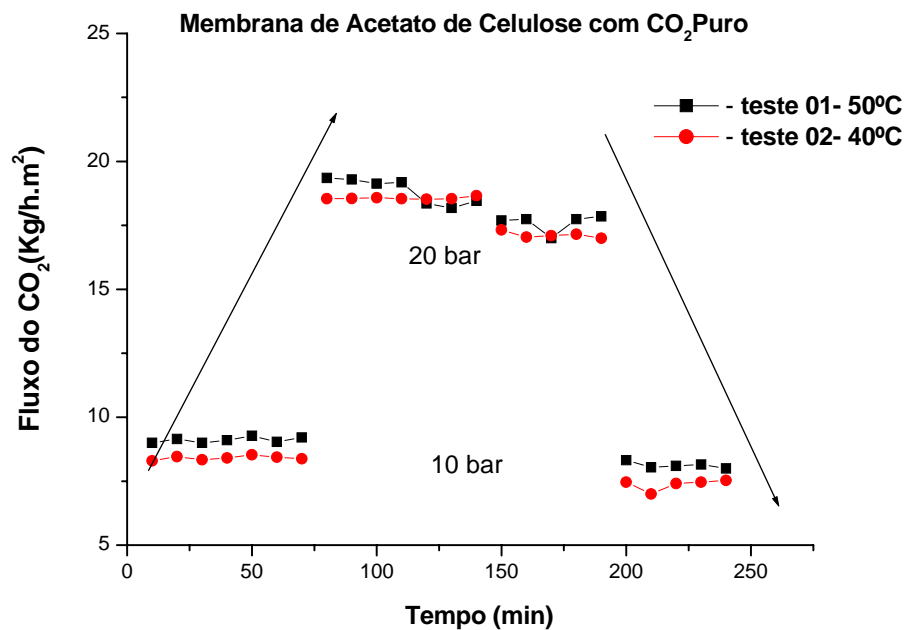


Figura 5.21 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 140 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 2 Células de membrana com gradiente de pressão aplicado até 20 bar.

A Figura 5.22 apresenta a permeação do CO₂ puro para a membrana de acetato de celulose a 120 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C, o gradiente de pressão total aplicado foi de 20 bar.

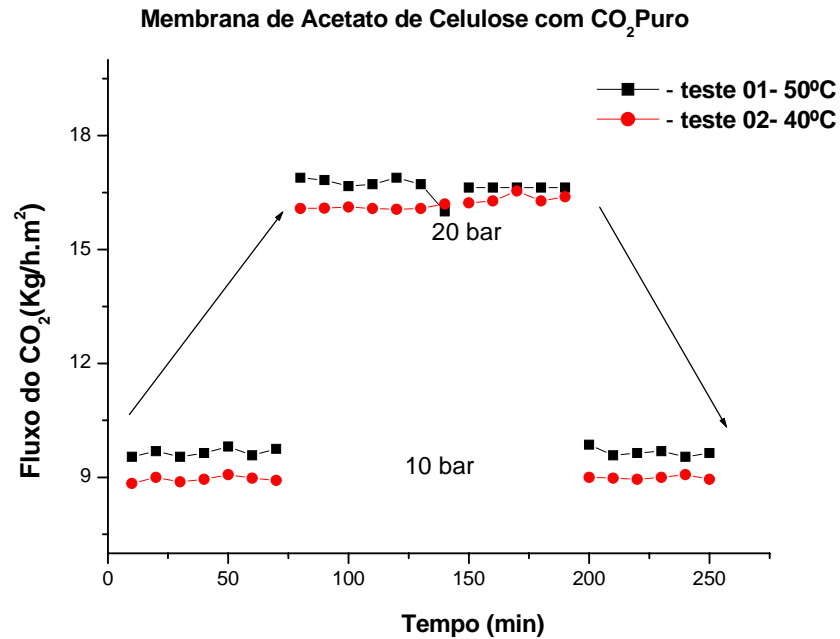


Figura 5.22 - Dependência do fluxo médio do CO₂ puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose- 120 bar de pressão - 40°C e 50°C de temperatura - 2 Células de membrana com gradiente de pressão aplicado até 20 bar.

Os resultados da permeabilidade do solvente puro para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose com as duas células de membrana indicaram um fluxo menor do solvente do que o processo de permeação com uma célula de membrana. Este fato pode ter sido ocasionado, justamente, pela aplicação das duas membranas que foram dispostas em série, ocorrendo uma redução no fluxo pelas duas barreiras impostas no sistema de separação com membranas. Estes ensaios também puderam demonstrar que a variação do fluxo de solvente com relação à temperatura não sofreu grandes alterações na permeabilidade da membrana ao CO₂ puro.

As retas que estão representadas na Figuras 5.17 a Figura 5.22 citadas acima, indicam o acréscimo e o decréscimo realizado no gradiente de pressão para verificar a permeabilidade da membrana frente ao solvente puro. Este acréscimo e decréscimo foi gerado para verificar se os efeitos de compactação e descompactação interferem na passagem de solvente pela membrana, podendo reduzir o fluxo de permeado de CO₂

A Tabela 5.8 apresenta os valores da dependência do fluxo médio do solvente (CO₂) para membrana de osmose inversa de acetato de celulose e de poliamida. O valor do fluxo médio obtido foi decorrente de uma série de experimentos em que foi aplicada as condições operacionais do processo acoplado com fluxo ascendente na unidade de separação e reciclo do CO₂.

Tabela 5.8 - Relação do fluxo médio do CO₂ puro aplicado com 1 e 2 células de membrana. A condição operacional de 140 e 120 bar de pressão e temperatura de 40°C e 50°C. As membranas foram de osmose inversa de acetato de celulose e de poliamida.

1 célula de membrana	Fluxo médio do CO ₂ (kg/h.m ²)				Tipo de membrana
Condição de operação	140 bar e	140 bar e	120 bar e	120 bar e	
Gradiente de pressão	40°C	50°C	40°C	50°C	
10 bar	14,23	16,39	9,69	10,50	Acetato de Celulose
20 bar	20,07	22,19	22,17	23,36	
30 bar	31,53	33,46	32,86	35,04	
40 bar	42,39	45,38	39,73	42,71	
1 célula de membrana	Fluxo médio do CO ₂ (kg/h.m ²)				Tipo de membrana
Condição de operação	140 bar e	140 bar e	120 bar e	120 bar e	
Gradiente de pressão	40°C	50°C	40°C	50°C	
10 bar	4,72	4,26	2,83	3,46	Poliamida
20 bar	8,07	7,50	5,95	5,94	
30 bar	11,34	12,03	9,41	9,25	
40 bar	18,76	18,27	15,00	14,69	
2 células de membrana	Fluxo médio do CO ₂ (kg/h.m ²)				Tipo de membrana
Condição de operação	140 bar e	140 bar e	120 bar e	120 bar e	
Gradiente de pressão	40°C	50°C	40°C	50°C	
10 bar	7,97	8,69	8,96	9,65	Acetato de celulose
20 bar	17,96	18,33	16,20	16,65	

Com estes resultados de permeabilidade do solvente frente as duas membranas de osmose inversa pode-se verificar que ocorre uma diferença significativa em relação ao fluxo gerado quando aplicado em uma célula de membrana. Em muitos dos resultados o valor do fluxo do solvente foi descendente até 3 vezes mais para a membrana de acetato de celulose do que para a membrana de poliamida. A possibilidade de furos na membrana de acetato de celulose foi descartada, isto porque, esta diferença no valor do fluxo médio foi observado para todos os gradientes de pressão aplicado a uma célula de separação com membranas.

Em virtude de não obter resultados com a membrana de osmose inversa de poliamida usando as duas células de membrana em série, esta foi descartada neste trabalho. A seguir são apresentados os resultados do processo acoplado usando as membranas de acetato de celulose com o sentido de fluxo ascendente da mistura (solvente + óleo).

5.4 - Resultados do processo acoplado - extração e separação com membranas em meio supercrítico com reciclo do solvente em 120 bar e 140 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C. para as amostras do inverno, primavera de 2004 e verão de 2005. com 180 minutos de extração.

5.4.1 – Resultados de rendimento final de óleo essencial do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente nas condições operacionais de 120 e 140 bar de pressão e 40°C e 50°C de temperatura para a amostra do inverno de 2004.

A Tabela 5.9 apresenta inicialmente as condições operacionais que foram selecionadas do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ e seguidamente aplicadas no processo acoplado com reciclo do solvente, com sentido de fluxo ascendente da mistura (solvente + óleo).

Tabela 5.9 - Condições operacionais aplicadas no processo combinadas com reciclo do CO₂.

Pressão de Operação (bar)	Temperatura (°C)	Tempo de extração (min)	Gradiente de pressão (bar)	Estação climática
120 - 140 bar	40°C - 50°C	180 min	20 bar	Inverno 2004
120 - 140 bar	40°C - 50°C	180 min	20 bar	Primavera 2004.

Antes de iniciar o processo acoplado com o reciclo do solvente foi realizado alguns experimentos com o processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente com as condições citadas na Tabela 5.9 para as amostras de inverno e primavera de 2004. O objetivo foi verificar a quantidade de óleo essencial presente na matriz vegetal, em virtude das alterações climáticas serem independentes a cada ano.

A Figura 5.23 apresenta as curvas de extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para as condições operacionais de 140 e 120 bar de pressão com temperatura de 40°C para amostra de inverno e primavera de 2004.

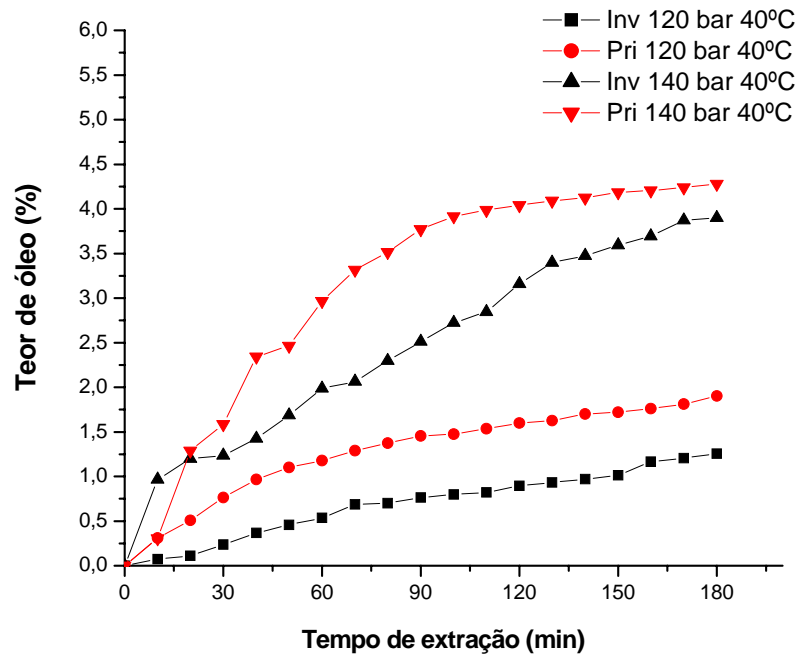


Figura 5.23- Curva de extração do óleo essencial obtidas sem o reciclo do CO₂ a partir de 200g manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2004 - 40°C de temperatura. - 120 - 140 bar de pressão

O rendimento final (%) obtido do óleo essencial de manjeriço de cheiro em 2004 para as duas estações climáticas com as condições de 140 bar de pressão e 40°C sem o reciclo do solvente foi levemente descendente a 3,8%, com um tempo de extração de 180 minutos. Este valor percentual se comparado ao ano de 2003 não apresentou uma diferença significativa, isto porque, o rendimento final que foi obtido naquele ano foi próximo de 3,5% indicando que a amostra do manjeriço de cheiro para o inverno apresenta teores de óleo essencial na faixa de 3 a 4 %.

O baixo rendimento (%) final do óleo essencial de manjeriço de cheiro obtido sem a recirculação do solvente para as condições de 120 bar de pressão e 40°C para a amostra da primavera de 2004 pode ter sido ocasionada por dois motivos. O primeiro na etapa de carregar o extrator com a amostra onde a prensagem feita foi demasiada, compactando o leito antes de ser pressurizado. O segundo no momento de pressurização do extrator que também pode compactar o leito não permitindo que o solvente se difunda de forma homogênea dentro do leito. Então, podemos dizer que o processo realizado as condições de 120 bar de pressão e 40°C de temperatura não foi bem sucedido. Mesmo assim, o experimento não deve ser eliminado, isto porque, no ano de 2003 se obteve bons resultados.

A Figura 5.24 apresenta as curvas de extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para as condições operacionais de 140 e 120 bar de pressão com temperatura de 50°C para amostra de inverno e primavera de 2004.

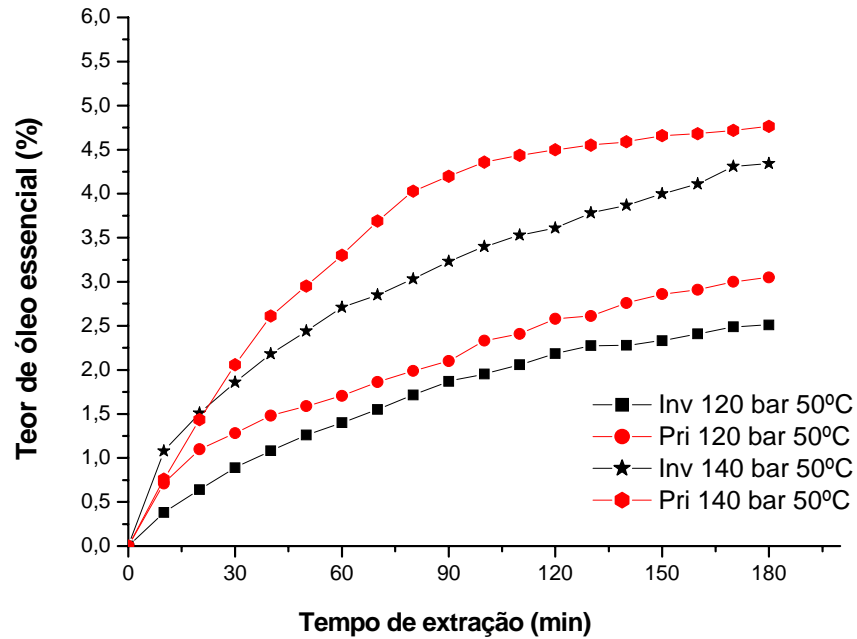


Figura 5.24 - Curva de extração do óleo essencial obtida sem o reciclo do CO₂ a partir de 200g manjeriço de cheiro- Inverno - Primavera - 2004 - 50°C de temperatura. - 120 - 140 bar de pressão

A Tabela 5.10 apresenta os rendimentos (%) finais para as condições de operação de 120 bar e 140 bar de pressão com temperatura de 40°C e 50°C para as amostras que foram colhidas no inverno e na primavera de 2004 aplicadas previamente no processo de extração supercrítico sem o reciclo do solvente.

Tabela 5.10 - Rendimento final das curvas de extração do processo de extração supercrítica sem reciclo do CO₂ - inverno e primavera de 2004.

Condições de operação	Teor de óleo (%)
Inverno de 2004 -120 bar 40°C	1,3
Inverno de 2004 -120 bar 50°C	2,5
Inverno de 2004 -140 bar 40°C	3,9
Inverno de 2004 -140 bar 50°C	4,0
Primavera de 2004 -120 bar 40°C	1,9
Primavera de 2004 -120 bar 50°C	4,4
Primavera de 2004 - 140 bar- 40°C	4,3
Primavera de 2004 - 140 bar- 50°C	4,8

Apesar de todos os esforços aplicados no processo de extração com o propósito de diminuir os erros experimentais para aperfeiçoar o processo acoplado, não foi possível atingir as condições ideais de rendimento final (%) de óleo essencial obtido no processo de extração para todas as condições operacionais selecionadas do ano de 2003.

Os resultados referente ao processo de extração supercrítico sem reciclo do CO₂ com a condição de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C apresentou valores de rendimento final descendente a 3 % em relação à condição de 120 bar e 40°C que apresentou teores de óleo essencial abaixo de 2,0 %, tanto pra a amostra do inverno e da primavera de 2004.

Para se ter uma idéia, o rendimento final (%) obtido no processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente para o ano de 2003 com as condições de 120 bar de pressão e temperatura de 40° apresentaram teores de óleo essencial descendente á 2,5 %. Esperava-se para este processo de extração supercrítico sem o reciclo do solvente a 120 bar de pressão e 40°C realizado para a amostra do inverno e da primavera de 2004 um rendimento final de óleo descendente ao de 2003, visto que as condições de 140 bar de pressão e temperatura de 40°C apresentaram índices melhores do que 2003.

Desta forma podemos notar que a manipulação dos equipamentos que regem o processo de extração supercrítica sem o reciclo do solvente de ser feita de forma mais padronizada possível para evitar a repetição do experimento, que pode ocasionar um aumento do custos de operação da planta piloto de extração supercrítica. Logo, para melhorar a permofance deste trabalho foi adicionado para as mesmas condições operacionais da Tabela 5.9 as amostras do manjeriçao de cheiro do verão de 2005. Cujoo propósito foi verificar a composição do óleo essencial e os teores de linalol presentes e proporcionar ensaios com o

processo acoplado para diferentes épocas do ano. Com isso podemos abranger, de certa forma uma maior área de cultivo da planta.

5.4.2 - Resultado do processo acoplado: condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão, temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostras da inverno de 2004.

A amostra de óleo essencial que foi coletado no extrator (10) antes de passar pela unidade de separação de membrana do processo acoplado com reciclo do solvente, serviu para identificar através de análise de (GC\MS) a composição original do óleo essencial. Para realização do processo acoplado com reciclo do CO₂ para a amostra do inverno de 2004 utilizou-se às condições operacionais citadas na Tabela 5.9

A Figura 5.25 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro do extrator (10) do processo acoplado com reciclo do CO₂ para 140 bar de pressão. Com sentido de fluxo ascendente da mistura (solvente + óleo). A massa coletada para análise foi de 0,376 gramas.

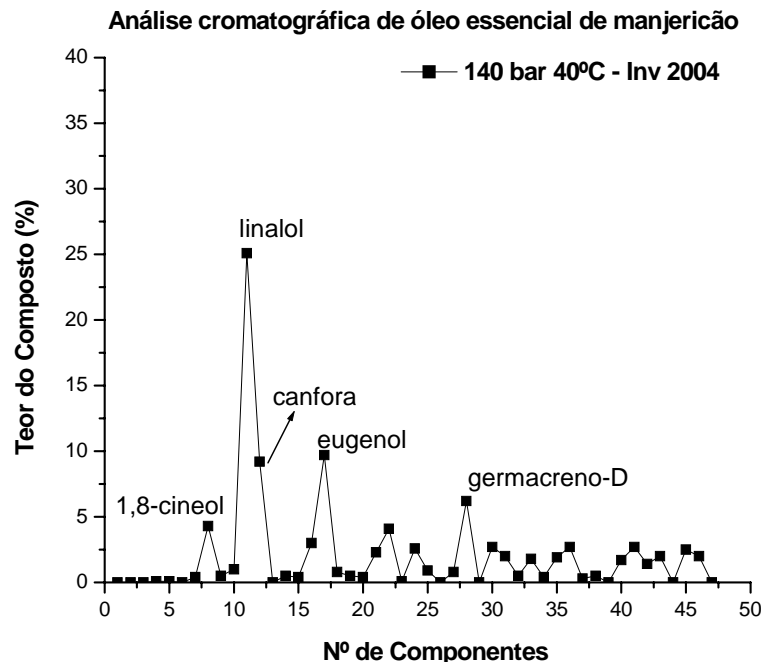


Figura 5.25 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose.

A Figura 5.26 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro do extrator (10) do processo acoplado com reciclo do CO₂ para 120 bar de pressão. Com sentido de fluxo ascendente da mistura (solvente + óleo). A massa coletada para análise foi de 0,254 gramas.

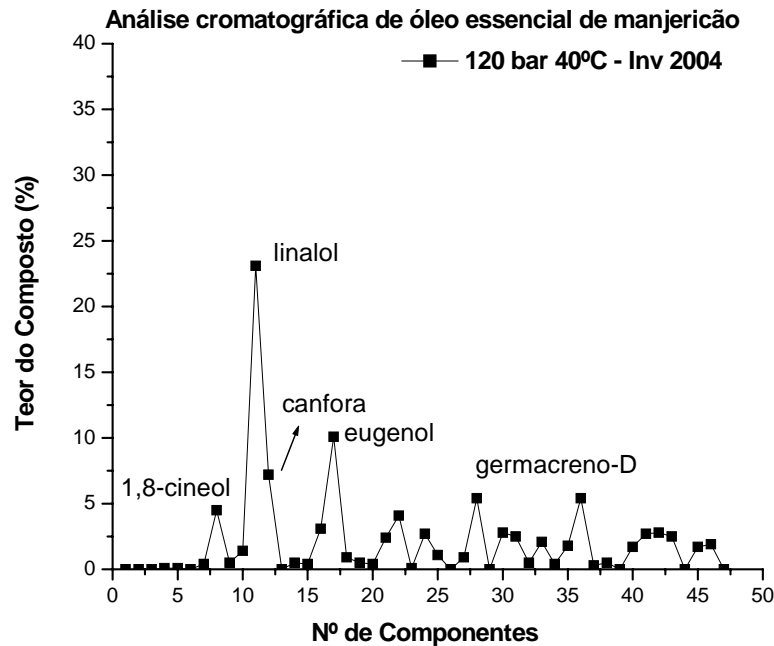


Figura 5.26 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - 120 bar - 40°C - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose.

A Figura 5.27 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro do extrator (10) do processo acoplado com reciclo do CO₂ para 120 bar de pressão e 50°C de temperatura. Com sentido de fluxo ascendente da mistura (solvente + óleo). A massa coletada foi de 0,369 gramas.

A Figura 5.28 apresenta a análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro do extrator (10) do processo acoplado com reciclo do CO₂ para 140 bar de pressão e 50°C de temperatura. Com sentido de fluxo ascendente da mistura (solvente + óleo). A massa de óleo coletada foi de 0,422 gramas.

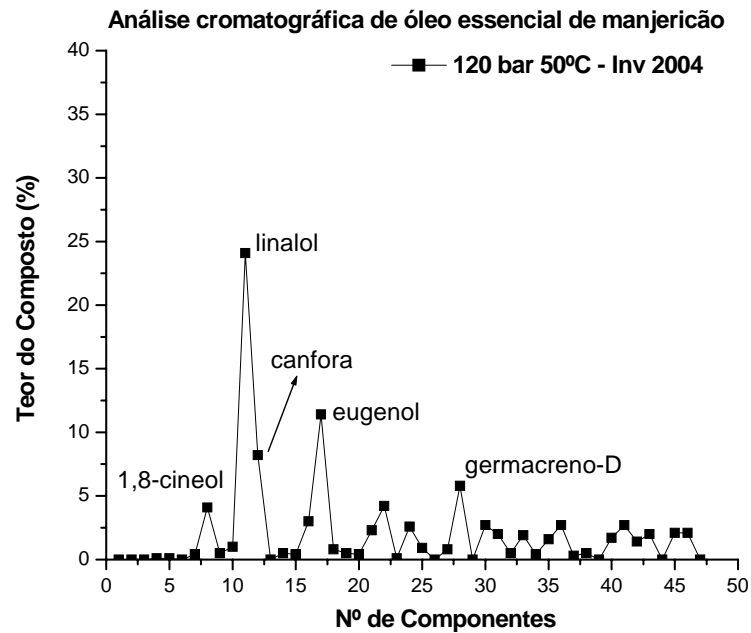


Figura 5.27 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂- 120 bar de pressão - 50°C de temperatura - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose.

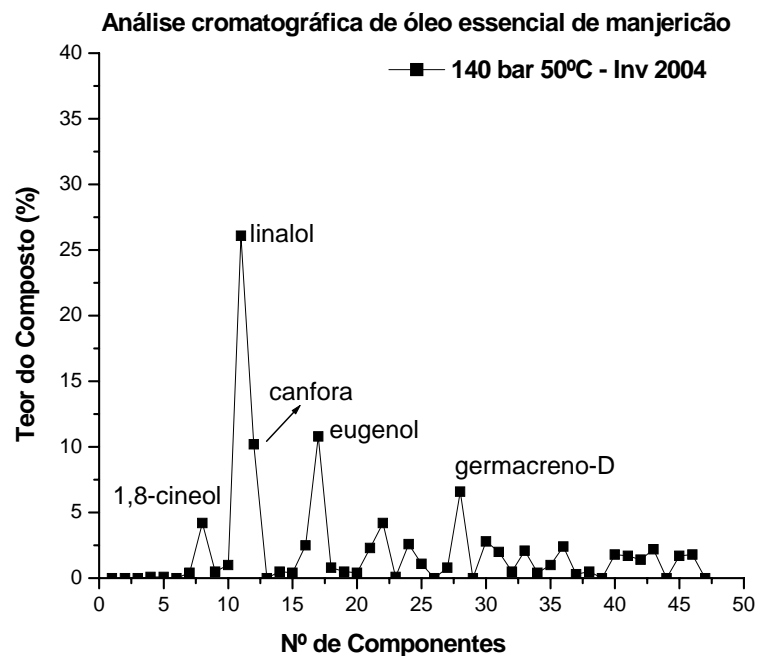


Figura 5.28 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - Inverno 2004. Membrana de Acetato de Celulose

O processo acoplado com reciclo do CO₂ que foi realizado com as amostras do inverno de 2004 para a temperatura de 40°C e 50°C com as pressões de 120 bar e 140 bar não pode ser integralmente concluído em virtude de alguns fatores:

- O baixo rendimento de óleo essencial extraído não proporcionou o seu fracionamento nas células de separação com membranas dispostas em série ao final dos 180 minutos de operação. O baixo rendimento do óleo essencial foi, provavelmente, devido a problemas operacionais durante a realização dos experimentos.
- A quantidade de óleo essencial extraída não foi suficiente para ser utilizada em um processo de separação com membranas que estava acoplado, provavelmente, a diferença de densidades entre o solvente e o óleo essencial extraído não estavam em equilíbrio dificultando o arraste do óleo até as células de separação com membranas que estavam acopladas ao processo de extração supercrítica.
- A própria matriz vegetal pode apresentar um baixo teor de óleo essencial em virtude das condições climáticas serem do período do inverno. No qual não observou-se nenhuma metodologia de trabalho em relação ao seu cultivo, desde o plantio até a sua colheita. Logo, os resultados dos cromatogramas apresentados acima neste item serviram, no entanto, para fazer um mapeamento na composição entre os anos de 2003 e 2004.

5.4.3 – Resultado do processo acoplado: condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão, temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostras da primavera de 2004.

A Figura 5.29 apresenta duas curvas de extração do processo acoplado com reciclo do CO₂ nas condições operacionais de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura no extrator (10) onde foi aplicado um gradiente de pressão de 20 bar para cada célula de membrana.

Logo a pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 140 bar e saída de 120 bar de pressão e a pressão de alimentação na segunda célula foi de 120 bar e de saída de 100 bar de pressão. A membrana utilizada nas duas células de membrana foi a membrana comercial de acetato de celulose, com o sentido de fluxo ascendente.

A linha em preto indica o teor de óleo essencial de manjeriço de cheiro retido na primeira célula de membrana e a linha pontilhada em vermelho indica o teor de óleo essencial

retido na segunda célula de membrana. Não foi constatada a presença de óleo essencial no segundo permeado após a segunda membrana de osmose inversa, nem mesmo no trap utilizado para inspeção após a unidade de separação com membranas.

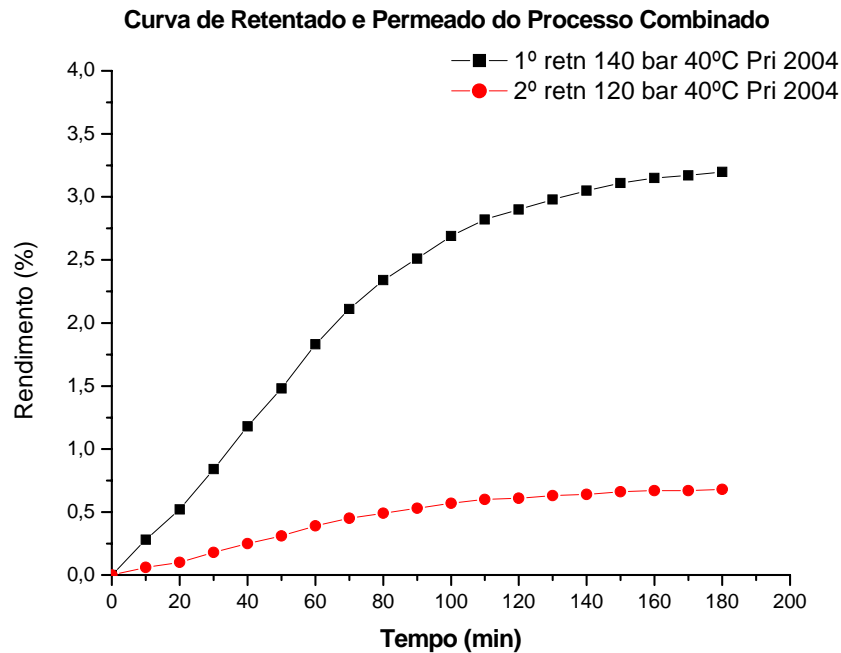


Figura 5.29 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão

A Figura 5.30 apresenta o resultado da análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) de uma amostra inicial, que foi coletada logo após a saída do extrator (10) antes de passar pela unidade de separação com membranas em meio supercrítico. A massa de óleo essencial coletada foi de 0,438 gramas. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 40°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004

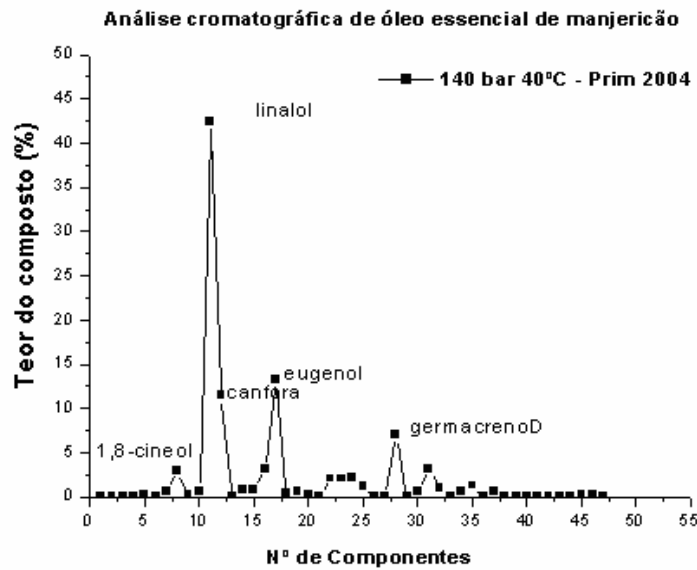


Figura 5.30 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura

A Figura 5.31 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o primeiro retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 40°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

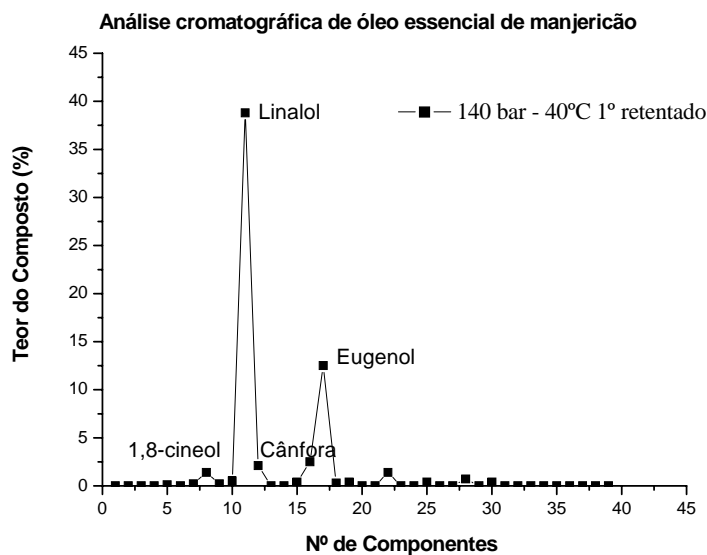


Figura 5.31 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado.

Na Figura 5.31 os compostos linalol, cânfora, eugenol e 1-8cineol são os compostos que apresentaram um teor maior de sua composição frente aos outros compostos dentro do óleo essencial de manjeriço de cheiro.

No primeiro retentado foi coletada uma massa total de 6,411 gramas indicando uma retenção de 82,5% do óleo. Para o segundo retentado, obteve-se massa total de 1,352 gramas durante o tempo de extração de 180 minutos. A massa total de óleo essencial obtida no processo acoplado foi de 7,763 gramas de uma massa de 200 gramas do manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*), gerando um rendimento de 3,88%.

O primeiro permeado foi considerado como sendo o segundo retentado, pois o mesmo foi coletado somente na segunda célula de separação com membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

A Figura 5.32 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o segundo retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 40°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

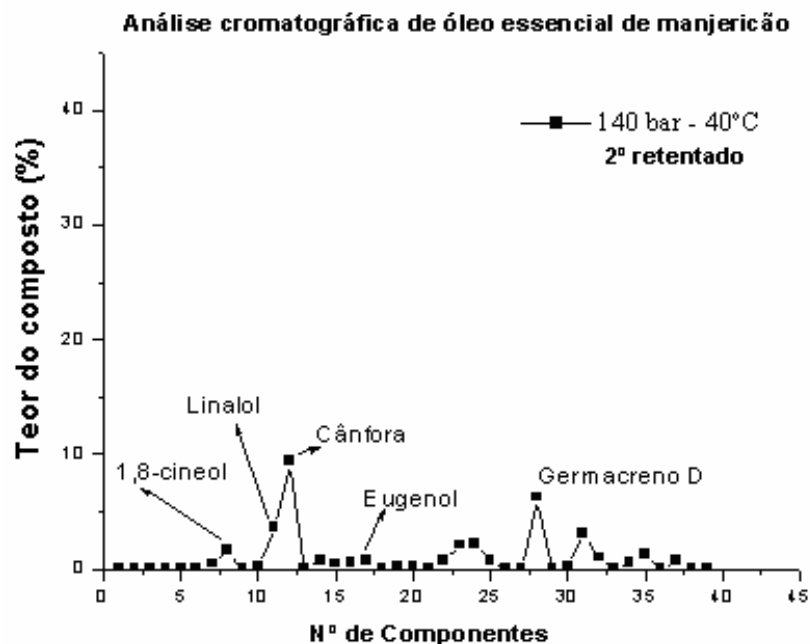


Figura 5.32 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado.

A Figura 5.32 demonstra uma redução acentuada no valor percentual do linalol, isto significa dizer que a membrana comercial de osmose inversa de acetato de celulose

apresentou bons índices de retenção satisfatórios ao processo acoplado com reciclo do CO₂. Com isso, o reciclo do solvente utilizado pode ser realizado proporcionando uma redução na eliminação do CO₂ para o ambiente e conseqüentemente uma redução nos custos de operação já que o solvente pode retornar ao processo sem sair do seu estado supercrítico.

O segundo permeado do processo acoplado com reciclo do solvente não foi analisado, pois não foi observada a presença de óleo essencial após a segunda membrana disposta na célula de separação. A inspeção feita no trap (coletor de óleo) garantiu ao processo acoplado com reciclo do CO₂ uma maior eficiência, isto porque a inspeção feita na tubulação após o segundo permeado garantiu que nenhuma amostra de óleo essencial fosse transportada até o compressor de gás “booster”, evitando assim a contaminação do tanque pulmão com óleo essencial

A Figura 5.33 apresenta duas curvas de extração do processo acoplado com reciclo do CO₂ nas condições operacionais de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura no extrator (10) onde foi aplicado um gradiente de pressão de 20 bar para cada célula de membrana. Logo a pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 120 bar e saída de 100 bar de pressão. A pressão de alimentação na segunda célula foi de 100 bar e de saída de 80 bar de pressão.

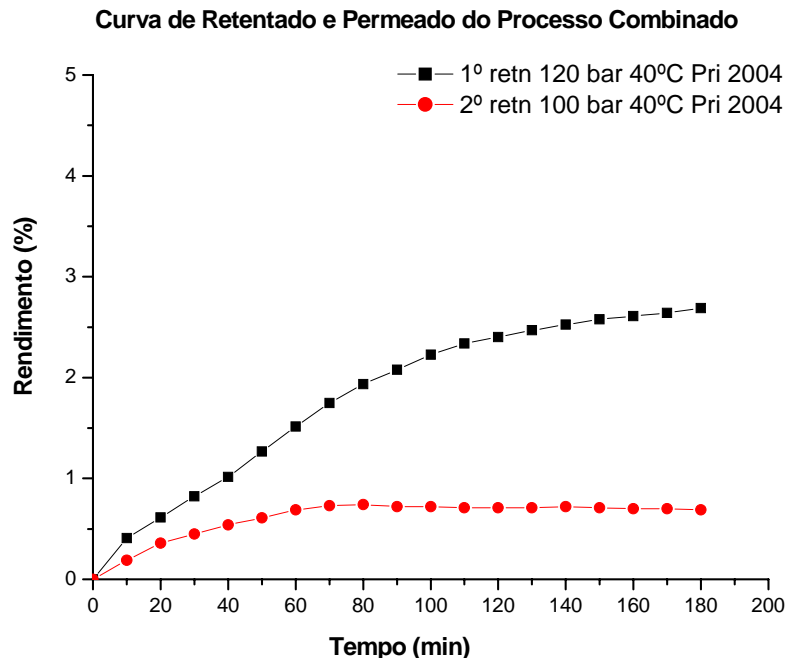


Figura 5.33 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 120 bar de pressão - 2º retentado 100 bar de pressão

A Figura 5.34 apresenta o resultado da análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) de uma amostra inicial, que foi coletada logo após a saída do extrator (10) antes de passar pela unidade de separação com membranas em meio supercrítico. A massa coletada foi de 0,343 gramas. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 40°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004.

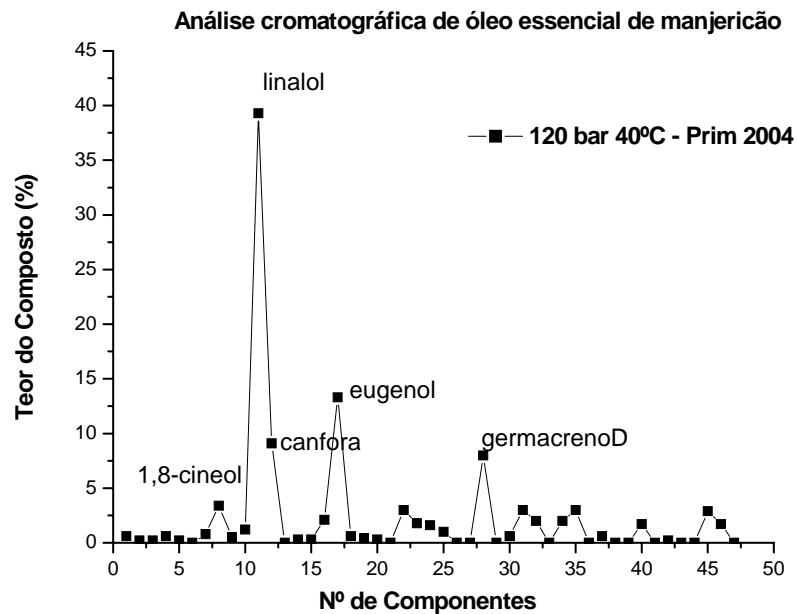


Figura 5.34 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura

A Figura 5.35 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o primeiro retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 40°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

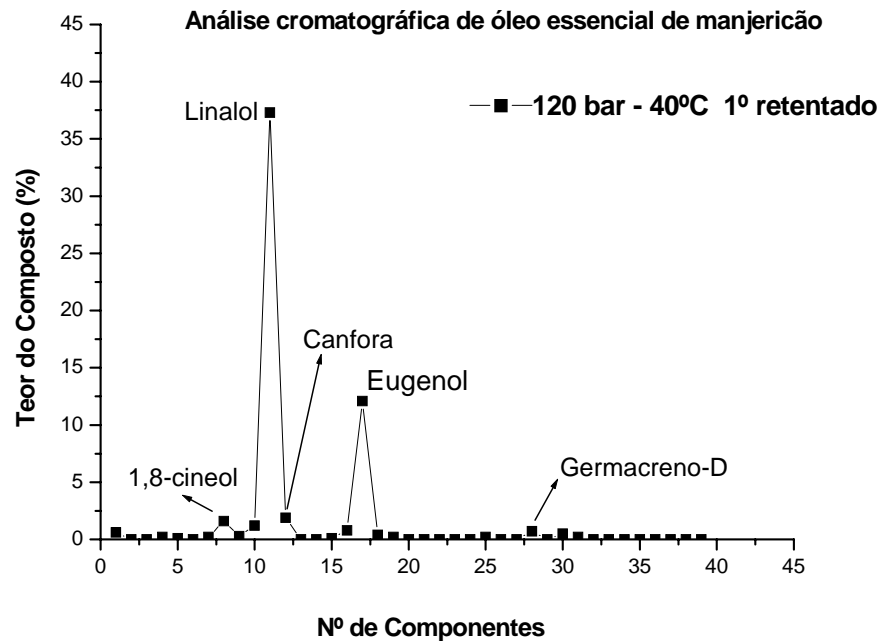


Figura 5.35 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado.

No primeiro retentado da Figura 5.33 foi coletada uma massa de óleo essencial total de 5,378 gramas apresentando um índice de retenção de 79,5% aproximadamente, e no segundo retentado da Figura 5.33 uma massa de óleo total de 1,386 gramas durante tempo de extração de 180 minutos. A massa total de óleo obtida no processo de separação com membranas foi de 6,764 gramas para uma massa de 200 gramas da matriz vegetal do manjeriço de cheiro, indicando um rendimento de 3,38 %.

Neste processo o segundo permeado também não foi analisado, pois novamente não se obteve nenhuma amostra de óleo essencial após a 2º membrana neta experimento. Sendo que o mesmo procedimento foi adotado em relação ao solvente que retornou para o compressor de gás “booster”, com a inspeção prévia feita através do trap instalado após a segunda célula de membrana.

A Figura 5.36 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o segundo retentado. A condição operacional foi de 120 bar de pressão e temperatura de 40°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

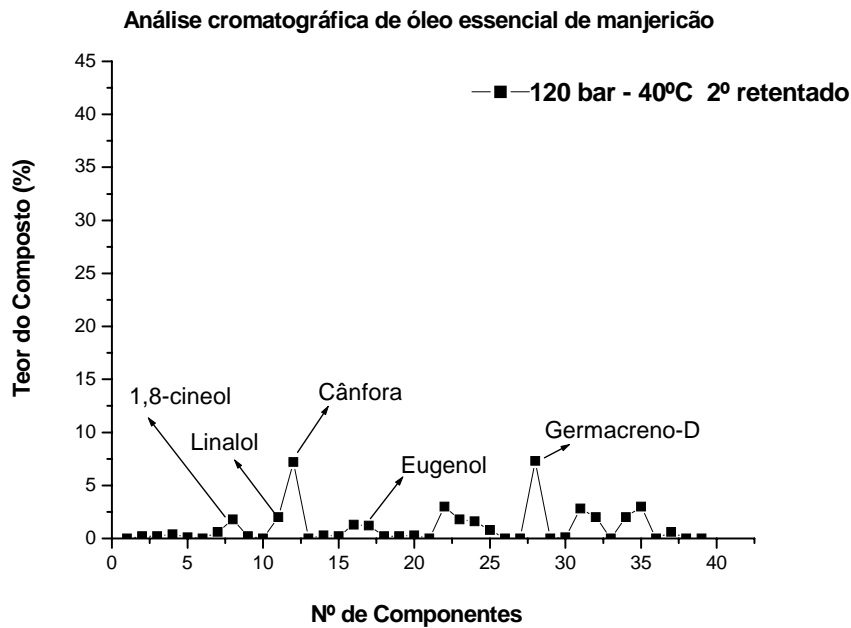


Figura 5.36 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 40°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado.

A Figura 5.3.6 apresentou o mesmo efeito de redução no valor percentual do linalol, isto significa dizer que a membrana comercial de osmose inversa de acetato de celulose além de apresentar bons índices de retenção ao processo acoplado demonstrou uma seletividade ao composto linalol.

O eugenol foi outro composto que apresentou o mesmo efeito de redução, tanto para o processo acoplado a 140 bar e a 120 bar de pressão pra uma temperatura de 40°C. O que proporciona ainda mais seletividade para a membrana, apesar de que a idéia era isolar somente o composto linalol dos demais componentes presentes no óleo essencial do manjeriço de cheiro.

A Figura 5.37 apresenta duas curvas de extração do processo acoplado com reciclo do CO₂ nas condições operacionais de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura no extrator (10) de (um) litro onde foi aplicado um gradiente de pressão de 20 bar para cada célula de membrana. Logo a pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 120 bar e saída de 100 bar de pressão. A pressão de entrada na segunda célula foi de 100 bar e de saída de 80 bar de pressão. A linha pontilhada em preto indica a fração mássica de óleo que ficou retido na primeira célula de membrana e a linha pontilhada em vermelho indica a quantidade que

permeou para a segunda célula e que foi retida na mesma. Não foi constatada a presença de óleo após a permeação do solvente na segunda célula.

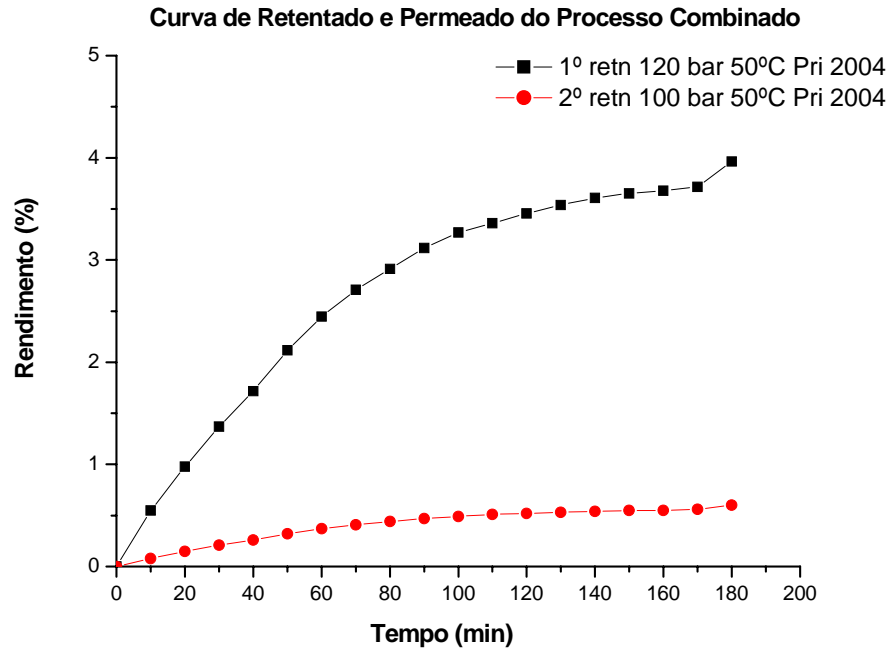


Figura 5.37 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado 120 bar de pressão - 2º retentado 100 bar de pressão

A Figura 5.38 apresenta o resultado da análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) de uma amostra inicial, que foi coletada logo após a saída do extrator de (um) litro antes de passar pela unidade de separação com membranas em meio supercrítico. A massa coletada foi de 0,398 gramas. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004.

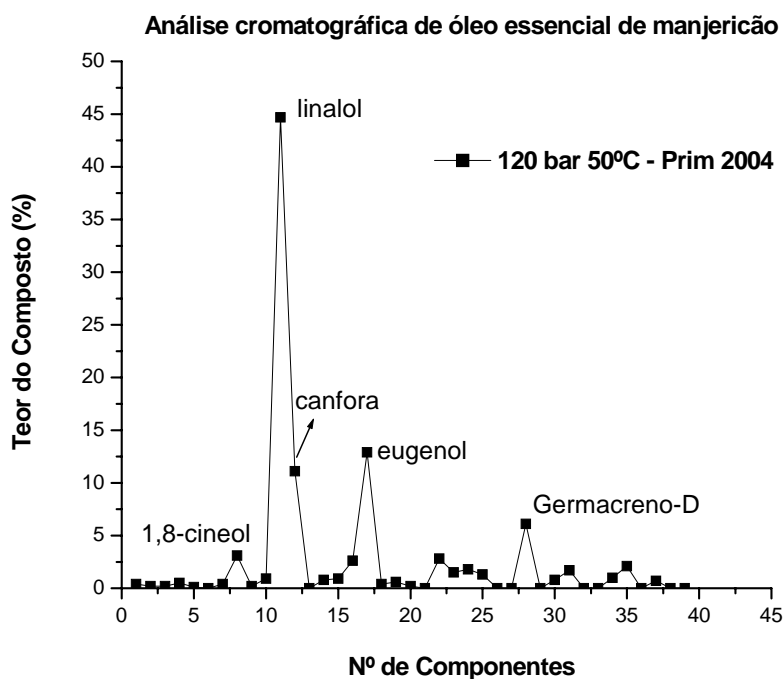


Figura 5.38 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura

A Figura 5.39 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o primeiro retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose com um fluxo ascendente na unidade de separação.

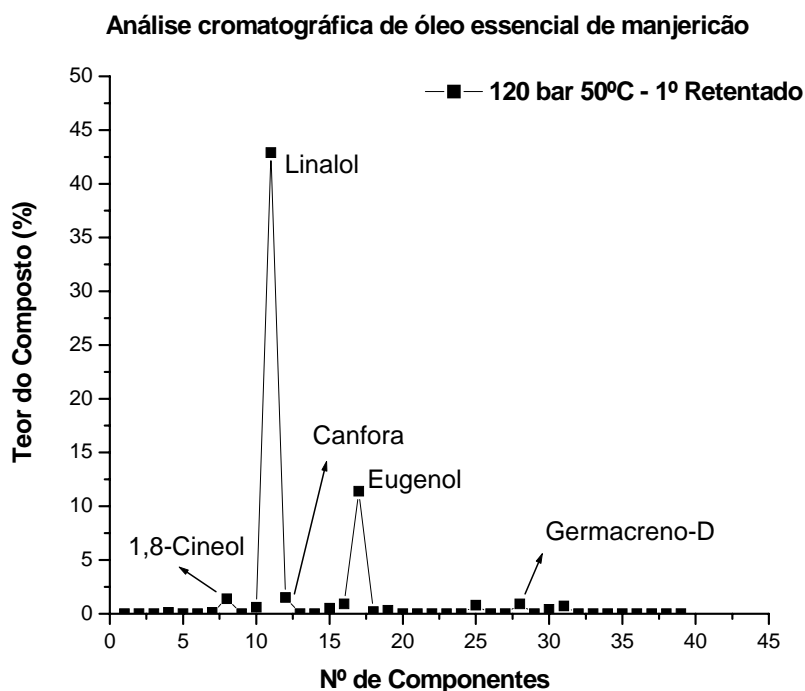


Figura 5.39 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado.

No primeiro retentado da Figura 5.37 se obteve uma massa total de 7,930 gramas indicando retenção de 86,93 % do óleo. No segundo retentado, referente à Figura 5.37, a massa total foi de 1,192 gramas com tempo de extração de 180 minutos. A massa total obtida no processo de separação foi de 9,122 gramas de uma massa de 200 gramas do manjeriço de cheiro, gerando um rendimento de 4,561%.

A Figura 5.40 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o segundo retentado. A condição operacional foi de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

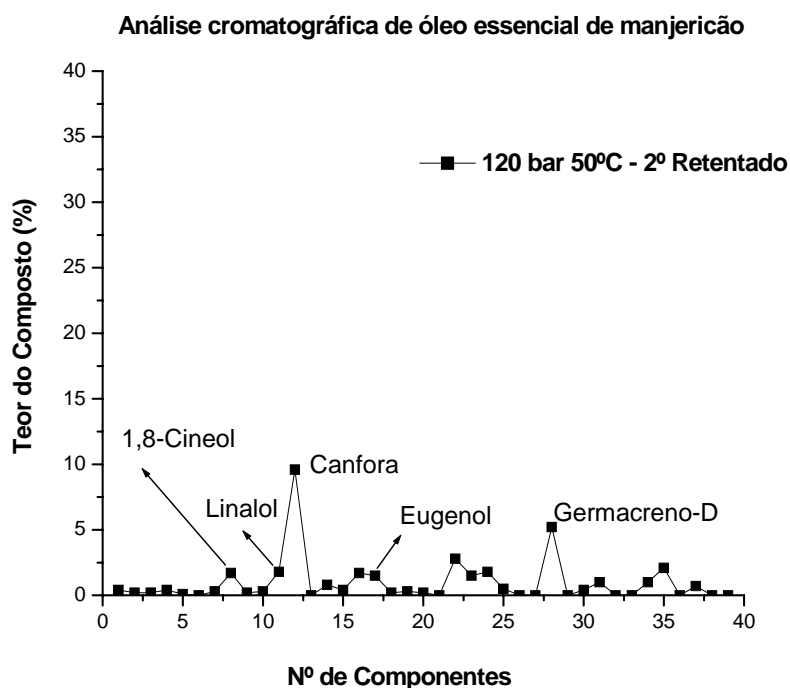


Figura 5.40 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado.

A Figura 5.41 apresenta duas curvas de extração do processo acoplado com reciclo do CO₂ nas condições operacionais de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura no extrator (10) de (um) litro onde foi aplicado um gradiente de pressão de 20 bar para cada célula de membrana. Logo a pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 140 bar e saída de 120 bar de pressão e a pressão de entrada na segunda célula foi de 120 bar e de saída de 100 bar de pressão. A membrana utilizada nas duas células de membrana foi a membrana comercial de acetato de celulose, com o sentido de fluxo ascendente. A linha em preto indica o teor de óleo essencial de manjeriço de cheiro retido na primeira célula de membrana e a linha pontilhada em vermelho indica o teor de óleo essencial retido na segunda célula de membrana. Não foi constatada a presença de óleo essencial no segundo permeado após a segunda membrana de osmose inversa, nem mesmo no trap utilizado para inspeção após a unidade de separação com membranas.

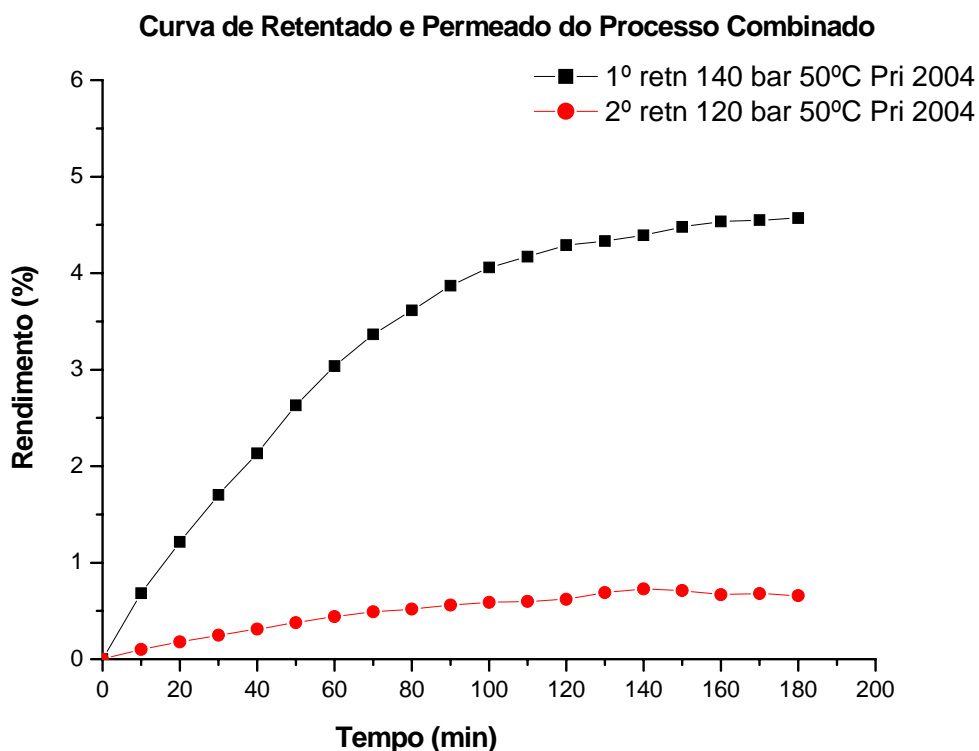


Figura 5.41 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão

A Figura 5.42 apresenta o resultado da análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro de uma amostra inicial, que foi coletada logo após a saída do extrator (10) antes de passar pela unidade de separação com membranas em meio supercrítico. A massa coletada foi de 0,441 gramas. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004

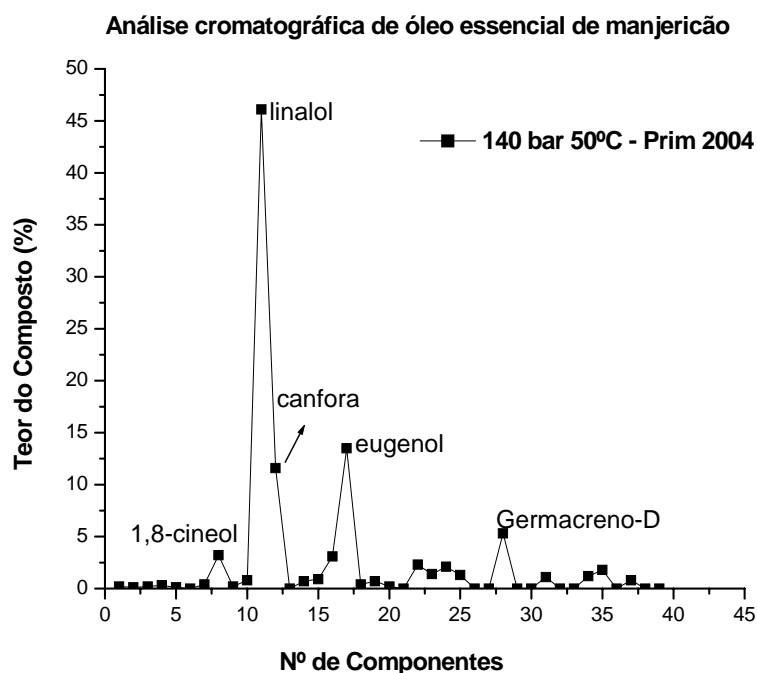


Figura 5.42 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura

A Figura 5.43 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o primeiro retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose com um fluxo ascendente na 1ª célula de membrana. A pressão de entrada na primeira célula de membrana (19) foi de 140 bar e a pressão de saída no primeiro retentado e 120 bar no primeiro permeado sendo aplicado um gradiente na transmembrana de 20 bar. Para a segunda célula de membrana (19) a pressão de entrada foi de 120 bar e a pressão de saída de 100 bar.

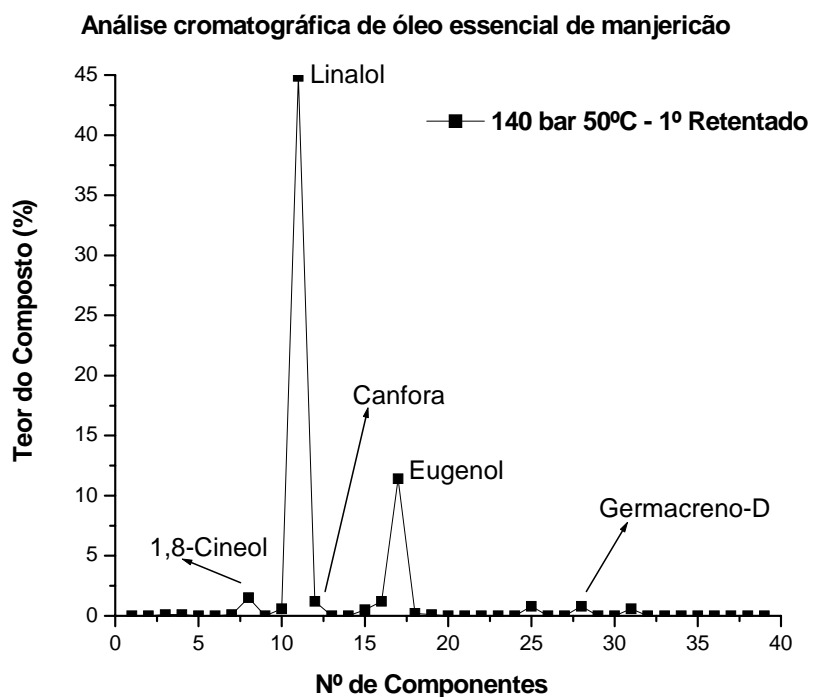


Figura 5.43 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura e membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado.

A Figura 5.44 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente para o segundo retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

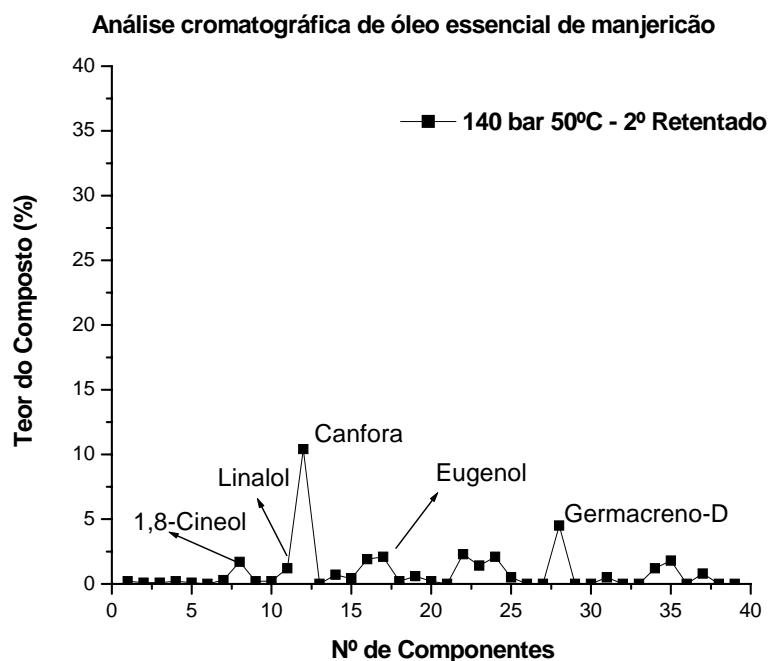


Figura 5.44 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura e membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado.

No primeiro retentado foi coletada uma massa total de 9,146 gramas indicando uma retenção de 87,42% do óleo essencial extraído. No segundo retentado obteve-se massa total de 1,316 gramas. A massa total obtida no processo de separação com membranas do processo acoplado com reciclo do CO₂ referente à Figura 5.41 foi de 10,462 gramas, indicando um rendimento de óleo essencial de 5,231%.

5.4.4 - Resultado do processo acoplado: condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão, temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostras do verão de 2005.

A Figura 5.45 apresenta duas curvas de extração do processo acoplado com reciclo do CO₂ nas condições operacionais de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura no extrator (10) onde foi aplicado um gradiente de pressão de 20 bar para cada célula de membrana.

A pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 140 bar e saída de 120 bar de pressão. A pressão de entrada na segunda célula foi de 120 bar e de saída de 100 bar de pressão. A linha pontilhada em preto indica a fração mássica de óleo que ficou retido na

primeira célula de membrana e a linha pontilhada em vermelho indica a quantidade que permeou para a segunda célula e que foi retida na mesma. Não foi constatada a presença de óleo após a permeação do solvente na segunda célula. O tempo de operação do processo acoplado com reciclo do solvente foi de 180 minutos sendo o sentido de fluxo ascendente estabelecido no processo de separação com membranas.

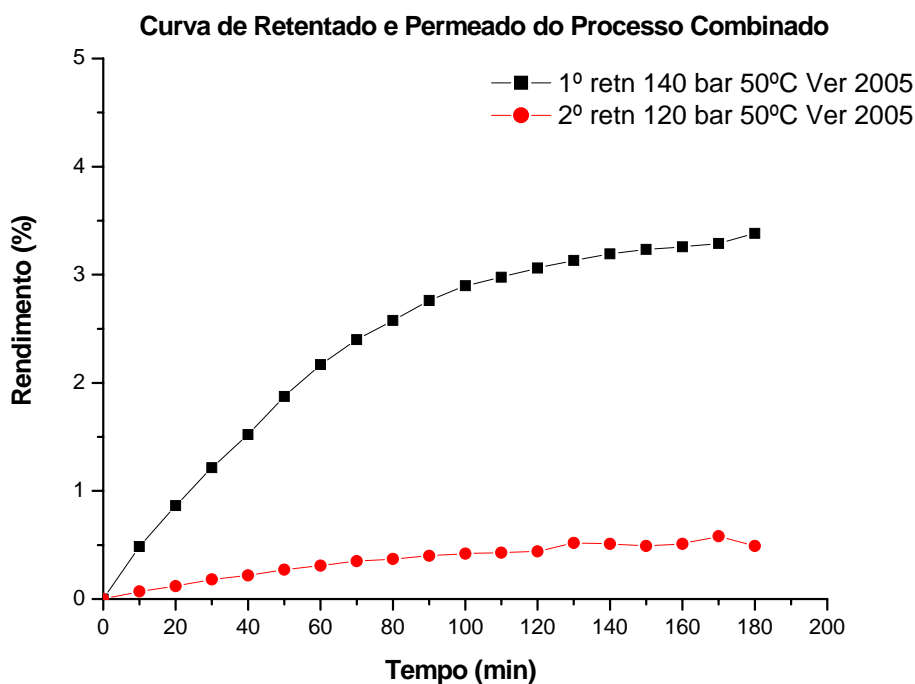


Figura 5.45 - Curva de extração do Processo acoplado com reciclo do CO₂ - Verão 2005- 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão

A Figura 5.46 apresenta o resultado da análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro de uma amostra inicial, que foi coletada logo após a saída do extrator (10) antes de passar pela unidade de separação com membranas em meio supercrítico. A massa coletada foi de 0,652 gramas. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra do verão de 2005.

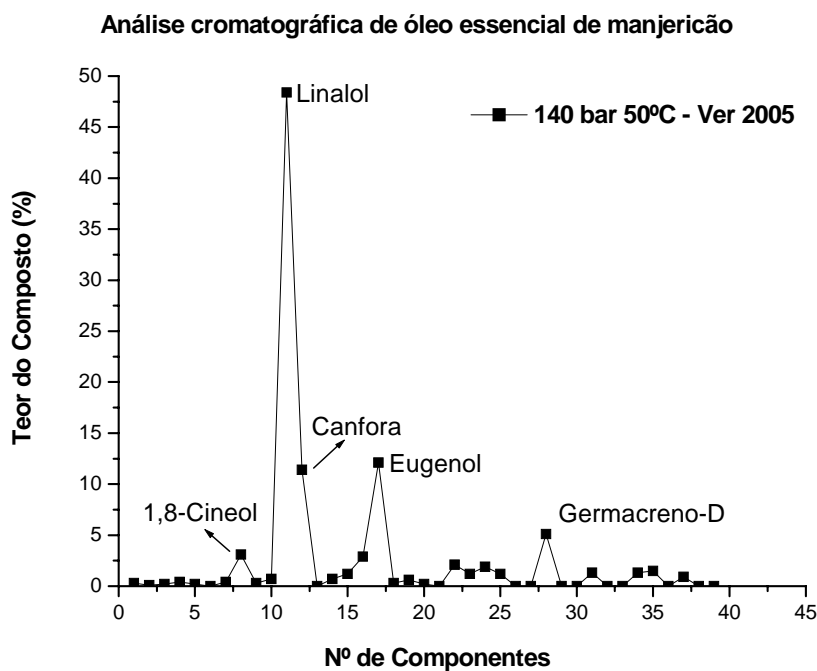


Figura 5.46 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Primavera - 2004 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura

A Figura 5.47 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para o óleo essencial de manjeriço de cheiro para o primeiro retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose com um fluxo ascendente na 1ª célula de membrana. A pressão de entrada na primeira célula de membrana (19) foi de 140 bar e a pressão de saída no primeiro retentado e 120 bar no primeiro permeado sendo aplicado um gradiente na transmembrana de 20 bar. Para a segunda célula de membrana (19) a pressão de entrada foi de 120 bar e a pressão de saída de 100 bar.

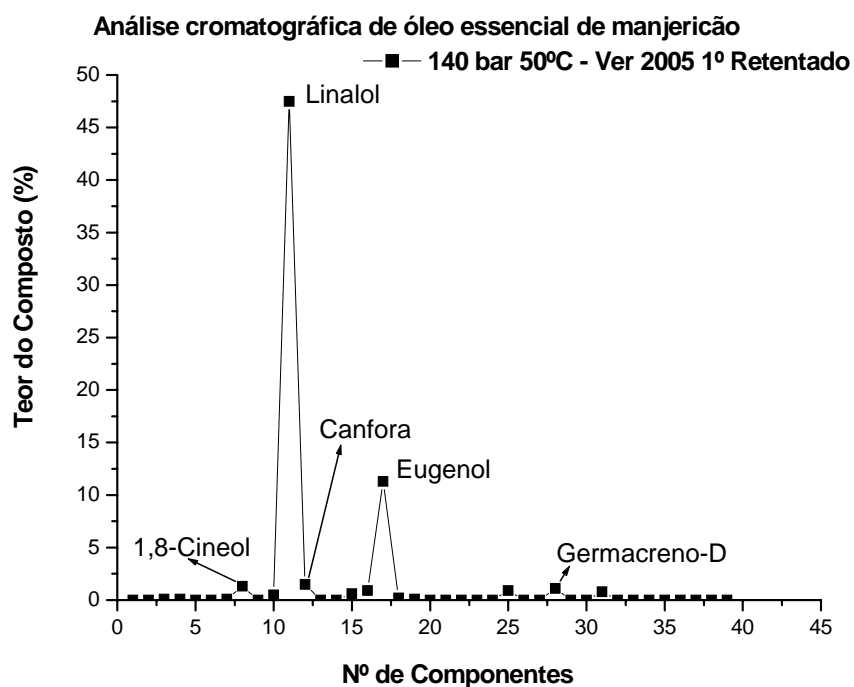


Figura 5.47- Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado.

A Figura 5.48 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o segundo retentado. A condição operacional foi de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As amostras foram colhidas no verão de 2005 e a quantidade utilizada foi de 200 g.

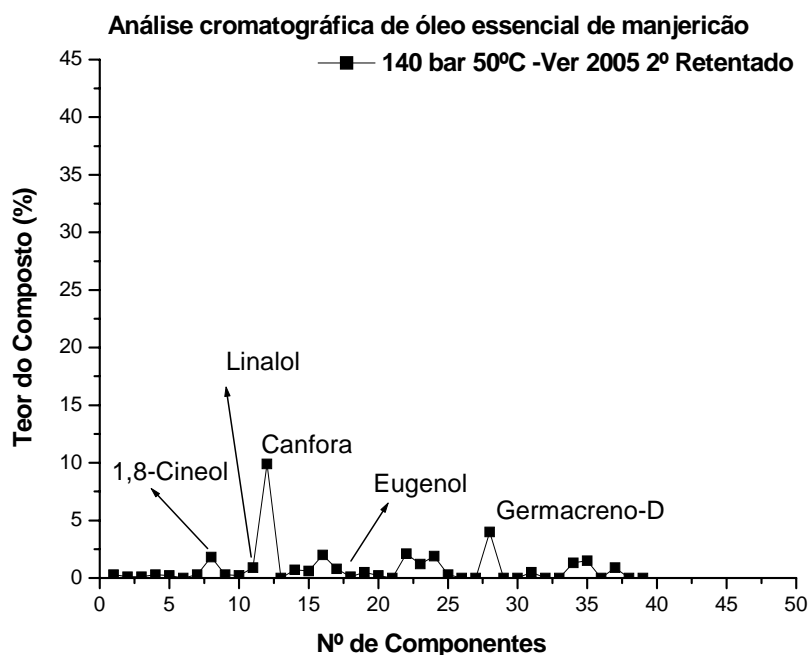


Figura 5.48- Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 140 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado

No primeiro retentado foi coletada uma massa total de 6,768 gramas indicando uma retenção de 87,402% do óleo essencial extraído. No segundo retentado obteve-se massa total de 0,976 gramas. A massa total obtida no processo de separação com membranas do processo acoplado com reciclo do CO₂ referente à Figura 5.45 foi de 7,744 gramas, indicando um rendimento de óleo essencial de 3,872%.

Os resultados obtidos do processo acoplado com o fluxo ascendente e reciclo do solvente realizado com as amostras colhidas no verão de 2005 apresentaram índices ascendentes a 4% do teor final de óleo essencial, índices estes, ascendentes aos já obtidos com as amostras da primavera de 2004 que ficaram acima dos 4%. Embora o rendimento tenha sido menor, os teores de linalol e eugenol presentes no óleo essencial da amostra do verão de 2005 foram os que apresentaram melhores resultados.

A seletividade da membrana frente ao linalol e o eugenol foi observada pelo índice de retenção de 87% obtido no processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do CO₂ para as amostras do verão de 2005. Sendo que os mesmos índices de retenção tinham sido obtidos utilizando as amostras da primavera de 2004 no processo acoplado.

A Figura 5.49 apresenta duas curvas de extração do processo acoplado com reciclo do CO₂ nas condições operacionais de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura no extrator (10) de (um) litro onde foi aplicado um gradiente de pressão de 20 bar para cada célula de membrana. Logo a pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 120 bar e saída de 100 bar de pressão. A pressão de entrada na segunda célula foi de 100 bar e de saída de 80 bar de pressão. A linha em preto indica a fração mássica de óleo que ficou retido na primeira célula de membrana e a linha pontilhada em vermelho indica a quantidade que permeou para a segunda célula e que foi retida na mesma. Não foi constatada a presença de óleo após a permeação do solvente na segunda célula. A amostra foi colhida no verão de 2005. O tempo de operação do processo acoplado com reciclo do solvente foi de 180 minutos sendo o sentido de fluxo ascendente estabelecido no processo de separação com membranas. A massa de manjeriço de cheiro foi de 200 gramas no extrator (10) de (um) litro.

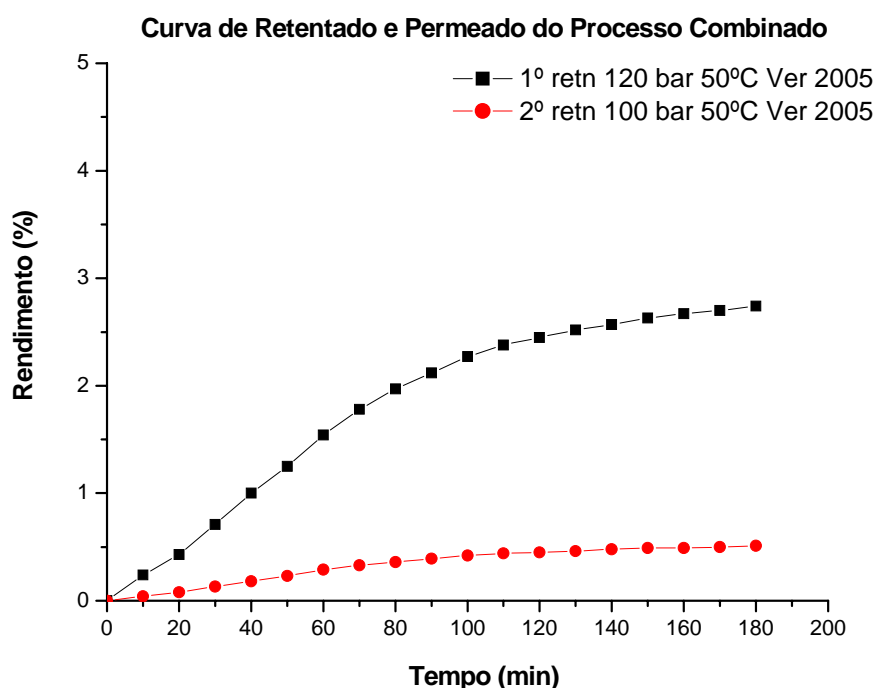


Figura 5.49 - Curva de extração do Processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do CO₂ - Verão 2005- 140 bar de pressão - 50°C de temperatura - membrana de osmose inversa de acetato de celulose. - 1º retentado 140 bar de pressão - 2º retentado 120 bar de pressão

A Figura 5.50 apresenta o resultado da análise de cromatografia gasosa com espectrometria de massa do óleo essencial de manjeriço de cheiro de uma amostra inicial, que foi coletada logo após a saída do extrator de (um) litro antes de passar pela unidade de separação com membranas em meio supercrítico. A massa de óleo essencial coletada foi de 0,483 gramas. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra do verão de 2005.

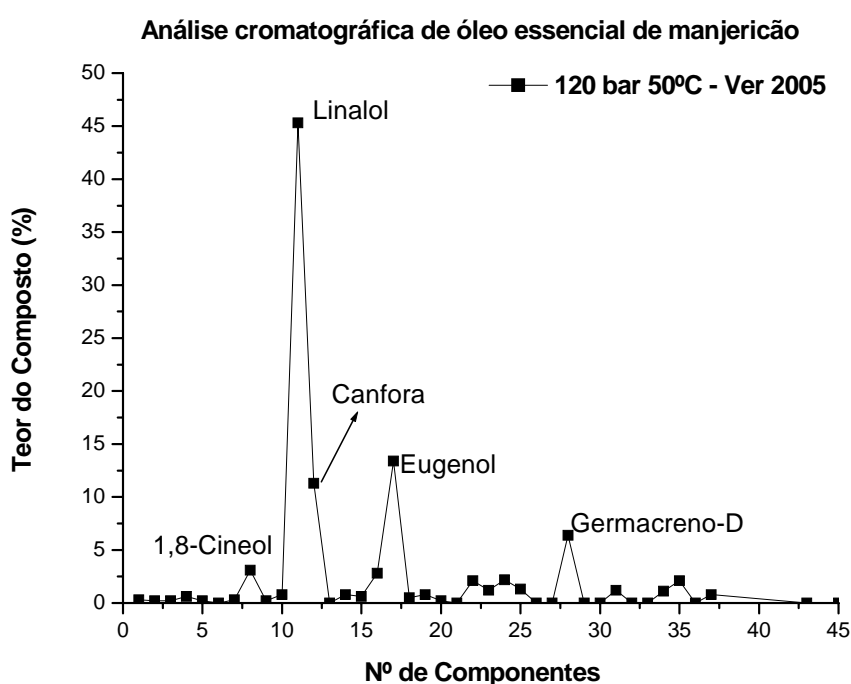


Figura 5.50 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura

A Figura 5.51 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para o óleo essencial de manjeriço de cheiro para o primeiro retentado. A condição operacional foi de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose com um fluxo ascendente na 1ª célula de membrana. A pressão de entrada na primeira célula de membrana (19) foi de 120 bar e a pressão de saída no primeiro retentado e 100 bar no primeiro permeado sendo aplicado um gradiente na transmembrana de 20 bar.

Para a segunda célula de membrana (19) a pressão de entrada foi de 100 bar e a pressão de saída de 80 bar. As amostras foram colhidas no verão de 2005 e a quantidade utilizada foi de 200 g.

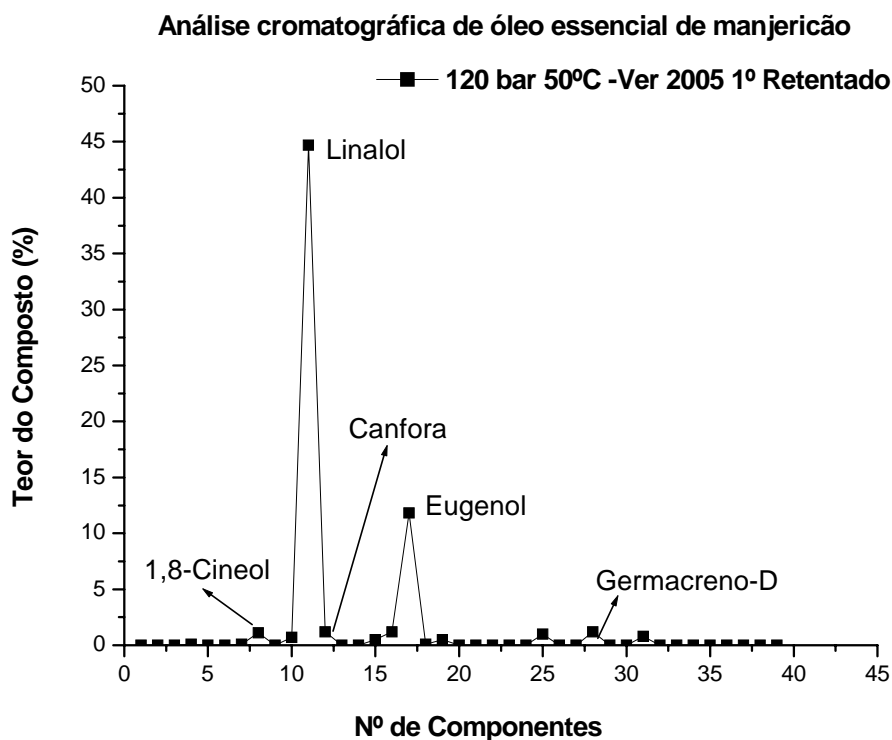


Figura 5.51 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 1º retentado.

A Figura 5.52 apresenta o resultado da análise cromatográfica com espectrometria de massa (GC/MS) do processo acoplado com reciclo de solvente do óleo essencial de manjeriço de cheiro para o segundo retentado. A condição operacional foi de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C, sendo utilizada a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As amostras foram colhidas no verão de 2005 e a quantidade utilizada foi de 200 g.

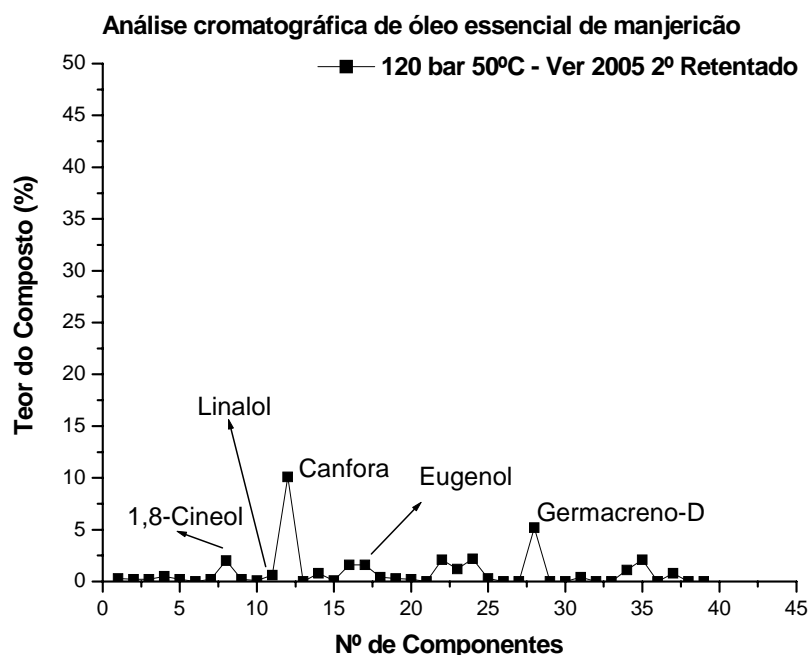


Figura 5.52 - Cromatografia do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com o fluxo ascendente e o reciclo do CO₂ - Verão 2005 - 120 bar de pressão - 50°C de temperatura membrana de osmose inversa de acetato de celulose - 2º retentado

No primeiro retentado foi coletada uma massa total de 5,487gramas indicando uma retenção de 84,43% do óleo essencial extraído. No segundo retentado obteve-se massa total de 1,012 gramas. A massa total obtida no processo de separação com membranas do processo acoplado com reciclo do CO₂ referente à Figura 5.49 foi de 6,499 gramas, indicando um rendimento de óleo essencial de 3,25%.

O processo acoplado com fluxo ascendente e o reciclo do solvente para a membrana de acetato de celulose apresentaram resultados de retenção entre 85 a 90 % tanto para o óleo essencial como para os compostos linalol e eugenol, com isso a membrana que foi utilizada se mostrou, de certa forma, eficiente na retenção destes compostos. Vale ressaltar que a retenção total do óleo essencial ocorreu na segunda célula de membrana permitindo somente a passagem do solvente, podendo ser ocasionada pela baixa quantidade de óleo que permeou para a segunda célula de membrana.

Os ensaios realizados com a membrana de poliamida com os dois sistemas de fluxo (ascendente e descendente) e os ensaios com sentido de fluxo descendente com a membrana de acetato de celulose com as amostras das estações climáticas do inverno e primavera de

2004 não serão apresentados, porem, não foram completamente descartados. Isto porque ao realizar estes ensaios não foi possível conseguir uma retenção do óleo nas células de separação e a presença de óleo essencial no coletor foi diagnosticada, impossibilitando a reciclo do solvente para o processo de extração.

A possibilidade de uso das membranas de poliamida no fracionamento do óleo essencial somente pode ocorrer caso não haja a preocupação de recircular o solvente no processo de extração, o que fere aos objetivos propostos neste trabalho. Logo não se obteve resultados que representassem o processo acoplado com as membranas de poliamida.

5.5 - Resultados das concentrações dos compostos no processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente. com diferentes pressões, temperaturas, estações climáticas para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

A Tabela 5.11 apresenta os índices de retenção final do óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) para as condições operacionais de 120 e 140 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C para as amostras que foram colhidas na primavera de 2004 e verão de 2005. Os índices de retenção se referem ao primeiro e segundo retentado do processo de separação com membranas dispostas em série que estava inserido no processo acoplado com a recirculação do solvente ao processo de extração.

Tabela 5.11 - Índice de retenção do óleo essencial de manjeriço de cheiro do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente na 1° e 2° célula de membrana. Com amostra da primavera de 2004 e do verão de 2005 para diferentes pressões e temperaturas.

Condições Operacionais	Índice de retenção - 1° célula	Índice de retenção - 2° célula
140 bar 40° C Prim 2004	82,6 %	100 %
140 bar 50°C Prim. 2004	87,4 %	100 %
120 bar 40°C Prim 2004	79,5 %	100 %
120 bar 50°C Prim 2004	86,9 %	100 %
120 bar 50°C Ver. 2005	84,4 %	100 %
140 bar 50°C Ver 2005	87,4 %	100 %

A concentração de óleo essencial no segundo permeado foi considerada para todos os processos igual a zero, já que não foi observada a presença de óleo essencial no coletor de óleo que foi usado como um trap após a segunda célula de membrana do processo acoplado.

As Tabelas 5.12 a 5.17 a seguir apresentam os resultados das concentrações dos compostos presentes no óleo essencial de manjeriço de cheiro. As concentrações de cada composto presente no óleo essencial fracionado foram calculadas como a massa em gramas do composto dividida pela quantidade de óleo essencial obtido no processo de extração. As duas células de membranas usadas no fracionamento do óleo essencial extraído pelo processo de extração supercrítica foram acondicionadas em série. Nesta etapa, utilizou-se o fluxo ascendente, isto é, a mistura óleo solvente era alimentada pela parte ascendente da primeira célula de membrana.

As concentrações calculadas se refere às amostras coletadas no extrator (10) e no 1º retentado das duas células de membrana durante a realização dos experimentos do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente (CO₂). As Tabelas 5.12 a 5.17 também apresentam os teores (%) de cada composto presente no óleo essencial de manjeriço de cheiro. A massa (g) de cada composto no extrator (10) e no retentado de cada célula de membrana (19).

As condições operacionais de pressão e temperatura das Tabelas 5.12 a 5.17 foram citadas na Tabela 5.9 para o processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo de solvente. A amostra de manjeriço de cheiro foi colhida no período da primavera de 2004 e do verão de 2005. O tempo de operação do processo acoplado com reciclo do solvente foi de 180 minutos, após um tempo de repouso de uma hora. A membrana comercial de osmose inversa utilizada no processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo de solvente foi de acetato de celulose para as Tabelas 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17.

O processo acoplado atendeu as expectativas, isto porque, não só permitiu a separação do óleo essencial do solvente após a segunda célula de membrana tornando possível o seu reciclo ao processo de extração.

A Figura 5.53 apresenta os índices de concentração inicial no extrator de um litro e no 1º e 2º retentado para o linalol. As condições operacionais foram de 120 bar de pressão e 40°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004, 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para primavera de 2004, 140 bar de pressão e 40°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004, 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004, 120 bar de pressão e 50°C para amostra do verão de 2005 e 140 bar de pressão e 50°C para amostra do verão de 2005. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. O sentido de fluxo adotado foi o fluxo ascendente, com um tempo de operação da planta piloto de 180 minutos e tempo de repouso de uma hora. A quantidade de amostra utilizada foi de 200 gramas. com as condições operacionais aplicadas pela Tabela 5.9

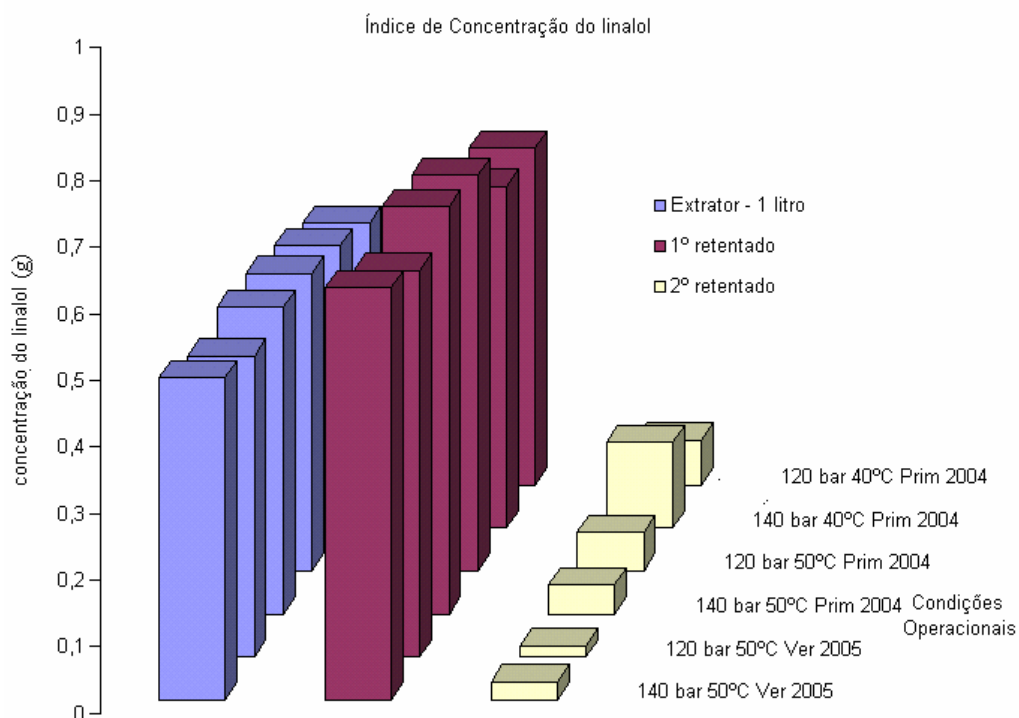


Figura 5.53 - Índice de concentração do linalol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente com diferentes pressões, temperaturas e amostras. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. 1º e 2º retentado.

Nesta figura podemos observar que a concentração do linalol foi mais eficiente no processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para as condições operacionais de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C para amostra da primavera de 2004, com uma concentração de 0,612 de linalol no 1º retentado.

Tabela 5.12 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 40°C de temperatura para amostra da primavera de 2004.

Nome dos compostos	% extrator EMBRAPA	Massa compostos extrator 1L (g)	Conc= (g-composto/ g-oleo total) extrator	% retentado EMBRAPA	Massa composto retentado (g)	Conc= (g-composto/ g-oleo total) extrator	% permeado EMBRAPA	Massa composto permeado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator
Alfa-pineno	0,6	0,041	0,006	0,6	0,055	0,008	0	0	0
Canfeno	0,2	0,014	0,002	0	0	0	0,2	0,007	0,001
Sabineno	0,2	0,014	0,002	0	0	0	0,2	0,007	0,001
Beta-pineno	0,6	0,041	0,006	0,2	0,018	0,003	0,4	0,013	0,002
Mirceno	0,2	0,014	0,002	0,1	0,009	0,001	0,1	0,003	0
Para-cimeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Limoneno	0,8	0,054	0,008	0,2	0,018	0,003	0,6	0,02	0,003
1,8-cienol	3,4	0,23	0,034	1,6	0,147	0,022	1,8	0,06	0,009
Hidrato de sabineno	0,5	0,034	0,005	0,3	0,028	0,004	0,2	0,007	0,001
Fenchona l	1,2	0,081	0,012	1,2	0,11	0,016	0	0	0
Linalol	39,3	2,658	0,393	37,3	3,423	0,506	2	0,067	0,01
Cânfora	9,1	0,616	0,091	1,9	0,174	0,026	7,2	0,241	0,036
Mentona	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0,3	0,02	0,003	0	0	0	0,3	0,01	0,001
4-terpineol	0,3	0,02	0,003	0,1	0,009	0,001	0,2	0,007	0,001
Alfa-terpineol	2,1	0,142	0,021	0,8	0,073	0,011	1,3	0,044	0,006
Eugenol	13,3	0,9	0,133	12,1	1,11	0,164	1,2	0,04	0,006
Alfa-copaeno	0,6	0,041	0,006	0,4	0,037	0,005	0,2	0,007	0,001
Beta-bourboneno	0,4	0,027	0,004	0,2	0,018	0,003	0,2	0,007	0,001
Beta-cubebeno	0,3	0,02	0,003	0	0	0	0,3	0,01	0,001
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beta-cariofileno	3	0,203	0,03	0	0	0	3	0,1	0,015
Beta-gurjuneno	1,8	0,122	0,018	0	0	0	1,8	0,06	0,009
n.i.	1,6	0,108	0,016	0	0	0	1,6	0,054	0,008
Alfa-humuleno	1	0,068	0,01	0,2	0,018	0,003	0,8	0,027	0,004
Beta-farneseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germacreno D	8	0,541	0,08	0,7	0,064	0,009	7,3	0,244	0,036
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biciclogeracreno	0,6	0,041	0,006	0,5	0,046	0,007	0,1	0,003	0
Gama-cadineno	3	0,203	0,03	0,2	0,018	0,003	2,8	0,094	0,014
Delta-cadineno	2	0,135	0,02	0	0	0	2	0,067	0,01
Espatuleno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,10-de-epi-cubenol	2	0,135	0,02	0	0	0	2	0,067	0,01
Epi-alfa-cadinol	3	0,203	0,03	0	0	0	3	0,1	0,015
Beta-eudesmol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alfa-cadinol	0,6	0,041	0,006	0	0	0	0,6	0,02	0,003
Acetato de fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetracosano	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total:	100	6,764	1	58,6	5,378	0,795	41,4	1,386	0,205

Tabela 5.13 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 40°C de temperatura para amostra da primavera de 2004.

Nome dos compostos	% extrator EMBRAPA	Massa compostos extrator 1L (g)	Conc= (g-composto/ g-oleo total) extrator	% retentado EMBRAPA	Massa composto retentado (g)	Conc= (g-composto/ g-oleo total) extrator	% permeado EMBRAPA	Massa composto permeado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator
Alfa-pineno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Canfeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Sabineno	0,1	0,008	0,001	0	0	0	0,1	0,004	0
Beta-pineno	0,1	0,008	0,001	0	0	0	0,1	0,004	0
Mirceno	0,2	0,016	0,002	0,1	0,01	0,001	0,1	0,004	0
Para-cimeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Limoneno	0,7	0,054	0,007	0,2	0,021	0,003	0,5	0,018	0,002
1,8-cienol	3	0,233	0,03	1,4	0,144	0,019	1,6	0,057	0,007
Hidrato de sabineno	0,2	0,016	0,002	0,2	0,021	0,003	0	0	0
Fenchona I	0,7	0,054	0,007	0,5	0,051	0,007	0,2	0,007	0,001
Linalol	42,4	3,292	0,424	38,8	3,993	0,514	3,6	0,129	0,017
Cânfora	11,5	0,893	0,115	2,1	0,216	0,028	9,4	0,337	0,043
Mentona	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0,8	0,062	0,008	0	0	0	0,8	0,029	0,004
4-terpineol	0,9	0,07	0,009	0,4	0,041	0,005	0,5	0,018	0,002
Alfa-terpineol	3,1	0,241	0,031	2,5	0,257	0,033	0,6	0,022	0,003
Eugenol	13,2	1,025	0,132	12,5	1,286	0,166	0,7	0,025	0,003
Alfa-copaeno	0,4	0,031	0,004	0,3	0,031	0,004	0,1	0,004	0
Beta-bourboneno	0,6	0,047	0,006	0,4	0,041	0,005	0,2	0,007	0,001
Beta-cubebeno	0,2	0,016	0,002	0	0	0	0,2	0,007	0,001
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beta-cariofileno	2,1	0,163	0,021	1,4	0,144	0,019	0,7	0,025	0,003
Beta-gurjuneno	2,1	0,163	0,021	0	0	0	2,1	0,075	0,01
n.i.	2,2	0,171	0,022	0	0	0	2,2	0,079	0,01
Alfa-humuleno	1,2	0,093	0,012	0,4	0,041	0,005	0,8	0,029	0,004
Beta-farneseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germacreno D	7	0,543	0,07	0,7	0,072	0,009	6,3	0,226	0,029
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biciclogeracreno	0,6	0,047	0,006	0,4	0,041	0,005	0,2	0,007	0,001
Gama-cadineno	3,1	0,241	0,031	0	0	0	3,1	0,111	0,014
Delta-cadineno	1	0,078	0,01	0	0	0	1	0,036	0,005
Espatuleno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,10-de-epi-cubenol	0,6	0,047	0,006	0	0	0	0,6	0,022	0,003
Epi-alfa-cadinol	1,3	0,101	0,013	0	0	0	1,3	0,047	0,006
Beta-eudesmol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alfa-cadinol	0,7	0,054	0,007	0	0	0	0,7	0,025	0,003
Acetato de fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetracosano	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total:	100	7,763	1	62,3	6,411	0,826	37,7	1,352	0,174

Tabela 5.14 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra da primavera de 2004.

Nome dos compostos	% extrator EMBRAPA	Massa compostos extrator 1L (g)	Conc= (g-composto/ g-oleo total) extrator	% retentado EMBRAPA	Massa composto retentado (g)	Conc= (g-composto/ g-oleo total) extrator	% permeado EMBRAPA	Massa composto permeado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator
Alfa-pineno	0,4	0,036	0,004	0	0	0	0,4	0,013	0,001
Canfeno	0,2	0,018	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Sabineno	0,2	0,018	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Beta-pineno	0,5	0,046	0,005	0,1	0,013	0,001	0,4	0,013	0,001
Mirceno	0,1	0,009	0,001	0	0	0	0,1	0,003	0,000
Para-cimeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Limoneno	0,4	0,036	0,004	0,1	0,013	0,001	0,3	0,01	0,001
1,8-cienol	3,1	0,283	0,031	1,4	0,177	0,019	1,7	0,054	0,006
Hidrato de sabineno	0,2	0,018	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Fenchona I	0,9	0,082	0,009	0,6	0,076	0,008	0,3	0,01	0,001
Linalol	44,7	4,078	0,447	42,9	5,426	0,595	1,8	0,058	0,006
Cânfora	11,1	1,013	0,111	1,5	0,19	0,021	9,6	0,307	0,034
Mentona	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
n.i.	0,8	0,073	0,008	0	0	0	0,8	0,026	0,003
4-terpineol	0,9	0,082	0,009	0,5	0,063	0,007	0,4	0,013	0,001
Alfa-terpineol	2,6	0,237	0,026	0,9	0,114	0,012	1,7	0,054	0,006
Eugenol	12,9	1,177	0,129	11,4	1,442	0,158	1,5	0,048	0,005
Alfa-copaeno	0,4	0,036	0,004	0,2	0,025	0,003	0,2	0,006	0,001
Beta-bourboneno	0,6	0,055	0,006	0,3	0,038	0,004	0,3	0,01	0,001
Beta-cubebeno	0,2	0,018	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Beta-cariofileno	2,8	0,255	0,028	0	0	0	2,8	0,089	0,010
Beta-gurjuneno	1,5	0,137	0,015	0	0	0	1,5	0,048	0,005
n.i.	1,8	0,164	0,018	0	0	0	1,8	0,058	0,006
Alfa-humuleno	1,3	0,119	0,013	0,8	0,101	0,011	0,5	0,016	0,002
Beta-farneseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Germacreno D	6,1	0,556	0,061	0,9	0,114	0,012	5,2	0,166	0,018
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Biciclogeracreno	0,8	0,073	0,008	0,4	0,051	0,006	0,4	0,013	0,001
Gama-cadineno	1,7	0,155	0,017	0,7	0,089	0,01	1	0,032	0,004
Delta-cadineno	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Espatulenol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
1,10-de-epi-cubenol	1	0,091	0,01	0	0	0	1	0,032	0,004
Epi-alfa-cadinol	2,1	0,192	0,021	0	0	0	2,1	0,067	0,007
Beta-eudesmol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Alfa-cadinol	0,7	0,064	0,007	0	0	0	0,7	0,022	0,002
Acetato de fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
tetracosano	0	0	0	0	0	0	0	0	0,000
Total:	100	9,122	1	62,7	7,93	0,869	37,3	1,192	0,131

Tabela 5.15 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra da primavera de 2004.

Nome dos compostos	% extrator EMBRAPA	Massa compostos extrator IL (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator	% retentado EMBRAPA	Massa composto retentado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator	% permeado EMBRAPA	Massa composto permeado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator
Alfa-pineno	0,2	0,021	0,002	0	0	0	0,2	0,007	0,001
Canfeno	0,1	0,01	0,001	0	0	0	0,1	0,004	0
Sabineno	0,2	0,021	0,002	0,1	0,014	0,001	0,1	0,004	0
Beta-pineno	0,3	0,031	0,003	0,1	0,014	0,001	0,2	0,007	0,001
Mirceno	0,1	0,01	0,001	0	0	0	0,1	0,004	0
Para-cimeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Limoneno	0,4	0,042	0,004	0,1	0,014	0,001	0,3	0,011	0,001
1,8-cienol	3,2	0,335	0,032	1,5	0,214	0,02	1,7	0,062	0,007
Hidrato de sabineno	0,2	0,021	0,002	0	0	0	0,2	0,007	0,001
Fenchona I	0,8	0,084	0,008	0,6	0,086	0,008	0,2	0,007	0,001
Linalol	46,1	4,823	0,461	44,9	6,406	0,612	1,2	0,044	0,005
Cânfora	11,6	1,214	0,116	1,2	0,171	0,016	10,4	0,381	0,043
Mentona	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0,7	0,073	0,007	0	0	0	0,7	0,026	0,003
4-terpineol	0,9	0,094	0,009	0,5	0,071	0,007	0,4	0,015	0,002
Alfa-terpineol	3,1	0,324	0,031	1,2	0,171	0,016	1,9	0,07	0,008
Eugenol	13,5	1,412	0,135	11,4	1,627	0,155	2,1	0,077	0,009
Alfa-copaeno	0,4	0,042	0,004	0,2	0,029	0,003	0,2	0,007	0,001
Beta-bourboneno	0,7	0,073	0,007	0,1	0,014	0,001	0,6	0,022	0,003
Beta-cubebeno	0,2	0,021	0,002	0	0	0	0,2	0,007	0,001
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beta-cariofileno	2,3	0,241	0,023	0	0	0	2,3	0,084	0,01
Beta-gurjuneno	1,4	0,146	0,014	0	0	0	1,4	0,051	0,006
n.i.	2,1	0,22	0,021	0	0	0	2,1	0,077	0,009
Alfa-humuleno	1,3	0,136	0,013	0,8	0,114	0,011	0,5	0,018	0,002
Beta-farneseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germacreno D	5,3	0,554	0,053	0,8	0,114	0,011	4,5	0,165	0,019
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biciclogeracreno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gama-cadineno	1,1	0,115	0,011	0,6	0,086	0,008	0,5	0,018	0,002
Delta-cadineno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Espatuleno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,10-de-epi-cubenol	1,2	0,126	0,012	0	0	0	1,2	0,044	0,005
Epi-alfa-cadinol	1,8	0,188	0,018	0	0	0	1,8	0,066	0,008
Beta-eudesmol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alfa-cadinol	0,8	0,084	0,008	0	0	0	0,8	0,029	0,003
Acetato de fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetracosano	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total:	100	10,462	1	64,1	9,146	0,874	35,9	1,316	0,15

Tabela 5.16 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra do verão de 2005.

Nome dos compostos	% extrator EMBRAPA	Massa compostos extrator IL (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator	% retentado EMBRAPA	Massa composto retentado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator	% permeado EMBRAPA	Massa composto permeado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator
Alfa-pineno	0,3	0,019	0,003	0	0	0	0,3	0,009	0,001
Canfeno	0,2	0,013	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Sabineno	0,2	0,013	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Beta-pineno	0,6	0,039	0,006	0,1	0,008	0,001	0,5	0,014	0,002
Mirceno	0,2	0,013	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Para-cimeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Limoneno	0,3	0,019	0,003	0,1	0,008	0,001	0,2	0,006	0,001
1,8-cienol	3,1	0,201	0,031	1,1	0,093	0,014	2	0,058	0,009
Hidrato de sabineno	0,2	0,013	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Fenchona I	0,8	0,052	0,008	0,7	0,059	0,009	0,1	0,003	0
Linalol	45,3	2,944	0,453	44,7	3,773	0,581	0,6	0,017	0,003
Cânfora	11,3	0,734	0,113	1,2	0,101	0,016	10,1	0,292	0,045
Mentona	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0,8	0,052	0,008	0	0	0	0,8	0,023	0,004
4-terpineol	0,6	0,039	0,006	0,5	0,042	0,006	0,1	0,003	0
Alfa-terpineol	2,8	0,182	0,028	1,2	0,101	0,016	1,6	0,046	0,007
Eugenol	13,4	0,871	0,134	11,8	0,996	0,153	1,6	0,046	0,007
Alfa-copaeno	0,5	0,032	0,005	0,1	0,008	0,001	0,4	0,012	0,002
Beta-bourboneno	0,8	0,052	0,008	0,5	0,042	0,006	0,3	0,009	0,001
Beta-cubebeno	0,2	0,013	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beta-cariofileno	2,1	0,136	0,021	0	0	0	2,1	0,061	0,009
Beta-gurjuneno	1,2	0,078	0,012	0	0	0	1,2	0,035	0,005
n.i.	2,2	0,143	0,022	0	0	0	2,2	0,064	0,01
Alfa-humuleno	1,3	0,084	0,013	1	0,084	0,013	0,3	0,009	0,001
Beta-farneseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germacreno D	6,4	0,416	0,064	1,2	0,101	0,016	5,2	0,15	0,023
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biciclogeracreno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gama-cadineno	1,2	0,078	0,012	0,8	0,068	0,01	0,4	0,012	0,002
Delta-cadineno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Espatuleno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,10-de-epi-cubenol	1,1	0,071	0,011	0	0	0	1,1	0,032	0,005
Epi-alfa-cadinol	2,1	0,136	0,021	0	0	0	2,1	0,061	0,009
Beta-eudesmol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alfa-cadinol	0,8	0,052	0,008	0	0	0	0,8	0,023	0,004
Acetato de fitol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
tetracosano	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total:	100	6,499	1	65	5,487	0,844	35	1,012	0,156

Tabela 5.17 - Concentrações do linalol e eugenol do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para a membrana de osmose inversa de acetato de celulose. As condições de operação foram de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para amostra do verão de 2005.

Nome dos compostos	% extrator EMBRAPA	Massa compostos extrator IL (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator	% retentado EMBRAPA	Massa composto retentado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator	% permeado EMBRAPA	Massa composto permeado (g)	Conc=(g-composto/ g-oleo total) extrator
Alfa-pineno	0,3	0,023	0,003	0	0	0	0,3	0,009	0,001
Canfeno	0,1	0,008	0,001	0	0	0	0,1	0,003	0
Sabineno	0,2	0,015	0,002	0,1	0,01	0,001	0,1	0,003	0
Beta-pineno	0,4	0,031	0,004	0,1	0,01	0,001	0,3	0,009	0,001
Mirceno	0,2	0,015	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
Para-cimeno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Limoneno	0,4	0,031	0,004	0,1	0,01	0,001	0,3	0,009	0,001
1,8-cienol	3,1	0,24	0,031	1,3	0,131	0,017	1,8	0,053	0,007
Hidrato de sabineno	0,3	0,023	0,003	0	0	0	0,3	0,009	0,001
Fenchona I	0,7	0,054	0,007	0,5	0,051	0,007	0,2	0,006	0,001
Linalol	48,4	3,748	0,484	47,5	4,798	0,62	0,9	0,027	0,003
Cânfora	11,4	0,883	0,114	1,5	0,152	0,02	9,9	0,293	0,038
Mentona	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0,7	0,054	0,007	0	0	0	0,7	0,021	0,003
4-terpineol	1,2	0,093	0,012	0,6	0,061	0,008	0,6	0,018	0,002
Alfa-terpineol	2,9	0,225	0,029	0,9	0,091	0,012	2	0,059	0,008
Eugenol	12,1	0,937	0,121	11,3	1,141	0,147	0,8	0,024	0,003
Alfa-copaeno	0,3	0,023	0,003	0,2	0,02	0,003	0,1	0,003	0
Beta-bourboneno	0,6	0,046	0,006	0,1	0,01	0,001	0,5	0,015	0,002
Beta-cubebeno	0,2	0,015	0,002	0	0	0	0,2	0,006	0,001
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beta-cariofileno	2,1	0,163	0,021	0	0	0	2,1	0,062	0,008
Beta-gurjuneno	1,2	0,093	0,012	0	0	0	1,2	0,035	0,005
n.i.	1,9	0,147	0,019	0	0	0	1,9	0,056	0,007
Alfa-humuleno	1,2	0,093	0,012	0,9	0,091	0,012	0,3	0,009	0,001
Beta-farneseno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Germacreno D	5,1	0,395	0,051	1,1	0,111	0,014	4	0,118	0,015
n.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Biciclogeracreno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Gama-cadineno	1,3	0,101	0,013	0,8	0,081	0,01	0,5	0,015	0,002
Delta-cadineno	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Espatulenol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,10-de-epi-cubenol	1,3	0,101	0,013	0	0	0	1,3	0,038	0,005
Epi-alfa-cadinol	1,5	0,116	0,015	0	0	0	1,5	0,044	0,006
Beta-eudesmol	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Alfa-cadinol	0,9	0,07	0,009	0	0	0	0,9	0,027	0,003
Acetato de fitol tetracosano	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total:	100	7,744	1	67	6,768	0,874	33	0,976	0,126

5.6 - Modelagem matemática da permeação de CO₂ pela membrana comercial de osmose inversa de acetato de celulose. com condições operacionais de 120 bar 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C com amostra da primavera de 2004 e verão de 2005.

No presente trabalho, utilizou-se a análise dos resultados experimentais sendo aplicados no modelo matemático fenomenológico proposto por SPRICIGO (2002) com o propósito de obter informações sobre a natureza da permeação de CO₂ e de óleo essencial pela membrana de osmose inversa utilizada.

A Tabela 5.18 apresenta os valores, segundo Tabela da IUPAC (Angus *et al.*, 1976), de massa específica do CO₂ para as condições de temperatura e de pressão utilizadas neste trabalho. A pressão de entrada na primeira célula de membrana foi de 120 e 140 bar de pressão, com um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar.

Logo, a pressão de entrada na segunda célula de membrana do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente foi de 100 e 120 bar de pressão, respectivamente.

Tabela 5.18 - Massa específica do CO₂ para cada condição de pressão e temperatura do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para o manjericão de cheiro.

Temperatura (°C)	Pressão no sistema (bar)	Massa específica do CO ₂ na entrada (± 5 kg./m ³)	Massa específica do CO ₂ no 1º permeado (± 5 kg/m ³)	Massa específica do CO ₂ no 2º permeado (± 5 kg/m ³)
40	120	715	580	309
50	120	580	398	262
40	140	835	715	580
50	140	677	580	398

A Figura 5.54 apresenta a relação entre a massa específica do solvente na entrada da 1ª célula de membrana para a 2ª célula em cada célula de membrana e o fluxo permeado estacionário de CO₂ puro para o processo acoplado com fluxo ascendente com reciclo do solvente. A condição de operação foi de 140 bar para a primeira célula de membrana e 120 bar para a segunda célula de membrana. Com temperatura de 40°C e 50°C.

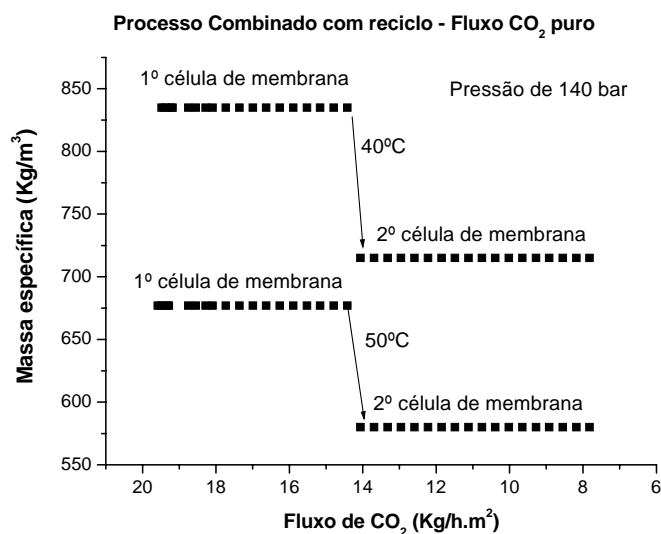


Figura 5.54 - Dependência do fluxo de CO₂ puro e de massa específica com pressão de 140 bar e temperaturas de 40°C e 50°C para a 1ª e 2ª célula de membrana.

Na Figura 5.54 a pressão de entrada na 1ª célula foi de 140 bar e na segunda célula de 120 bar com temperatura constante de 40°C e 50°C. Não foi observada qualquer relação entre o fluxo de CO₂ puro e o gradiente de concentração ou de massa específica, sendo o fluxo praticamente constante para o gradiente de pressão transmembrana (20 bar). Este fator, aliado à relação linear de fluxo com o gradiente de pressão aplicado e a pequena variação do fluxo em relação ao aumento de temperatura no qual não afetou a permeabilidade do solvente nos processos, vem a demonstrar a possibilidade de um comportamento convectivo durante o processo de permeação de CO₂ pelas duas membranas que foram dispostas em série, sendo o gradiente de pressão aplicado foi a força motriz para a geração do fluxo no sistema.

Segundo a teoria da termodinâmica do processo irreversível, o fluxo de CO₂ poderia ser expresso pela Equação 4.7.1.1, citada no Capítulo 4.

Onde: J é o fluxo permeado de CO₂ (kg/s.m²); L_p é a permeabilidade da membrana ao solvente (kg/s.m².MPa); ΔP é o gradiente de pressão transmembrana aplicado (bar), $\Delta\pi$ é a diferença de pressão osmótica transmembrana (bar) que, no caso de fluxo de solvente puro, é igual a zero. Para a temperatura de 40°C a permeabilidade da membrana ao CO₂ puro (L_p) é de $2,531 \times 10^{-3}$ (kg/s.m².MPa) para a 1ª célula e $2,448 \times 10^{-3}$ (kg/s.m².MPa) para a segunda célula de membrana.

A viscosidade do solvente pode ser calculada pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov, citada por SOVOVÁ e PROCHÁZKA (1993). A Tabela 5.19 apresenta os

valores de D_{AB} calculados pela equação 4.1.7.8 e os valores de μ_B calculados pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov.

Tabela 5.19 - Valores de D_{AB} calculados pela equação de Wilke-Chang, e de μ_B calculados pela correlação de Altunin e Sakhabetdinov. Pressão de entrada: 120 bar e 140 bar.

Temperatura e Pressão	D_{AB} (m ² /s)	μ_B (cP)
40 °C - 120 bar	11,549e-9	0,05934
50 °C - 120 bar	16,65e-9	0,04487
40 °C - 140 bar	9,98e-9	0,06578
50 °C - 140 bar	12,89e-9	0,054074

Através dos valores experimentais de J obtidos para a condição de temperatura de 40°C com gradiente de pressão de 20bar ou 2MPa e a concentração de óleo na alimentação variando ao longo do tempo do processo, os valores de w_m foram calculados para cada uma dessas condições, assumindo-se valores diversos para δ (Equação 4.7.1.8).

Com a Equação (4.7.1.7), 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 CO₂ puro.

A retenção do óleo foi considerada como sendo de 82,6% para o processo acoplado com as condições operacionais de 140 bar de pressão e temperatura de 40°C, 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 valores de ΔP utilizados, tomando-se como base as informações experimentais obtidas e discutidas anteriormente nesta seção.

A Figura 5.55 apresenta os valores médios de $\Lambda(w_m)$ que foram relacionados com w_m médio calculado para a concentração de óleo na alimentação com temperatura de 40°C e gradientes de pressão de 20 bar na transmembrana. A pressão de entrada na 1ª célula de membrana foi de 140 bar, com a membrana de osmose inversa de acetato de celulose para amostra da primavera de 2004.

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 seja encontrado, a fim de buscar o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . (coeficiente de correlação igual a 0,9997), e está representada na Equação 5.6.1.

$$\Lambda(w_m)=1,102 w_m^{0,0184} \quad (5.6.1)$$

A relação representada na Equação 5.1 foi utilizada na Equação 4.7.1.7 para o cálculo dos valores de fluxo de permeado de CO₂ = (J).

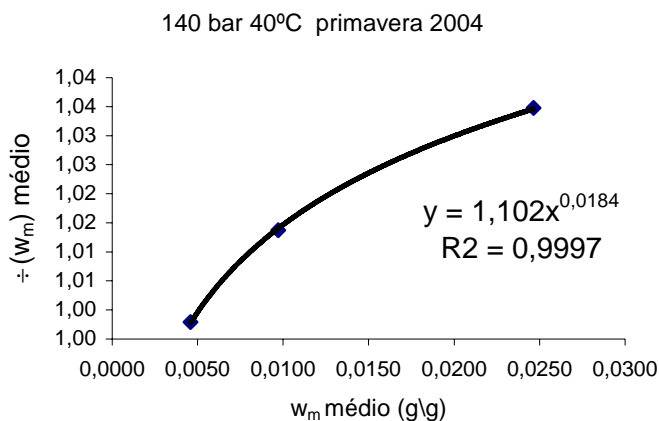


Figura 5.55 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 140 bar de pressão e 40°C de temperatura - primavera de 2004

A Tabela 5.20 apresenta a comparação entre o fluxo calculado e os valores experimentais para um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar, juntamente com a relação média gerada entre os dois fluxos. As condições de operação nesta etapa foram de 140 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 40°C.

Tabela 5.20 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 140 bar e 40°C. Amostra de manjerição de cheiro da primavera de 2004.

Concentração de óleo na alimentação	J calculado (Kg/s.m ²)	J experimental (Kg/s.m ²)	Relação entre J calculado e J experimental
3,200E-02	6,105E-03	6,219E-03	0,98
3,170E-02	6,104E-03	6,201E-03	0,98
3,050E-02	6,099E-03	6,145E-03	0,99
2,980E-02	6,097E-03	6,127E-03	0,99
2,690E-02	6,085E-03	6,071E-03	1,00
2,510E-02	6,077E-03	6,053E-03	1,00
2,340E-02	6,069E-03	6,034E-03	1,01
2,110E-02	6,058E-03	6,016E-03	1,01
1,830E-02	6,042E-03	5,997E-03	1,01
1,480E-02	6,018E-03	5,979E-03	1,02
1,180E-02	5,993E-03	5,960E-03	1,02
8,400E-03	5,956E-03	5,942E-03	1,02
6,800E-03	5,933E-03	5,923E-03	1,02
6,300E-03	5,759E-03	5,830E-03	0,99
5,700E-03	5,748E-03	5,775E-03	1,00
3,900E-03	5,708E-03	5,682E-03	1,02
3,100E-03	5,684E-03	5,664E-03	1,02
2,800E-03	5,673E-03	5,645E-03	1,03
6,000E-04	5,515E-03	5,571E-03	1,04

Considerando-se a variabilidade experimental observada entre os fluxos mássicos de solvente obtidos com a amostra de membrana de acetato de celulose, a relação encontrada entre os valores calculados e experimentais de J acabou atendendo as expectativas quanto ao uso do modelo matemático. Os resultados obtidos com a aplicação do modelo matemático proposto por SPRICIGO (2002) indicam que as hipóteses formuladas a respeito da natureza dos fenômenos de transferência de massa envolvidos no presente trabalho são pertinentes.

Logo o processo acoplado com reciclo do solvente ao processo de extração torna-se um processo predominantemente convectivo, onde a força motriz é gerada pelo gradiente de pressão aplicado. Não pode ser observada a ocorrência de polarização de concentração no processo por não ocorrer à redução de fluxo de CO_2 observada experimentalmente à medida que aumenta a concentração de óleo na alimentação. A Equação 4.7.1.1 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 caso ocorra a redução de fluxo em relação aos efeitos causados pela polarização da concentração (Equação 4.7.1.8).

A Figura 5.56 apresenta a comparação entre os valores de fluxo experimentais e os calculados para o solvente nas duas células de membranas do processo acoplado com reciclo para o processo de extração supercrítico. O tempo de operação do processo acoplado foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de 01 hora. A amostra utilizada no processo de extração pertenceu ao período da primavera de 2004. A quantidade de massa de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) foi de 200 gramas

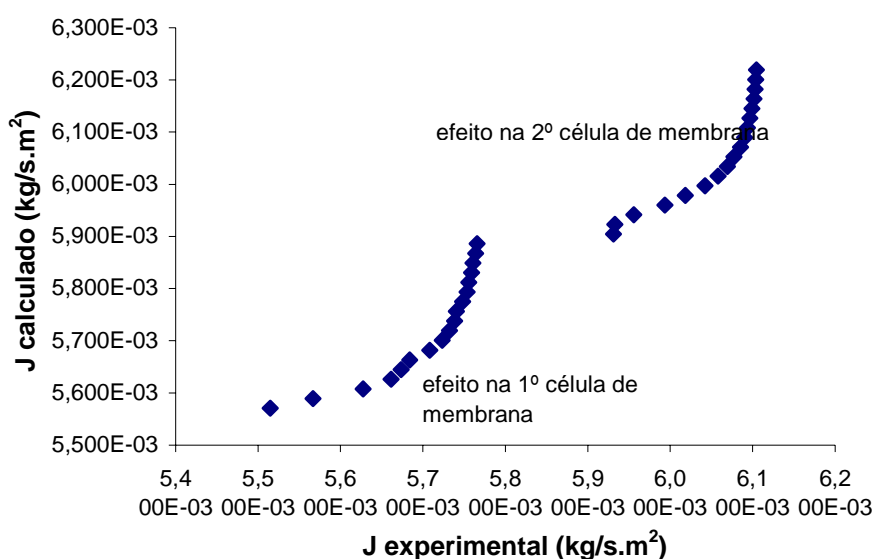


Figura 5.56 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 140 bar de pressão e 40°C de temperatura.

A Figura 5.57 apresenta os valores médios do fator de correção da concentração de soluto na superfície da membrana $\Lambda(w_m)$ que foram relacionados com a concentração de soluto na superfície da membrana (w_m) médio calculado para a concentração de óleo na alimentação. As condições operacionais foram de 120 bar de pressão e 40°C de temperatura para amostra da primavera de 2004.

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 seja encontrado, a fim de buscar o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . (coeficiente de correlação igual a 0,9824), e está representada na Equação 5.6.2:

$$\Lambda(w_m) = 1,2215 w_m^{0,0399} \quad (5.6.2)$$

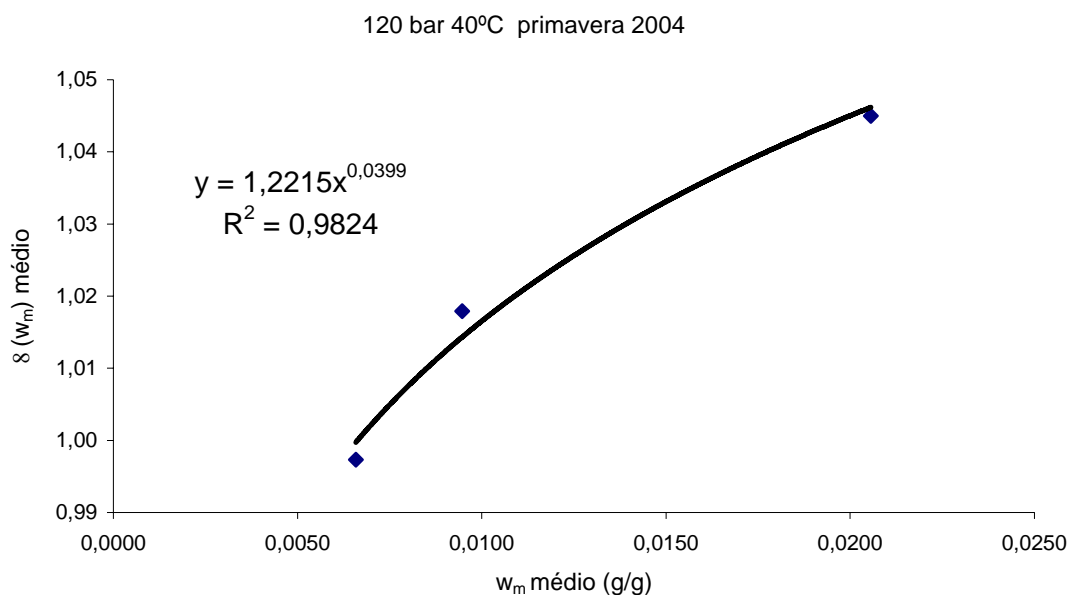


Figura 5.57 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 120 bar de pressão e 40°C de temperatura - primavera de 2004.

A Tabela 5.21 apresenta a comparação entre o fluxo calculado e os valores experimentais para um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar, juntamente com a relação média gerada entre os dois fluxos. As condições de operação nesta etapa foram de 120 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 40°C.

Tabela 5.21 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 40°C. Amostra de manjeriço de cheiro da primavera de 2004.

Concentração de óleo na alimentação	J calculado (Kg/s.m ²)	J experimental (Kg/s.m ²)	Relação entre J calculado e J experimental
0,0269	4,493E-03	4,594E-03	0,97
0,0264	4,490E-03	4,574E-03	0,97
0,0261	4,488E-03	4,554E-03	0,97
0,0258	4,486E-03	4,534E-03	0,98
0,0252	4,482E-03	4,514E-03	0,98
0,0247	4,478E-03	4,493E-03	0,99
0,0240	4,473E-03	4,473E-03	0,99
0,0234	4,468E-03	4,453E-03	1,00
0,0223	4,459E-03	4,433E-03	1,00
0,0208	4,447E-03	4,413E-03	1,01
0,0194	4,435E-03	4,393E-03	1,01
0,0175	4,417E-03	4,372E-03	1,02
0,0152	4,391E-03	4,352E-03	1,02
0,0127	4,360E-03	4,332E-03	1,02
0,0102	4,322E-03	4,312E-03	1,03
0,0082	4,286E-03	4,292E-03	1,03
0,0061	4,235E-03	4,271E-03	1,04
0,0041	4,168E-03	4,251E-03	1,01
0,0074	4,086E-03	4,231E-03	0,97

A Figura 5.58 apresenta a comparação entre os valores de fluxo experimentais e os calculados para o solvente nas duas células de membranas do processo acoplado com reciclo para o processo de extração supercrítico. O tempo de operação do processo acoplado foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de 01 hora. A amostra utilizada no processo de extração pertenceu ao período da primavera de 2004. A quantidade de massa de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) foi de 200 gramas

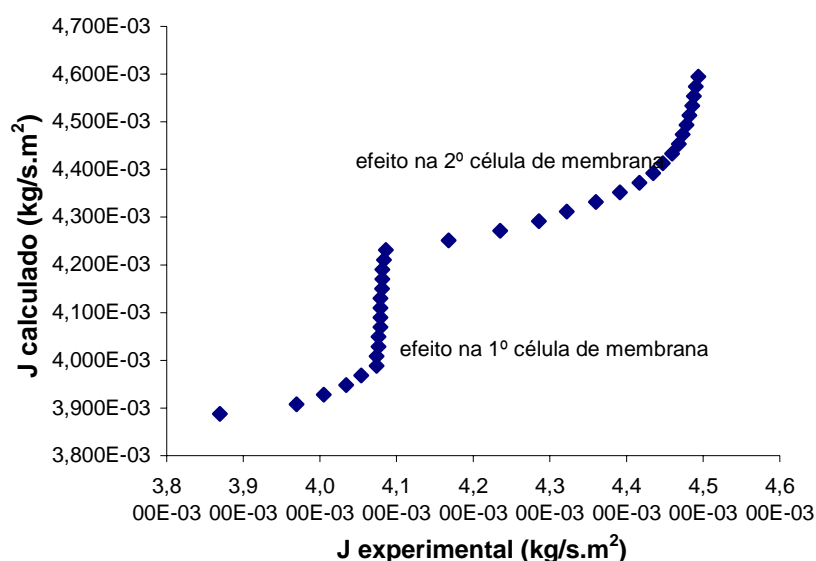


Figura 5.58 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 120 bar de pressão e 40°C de temperatura.

A Figura 5.59 apresenta os valores médios de $\Lambda(w_m)$ que foram relacionados com w_m médio calculado para a 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 seja encontrado, a fim de buscar o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . (coeficiente de correlação igual a 0,9957), e está representada na Equação 5.6.3:

$$\Lambda(w_m) = 1,116w_m^{0,0238} \quad (5.6.3)$$

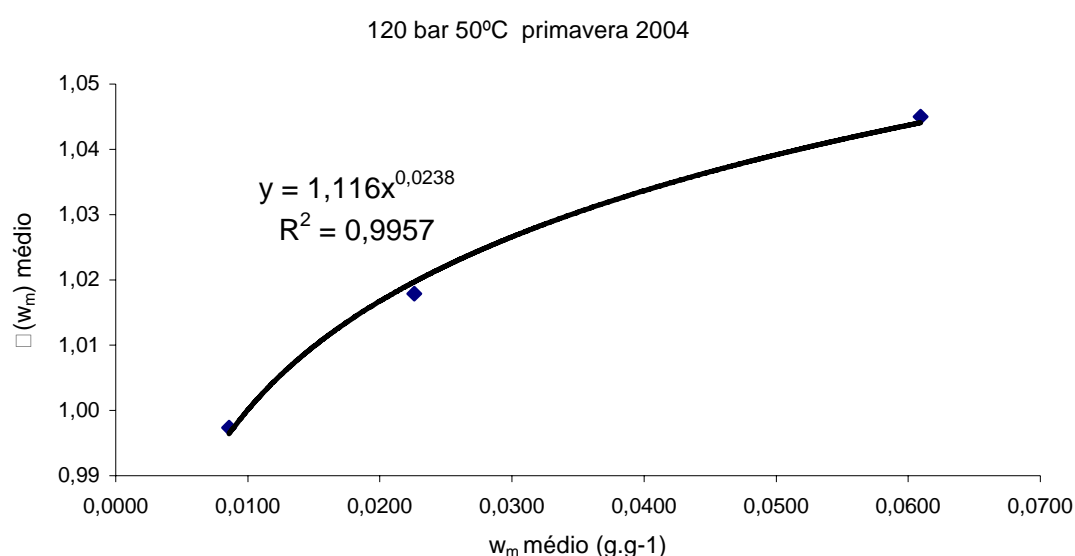


Figura 5.59 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - primavera de 2004

A Tabela 5.22 apresenta a comparação entre o fluxo calculado e os valores experimentais para um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar, juntamente com a relação média gerada entre os dois fluxos. As condições de operação nesta etapa foram de 120 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 50°C.

Tabela 5.22 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 50°C. Amostra de manjeriço de cheiro da primavera de 2004.

Concentração de óleo na alimentação	J calculado (Kg/s.m ²)	J experimental (Kg/s.m ²)	Relação entre J calculado e J experimental
0,0793	4,462E-03	0,0829	0,96
0,0743	4,455E-03	0,0777	0,97
0,0735	4,454E-03	0,0769	0,97
0,0730	4,453E-03	0,0763	0,98
0,0722	4,452E-03	0,0754	0,98
0,0708	4,449E-03	0,0739	0,99
0,0691	4,447E-03	0,0722	0,99
0,0672	4,444E-03	0,0702	0,99
0,0654	4,441E-03	0,0682	1,00
0,0623	4,436E-03	0,0651	1,00
0,0582	4,429E-03	0,0608	1,01
0,0542	4,421E-03	0,0565	1,01
0,0489	4,410E-03	0,0510	1,02
0,0423	4,395E-03	0,0441	1,02
0,0343	4,373E-03	0,0358	1,03
0,0274	4,350E-03	0,0285	1,03
0,0196	4,315E-03	0,0204	1,04
0,0110	4,256E-03	0,0114	1,04
0,0119	4,082E-03	0,0125	1,00

A Figura 5.60 apresenta a comparação entre os valores de fluxo experimentais e os calculados para o solvente nas duas células de membranas do processo acoplado com reciclo para o processo de extração supercrítico. O tempo de operação do processo acoplado foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de 01 hora. A amostra utilizada no processo de extração pertenceu ao período da primavera de 2004. A quantidade de massa de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) foi de 200 gramas.

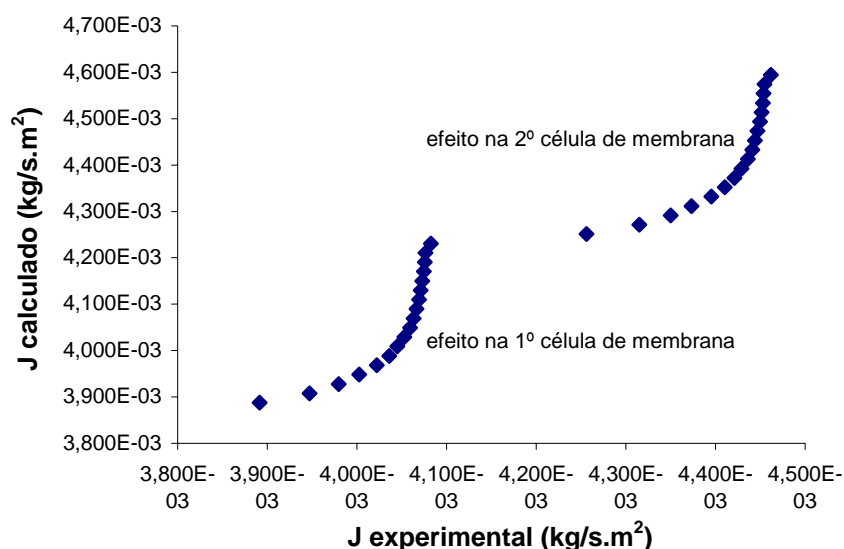


Figura 5.60 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 120 bar de pressão e 50°C de temperatura.

A Figura 5.61 apresenta os valores médios de $\Lambda(w_m)$ que foram relacionados com w_m médio calculado para a 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 seja encontrado, a fim de buscar o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . (coeficiente de correlação igual a 0,9966), e está representada na Equação 5.6.4:

$$\Lambda(w_m) = 1,6699 w_m^{0,1148} \quad (5.6.4)$$

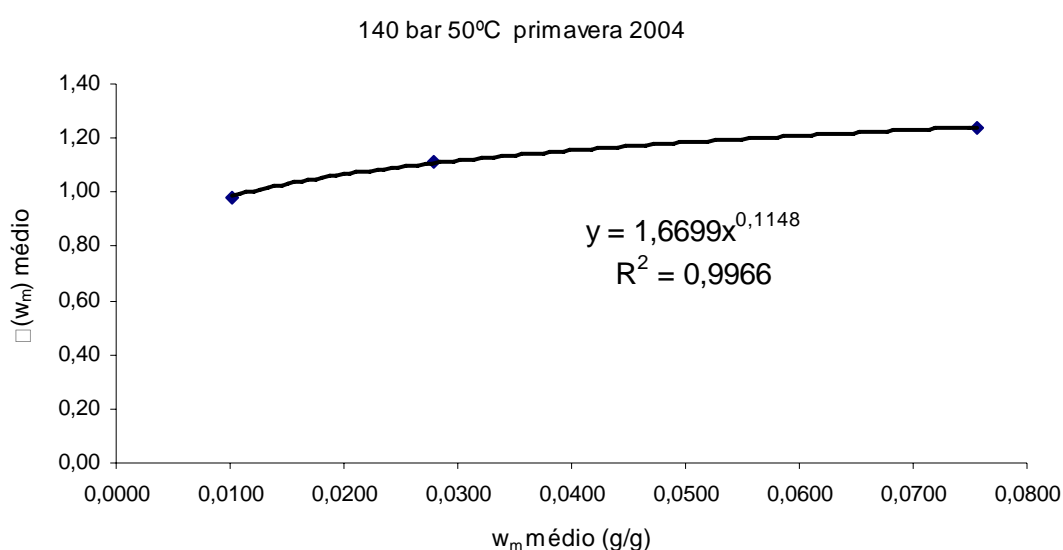


Figura 5.61 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - primavera de 2004

A Tabela 5.23 apresenta a comparação entre o fluxo calculado e os valores experimentais para um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar, juntamente com a relação média gerada entre os dois fluxos. As condições de operação nesta etapa foram de 140 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 50°C.

Tabela 5.23 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 140 bar e 50°C. Amostra de manjeriço de cheiro da primavera de 2004.

Concentração de óleo na alimentação	J calculado (Kg/s.m ²)	J experimental (Kg/s.m ²)	Relação entre J calculado e J experimental
0,091	5,001E-03	0,0968	0,90
0,091	4,998E-03	0,0963	0,91
0,091	4,997E-03	0,0959	0,91
0,090	4,989E-03	0,0948	0,91
0,088	4,977E-03	0,0927	0,95
0,087	4,969E-03	0,0914	0,96
0,086	4,964E-03	0,0906	0,95
0,083	4,947E-03	0,0880	0,97
0,081	4,931E-03	0,0855	0,99
0,077	4,904E-03	0,0815	1,01
0,072	4,864E-03	0,0760	1,03
0,067	4,824E-03	0,0707	1,05
0,061	4,767E-03	0,0637	1,08
0,053	4,688E-03	0,0551	1,10
0,043	4,576E-03	0,0446	1,13
0,034	4,460E-03	0,0356	1,15
0,024	4,289E-03	0,0254	1,18
0,014	4,013E-03	0,0142	1,08
0,015	3,140E-03	0,0153	0,86

A Figura 5.62 apresenta a comparação entre os valores de fluxo experimentais e os calculados para o solvente nas duas células de membranas do processo acoplado com reciclo para o processo de extração supercrítico. O tempo de operação do processo acoplado foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de 01 hora. A amostra utilizada no processo de extração pertenceu ao período da primavera de 2004. A quantidade de massa de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) foi de 200 gramas.

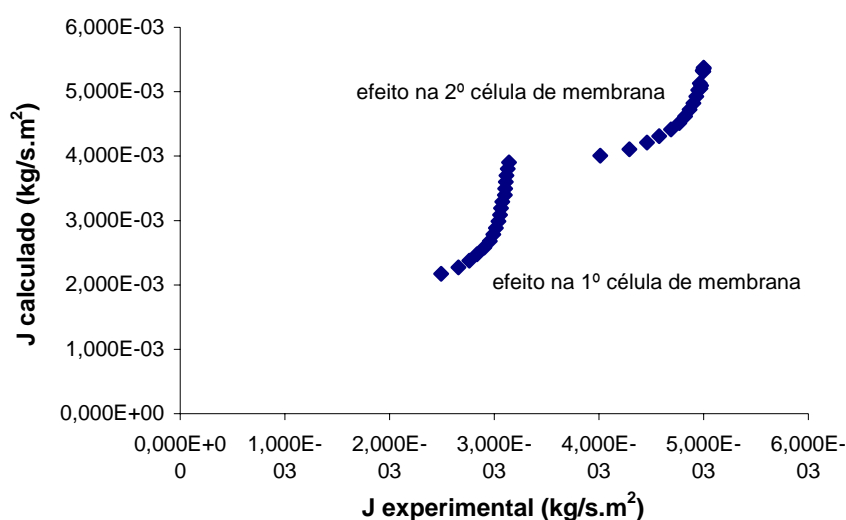


Figura 5.62 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - primavera de 2004 - 140 bar de pressão e 50°C de temperatura.

A Figura 5.63 apresenta os valores médios de $\Lambda(w_m)$ que foram relacionados com w_m médio calculado para a 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 seja encontrado, a fim de buscar o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . (coeficiente de correlação igual a 0,998), e está representada na Equação 5.6.5:

$$\Lambda(w_m) = 1,7645 w_m^{0,1187} \quad (5.6.5)$$

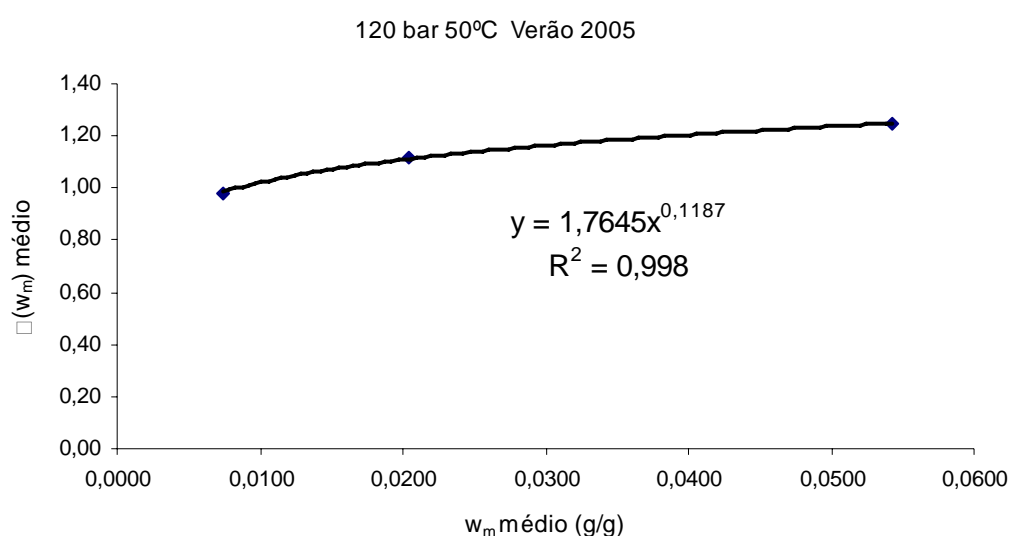


Figura 5.63 - Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005

A Tabela 5.24 apresenta a comparação entre o fluxo calculado e os valores experimentais para um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar, juntamente com a relação média gerada entre os dois fluxos. As condições de operação nesta etapa foram de 120 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 50°C.

Tabela 5.24 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 50°C. Amostra de manjeriço de cheiro do verão de 2005.

Concentração de óleo na alimentação	J calculado (Kg/s.m ²)	J experimental (Kg/s.m ²)	Relação entre J calculado e J experimental
0,0549	4,936E-03	0,0715	0,89
0,0539	4,920E-03	0,0696	0,90
0,0533	4,914E-03	0,0689	0,90
0,0526	4,909E-03	0,0682	0,94
0,0515	4,901E-03	0,0674	0,95
0,0503	4,891E-03	0,0661	0,93
0,049	4,877E-03	0,0646	0,95
0,0476	4,859E-03	0,0627	0,97
0,0453	4,843E-03	0,0610	0,99
0,0424	4,815E-03	0,0581	1,01
0,0394	4,776E-03	0,0541	1,03
0,0356	4,734E-03	0,0503	1,06
0,0309	4,677E-03	0,0454	1,08
0,025	4,597E-03	0,0392	1,11
0,0199	4,483E-03	0,0318	1,13
0,0142	4,365E-03	0,0254	1,16
0,0086	4,192E-03	0,0181	1,19
0,0047	4,129E-03	0,0159	1,22
0,0101	3,067E-03	0,0121	0,86

A Figura 5.64 apresenta a comparação entre os valores de fluxo experimentais e os calculados para o solvente nas duas células de membranas do processo acoplado com reciclo para o processo de extração supercrítico. O tempo de operação do processo acoplado foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de 01 hora. A amostra utilizada no processo de extração pertenceu ao período do verão de 2005. A quantidade de massa de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) foi de 200 gramas.

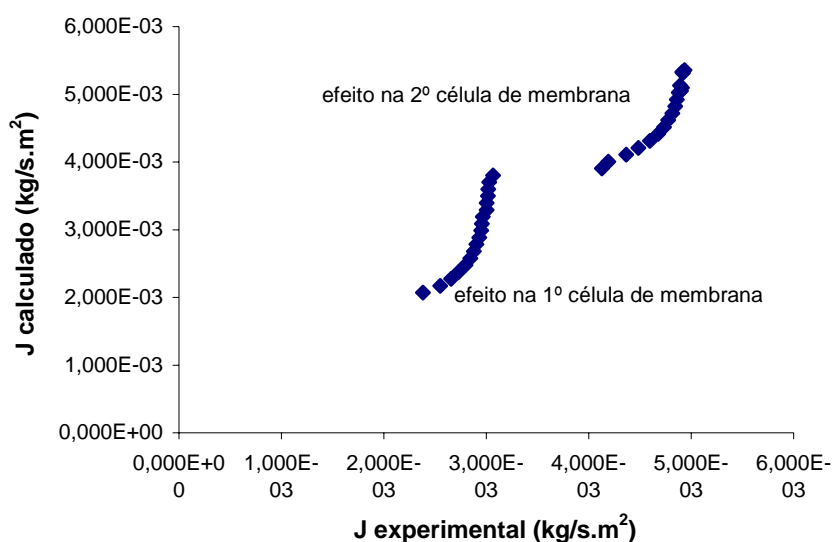


Figura 5.64 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - verão de 2005 - 120 bar de pressão e 50°C de temperatura.

A Figura 5.65 apresenta os valores médios de $\Lambda(w_m)$ que foram relacionados com w_m médio calculado para a 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 seja encontrado, a fim de buscar o melhor ajuste da curva potencial aos valores $\Lambda(w_m)$ e w_m . (coeficiente de correlação igual a 0,9679), e está representada na Equação 5.6.6:

$$\Lambda(w_m) = 1,8145 w_m^{0,1106} \quad (5.6.6)$$

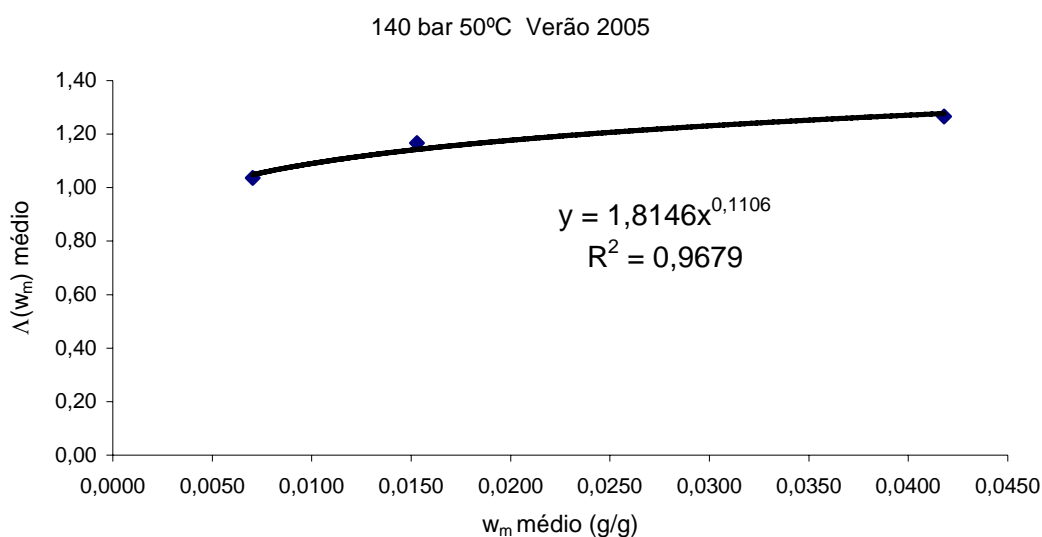


Figura 5.65- Relação entre fator de correção $\Lambda(w_m)$ e concentração de soluto w_m médios na superfície da membrana. 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005

A Tabela 5.25 apresenta a comparação entre o fluxo calculado e os valores experimentais para um gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar, juntamente com a relação média gerada entre os dois fluxos. As condições de operação nesta etapa foram de 140 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 50°C.

Tabela 5.25 - Comparação entre os valores de J calculados e valores experimentais para 120 bar e 50°C. Amostra de manjeriço de cheiro do verão de 2005.

Concentração de óleo na alimentação	J calculado (Kg/s.m ²)	J experimental (Kg/s.m ²)	Relação entre J calculado e J experimental
0,06768	5,065E-03	0,0580	0,95
0,06581	5,055E-03	0,0569	0,95
0,06511	5,049E-03	0,0563	0,95
0,06468	5,041E-03	0,0555	0,95
0,06389	5,029E-03	0,0544	0,95
0,06267	5,016E-03	0,0531	0,95
0,06127	5,002E-03	0,0517	0,94
0,05952	4,985E-03	0,0502	0,96
0,05795	4,958E-03	0,0477	0,98
0,05524	4,921E-03	0,0446	1,00
0,05157	4,880E-03	0,0414	1,02
0,04798	4,825E-03	0,0374	1,05
0,04335	4,750E-03	0,0324	1,07
0,03749	4,639E-03	0,0262	1,09
0,03042	4,523E-03	0,0208	1,12
0,0243	4,357E-03	0,0149	1,15
0,01731	4,121E-03	0,0090	1,17
0,01524	3,855E-03	0,0049	1,20
0,0116	3,219E-03	0,0105	1,28

A Figura 5.66 apresenta a comparação entre os valores de fluxo experimentais e os calculados para o solvente nas duas células de membranas do processo acoplado com reciclo para o processo de extração supercrítico. O tempo de operação do processo acoplado foi de 180 minutos, com um tempo de repouso de 01 hora. A amostra utilizada no processo de extração pertenceu ao período do verão de 2005. A quantidade de massa de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*) foi de 200 gramas.

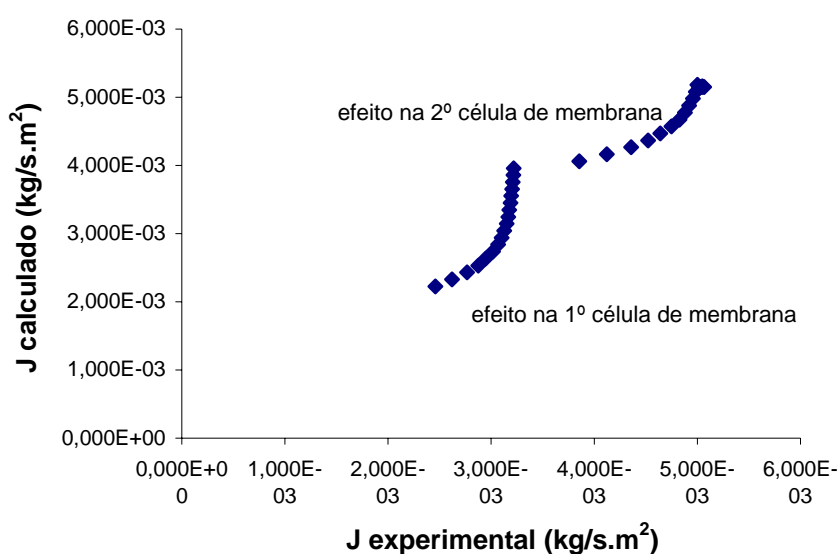


Figura 5.66 - Comparação entre os valores de fluxo (J) Calculado - Experimental - membrana de acetato de celulose - verão de 2005 - 140 bar de pressão e 50°C de temperatura.

5.7 - Modelagem matemática da permeação de óleo essencial de manjerição de cheiro para 1º célula de separação com membrana de osmose inversa de acetato de celulose do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente. Para condições operacionais de 120 bar e 140 bar de pressão com temperaturas de 40°C e 50°C. Com amostra da primavera de 2004 e verão de 2005.

Adotando-se como base os dados experimentais e a teoria da termodinâmica dos processos irreversíveis em aplicação ao modelo proposto por SPRICIGO (2002), o fluxo médio de óleo essencial pode ser expresso pela Equação 5.7.1

$$J_s = C_{s,av}(1-\sigma)J_v + C_{s,av}\omega\Delta\pi \quad (5.7.1)$$

Onde

J_v = o fluxo volumétrico total,

J_s = o fluxo molar do soluto.

L_v = o coeficiente de permeabilidade.

σ = o coeficiente de reflexão de Staverman.

$C_{s,av} = \Delta C_s / \Delta \ln C_s$ = a média logarítmica das concentrações do soluto através da membrana,

ω = 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) e SARRADE (1994). Sendo que, $\Delta\pi$ foi considerado desprezível, como já foi esboçado anteriormente.

Considerou-se o valor de J_v igual ao fluxo de CO_2 (J) devido aos índices de retenção serem descendente a 80%, o que demonstra um bom índice de retenção, observado experimentalmente. Desta forma, o fluxo permeado de óleo essencial (J_s) é descrito pela Equação 5.7.2.

$$J_s = C_{s,av}(1-\sigma)J \quad (5.7.2)$$

Na Equação 5.7.2, 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 apresentado na seção 5.6.

Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizado o fator de retenção no valor 82,6% para a condição de 20 bar de gradiente de pressão, com temperatura de 40°C, sendo que a concentração de óleo na alimentação variou durante o processo por um período de 180 minutos. O valor σ foi ajustado com o intuito de reduzir o erro quadrático entre os valores experimentais e calculados do fluxo permeado de óleo da primeira célula de membrana do processo acoplado, sendo que os fluxos experimentais referem-se ao índice de retenção de 82,6%.

A Figura 5.67 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Nota-se que a minimização da somatória do erro quadrático se apresenta na faixa entre 0,8 e 0,9 em torno de σ igual a 0,85. As condições de operação foram de 140 bar de pressão na primeira célula de membrana e temperatura de 40°C. A amostra de manjerição de cheiro foi colhida na primavera de 2004

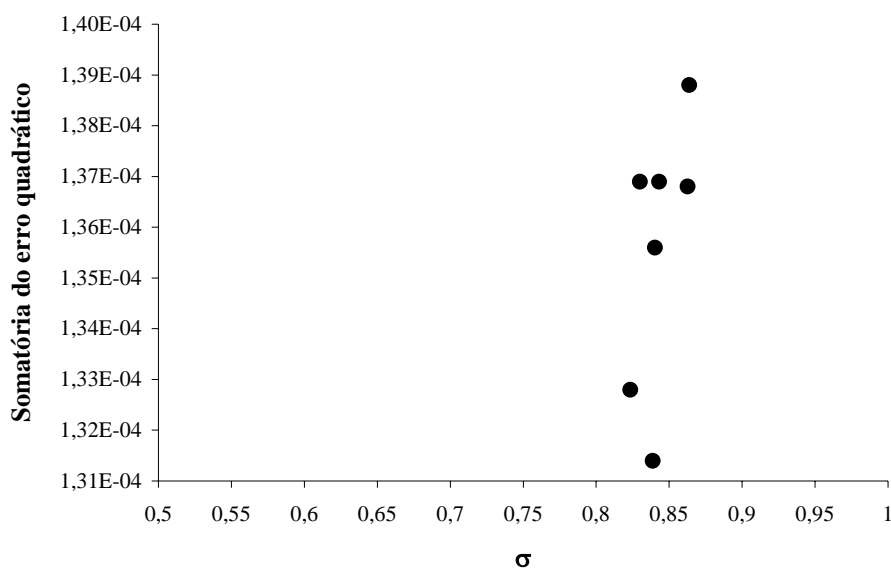


Figura 5.67 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 140 bar de pressão e 40°C de temperatura - Primavera de 2004

O valor médio de 0,85 encontrado significa, segundo postulado por Onsager, a possibilidade da predominância de um fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial para a 1ª membrana de acetato de celulose, incorporada na 1ª célula de membrana. Com o aumento da concentração de óleo na alimentação a tendência do valor de σ deve ser maior para melhorar a concordância entre os valores calculados e os experimentais, aumentando a contribuição aos mecanismos de transferência de massa difusivos.

A Figura 5.68 apresenta os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 5.7.2 com o valor ajustado de σ igual a 0,85 para a 1ª membrana. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. As condições operacionais foram de 140 bar de pressão e temperatura de 40°C, com uma gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar. A amostra de manjerição de cheiro foi colhida na primavera de 2004.

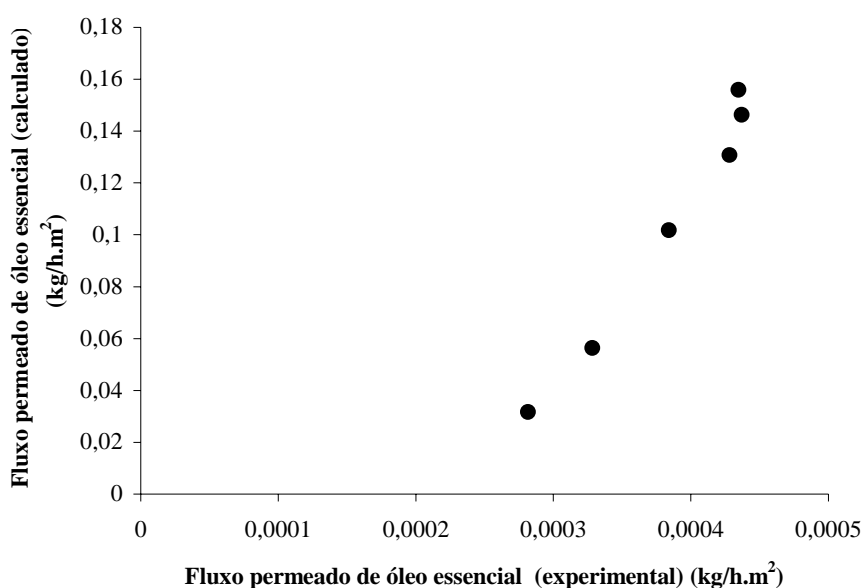


Figura 5.68 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 140 bar de pressão e 40 °C de temperatura. Primavera de 2004.

Os cálculos da modelagem matemática da permeação do óleo essencial pela membrana para a segunda célula de membrana do processo acoplado com reciclo do dióxido de carbono não foram determinados, por não ter sido diagnosticado a presença de óleo essencial após o segundo retentado no sistema.

A Figura 5.69 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Nota-se que a minimização da somatória do erro quadrático se apresenta na faixa entre 0,8 e 0,9 em torno de σ igual a 0,78. As condições operacionais utilizadas neste processo foi de 120bar de pressão e temperatura de 40°C com amostra da primavera de 2004.

Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizado o fator de retenção no valor 0,795 para a condição de 20 bar de gradiente de pressão. O valor σ re-ajustado para de reduzir o erro quadrático entre os valores experimentais e calculados do fluxo permeado de óleo, sendo que os fluxos experimentais referem-se ao índice de retenção de 79,5%.

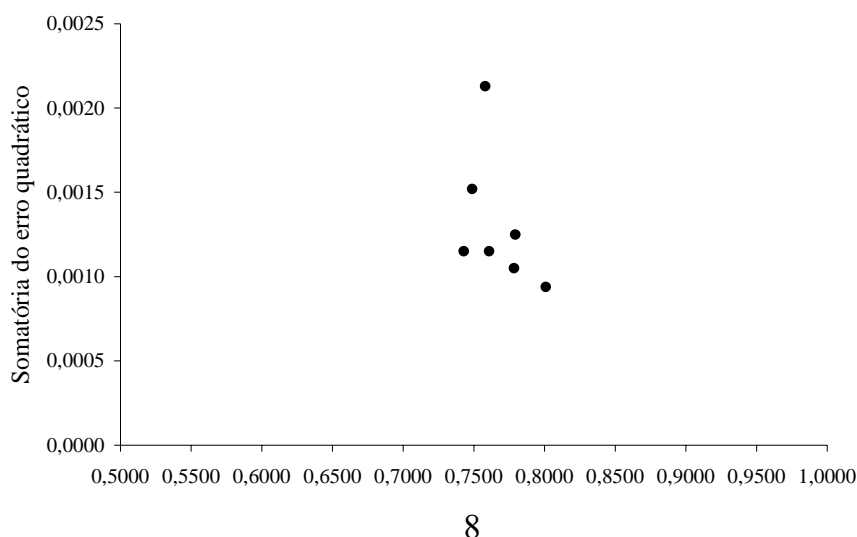


Figura 5.69 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 120 bar de pressão e 40°C de temperatura - Primavera de 2004

O valor médio de 0,78 encontrado foi ascendente ao processo anterior, apesar da redução, a possibilidade de um fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial para a 1ª membrana de acetato de celulose, segundo postulado por Onsager.

A Figura 5.70 apresenta os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 5.7.2 com o valor ajustado de σ igual a 0,78 para a 1ª membrana. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. As condições operacionais foram de 120 bar de pressão e temperatura de 40°C, com uma gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar. A amostra de manjeriço de cheiro foi colhida na primavera de 2004.

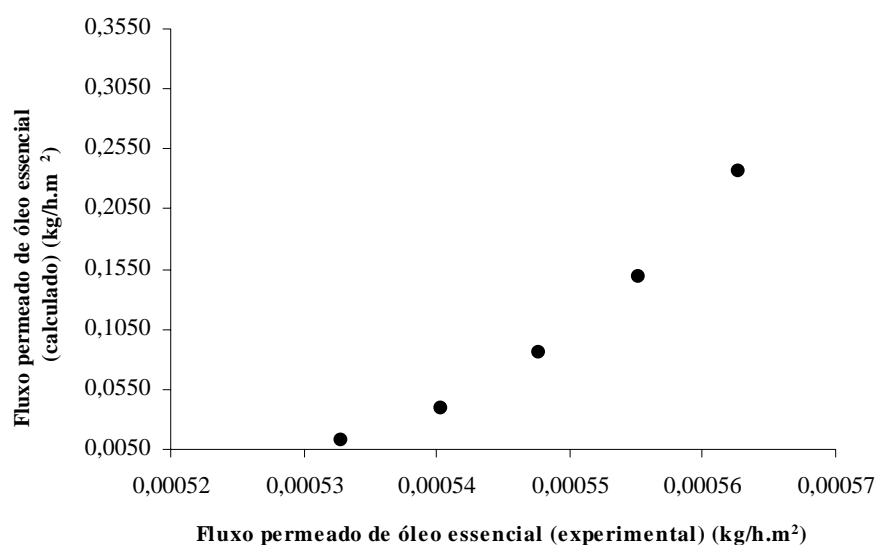


Figura 5.70 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 120 bar de pressão e 40 °C de temperatura. Primavera de 2004.

A Figura 5.71 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Nota-se que a minimização da somatória do erro quadrático se apresenta na faixa entre 0,8 e 0,9 em torno de σ igual a 0,84. Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizado o fator de retenção no valor 0,869 para a condição de 20 bar de gradiente de pressão.

O valor σ re-ajustado para de reduzir o erro quadrático entre os valores experimentais e calculados do fluxo permeado de óleo, sendo que os fluxos experimentais referem-se ao índice de retenção de 86,9%. No qual, foram utilizadas as condições operacionasi de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C. Com amostra da primavera de 2004.

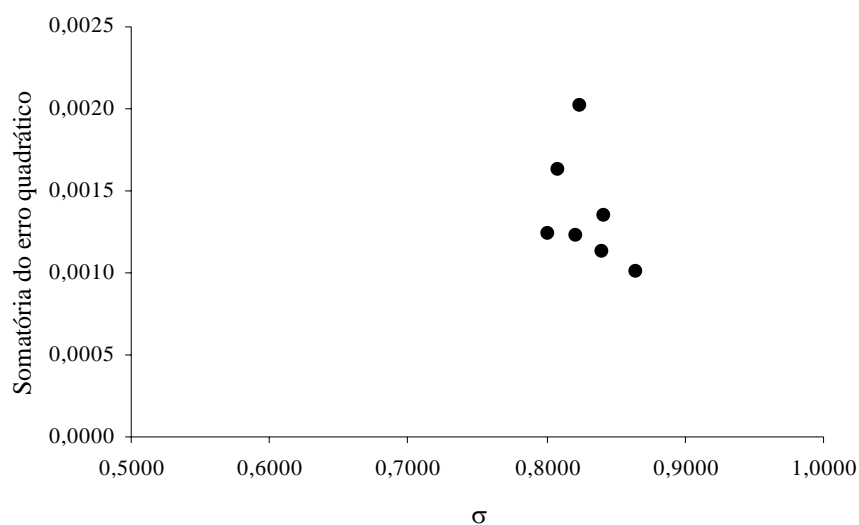


Figura 5.71 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - Primavera de 2004

O valor médio de 0,84 encontrado foi ascendente ao processo anterior, apesar da redução, a possibilidade de um fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial para a 1ª membrana de acetato de celulose, segundo postulado por Onsager.

A Figura 5.72 apresenta os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 5.7.2 com o valor ajustado de σ para a 1ª membrana. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. As condições operacionais foram de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C, com uma gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar. A amostra de manjerição de cheiro foi colhida na primavera de 2004.

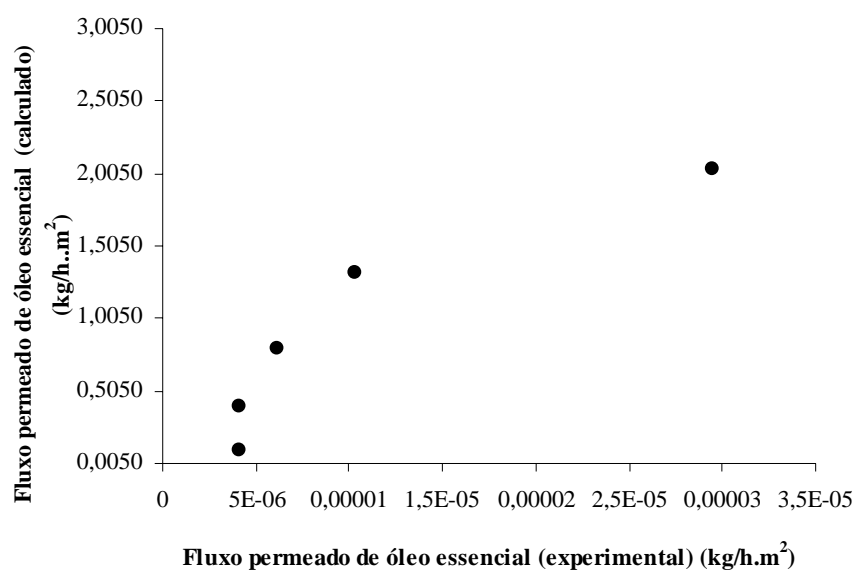


Figura 5.72 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 120 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Primavera de 2004.

A Figura 5.73 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Nota-se que a minimização da somatória do erro quadrático se apresenta na faixa entre 0,8 e 0,9 em torno de σ igual a 0,82. Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizado o fator de retenção no valor 0,874 para a condição de 20 bar de gradiente de pressão. O valor σ re-ajustado para de reduzir o erro quadrático entre os valores experimentais e calculados do fluxo permeado de óleo, sendo que os fluxos experimentais referem-se ao índice de retenção de 87,4%. As condições operacionais em que foi realizada os experimentos foi de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra da primavera de 2004.

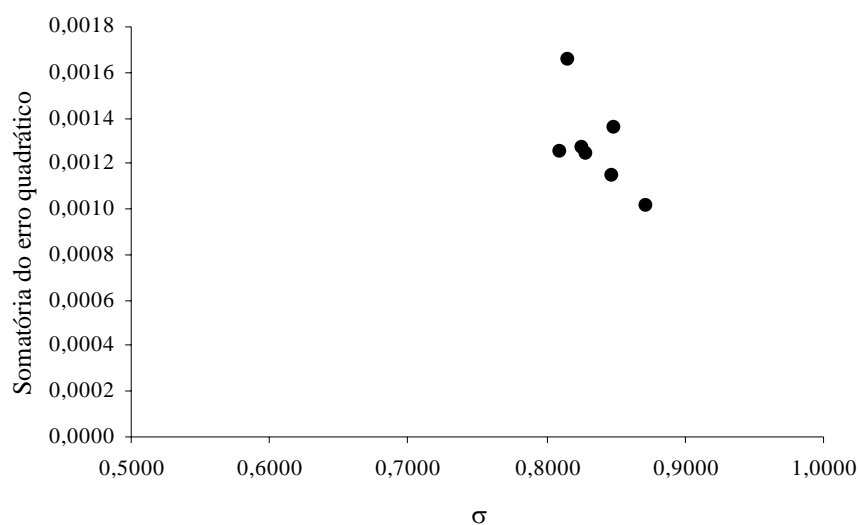


Figura 5.73 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - Primavera de 2004

O valor médio de 0,82 encontrado foi ascendente ao processo anterior, apesar da redução, a possibilidade de um fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial para a 1ª membrana de acetato de celulose, segundo postulado por Onsager.

A Figura 5.74 apresenta os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 5.7.2 com o valor ajustado de σ para a 1ª membrana. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. As condições operacionais foram de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C, com uma gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar. A amostra de manjerição de cheiro foi colhida na primavera de 2004.

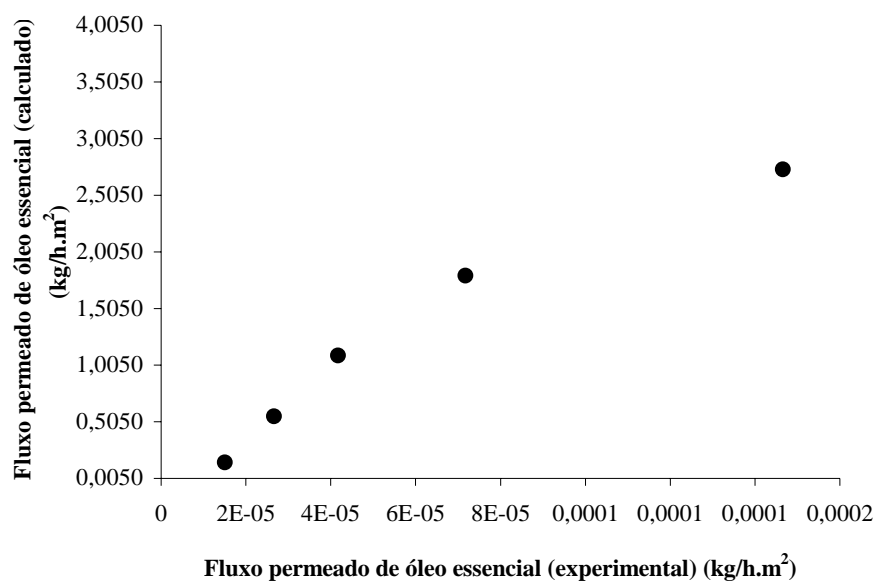


Figura 5.74 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 140 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Primavera de 2004.

A Figura 5.75 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Nota-se que a minimização da somatória do erro quadrático se apresenta na faixa entre 0,8 e 0,9 em torno de σ igual a 0,84. Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizado o fator de retenção no valor 0,844 para a condição de 20 bar de gradiente de pressão. O valor σ re-ajustado para de reduzir o erro quadrático entre os valores experimentais e calculados do fluxo permeado de óleo, sendo que os fluxos experimentais referem-se ao índice de retenção de 84,4%. As condições operacionais aplicadas ao processo foi de 120 bar de pressão e 50°C de temperatura para a amostra do verão de 2005.

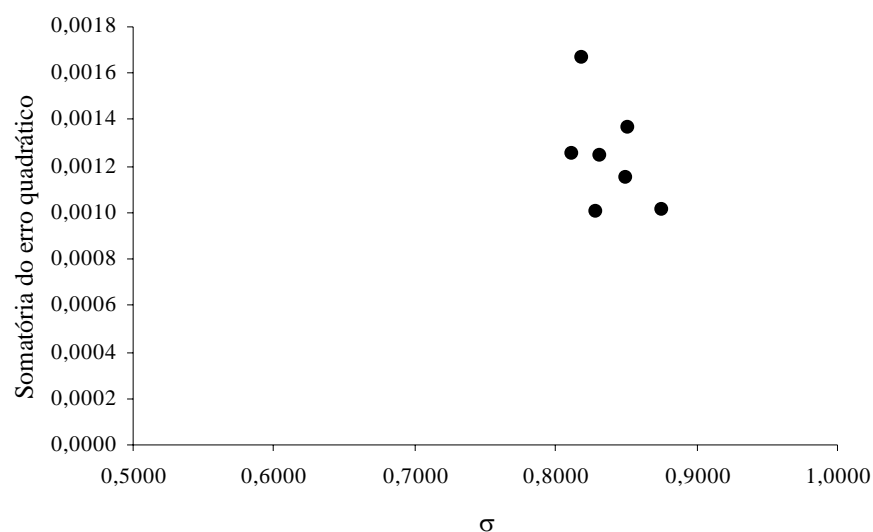


Figura 5.75 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 120 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005.

O valor médio de 0,84 encontrado foi ascendente ao processo anterior, apesar da redução, a possibilidade de um fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial para a 1ª membrana de acetato de celulose, segundo postulado por Onsager.

A Figura 5.74 apresenta os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 5.7.2 com o valor ajustado de σ para a 1ª membrana.. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. As condições operacionais foram de 120 bar de pressão e temperatura de 50°C, com uma gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar. A amostra de manjeriço de cheiro foi colhida no verão de 2005

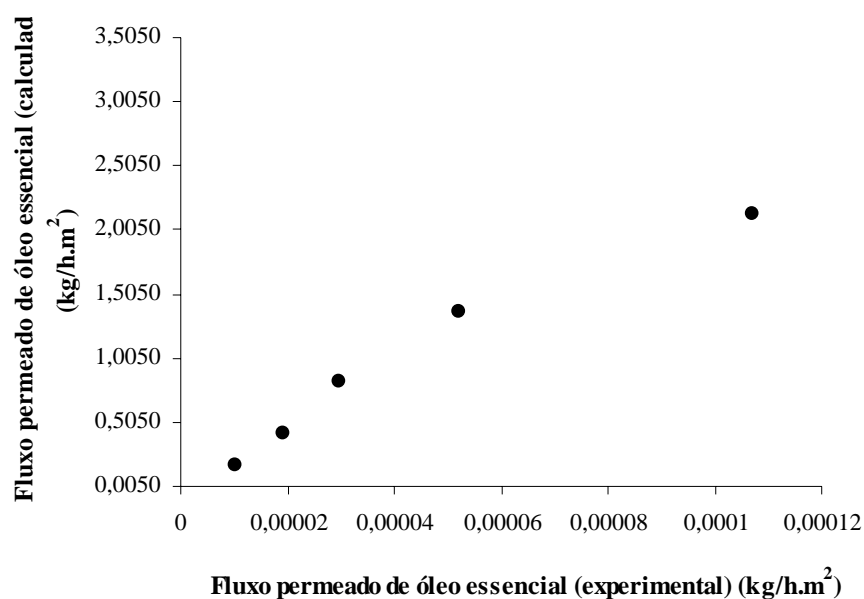


Figura 5.75 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 120 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Verão de 2005

A Figura 5.76 apresenta a relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Nota-se que a minimização da somatória do erro quadrático se apresenta na faixa entre 0,8 e 0,9 em torno de σ igual a 0,83. Para os cálculos da concentração média logarítmica foi utilizado o fator de retenção no valor 0,874 para a condição de 20 bar de gradiente de pressão. O valor σ re-ajustado para de reduzir o erro quadrático entre os valores experimentais e calculados do fluxo permeado de óleo, sendo que os fluxos experimentais referem-se ao índice de retenção de 87,4%. As condições operacionais para este procedimetno foi de 140 bar de pressão e 50°C de temperatura com a amostra do verão de 2005.

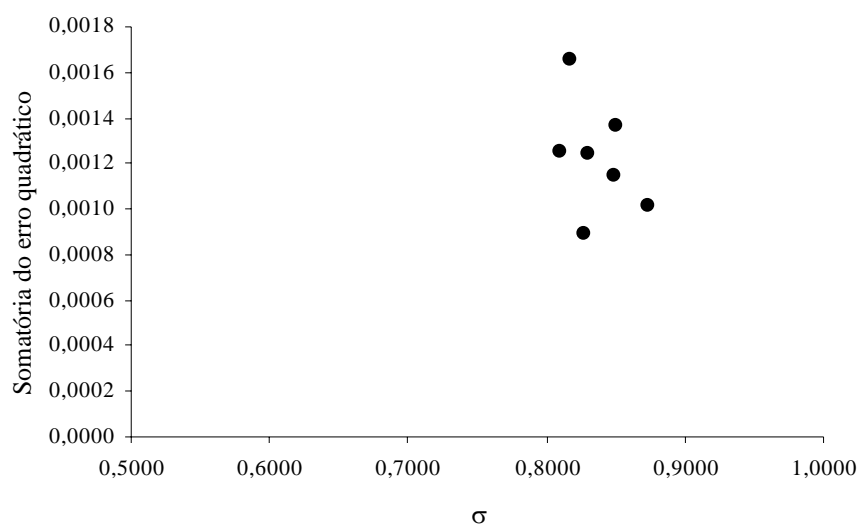


Figura 5.76 - Relação entre a somatória do erro quadrático e o valor de σ . Para 140 bar de pressão e 50°C de temperatura - verão de 2005.

O valor médio de 0,83 encontrado foi ascendente ao processo anterior, apesar da redução, a possibilidade de um fluxo difusivo no caso da permeação do óleo essencial para a 1ª membrana de acetato de celulose, segundo postulado por Onsager.

A Figura 5.77 apresenta os valores J_s experimentais e calculados pela Equação 5.7.2 com o valor ajustado de σ para a 1ª membrana. A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. As condições operacionais foram de 140 bar de pressão e temperatura de 50°C, com uma gradiente de pressão na transmembrana de 20 bar. A amostra de manjeriço de cheiro foi colhida no verão de 2005

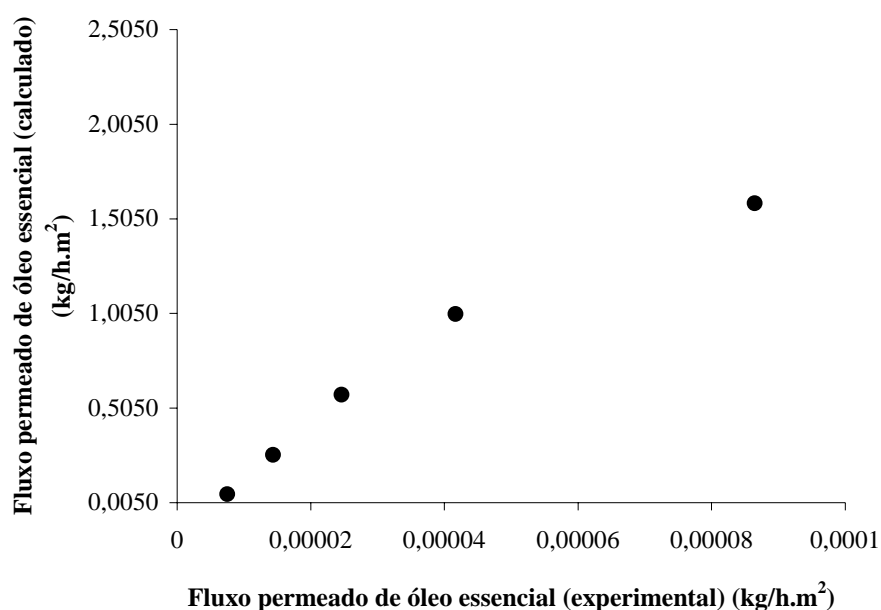


Figura 5.77 - Relação entre os fluxos de óleo essencial experimental e calculado para 140 bar de pressão e 50 °C de temperatura. Verão de 2005

5.8 - Resultados do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente por 72 horas contínuas.

Com os resultados que foram obtidos da aplicação do processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente para um tempo de 180 minutos, estudou-se uma possibilidade de torna-lo contínuo para o melhor desempenho das membranas de osmose inversa de acetato de celulose.

Na tentativa de demonstrar esta possibilidade dois experimentos foram realizados por um período contínuo de 72 horas. Para as primeiras 36 horas se trabalhou com as condições operacionais foram de 140 bar de pressão com temperatura de 40°C no extrator. Nas células de membrana as condições operacionais foram de 140, 120 e 100 bar de pressão com a mesma temperatura de 40°C. Após as 36 horas, passou a trabalhar com as condições operacionais de 120 bar de pressão e nas células com 120,100 e 80 bar de pressão, mantendo a temperatura de 40°C.

A membrana utilizada foi de osmose inversa de acetato de celulose. No processo acoplado contínuo somente os extratores eram trocados a cada 180 minutos mantendo as membranas nas células de separação até o final do processo de 72 horas. Os extratores eram

de 01 litro cada, colocados em paralelo. A quantidade de amostra utilizada foi de 200 gramas com um tempo de repouso de 01 hora para cada extrator. A amostra de manjeriço de cheiro que foi utilizada neste ensaio foi colhida na primavera de 2004. Os extratores eram trocados a cada 180 minutos de extração, totalizando 24 trocas. A quantidade de amostra total utilizada foi de 2400 gramas para cada 36 horas de operação.

Os extratores foram pressurizados sempre uma hora e meia antes para garantir que o tempo de repouso. Nesta etapa em vez de utilizar o solvente armazenado no tanque pulmão, foi utilizado o próprio solvente que circulava no processo até atingir a pressão de trabalho desejada. Em seguida se redirecionava o solvente para o tanque pulmão.

Um fator importante no processo contínuo acoplado é evitar que a pressão do sistema de extração se reduza, pois caso contrário o sistema de pressurização será acionado gerando um pico de pressão nos extratores e conseqüentemente nas células de membranas podendo ocasionar o seu rompimento ou até a sua compactação da membrana prejudicando todo o trabalho.

A Tabela 5.26 apresenta os índices médios de óleo essencial retido na primeira célula de membrana e na segunda célula para as condições aplicadas operacionais aplicadas no processo contínuo acoplado. No processo acoplado de 72 horas não foi realizada análise de (GC\MS), pois o ensaio visou somente testar a duração da membrana em reter o óleo e permear o solvente nas duas células sem a necessidade da sua troca.

Tabela 5.26 - Índices de retenção do óleo essencial no Processo Acoplado por 72 horas para amostra da primavera de 2004, utilizando a membrana de acetato de celulose.

Amostra 12 extratores	Condições de operação	Rendimento médio após 36 horas	Massa de óleo no 1º retentado	Massa de óleo no 2º retentado
2400 gramas	140 bar-40°C	5,74% - 137,76g	112,35 g	25,41 g
2400 gramas	120 bar 40°C	4,63% - 111,12 g	88,00 g	31,12 g

A membrana de osmose inversa de acetato de celulose se comportou com muita eficiência no processo acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente pelas 72 horas de aplicação, novos testes devem ser realizados a fim de melhorar o desempenho deste processo contínuo.

6.0 - CONCLUSÕES.

O presente estudo visou a busca pelo aprimoramento de um segmento de pesquisa tecnológica que utiliza os processos em meio supercrítico com CO₂ denso como solvente e os processos de separação com membranas, acoplando estes dois processos. Com o uso direto da matriz vegetal, fator que não havia sido estudado anteriormente. O uso do dióxido de carbono foi essencial por apresentar uma série de vantagens frente a outros solventes, a grande preocupação nesta tese foi justamente eliminar uma de suas desvantagens, que é o alto custo energético de repressurização e evitar o seu lançamento para o meio ambiente.

A metodologia que foi elaborada para a preparação da amostra, desde a fase da colheita até o armazenamento após a secagem, tanto da folha moída como picada, foi de vital importância para a padronização da amostra evitando a geração de maiores erros experimentais. Já que as amostras foram colhidas em diferentes estações climáticas.

Os experimentos que foram feitos através do processo de extração supercrítica sem a recirculação do solvente foram cruciais no desenvolver da pesquisa, onde se verificou que a quantidade de óleo essencial obtido se alterou com a mudança das condições operacionais (temperatura e pressão e da estação climática). Contudo os melhores rendimentos foram obtidos com as amostras que foram colhidas na primavera de 2003. Apesar do solvente ter sido eliminado para atmosfera nesta etapa, mesmo que em pequena proporção, deve-se levar em consideração que um processo mesmo que em escala menor (piloto) tem a tendência a tornar-se um processo industrial, com isso os danos ambientais serão maiores.

Os fatores que foram inseridos no processo acoplado com reciclo do solvente, como o sentido de fluxo, contribuíram para aperfeiçoar o processo. Onde foi observado que o sentido de fluxo descendente demonstrou uma inviabilidade de uso pela deposição do óleo essencial sobre a membrana de osmose inversa ocasionando com maior facilidade a sua degradação e até mesmo a ruptura. Com o sentido de fluxo ascendente, o óleo que foi fracionado não chegou a se depositar sobre a membrana proporcionando uma maior permeação do solvente sobre a membrana e melhores índices de retenção. A fim de demonstrar quais os fenômenos de transferência de massa que poderiam se ajustar de forma mais adequada para representar o processo.

A vantagem do acoplamento do processo de extração com a separação com membranas em meio supercrítico foi demonstrar que é possível trabalhar diretamente com a matriz vegetal e recircular o solvente no processo de extração, obtendo um composto mais

puro do que os óleos comerciais encontrados no mercado ou de ter que realizar várias extrações, desperdiçando o solvente, para obter uma grande quantidade de óleo essencial para depois ser concentrado ou fracionado. Além de minimizar os custos energéticos na repressurização do solvente para o processo de extração, já que o diferencial de pressão era de 40 bar. Com isso o solvente ainda estava em estado supercrítico em vez de estar no estado gasoso.

Logo, os ensaios com as membranas de osmose inversa de acetato de celulose proporcionaram uma maior retenção para os compostos linalol e o eugenol, além de separar o solvente do óleo, proporcionando o seu uso no processo acoplado com reciclo. Outro fator que foi observado foi a concentração destes compostos no primeiro retentado fazendo com que a membrana apresentasse uma maior seletividade a estes compostos em relação aos demais constituintes presente no óleo essencial de manjeriço de cheiro (*Ocimum basilicum*). Os índices de retenção obtidos para o óleo essencial ficou entre 79% á 88% conforme as condições operacionais adotadas. A retenção do óleo, bem como do linalol e do eugenol foi possível somente na aplicação do fluxo ascendente com a membrana de osmose inversa de acetato de celulose.

O modelo matemático proposto por SPRICIGO (2002) e que foi utilizado para entender melhor os mecanismos de transporte envolvidos no processo apresentaram resultados variados. Onde foi verificado a variação do fluxo calculado e o fluxo experimental do solvente durante o processo de 180 minutos, isto é, os efeitos causados durante o percurso do solvente pela membrana. Estudos mais detalhados devem ser investigados a fim de conhecer quais os reais fenômenos estão envolvidos e quais ocorrem durante o processo acoplado com reciclo. As análises dos resultados experimentais obtidos permitiram verificar que a permeação do solvente segue um padrão tipicamente convectivo. Pode-se dizer que 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.

A utilização da equação matemática que relaciona o fluxo mássico de CO₂ linear com o gradiente de pressão associada à equação que simula o fenômeno de polarização de concentração, serviu para 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, onde a espessura da camada de polarização foi um parâmetro ajustado. Em que se estabeleceu uma relação exponencial

entre o fator de correção e a concentração de óleo na superfície da membrana. A espessura da camada de polarização que melhor ajustou os dados experimentais variou entre 300 e 400 μm , esta variação foi gerada em virtude das diferentes concentrações utilizadas na alimentação das células de membrana. A modelagem matemática da permeação de óleo essencial pela membrana foi realizada com base na termodinâmica dos processos irreversíveis para a primeira membrana, onde foi relacionado o fluxo permeado de óleo com o fluxo permeado total e com a diferença da concentração de soluto na alimentação e no permeado. O coeficiente de reflexão de Staverman (σ) foi utilizado como parâmetro de ajuste visando minimizar a somatória do erro quadrático entre os fluxos experimental e calculado. O valor σ variou conforme a aplicação do modelo aos resultados experimentais de cada processo acoplado e foram obtidos valores entre 0,7 e 0,9, o que indica, pela maior proximidade ao valor 1, um mecanismo de permeação predominantemente difusivo.

O fenômeno de plasticização de membranas poliméricas, conhecido na literatura, é causado pela presença de CO_2 a pressões elevadas. A plasticização causa um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, facilitando a permeação de substâncias pela membrana, o que pode levar a perda de seletividade. No presente trabalho levantou-se a possibilidade deste efeito ter acontecido na primeira membrana já que parte do óleo essencial permeou para a segunda célula de membrana podendo ter levado uma membrana de osmose inversa de acetato de celulose, a apresentar um comportamento predominantemente convectivo com relação ao fluxo permeado de CO_2 , quando se esperava uma predominância de mecanismos difusivos. Este fenômeno deve ser melhor compreendido através do uso de simuladores específicos, onde as características da membrana devem ser incorporadas, já que a quantidade de óleo essencial que permeou foi relativamente baixa. Os resultados experimentais obtidos indicam que, para a utilização da membrana de osmose inversa de acetato de celulose em maior escala, é preciso manter uma baixa concentração de óleo essencial sobre a membrana e promover outros tipos de fluxos que possam reduzir a espessura da camada de polarização e evitar a redução do fluxo permeado de CO_2 .

Uma avaliação preliminar da durabilidade da membrana frente o óleo essencial em condições supercríticas, os ensaios do acoplado com fluxo ascendente e reciclo do solvente por 72 horas se mostrou eficiente para a membrana de acetato de celulose, onde foi constatado que a ruptura da membrana aconteceu após 72 horas de uso nas duas células de membrana. Este indicativo foi muito importante para diagnosticar o tempo de vida útil da membrana no processo acoplado com reciclo na extração do óleo essencial de manjeriço de cheiro bem

como no fracionamento do óleo. Informações sobre a quantidade de compostos que ficaram retidos e suas concentrações não foram observadas já que não foram realizadas as análises de (GC/MS) para estas amostras.

Logo a probabilidade de tornar o processo acoplado com reciclo do nível piloto para uma linha de produção industrial pode ser viável, desde que, novos ensaios na fase de separação com membranas sejam realizados em dimensões maiores. Com o propósito de comparar e verificar se ocorre mudança nos níveis de retenção do óleo e dos compostos com o aumento da área da membrana.

Recomenda-se para a realização de experimentos com o processo acoplado contínuo por mais de 72 horas, a elaboração de um grupo de trabalho para operação do processo. Com o objetivo de verificar até que ponto realmente ocorre ruptura e/ou o entupimento da membrana no processo de separação. Outro fator importante que pode melhorar ainda mais o desempenho do processo acoplado com reciclo do solvente, contínuo ou não, é o acompanhamento através de análises de GC/MS durante o processo de operação da planta piloto. Conforme o resultado das análises pode-se fazer algumas alterações nas condições operacionais melhorando o desempenho dos processos.

Sugere-se para o processo acoplado contínuo a combinação do modelo fenomenológico envolvido no processo de extração supercrítica com os modelos fenomenológicos do processo de separação com membranas, bem como a sua otimização para aperfeiçoamento do processo.

O uso de um sistema de peneiras moleculares em que o linalol é separado pela diferença de peso molecular com relação aos outros compostos em um sistema de membranas é uma proposta futura que deve ser muito bem avaliada a fim de aprimorar ainda mais os conhecimentos científicos e aumentar o desenvolvimento do segmento de pesquisa tecnológica.

Na inovação de novas tecnologias para fortificar o meio científico conclui-se que o fracionamento do óleo essencial de manjeriço de cheiro ocorreu através da combinação do processo de extração supercrítica com o processo de separação com membranas. O linalol e o eugenol foram concentrados no primeiro retentado da unidade de separação com membranas e o restante do óleo essencial foi retido na segunda unidade, viabilizando a recirculação do solvente no processo de extração supercrítica. As membranas de osmose inversa de acetato de celulose foram eficientes para o processo com índices de retenção do óleo e dos compostos em uma faixa média de 80 %.

7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K.M., International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide. Pergamon Press Inc., Elmsford, NY, 1976.
- ALBUQUERQUE, U. Taxonomia e etnobotânica do gênero (*Ocimum L* - Lamiaceae) no nordeste do Brasil. Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Pernambuco - RE. Vol. 01, pp. 125, 1996.
- ÁLVAREZ, S., RIERA, F. A., ÁLVAREZ, R., COCA, J. Prediction of flux and aroma compounds rejection in a reverse osmosis concentration of apple juice model solutions. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 40, pp. 4925-4934, 2001.
- BARBIERI, S., ELUSTONDO, M., URBICAIN, M. Retention of aroma compounds in basil dried with low-pressure superheated steam. Journal of Food Engineering. Vol.65, pp. 109-115, 2004.
- BELAICHE, T., TANTAQUI-ELARAKI, A., IBRAHIMY, A. application of a two levels factorial design to the study of the antimicrobial activity of three terpenes. Sciences Aliments. Vol. 15, pp. 571-578, 1995.
- BITTER, J. G. A. Transport Mechanisms in membrane separation processes, Plenum Press, Nova Iorque, 1991, cap. 2.
- BLANCH, G. P., IBÁÑEZ, E., HERRAIZ, M., REGLERO, G. Use of a programmed temperature vaporizer for off-line SFE/GC analysis in food composition studies. Institute de Fermentaciones Industriales, CSIC, Madrid, Spain Analytical Chemistry. Vol. 66, pp. 888-892, 1994.
- BONNÉ, P. A. C., BEERENDONK, E. F., VANDER HOEK, J. P., HOFMAN, J. A. M. H. Retention of herbicides and pesticides in relation to aging of RO membranes. Desalination. Vol. 132, pp. 189-193, 2000.
- CALAME, J. P. S, R. CO₂ extraction in the flavors and perfumery industries. Chemistry and Industry, Vol. 19, pp. 399-402, 1982.
- CARLSON, L. H. C., MACHADO, R. A. F., SPRICIGO, C. B., PEREIRA, L. K., BOLZAN, A. Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide. The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 21, pp. 33-39, 2001
- CASABIANCA, H., GRAFF, J. B., FAUGIER, V., FLEIG, F., GRENIER, C. enantiomeric distribution studies of linalool and linalyl acetate. A powerful toll for authenticity control of essential oils. Journal of high resolution chromatography. Vol. 21, pp. 107-112, 1998.

- CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI, E. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane process. A Review. *Journal of Membrane Science*. Vol. 181, pp. 111-126, 2001.
- CHAAR, J. da S., Estudos analíticos e modificação química por acetilação do linalol contido no óleo essencial da espécie *Anibia duckei Kostermans*. Tese de doutorado da Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos. Vol 01, pp. 01-150, 2000.
- CHEMFINDER, base de dados de compostos químicos de óleos essenciais, <http://chemfinder.carbridgesoft.com/result.asp> acesso em novembro de 2003.
- CRAVEIRO, A. A., Óleos essenciais de plantas do Nordeste. Edições UFC-Fortaleza. 1981.
- CRAVEIRO, A. A., Determinação estrutural dos componentes presentes em óleos essenciais. In: 1º Simpósio de óleos Essenciais. Fundação Cargil. Campinas. Vol. 01, pp. 120-125, 1985.
- DÍAZ-MAROTO, M. C., PEREZ-COELLO, M. S., CABEZUDO, M. D. Supercritical carbon dioxide extraction of volatiles from spices, comparison with simultaneous distillation-extraction. *Journal of Chromatography A*. Vol. 947, pp. 23-29, 2002.
- ELISABETSKY, E., MARSCHNER, J., SOUZA, D. O. Effects of linalool on glutamatergic system in the rat cerebral-cortex. *Neurochemical Research*. Vol.20, pp. 461-465, 1995.
- ELISABETSKY, E., BRUM, L. F., S., SOUZA, D. O. Anticolvulsant properties of linalool in glutamate-related seizure models. *Phytomedicine*. Vol. 06, pp. 107-113, 1999.
- EMBRAPA, Plantas Medicinais em Porto Velho - RO. <http://www.EMBRAPA.gov.br> , acesso em abril de 2005.
- FERNANDES, C. P., FACANALI, R., TEIXEIRA, J. P. T., FURLANI, R. P., MARQUES, M. O. M. *Horticultura brasileira*, Brasília. Vol. 22, pp.260-264, 2004.
- FLORÊNCIO, M. I. V. S. A indústria de aromas e fragrâncias em Portugal. In: Jornadas ibericas de plantas medicinales, aromaticas y de aceites esenciales, Madrid, ES. Livro de Resumos. Madrid, ES: Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Vol. 01, pp. 333-352, 1992.
- FROST, A. A. PEARSON, R. G. kinetics and mechanism, 2ed. Ney York, John Wiley & Sons, 1961.
- GARCÉS, A. C. Estudio sobre las destilarias en la Region de Castilla - La Mancha. In: Jornadas Ibericas de Plantas Medicinales, Aromaticas y de Aceites Essenciales. Madrid, ES. Livro de Resumos. Vol. 1, pp. 383-388, 1992.

- GOTTLIEG, O. R., FINEBERG, M., GUIMARÃES, M. L., MAGALHÃES, M. T., MARAVALHAS, M. Associação brasileira de pesquisa sobre plantas aromáticas e óleos essenciais. Boletim 11, pp 1-13, 1965.
- GUENTHER, E. The Constituents of Essential Oils. The Essential Oils Journal. Van Nostrand Jersey, Vol. 2. D., pp. 852, 1981.
- 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.
- HIGASHIJIMA, T., OHYA, H., TSUCHIYA, Y., TOKUNAGA, H., AIHARA, M., NEGISHI, Y. Separation of supercritical fluid mixtures of CO₂ and petroleum components with an asymmetric polyamides membrane. Journal of Membrane Science, Vol. 93, pp. 165-173, 1995.
- HO, W. S. W., SIRKAR, K. K. Membrane Handbook. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992.
- KERROLA, K. Literature review: Isolation of essential oils and flavors compounds by dense carbon dioxide. Food Rev Int. Vol. 11, pp. 547-573, 1995.
- LANG, Q., WAI, C. M. Supercritical fluid extraction in herbal and natural product: studies-a practical review. Talanta. Vol. 53, pp. 771-782, 2001.
- LETIZIA, C. S., COCCHIARA, J., LALKO, J., API, A. M. Fragrance material review on linalool. Food and Chemical Toxicology. Vol.41, pp 01-23, 2003.
- LOEB, S. & SOURIRAJAM, S. Sea water demineralization by means of an osmotic membrane. Adv. Chem. Ser., Vol. 28, p.117, 1962
- MARTINS, E.R. Morfologia interna e externa, caracterização isozimática e óleo essencial de *Ocimum selloi* Benth. Dissertação Mestrado em Fitotecnia. Universidade Federal de Viçosa - MG, Vol. 01, pp. 01-97, 1996.
- MARTINS, E. R., CASTRO, D. M., CASTELLANI, D. C., DIAS, J. E. Plantas Mediciniais. Edição Imprensa Universitária. Universidade Federal de Viçosa, MG. Vol. 01, pp. 01-220, 1995.
- MATSUURA, T. Synthetic membranes and membrane separation processes. CRC Press. USA. Pp. 387p 1994.
- MENAKER, A., KRAVETS, M., KOEL, M., ORAV, A. Identification and characterization of supercritical fluid extract from herbs. C.R. Chimie. Vol.7, pp. 1-5, 2004.
- MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Edition. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands. pp. 144, 1991.

- PERRY, R. H., GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. 7th Edition, London: McGraw Hill, 1997.
- PIRES, M. G. M., ANDRADE, L. H. C. Plantas utilizadas nos cultos afro-brasileiros em Recife. in: Anais do congresso nacional de botânica- Universidade Federal de Ouro Preto-MG. Vol.37, pp. 477-498, 1986.
- PRATES, H. T., LEITE, R.C., CRAVEIRO, A. A., OLIVEIRA, A. B. Identification of some chemical components of the essential oil from molasses grass (*Melinis minutiflora* Beauv.) and activity against Cattle-tick (*Boophilus microplus*). Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 09, nº 05, pp. 193-197, 1998.
- REVERCHON, E., SENATORE, F., Isolation of rosemary oil: Comparison between hydro distillation and supercritical CO₂ extraction. Flavour Fragrance Journal, Vol. 7, pp. 227-230, 1992.
- REVERCHON, E., TADDEO, R. Extraction of sage oil by supercritical CO₂: Influence of some process parameters. The Journal of Supercritical Fluids, No. 8, pp. 302-309, 1995.
- REVERCHON, E., Mathematical modeling of supercritical extraction of sage oil. AIChE Journal, Vol. 42, No. 6, pp. 1765-1771, 1997.
- ROMERO, J., GIJIU, C., SANCHEZ J., RIOS, G. M. A unified approach of gas, liquid and supercritical solvent transport through micro porous membranes. Chemical Engineering Science. Vol. 59, pp. 1569 - 1576, 2004.
- RUDIE, B. J., TORGRIMSOM, T. A., SPATZ, D. D. (1985) Reverse osmosis and ultra filtration membrane compactation and fouling studies. www.osmonics.com. <http://www.osmonics.com/products/page732.htm>, acesso em 03 de junho de 2003.
- SANDERS, N. Food legislation and the scope for increased use of near-critical fluid extraction operations in the food, flavorings and pharmaceutical industries. pp. 35-49, 1993.
- SARMENTO, L. A., Separação de óleos essenciais de CO₂ supercrítico através de membranas de osmose inversa. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC. Vol. 01, pp.01-110, 2002.
- SARMENTO, L. A. V., SPRÍCIGO, C. B., PETRUS, J. C. C., CARLSON, L. H. C., MACHADO, R. A. F. Performance of reverse osmosis membranes in the separation of supercritical CO₂ and essential oils. Journal of Membrane Science. Vol. 237, pp. 71-76, 2004.

- SARRADE, S., RIOS, G. M., CARLÉS, 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., CARLÉS, M. Supercritical CO₂ extraction coupled with nanofiltration separation. Applications to natural products. *Separation and Purification Technology*, Vol. 14, pp. 19-25, 1998.
- SARRADE, S., GUIZARD, C., RIOS, G. M. New applications of supercritical fluids and supercritical fluids processes in separation. *Separation and Purification Technology*. Vol. 32, pp. 57-63, 2001.
- SARTORELLI, L., BRUNNER, G. Separation of extracts from supercritical carbon dioxide by means of membranes. In: proceedings of the 2nd International meeting on high pressure chemical engineering , Hamburg, Germany, 2001.
- SEMENOVA, S. I., OHYA, H., HIGASHIJIMA, T., NEGISHI, Y. Separation of supercritical CO₂ and ethanol mixtures with an asymmetric polyamides membrane. *Journal of Membrane Science*, Vol. 74, pp. 131-139, 1992.
- SEMIKOLENOV, A. V., ILYNA, I. I., SIMAKOVA, L., I. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 211, pp. 91-107, 2001.
- SIMON, J. E. New crop introduction: exploration, research and commercialization of aromatic plants in the new world. *Acta Horticulture*. Vol. 331, pp. 209-221, 1993.
- SPRÍCIGO, C. B., BOLZAN, A., MACHADO, R. A. F., CARLSON, L. H. C., PETRUS, J. C. C. Separation of nutmeg essential oil and dense CO₂ with a cellulose acetate reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science*. Vol. 188, pp. 173-178, 2001.
- SPRÍCIGO, C. B. Utilização de uma membrana polimérica para a separação de misturas de óleo essencial de noz nescada e dióxido de carbono denso. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Vol. 01, pp.01-76, 2002.
- STRATHMANN, H. Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. *AIChE Journal*, Vol. 47, pp. 1077-1087, 2001.
- SUGAWARA, Y., HARA, S., TAMURA, K., FUJII, T., NAKAMURA, K., MASUJIMA, T., AOKI, T. Sedative effects of inhalation of essential oils of linalool: sensory evaluation and physiological measurements using optically active linalool. *Analytica Chimica Acta*. Vol. 365, pp 293-299, 1998.
- TOROK, M. The filtration spectrum. (1994) www.osmonics.com, <http://osmonics.com/products/page808>, acesso em junho de 2002.

- VADI, P. K., RIZVI, S. S. H. Experimental evaluation of a uniform transmembrane pressure cross flow microfiltration unit for the concentration of micellar casein from skim milk. *Journal of Membrane Science*. Vol. 189, pp. 69-82, 2001.
- VERLET, N. The world herbs and essential oils economy - analysis of the medium term development. *Acta Horticulture*. Vol. 306, pp. 474-481, 1992.
- VIEIRA, R. F., SIMON, J. E. Chemical characterization of basil (*Ocimum spp.*) found in the markets and use in traditional medicine in Brazil. *Economic botany*. Vol. 54, pp. 207-216, 2000.
- WILLIAMS, D. F. Extraction with supercritical gases. **Chemical Engineering Science**, 38, p. 1769 - 1788, 1981.
- WEI, R. B., YUAN, Y., LI, H. X. Solid acid-catalysed synthesis of linalyl acetate in the presence of HMCM-41. *Gazzeta Chimica Italiana*. Vol. 127, pp. 811-813, 1997.

8.0 - APÊNDICE -A. - COMPOSTOS DO MANJERICÃO DE CHEIRO.

Composição química	folha estreita						folha larga				
	30 DAT ¹		54 DAT		42 DAT ²		54 DAT				
	HP	Sp	Sc	HI	Sp	Sc	HI	Sc	HI	Sp	Sc
a-pineno	0,2	0,3	0,4	0,1	0,2	0,5	0,5	-	0,3	0,5	0,5
Sabineno	0,3	0,3	0,4	0,1	0,2	0,4	0,8	0,3	tr	0,8	0,7
b-pineno	0,6	0,7	1,0	0,4	0,5	0,9	1,5	0,4	0,3	1,3	1,4
Mirceno	1,0	1,3	1,4	1,0	0,7	1,5	2,0	0,9	0,4	1,6	1,7
Limoneno	0,4	0,5	0,5	0,6	0,4	0,9	1,0	0,2	0,5	0,7	0,8
1,8-dineol	3,4	5,0	4,6	2,7	4,6	4,9	5,3	2,9	1,8	6,3	4,6
Cis-ocimeno	0,3	0,6	0,8	0,3	0,3	1,0	1,8	0,6	0,3	1,9	1,8
Trans-4-tujanol	0,2	0,4	tr	-	tr	-	-	-	tr	tr	-
Linalol	53,0	51,2	45,5	54,3	59,8	44,3	36,6	37,4	22,7	33,4	25,1
Terpin-4-ol	0,5	1,0	0,4	0,3	0,5	0,5	-	-	tr	tr	tr
a-terpinol	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	-	0,4	0,6	0,6
Acetato de bornila	1,1	1,2	1,1	1,4	1,2	2,8	1,9	3,8	3,6	3,4	4,2
Eugenol	1,2	1,5	2,4	1,2	0,8	2,0	2,0	tr	0,8	2,2	2,0
a-copaeno	0,4	-	0,5	0,4	0,4	0,5	tr	tr	0,6	0,4	0,4
Acetato de geranila	0,4	0,4	0,3	tr	0,5	tr	-	-	tr	-	tr
b-bourboneno	tr	tr	tr	tr	-	-	-	-	0,4	tr	tr
b-cubebeno	0,3	tr	0,5	0,2	0,2	0,4	-	-	tr	0,3	0,4
b-elemeno	1,4	1,7	2,0	2,3	3,0	3,1	1,8	1,9	5,5	2,0	3,9
Metil eugenol	2,1	1,9	1,7	tr	tr	-	0,6	-	tr	-	0,5
a-cis-bergamoteno	-	tr	tr	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
Trans-carlofileno	-	tr	tr	tr	-	tr	tr	-	0,4	-	tr
a-trans-bergamoteno	6,7	6,6	6,6	9,5	7,5	7,5	14,4	19,7	19,0	14,8	13,1
a-gualeno	1,0	1,0	1,2	1,2	1,5	1,5	1,0	1,2	0,9	0,7	0,9
b-cis-fameseno	tr	tr	tr	-	tr	0,2	-	-	0,3	tr	tr
a-humuleno	0,7	0,6	0,9	0,6	1,0	0,7	0,7	0,6	tr	0,6	1,3
b-trans-fameseno	3,1	2,0	2,4	1,6	0,4	0,5	3,6	2,0	3,9	1,7	1,9
Cis-murolo-4(14),5 dieno	0,7	0,3	0,8	0,7	0,7	0,8	0,7	0,7	1,2	0,8	1,1
Germacreno-D	4,8	5,6	6,3	5,7	6,6	6,8	5,3	6,9	8,1	7,8	9,1
b-selineno	0,4	tr	0,4	0,6	-	0,5	1,0	1,3	1,4	1,1	tr
Biclogemacreno	1,1	1,1	1,6	0,8	1,0	1,1	1,3	1,1	1,0	1,0	1,5
b-trans-gualeno	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
a-bulneseno	2,2	3,0	2,9	3,2	4,1	3,9	2,9	3,0	3,0	2,2	4,3
b-bisaboleno	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	-	0,4	tr	tr
g-cadineno	3,8	3,2	4,2	3,8	3,5	4,2	3,9	4,0	5,8	3,9	5,0
b-sesequifelandreno	tr	tr	tr	0,3	tr	0,3	0,6	0,8	2,2	0,8	0,8
Epatuleno	tr	tr	-	-	tr	-	-	-	tr	-	-
1-10-di-epi-cubenol	0,7	0,7	0,9	0,5	0,5	0,7	0,8	0,7	1,2	0,8	1,1
Cubenol	5,7	6,0	6,7	4,0	3,9	4,9	5,3	6,0	8,0	5,6	7,1
Total Identificado	98,1	98,5	98,8	98,5	98,1	98,0	97,6	96,7	94,3	97,4	96,0

¹DAT = dias após o transplante; ²tratamento Sp = óleo sofreu decomposição após extração; HI = Hidroponia; Sc = substrato comercial; Sp = substrato preparado

Fonte: Fernandes *et al.* (2004).

Figura 8.1 - Tabela dos compostos químicos presentes no manjericão de cheiro. Fernandes *et al.* (2004).

8.0 - APÊNDICE -B. - PUBLICAÇÕES EM CONGRESSOS.

Publicações em Congressos:

Pokrywiecki, J. C.; Machado, R. A. F.; Kuhnen, N. C.; Bolzan, A.; Carlson, L. H. C. **Separation of Active Principles from the Essential Oil of Medicinal Plants with Supercritical Carbon Dioxide and Reverse Osmosis Membrane.** *V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids.* Florianópolis - SC. Abril 2004.

Pokrywiecki, J. C., Machado, R. A. F.; Kuhnen, N. C.; Bolzan, A.; Nunes, A. G.; Tamanini, T. R. **Processo de Fracionamento com Membranas em Meio Supercrítico para Concentração do Linalol Extraído do Manjeriço (*Ocimum basilicum*).** In: CRICTE, 2004, Curitiba. *XIX Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia.* Curitiba: UFPR, 2004. V.1. p.67.

Pokrywiecki, J. C., Machado, R. A. F.; Kuhnen, N. C.; Bolzan, A.; Nunes, A. G.; Tamanini, T. R. **Propriedades Físico-Químicas dos Compostos do Manjeriço e sua Influência no Processo de Separação com Membranas** In: CRICTE, 2004, Curitiba. *XIX Congresso Regional de Iniciação Científica e Tecnológica em Engenharia.* Curitiba: UFPR, 2004. V.1. p.69.

Pokrywiecki, J. C.; Bolzan, A.; Machado, R. A. F.; Sarmiento, L. A. V.; Tamanini, T. R.; **Processo de Fracionamento com Membranas em Meio Supercrítico para Concentração do Linalol com Extrações do Óleo Essencial de Manjeriço de Cheiro (*Ocimum Basilicum*).** *SEPEX - Semana de Ensino Pesquisa e Extensão.* UFSC. Florianópolis - SC. 2005.

Pokrywiecki, J. C., Machado, R. A. F.; Kuhnen, N. C.; Bolzan, A.; Petrus, J. C. C.; Nunes, A. G.; Tamanini T. R. **Process of Fractionation with Membranes in Supercritical way for Concentration to Linalol with Extractions of Essential Basil Oil.** 3º Simpocal - Simpósio em Ciência de Alimentos. UFSC-CCA - Florianópolis - SC. 2005.

8.0 - APÊNDICE -C. – LAUDOS DA EMBRAPA.

A Figura 8.2 representa o laudo técnico proveniente da amostra de óleo essencial coletada do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 100 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	108/03

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias Av. das Américas 29501 Guaraniá 23020-470 Rio de Janeiro, RJ Telefone: (21) 2410 7400 Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498
 Empresa Agroindustrial de Alimentos e-mail: sac@cta.embrapa.br Homepage: www.cta.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N.º - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 08 Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/07/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	4,2	1,8-cienol
9	0,5	Hidrato de sabineno
10	1	Fenchonal
11	20,1	Linalol
12	8,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,5	n.i.
15	0,3	4-terpineol
16	2,4	Alfa-terpineol
17	10,2	Eugenol
18	0,7	Alfa-copaeno
19	0,5	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,8	n.i.
22	3,3	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	2	n.i.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0,7	n.i.
28	9,2	Germacreno D
29	0	n.i.
30	2,1	Biciclogeracreno
31	2,3	Gama-cadineno
32	0,5	Delta-cadineno
33	1,9	Espatulenol
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	2,5	Epi-alfa-cadinol
36	4	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,5	Acetato de fitol
45	0	tetracosano

Figura 8.2 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 100 bar 40°C.

A Figura 8.3 representa o laudo técnico proveniente da amostra de óleo essencial coletada do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	107/03

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisas Agropecuárias

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

Av. das Américas 2950,
Guaratiba

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400

Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498

e-mail: sac@cta.embrapa.br
http://www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 07 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/07/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	4,1	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	1	Fenchonal
11	22,7	Linalol
12	8,4	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,3	Alfa-terpineol
17	11,2	Eugenol
18	0,7	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,8	ni.
22	3,2	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	2	ni.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0,7	ni.
28	8,2	Germacreno D
29	0	ni.
30	2,1	Biciclogeracreno
31	2,2	Gama-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	2,4	Espatuleno
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	2,8	Epi-alfa-cadinol
36	4	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,4	Acetato de fitol
45	0	tetracosano

Figura 8.3 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 120 bar 40°C.

A Figura 8.4 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	106/03

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guararães

29020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498

Empresa Agroindustrial de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 06 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/07/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	3,8	1,8-cienol
9	0,4	Hidato de sabineno
10	0,9	Fenchonal
11	24,4	Linalol
12	7,9	Cânfora
13	0	Mertona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,2	Alfa-terpineol
17	11,9	Eugenol
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourbomeno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,7	ni.
22	3	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	1,9	ni.
25	0,7	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0,6	ni.
28	6,1	Germacreno D
29	0	ni.
30	2	Biciclogeracreno
31	2,1	Gama-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	2	Espatuleno
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	3,6	Epi-alfa-cadinol
36	2	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,4	Acetato de fitol
45	0	tetracosano

Figura 8.4 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 140 bar 40°C.

A Figura 8.5 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	105/03

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisas Agropecuárias

Av. das Américas 29501
Guaratiba

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7488

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 05 Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/07/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	3,9	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	1	Fenchonal
11	26,4	Linalol
12	8,1	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,2	Alfa-terpineol
17	12,2	Eugenol
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,7	ni.
22	3,1	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	1,9	ni.
25	0,7	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0,6	ni.
28	6,2	Germacreno D
29	0	ni.
30	2	Biciclogeracreno
31	2,1	Gamma-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	2	Espatuleno
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	2,7	Epi-alfa-cadinol
36	2	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,4	Acetato de fitol
45	0	tetraceno

Figura 8.5 - Laudo Técnico referente amostra - inverno- 2003 - 120 bar 50°C.

A Figura 8.6 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	104/03

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisas Agropecuárias

Av. das Américas 29501
Guaratiba
29020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7300
Fax: (21) 2410 1090 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 04 Manjerição"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/07/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	4	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	1	Fenchonal
11	27,4	Linalol
12	8,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,3	Alfa-terpineol
17	12,5	Eugenol
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,7	ni.
22	3,1	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	1,9	ni.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0,6	ni.
28	7,2	Germacreno D
29	0	ni.
30	2,1	Biciclogeracreno
31	2,2	Gamma-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	2,5	Espatulenol
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	2,2	Epi-alfa-cadinol
36	3	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,4	Acetato de fitol
45	0	tetracosano

Figura 8.6 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2003 - 140 bar 50°C.

A Figura 8.7 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 100 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática da primavera de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	125/03

Mínisterio de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Empresa Agroindústria de
Alimentos

Av. das Américas 29501
Guaratiba

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410 1090 / 2410 7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 05 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/09/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,3	Alfá-pineno
2	0,2	Canfeno
3	0,3	Sabineno
4	0,6	Beta-pineno
5	0,3	Mirceno
6	0,1	Para-cimeno
7	1,0	Limoneno
8	10,9	1,8-cienol
9	0,6	Hidrato de sabineno
10	0,7	Fenchonal
11	28,4	Linalol
12	11,9	Cânfora
13	0,1	Mentona
14	0,6	ni.
15	0,5	4-terpineol
16	3,2	Alfá-terpineol
17	12,8	Eugenol
18	0,3	Alfá-copaeno
19	0,2	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0,2	ni.
22	3,2	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gujuneno
24	4,2	ni.
25	0,7	Alfá-humuleno
26	0,2	Beta-farneseno
27	0,5	ni.
28	7,5	Germacreno D
29	0,4	ni.
30	0,8	Biciclogeracreno
31	2,0	Gama-cadineno
32	0,6	Delta-cadineno
33	0,1	Espatulenol
34	0,5	1,10-de-epi-cubeno
35	3,6	Epi-alfá-cadinol
36	0,1	Beta-eudesmol
37	0,3	Alfá-cadinol
43	0,1	Acetato de fitol
45	0,4	tetracosano

Figura 8.7 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 100 bar 40°C.

A Figura 8.8 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática da primavera de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	124/03

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisas Agropecuárias

Av. das Américas 29501
Guaratiba

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N^o. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 04 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/09/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,1	Alfa-pineno
2	0,0	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,2	Beta-pineno
5	0,3	Mirceno
6	0,0	Para-cimeno
7	1,3	Limoneno
8	5,2	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	0,5	Fenchonal
11	31,6	Linalol
12	9,1	Cânfora
13	0,0	Mentona
14	0,6	ni.
15	0,5	4-terpineol
16	3,4	Alfa-terpineol
17	14,3	Eugenol
18	0,3	Alfa-copaeno
19	0,3	Beta-bourboneno
20	0,0	Beta-cubebeno
21	1,3	ni.
22	2,4	Beta-cariofileno
23	0,0	Beta-gurjuneno
24	3,8	ni.
25	0,7	Alfa-humuleno
26	0,0	Beta-farneseno
27	0,5	ni.
28	6,5	Germacreno D
29	0,4	ni.
30	0,8	Biciclogeracreno
31	2,0	Gamma-cadineno
32	0,5	Delta-cadineno
33	0,0	Espatuleno
34	0,5	1,10-de-epi-cubeno
35	3,8	Epi-alfa-cadinol
36	0,0	Beta-eudesmol
37	0,0	Alfa-cadinol
43	0,5	Acetato de fitol
45	1,2	tetraceno

Figura 8.8 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 120 bar 40°C.

A Figura 8.9 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática da primavera de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	123/03

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisas Agropecuárias

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

Av. das Américas 29501
Guaratiba

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400

Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br

Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 03 Manjerição"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/09/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,0	Alfa-pineno
2	0,0	Canfeno
3	0,0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0,0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	3,7	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	0,9	Fenchonal
11	35,7	Linalol
12	7,6	Cânfora
13	0,0	Mentona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,1	Alfa-terpineol
17	16,1	Eugenol
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,6	ni.
22	3,3	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	1,8	ni.
25	0,7	Alfa-humuleno
26	0,0	Beta-farneseno
27	0,6	ni.
28	8,8	Germacreno D
29	0,0	ni.
30	1,9	Biciclogeracreno
31	2,0	Gamma-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	0,2	Espatuleno
34	0,5	1,10-de-epi-cubeno
35	3,5	Epi-alfa-cadinol
36	0,2	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,6	Acetato de fitol
45	1,3	tetraceno

Figura 8.9 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 140 bar 40°C.

A Figura 8.10 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática da primavera de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	122/03

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisas Agropecuárias

Av. das Américas 29501
Guaratiba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410 1090 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 02 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/09/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,1	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,2	Beta-pineno
5	0,3	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	1,5	Limoneno
8	5,3	1,8-cienol
9	0,5	Hidrato de sabineno
10	0,6	Fenchonal
11	32,4	Linalol
12	9,3	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,7	ni.
15	0,6	4-terpineol
16	3,8	Alfa-terpineol
17	14,5	Eugenol
18	0,3	Alfa-copaeno
19	0,3	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	1,5	ni.
22	2,7	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	4,1	ni.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0,6	ni.
28	6,6	Germacreno D
29	0,5	ni.
30	0,9	Biciclogeracreno
31	2,0	Gama-cadineno
32	0,6	Delta-cadineno
33	0	Espatulenol
34	0,6	1,10-de-epi-cubeno
35	3,8	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
43	0,7	Acetato de fitol
45	0	tetracosano

Figura 8.10 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 120 bar 50°C.

A Figura 8.11 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática da primavera de 2003.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	121/03

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
 Embrapa Agroindústria de Alimentos

Av. das Américas 29501
 Guaratiba
 23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7100
 Fax: (21) 2410.1090 / 2410 7498
 e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
 Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 01 Manjeriçao"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 23/09/2003

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	3,8	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	0,9	Fenchona l
11	36,4	Linalol
12	7,8	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,1	Alfa-terpineol
17	16,4	Eugenol
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,6	ni.
22	3	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	1,8	ni.
25	0,7	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0,6	ni.
28	9,0	Germacreno D
29	0	ni.
30	1,9	Biciclogeracreno
31	2,0	Gama-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	3,6	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
43	0,4	Acetato de fitol
45	0	tetracosano

Figura 8.11 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2003 - 140 bar 50°C.

A Figura 8.12 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	248/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guaratiba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1690 / 2410 7498

Empresa Agroindustrial de
Alimentos

e-mail: sec@ctoc.embrapa.br
Homepage: www.ctoc.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N^o - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 08 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 18/08/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Carfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	4	1,8-cienol
9	0,4	Hidrato de sabineno
10	1	Fenchonal
11	27,4	Linalol
12	8,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,4	ni.
15	0,3	4-terpineol
16	2,3	Alfa-terpineol
17	12,5	Eugenol
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	1,7	ni.
22	3,1	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	1,9	ni.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0,6	ni.
28	7,2	Germacreno D
29	0	ni.
30	2,1	Biclogeracreno
31	2,2	Gama-cadineno
32	0,4	Delta-cadineno
33	2,5	Epatulenol
34	0,3	1,10-de-epi-cubeno
35	2,2	Epi-alfa-cadinol
36	3	Beta-eudesmol
37	0,2	Alfa-cadinol
38	0,4	Acetato de fitol
39	0	tetraceno

Figura 8.12 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 120 bar 40°C.

A Figura 8.13 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	247/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

Av. das Américas 29501
Guaratiba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1680 / 2410 7498

e-mail: sec@ctoc.embrapa.br
ctoc.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 07 Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 18/08/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,1	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,4	Limoneno
8	4,3	1,8-cienol
9	0,5	Hidato de sabineno
10	1	Fenchonal
11	25,1	Linalol
12	9,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,5	ni.
15	0,4	4-terpineol
16	3	Alfa-terpineol
17	9,7	Eugenol
18	0,8	Alfa-copaeno
19	0,5	Beta-bourboneno
20	0,4	Beta-cubebeno
21	2,3	ni.
22	4,1	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	2,6	ni.
25	0,9	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0,8	ni.
28	6,2	Germacreno D
29	0	ni.
30	2,7	Biciclogeracreno
31	2	Gamma-cadineno
32	0,5	Delta-cadineno
33	1,8	Espatulenol
34	0,4	1,10-de-epi-cubeno
35	1,9	Epi-alfa-cadinol
36	2,7	Beta-eudesmol
37	0,3	Alfa-cadinol
38	0,5	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.13 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 140 bar 40°C.

A Figura 8.14 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	250/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guaratingá
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sec@ctoc.embrapa.br
Homepage: www.ctoc.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 10 Manjeriçao"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 18/08/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,0	Alfa-pineno
2	0,0	Canfeno
3	0,0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0,0	Para-cimeno
7	0,4	Limoneno
8	4,1	1,8-cienol
9	0,5	Hidrato de sabineno
10	1,0	Fenchona 1
11	24,1	Linalol
12	8,2	Cãfora
13	0,0	Mentona
14	0,5	ni.
15	0,4	4-terpineol
16	3,0	Alfa-terpineol
17	11,4	Eugenol
18	0,8	Alfa-copaeno
19	0,5	Beta-bourboneno
20	0,4	Beta-cubebeno
21	2,3	ni.
22	4,2	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	2,6	ni.
25	0,9	Alfa-humuleno
26	0,0	Beta-farneseno
27	0,8	ni.
28	5,8	Germacreno D
29	0,0	ni.
30	2,7	Biciclogeracreno
31	2,0	Gama-cadineno
32	0,5	Delta-cadineno
33	1,9	Espatulenol
34	0,4	1,10-de-epi-cubeno
35	1,6	Epi-alfa-cadinol
36	2,7	Beta-eudesmol
37	0,3	Alfa-cadinol
38	0,5	Acetato de fitol
39	0,0	tetracosano

Figura 8.14 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 120 bar 50°C.

A Figura 8.15 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do processo de extração supercrítica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A amostra se refere à estação climática do inverno de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	249/04

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
 Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
 Empresa Agroindustrial de Alimentos

Av. das Américas 29501
 Guaratã
 23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
 Fax: (21) 2410-1690 / 2410 7498
 e-mail: sec@ctos.embrapa.br
 Homepage: www.ctos.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 09 Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 18/08/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,0	Alfa-pineno
2	0,0	Canfeno
3	0,0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0,0	Para-cimeno
7	0,4	Limoneno
8	4,2	1,8-cienol
9	0,5	Hidato de sabineno
10	1,0	Fenchona 1
11	26,1	Linalol
12	10,2	Cânfora
13	0,0	Mentona
14	0,5	ni
15	0,4	4-terpineol
16	2,5	Alfa-terpineol
17	10,8	Eugenol
18	0,8	Alfa-copaeno
19	0,5	Beta-bourboneno
20	0,4	Beta-cubebeno
21	2,3	ni
22	4,2	Beta-cariofileno
23	0,1	Beta-gurjuneno
24	2,6	ni
25	1,1	Alfa-humuleno
26	0,0	Beta-farneseno
27	0,8	ni
28	6,6	Germacreno D
29	0,0	ni
30	2,8	Biciclogeracreno
31	2,0	Gama-cadineno
32	0,5	Delta-cadineno
33	2,1	Espatuleno
34	0,4	1,10-de-epi-cubeno
35	1,0	Epi-alfa-cadinol
36	2,4	Beta-eudesmol
37	0,3	Alfa-cadinol
38	0,5	Acetato de fitol
39	0,0	tetracosano

Figura 8.15 - Laudo Técnico referente amostra - inverno - 2004 - 140 bar 50°C.

A Figura 8.16 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial da pré-etape do processo acoplado com reciclo, amostra inicial retirada na extração supercritica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	422/04

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias
 Av. das Américas 25501 Guaratuba 23920-470 Rio de Janeiro, RJ Telefone: (21) 2410 7400 Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498
 Embrapa Agroindústria de Alimentos e-mail: sac@ctaa.embrapa.br www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 1E Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,6	Alfa-pineno
2	0,2	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,6	Beta-pineno
5	0,2	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,8	Limoreno
8	3,4	1,8-cienol
9	0,5	Hidrato de sabineno
10	1,2	Fenchora l
11	39,3	Linalol
12	9,1	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,3	n.i.
15	0,3	4-terpineol
16	4,1	Alfa-terpineol
17	13,3	EugenolL
18	0,6	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	3	Beta-cariofileno
23	1,8	Beta-gurjuneno
24	1,6	n.i.
25	1	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	8	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,6	Biclogeracreno
31	3	Gama-cadineno
32	2	Delta-cadineno
33	0	EspatulenoL
34	2	1,10-de-epi-cubenoL
35	2	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,6	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.16 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 40°C.

A Figura 8.17 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 1º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	423/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guaratiba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

Empresa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. -- TRINDADE -- CEP: 88040-970 -- FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 1R Manjeriçao"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,6	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,2	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,2	Limoneno
8	1,6	1,8-cienol
9	0,3	Hidrato de sabineno
10	1,2	Fenchona l
11	37,3	Linalol
12	1,9	Cânfora
13	0	Mentona
14	0	n.i.
15	0	4-terpineol
16	0,8	Alfa-terpineol
17	12,1	Eugenol
18	0,4	Alfa-copaeno
19	0,2	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	0	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	0	n.i.
25	0,2	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	0,7	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,5	Biciclogeracreno
31	0,2	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	0	1,10-de-epi-cubenol
35	0	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.17 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 40°C. 1º retentado

A Figura 8.18 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 2º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 40°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	424/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 20501
Guaratins
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7300
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7488

Empresa Agroindustrial de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. -- TRINDADE -- CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 1P ManjeriçãO"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0,2	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,4	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,6	Limoneno
8	1,8	1,8-cienol
9	0,2	Hidato de sabineno
10	0	Fenchona l
11	2	Linalol
12	7,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,3	n.i.
15	0,2	4-terpineol
16	1,3	Alfa-terpineol
17	1,2	EugenolL
18	0,2	Alfa-copaeno
19	0,2	Beta-bourboneno
20	0,3	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	3	Beta-cariofileno
23	1,8	Beta-gurjuneno
24	1,6	n.i.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	7,3	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,1	Biciclogeracreno
31	2,8	Gama-cadineno
32	2	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	2	1,10-de-epi-cubenol
35	3	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,6	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.18 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 40°C. 2º retentado

A Figura 8.19 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial da pré-etape do processo acoplado com reciclo, amostra inicial retirada na extração supercritica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	428/04

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Av. das Américas 25501 Guarânia 23020-470 Rio de Janeiro, RJ Telefone: (21) 2410-7400 Fax: (21) 2410-1090 / 2410-7498
 Empresa Agroindústria de Alimentos e-mail: sac@ctaa.embrapa.br Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 2E Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0,1	Para-cimeno
7	0,4	Limoneno
8	3	1,8-cienol
9	0,2	Hidrato de sabineno
10	0,7	Fenchona l
11	42,4	Linalol
12	11,5	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,8	n.i.
15	0,9	4-terpineol
16	4,4	Alfa-terpineol
17	13,2	Eugenol
18	0,4	Alfa-copaeno
19	0,6	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,1	Beta-cariofileno
23	0,2	Beta-gurjuneno
24	2,2	n.i.
25	1,2	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	7	Germacreno D
29	0,6	n.i.
30	0	Biciclogeracreno
31	3,1	Gama-cadineno
32	1	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	0,6	1,10-de-epi-cubenol
35	1,3	Epi-alfa-cadinol
36	0,2	Beta-eudesmol
37	0,7	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.19 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 40°C.

A Figura 8.20 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 1º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	429/04

Melanillo de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 25501
Guaratiba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
http://www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 2R Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,2	Limoneno
8	1,4	1,8-cienol
9	0,2	Hidato de sabineno
10	0,5	Fenchona I
11	38,8	Linalol
12	11	Cânfora
13	0	Mentona
14	0	n.i.
15	0,4	4-terpineol
16	2,5	Alfa-terpineol
17	12,5	Eugenol
18	0,3	Alfa-copaeno
19	0,4	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	1,4	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	0	n.i.
25	0,4	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	6,3	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,4	Biciclogeracreno
31	0	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Epatulenol
34	0	1,10-de-epi-cubenol
35	0	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.20 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 40°C 1º retentado.

A Figura 8.21 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 2º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 40°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	430/04

Mixilândia de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 26501
Guaratins

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 2P Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,5	Limoneno
8	1,6	1,8-cienol
9	0	Hidato de sabineno
10	0,2	Fenchona l
11	3,6	Linalol
12	0,5	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,8	n.i.
15	0,5	4-terpineol
16	0,6	Alfa-terpineol
17	0,7	EugenolL
18	0,1	Alfa-copaeno
19	0,2	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	0,7	Beta-cariofileno
23	2,1	Beta-gurjuneno
24	2,2	n.i.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	0,7	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,2	Biciclogeraceno
31	3,1	Gama-cadineno
32	1	Delta-cadineno
33	0	Espatulenol
34	0,6	1,10-de-epi-cubenol
35	1,3	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,7	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.21 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 40°C 2º retentado.

A Figura 8.22 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial da pré-etape do processo acoplado com reciclo, amostra inicial retirada na extração supercritica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	432/04

Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária* *Av. das Américas 28501 Guaratiba 23020-470 Rio de Janeiro, RJ* *Telefone: (21) 2410 7400 Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498 e-mail: sac@ctaa.embrapa.br Homepage: www.ctaa.embrapa.br*
Embrapa Agroindústria de Alimentos

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 4E Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,4	Alfa-pineno
2	0,2	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,5	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,4	Limoneno
8	3,1	1,8-cienol
9	0,2	Hidrato de sabineno
10	0,9	Fenchona I
11	44,7	Linalol
12	11,1	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,8	n.i.
15	0,9	4-terpineol
16	2,6	Alfa-terpineol
17	12,9	Eugenol
18	0,4	Alfa-copaeno
19	0,6	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,8	Beta-cariofileno
23	1,5	Beta-gujuneno
24	1,8	n.i.
25	1,3	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	6,1	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,8	Biciclogeraceno
31	1,7	Gamma-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	1	1,10-de-epi-cubenol
35	2,1	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,7	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.22 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 50°C.

A Figura 8.23 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 1º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	433/04

*Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento*

*Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária*

*Av. das Américas 25501
Guaratiba*

29020-470 Rio de Janeiro, RJ

*Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498*

*Empresa Agroindustrial de
Alimentos*

*e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br*


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 4R Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,1	Limoneno
8	1,4	1,8-cienol
9	0	Hidrato de sabineno
10	0,6	Fenchona l
11	42,9	Linalol
12	1,5	Cânfora
13	0	Mentona
14	0	n.i.
15	0,5	4-terpineol
16	0,9	Alfa-terpineol
17	11,4	Eugenol
18	0,2	Alfa-copaeno
19	0,3	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	0	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	0	n.i.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	0,9	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,4	Biciclogeraceno
31	0,7	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	0	1,10-de-epi-cubenol
35	0	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.23 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 50°C 1º retentado.

A Figura 8.24 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 2º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	434/04

*Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento*

*Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária*

*Av. das Américas 25501
Guaratiba*

29020-470 Rio de Janeiro, RJ

*Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498*

*Empresa Agroindustrial de
Alimentos*

*e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br*

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, s/nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostrs 4P Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,4	Alfa-pineno
2	0,2	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,4	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	1,7	1,8-cienol
9	0,2	Hidrato de sabineno
10	0,3	Fenchona l
11	1,8	Linalol
12	9,6	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,8	n.i.
15	0,4	4-terpineol
16	1,7	Alfa-terpineol
17	1,5	Eugenol
18	0,2	Alfa-copaeno
19	0,3	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,8	Beta-cariofileno
23	1,5	Beta-gurjuneno
24	1,8	n.i.
25	0,5	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	5,2	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0,4	Biciclogeraceno
31	1	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	1	1,10-de-epi-cubenol
35	2,1	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,7	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.24 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 120 bar 50°C 2º retentado.

A Figura 8.25 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial da pré-etape do processo acoplado com reciclo, amostra inicial retirada na extração supercritica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	438/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

Av. das Américas 29501
Guarânia
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

e-mail: sac@ctsa.embrapa.br
Homepage: www.ctsa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostrs 5E Manjeriçãõ"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,2	Alfa-pineno
2	0,1	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,3	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,4	Limoneno
8	3,2	1,8-cienol
9	0,2	Hidrato de sabineno
10	0,8	Fenchona l
11	46,1	Linalol
12	11,6	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,7	n.i.
15	0,9	4-terpineol
16	3,1	Alfa-terpineol
17	13,5	Eugenol
18	0,4	Alfa-copaeno
19	0,7	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,3	Beta-cariofileno
23	1,4	Beta-gurjuneno
24	2,1	n.i.
25	1,3	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	5,3	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	1,1	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatulenol
34	1,2	1,10-de-epi-cubendol
35	1,8	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,8	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.25 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 50°C.

A Figura 8.26 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 1º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	439/04

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guaratiba
29020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/N.º - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 5P ManjeriçãO"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,1	Limoneno
8	1,5	1,8-cienol
9	0	Hidato de sabineno
10	0,6	Fenchona l
11	44,9	Linalol
12	1,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0	n.i.
15	0,5	4-terpineol
16	1,2	Alfa-terpineol
17	11,4	Eugenol
18	0,2	Alfa-copaeno
19	0,1	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	0	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	0	n.i.
25	0,8	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	0,8	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	0,6	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatulenol
34	0	1,10-de-epi-cubenol
35	0	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.26 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 50°C 1º retentado.

A Figura 8.27 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 2º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era da primavera de 2004.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	440/04

*Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento*

*Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária*

*Av. das Américas 2650
Guararas*

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

*Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498*

*Embrapa Agroindústria de
Alimentos*

*e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br*

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 5P Manjeriço"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 03/11/2004

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,2	Alfa-pineno
2	0,1	Carfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,2	Beta-pineno
5	0,1	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoreno
8	1,7	1,8-cienol
9	0,2	Hidrato de sabineno
10	0,2	Fenchona l
11	1,2	Linalol
12	10,4	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,7	n.i.
15	0,4	4-terpineol
16	1,9	Alfa-terpineol
17	2,1	Eugenol
18	0,2	Alfa-copaeno
19	0,6	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,3	Beta-cariofileno
23	1,4	Beta-gurjuneno
24	2,1	n.i.
25	0,5	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	4,5	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	0,5	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	1,2	1,10-de-epi-cubenol
35	1,8	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,8	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetraceno

Figura 8.27 - Laudo Técnico referente amostra - primavera - 2004 - 140 bar 50°C 2º retentado.

A Figura 8.28 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial da pré-etape do processo acoplado com reciclo, amostra inicial retirada na extração supercritica. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era do verão de 2005.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	529/05

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guaratiba
29020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 3100
Fax: (21) 2410-1680 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 8E Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 08/04/2005

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,3	Alfa-pineno
2	0,2	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,6	Beta-pineno
5	0,2	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	3,1	1,8-cienol
9	0,2	Hidrato de sabineno
10	0,8	Fenchona I
11	45,3	Linalol
12	11,3	Cânfora
13	0	Mertona
14	0,8	n.i.
15	0,6	4-terpineol
16	2,8	Alfa-terpineol
17	13,4	Eugenol
18	0,5	Alfa-copaeno
19	0,8	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,1	Beta-cariofileno
23	1,2	Beta-gurjuneno
24	2,2	n.i.
25	1,3	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	6,4	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biclogeraceno
31	1,2	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	1,1	1,10-de-epi-cubenol
35	2,1	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,8	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.28 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 120 bar 50°C.

A Figura 8.29 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 1º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era do verão de 2005.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	530/05

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

Av. das Américas 26501
Guarânia

23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410.1090 / 2410 7498

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 8R Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 08/04/2005

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,1	Limoneno
8	1,1	1,8-cienol
9	0	Hidrato de sabineno
10	0,7	Fenchona l
11	44,7	Linalol
12	1,2	Cânfora
13	0	Mentona
14	0	n.i.
15	0,5	4-terpineol
16	1,2	Alfa-terpineol
17	11,8	Eugenol
18	0,1	Alfa-copaeno
19	0,5	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	0	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	0	n.i.
25	1	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	1,2	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	0,8	Gamma-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatulenol
34	0	1,10-de-epi-cubenol
35	0	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.29 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 120 bar 50°C 1º retentado.

A Figura 8.30 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 2º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 120 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era do verão de 2005.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	531/05

Mixiáculu de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 29501
Guaratuba
23920-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

Embrapa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 8P Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 08/04/2005

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,3	Alfa-pineno
2	0,2	Carfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,5	Beta-pineno
5	0,2	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,2	Limoneno
8	2	1,8-cienol
9	0,2	Hidato de sabineno
10	0,1	Fenchona I
11	0,6	Linalol
12	10,1	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,8	n.i.
15	0,1	4-terpineol
16	1,6	Alfa-terpineol
17	1,6	Eugenol
18	0,4	Alfa-copaeno
19	0,3	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,1	Beta-cariofileno
23	1,2	Beta-gurjuneno
24	2,2	n.i.
25	0,3	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	5,2	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	0,4	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatulenol
34	1,1	1,10-de-epi-cubenol
35	2,1	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,8	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.30 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 120 bar 50°C 2º retentado.

A Figura 8.31 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial da pré-etape do processo acoplado com reciclo, amostra inicial retirada na extração supercritica. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era do verão de 2005.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	533/05

*Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento*

*Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária*

*Av. das Américas 29501
Guaratiba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ*

*Telefone: (21) 2410 7300
Fax: (21) 2410-1090 / 2410 7498*

*Empresa Agroindústria de
Alimentos*

*e-mail: sac@ctas.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br*

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostraz 9E Manjericão"
AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRAÇA
DATA DE ENTRADA 08/04/2005

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,3	Alfa-pineno
2	0,1	Canfeno
3	0,2	Sabineno
4	0,4	Beta-pineno
5	0,2	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,4	Limono
8	3,1	1,8-cienol
9	0,3	Hidrato de sabineno
10	0,7	Fenchona l
11	48,4	Linalol
12	11,4	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,7	n.i.
15	1,2	4-terpineol
16	2,9	Alfa-terpineol
17	12,1	Eugenol
18	0,3	Alfa-copaeno
19	0,6	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,1	Beta-carofileno
23	1,2	Beta-gurjuneno
24	1,9	n.i.
25	1,2	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	5,1	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	1,3	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	1,3	1,10-de-epi-cubeno
35	1,5	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,9	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.31 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 140 bar 50°C.

A Figura 8.32 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 1º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era do verão de 2005.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	534/05

Ministério de Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Empresa Brasileira
de Pesquisa Agropecuária

Av. das Américas 26501
Guaratuba
23020-470 Rio de Janeiro, RJ

Telefone: (21) 2410 7400
Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498

Empresa Agroindústria de
Alimentos

e-mail: sac@ctaa.embrapa.br
Homepage: www.ctaa.embrapa.br


SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 9R Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 08/04/2005

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0	Alfa-pineno
2	0	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,1	Beta-pineno
5	0	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,1	Limoneno
8	1,3	1,8-cienol
9	0	Hidato de sabineno
10	0,5	Fenchona I
11	47,5	Linalol
12	1,5	Cânfora
13	0	Mentona
14	0	n.i.
15	0,6	4-terpineol
16	0,9	Alfa-terpineol
17	11,3	Eugenol
18	0,2	Alfa-copaeno
19	0,1	Beta-bourboneno
20	0	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	0	Beta-cariofileno
23	0	Beta-gurjuneno
24	0	n.i.
25	0,9	Alfa-humuleno
26	0	Beta-farneseno
27	0	n.i.
28	1,1	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	0,8	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	0	1,10-de-epi-cubenol
35	0	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.32 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 140 bar 50°C 1ºretentado.

A Figura 8.33 representa o laudo técnico da amostra de óleo essencial do 2º retentado processo acoplado com reciclo. As condições operacionais utilizadas foram de 140 bar de pressão com 50°C de temperatura. A estação climática era do verão de 2005.

	LAUDO TÉCNICO	Página:	1/2
		Número do Laudo:	535/05

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Av. das Américas 29501 Telefone: (21) 2410 7400
 Guarânia 23020-470 Rio de Janeiro, RJ Fax: (21) 2410-1080 / 2410 7498
 Embrapa Agroindústria de Alimentos e-mail: sac@ctaa.embrapa.br Homepage: www.ctaa.embrapa.br

SOLICITANTE FUNDAÇÃO DE ENSINO E ENGENHARIA DE SANTA CATARINA - FEESC
ENDEREÇO CAMPUS UNIVERSITÁRIO, S/Nº. - TRINDADE - CEP: 88040-970 - FLORIANÓPOLIS/SC
AMOSTRA ÓLEO ESSENCIAL DE MANJERICÃO
IDENTIFICAÇÃO AMOSTRA NÃO COMERCIAL, IDENTIFICADA PELO SOLICITANTE COMO "Amostra 9P Manjericão"
 AMOSTRA RECEBIDA EM EMBALAGEM LACRADA
DATA DE ENTRADA 08/04/2005

RESULTADOS

Componente	Teor (%)	Identificação
1	0,3	Alfa-pineno
2	0,1	Canfeno
3	0,1	Sabineno
4	0,3	Beta-pineno
5	0,2	Mirceno
6	0	Para-cimeno
7	0,3	Limoneno
8	1,8	1,8-cienol
9	0,3	Hidato de sabineno
10	0,2	Fenchona I
11	0,9	Linalol
12	9,9	Cânfora
13	0	Mentona
14	0,7	n.i.
15	0,6	4-terpineol
16	2	Alfa-terpineol
17	0,8	Eugenol
18	0,1	Alfa-copaeno
19	0,5	Beta-bourboneno
20	0,2	Beta-cubebeno
21	0	n.i.
22	2,1	Beta-cariofileno
23	1,2	Beta-gurjuneno
24	1,9	n.i.
25	0,3	Alfa-humuleno
26	0	Beta-fameseno
27	0	n.i.
28	4	Germacreno D
29	0	n.i.
30	0	Biciclogeraceno
31	0,5	Gama-cadineno
32	0	Delta-cadineno
33	0	Espatuleno
34	1,3	1,10-de-epi-cubenol
35	1,5	Epi-alfa-cadinol
36	0	Beta-eudesmol
37	0,9	Alfa-cadinol
38	0	Acetato de fitol
39	0	tetracosano

Figura 8.33 - Laudo Técnico referente amostra - verão - 2005 - 140 bar 50°C 2ºretentado.