

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**EXTRAÇÃO COM CO₂ A ALTAS PRESSÕES E FRACIONAMENTO
DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO UTILIZANDO PENEIRAS
MOLECULARES**

LOSIANE CRISTINA PAVIANI

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

ABRIL DE 2004

**EXTRAÇÃO COM CO₂ A ALTAS PRESSÕES E FRACIONAMENTO DO
ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM LIMÃO UTILIZANDO
PENEIRAS MOLECULARES**

Losiane Cristina Paviani

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Cláudio Dariva, D.Sc.

(Orientador)

Sibele Pergher, D.Sc.

(Orientadora)

José Vladimir de Oliveira, D.Sc.

Lúcio Cardozo Filho, D.Sc.

Erechim, 30 de abril de 2004

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – CAMPUS DE ERECHIM.

Ao meu marido Gustavo pelo amor, carinho, paciência, apoio e compreensão, dando-me força para enfrentar tantas situações inesperadas. Aos meus pais Mansueto e Neiva por todo carinho e incentivo em mais esta caminhada.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao meu orientador Prof. Cláudio Dariva pela orientação, incentivo, apoio em todos os momentos, pelos conhecimentos transmitidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha orientadora Sibeles, pela experiência transmitida, segurança, tranquilidade e apoio nos momentos em que precisei, pelo carinho e amizade.

À Ângela e Jonathan pela ajuda nas extrações e análise química dos óleos essenciais.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Termodinâmica Aplicada, Marcelo Lanza, Marcelo Grings, Elton, Papa, Marcos, Cacá e Irede pelos momentos de descontração e apoio sempre que necessário.

As amigas Elisandra, Gean, Carina, Márcia, Cristiane e Clarissa pela amizade, apoio e companheirismo.

A AMEX pela concessão de parte da bolsa de estudo.

A todos os professores de Engenharia de Alimentos e Química que de alguma forma contribuíram para a minha formação e realização deste trabalho.

Ao Instituto de Geociências da UFRGS pelas análises de Difractometria de Raios-X e ao Departamento de Química da UFMG pelas análises de Adsorção de N₂.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“A maior recompensa do nosso trabalho
não é o que pagam por ele, mas aquilo
em que ele nos transforma”.

John Ruskin

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

EXTRAÇÃO COM CO₂ A ALTAS PRESSÕES E FRACIONAMENTO DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM LIMÃO UTILIZANDO PENEIRAS MOLECULARES

Losiane Cristina Paviani

Abril/2004

Orientadores: Cláudio Dariva

Sibele Pergher

O uso de fluidos supercríticos na extração de produtos naturais tem-se mostrado como uma potencial tecnologia apresentando inúmeras vantagens em relação à extração com solventes. A extração supercrítica (ESC) de óleos essenciais constitui hoje grande interesse dos mais variados campos da ciência e tecnologia. O interesse no fracionamento de óleos essenciais deve-se a busca por novas fragrâncias, matérias-primas e compostos isolados de alto valor agregado. Em virtude disto, o objetivo do presente trabalho foi verificar a influência das variáveis do processo de extração com dióxido de carbono a alta pressão (temperatura na faixa de 20 °C a 40 °C e pressão entre 100 e 200 bar) sobre o rendimento e perfil químico de óleos essenciais. Também foi o foco do presente estudo o acoplamento do processo de extração de óleos essenciais com fluidos pressurizados e do fracionamento de seus compostos com diferentes peneiras moleculares, entre elas, sílica, alumina, MCM-41, NaY e ZSM-5. O óleo essencial obtido foi analisado por GC/EM. Os resultados indicaram que a composição química dos extratos pode ser modificada manipulando o tipo de fase estacionária.

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Master in Food Engineering

EXTRACTION WITH CO₂ TO HIGH PRESSURES AND
FRACTIONATION OF LEMONGRASS ESSENTIAL OIL USING
MOLECULAR SIEVES

Losiane Cristina Paviani

Abril/2004

Advisors: Cláudio Dariva

Sibele Pergher

The use of supercritical fluids in the extraction of natural products has been showing as a potential technology presenting several advantages in relation to conventional extraction techniques. Now a days, supercritical fluid extraction (SCFE) of essential oils constitutes a field of great interest in varied areas of science and technology. The interest in the fractionation of essential oils is due to the search for new fragrances, raw materials and isolated compounds of high added value. In this sense, the objective of the present work was to investigate the influence of the extraction process variables with carbon dioxide at high pressure (temperatures from 293 to 313 K and pressure between 100 and 200 bar) on the liquid yield and chemical distribution of essential oils. This work is also focused on process of extraction of essential oils with supercritical fluids with the fractionation of the extracts by distinct molecular sieves, among them, sílica, alumina, MCM-41, NaY and ZSM-5. The obtained essential oil was analyzed by GC/MS. The results indicated that the chemical composition of the extracts can be modified by manipulating the type of stationary phase.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
SUMÁRIO.....	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xiii
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Óleos essenciais.....	17
2.1.1 Óleo essencial de capim – limão.....	18
2.2 Processo de extração supercrítica.....	20
2.2.1 Diagrama de fase e condições críticas para uma substância pura.....	21
2.2.2 Propriedades físico-químicas dos gases comprimidos	23
2.2.3 Vantagens e desvantagens.....	25
2.2.4 Dióxido de carbono como solvente	26
2.2.5 Aplicações	28
2.3 Fracionamento de óleos essenciais.....	29
2.4 Zeólitas	32
2.4.1 Zeólita X e Y.....	36
2.4.2 Zeólita ZSM – 5.....	37
2.4.3 Material mesoporoso MCM – 41	37
2.5 Propriedades das zeólitas.....	38
2.6 Adsorção.....	40
2.7 Considerações gerais	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
3.1 Matéria prima.....	44
3.1.1 Fases estacionárias	44
3.2 Caracterização das fases estacionárias	45
3.3 Equipamento de extração e fracionamento supercrítico	51
3.4 Procedimento experimental	54
3.5 Procedimento analítico	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1 Extração supercrítica do óleo essencial de capim-limão a diferentes temperaturas e pressões	58
4.1.1 Análise cromatográfica do óleo essencial de capim-limão	60
4.2 Extração e concentração do óleo essencial de capim-limão com diferentes peneiras moleculares.....	68

4.2.1 Análise cromatográfica do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento	70
4.2.2 Análise cromatográfica do óleo essencial de capim-limão que ficou retido nas colunas de fracionamento	76
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	82
5.1 CONCLUSÕES.....	82
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICE A – ESTRUTURA DOS COMPOSTOS SELECIONADOS DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO.....	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fotografia do capim-limão.	19
Figura 2. Estruturas químicas dos isômeros do citral no óleo essencial de capim-limão (Bauer et al., 2001).	19
Figura 3. Esquema representativo de um processo de extração supercrítica, composto por: (A) cilindro sifonado do solvente, (B) bomba de alta pressão, (C) extrator, (D) válvula de expansão e (E) tubo coletor.	21
Figura 4. Diagrama de fases de um composto puro.....	22
Figura 5. Diagrama de pressão reduzida versus densidade reduzida com as regiões de fluido supercrítico e líquido comprimido de interesse na extração crítica (King et al., 1983; Ferreira, 1991).	24
Figura 6. Variação da massa específica do CO ₂ com a pressão (Angus et al., 1976).....	27
Figura 7. Variação da massa específica do CO ₂ com a temperatura para várias pressões (Angus et al., 1976).	27
Figura 8. Em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).	33
Figura 9. Unidades secundárias de construção	35
Figura 10. Exemplos de poliedros presentes em estruturas zeolíticas.	35
Figura 11. Estrutura da zeólita Y ou X.	36
Figura 12. Estrutura da zeólita ZSM - 5.	37
Figura 13. Mecanismo de síntese da MCM - 41.....	38
Figura 14. Tipos de seletividade geométrica.....	39
Figura 15. Tipos de isotermas de adsorção.	42
Figura 16. Difratogramas de raios - X da zeólita ZSM-5.	47
Figura 17. Difratogramas de raio-X da zeólita NaY.....	47
Figura 18. Difratogramas de raio-X da zeólita alumina.	47
Figura 19. Difratogramas de raios – X da MCM-41.....	47
Figura 20. Difratogramas de raios - X da sílica.	47
Figura 21. Isotherma de adsorção de N ₂ para a ZSM-5.....	49
Figura 22. Isotherma de adsorção de N ₂ para a MCM-41.....	49
Figura 23. Isotherma de adsorção de N ₂ para a NaY.....	49
Figura 24. Isotherma de adsorção de N ₂ para a sílica.	49
Figura 25. Isotherma de adsorção de N ₂ para a alumina.	49
Figura 26. Distribuição de poros para a ZSM-5.....	50
Figura 27. Distribuição de poros para o MCM-41.....	50
Figura 28. Distribuição de poros para a NaY.	50
Figura 29. Distribuição de poros para a sílica.	50
Figura 30. Distribuição de poros para a alumina.....	50
Figura 31. Esquema representativo do equipamento utilizado para extração e fracionamento do óleo essencial de capim limão.	52
Figura 32. Fotografia da unidade experimental de bancada para o processo de extração e concentração de óleos essenciais.	53
Figura 33. Detalhe da zona de coleta do óleo essencial.	54
Figura 34. Fotografia da coluna de fracionamento acoplada ao extrator.....	55
Figura 35. Vista frontal da coluna de fracionamento.	56
Figura 36. Vista lateral das peças que compõem a coluna de fracionamento.	56
Figura 37. Cinética de extração do capim-limão com dióxido de carbono pressurizado.....	59
Figura 38. Cromatograma típico do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com dióxido de carbono a altas pressões.....	60

Figura 39. Influência da temperatura sobre a classe química de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.....	64
Figura 40. Influência da densidade sobre a classe química de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.....	64
Figura 41. Influência da temperatura sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.	66
Figura 42. Influência da densidade sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.	66
Figura 43. Influência da temperatura sobre a relação geranial/neral presente no óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.	67
Figura 44. Influência da densidade sobre a relação geranial/neral presente no óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.	68
Figura 45. Rendimentos obtidos no processo de extração supercrítica acoplado ao fracionamento.....	70
Figura 46. Cromatogramas do óleo essencial que atravessaram as diferentes colunas de fracionamento. (A) Alumina; (B) MCM-41; (C) NaY; (D) Sílica; (E) ZSM-5; (F) Sem fase estacionária.	71
Figura 47. Influência das fases estacionárias sobre a classe química dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão que eluíram pela coluna de fracionamento.....	74
Figura 48. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão (agrupados pelo número de carbonos) que eluíram pela coluna de fracionamento.....	74
Figura 49. Influência das fases estacionárias na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento.....	75
Figura 50. Cromatogramas do óleo essencial das diferentes fases estacionárias que ficaram retidos na coluna de fracionamento.	76
Figura 51. Efeito das fases estacionárias na classe química dos compostos desorvidos..	79
Figura 52. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento, agrupados por número de carbonos.....	79
Figura 53. Influência das fases estacionárias sobre a relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo essencial de capim-limão comercial (Queiroz, 1993).....	20
Tabela 2. Propriedades críticas de vários solventes empregados na extração supercrítica (McHugh & Krukonis, 1994).....	22
Tabela 3. Propriedades físicas associadas a diferentes estados das substâncias (Rizvi et al., 1986).....	24
Tabela 4. Características dos poros de algumas peneiras moleculares.....	34
Tabela 5. Áreas superficiais e volume de poros das peneiras moleculares.	51
Tabela 6. Condições cromatográficas utilizadas na análise do óleo essencial de capim-limão.....	57
Tabela 7. Condições experimentais e rendimentos obtidos.	59
Tabela 8. Compostos do óleo essencial de capim-limão obtido com CO ₂ a altas pressões e identificados via CG/MS.....	61
Tabela 9. Teores médios de compostos selecionados presentes no óleo essencial de capim-limão a diferentes temperaturas e pressões.	61
Tabela 10. Efeito da temperatura sobre a classe química de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.....	62
Tabela 11. Efeito da densidade sobre a classe química de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.	63
Tabela 12. Efeito da temperatura sobre o teor de compostos selecionados presentes no óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.	65
Tabela 13. Efeito da densidade sobre o teor de compostos selecionados presentes no óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.	65
Tabela 14. Influência da temperatura na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.....	67
Tabela 15. Influência da densidade na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO ₂ a alta pressão.....	67
Tabela 16. Condições operacionais e rendimentos obtidos no processo de extração e fracionamento do óleo essencial de capim-limão.....	69
Tabela 17. Teor médio dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtidos no fracionamento com diferentes fases estacionárias	72
Tabela 18. Efeito das fases estacionárias sobre a classe química dos compostos do óleo essencial de capim-limão que eluíram pela coluna de fracionamento.	73
Tabela 19. Efeito das fases estacionárias sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão (agrupados pelo número de carbonos) que eluíram pela coluna de fracionamento.....	73
Tabela 20. Efeito das fases estacionárias na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão que eluiu pala coluna de fracionamento.....	75
Tabela 21. Teor médio dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão que ficaram retidos na coluna fracionamento.....	77
Tabela 22. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento, agrupados por classe química.	78
Tabela 23. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento, agrupados por número de carbonos.	78
Tabela 24. Influência das fases estacionárias sobre a relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento.....	80

1 INTRODUÇÃO

As técnicas que utilizam fluidos supercríticos têm sido apontadas como processos promissores de separação do século XXI, pois combinam características de destilação e extração com solventes. Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura focando o emprego de CO₂ como solvente na extração de produtos naturais (Reverchon, 1992; Polak, 1989; Rodrigues et al., 2003). Os óleos essenciais de plantas são normalmente obtidos por processos de separação, tais como destilação e extração com solventes. Estas técnicas convencionais podem degradar compostos termolábeis ou contaminar o óleo devido ao uso de solventes orgânicos. Nos últimos anos a extração supercrítica (ESC) aplicada a extração de produtos naturais vem ganhando importância nas indústrias químicas e de alimentos (Coelho, 1996). As vantagens da ESC prevalecem principalmente quando se processa produtos de alto valor agregado.

O dióxido de carbono é considerado um solvente adequado para fins de extração de produtos naturais, pois é atóxico, não inflamável, apresenta baixa reatividade, sendo também de fácil obtenção. O dióxido de carbono possui baixa viscosidade e elevados coeficientes de difusão. Sua temperatura e pressão crítica (31,1 °C e 73,8 bar) são facilmente acessíveis, o que diminui os custos de compressão.

O Brasil possui uma flora odorífera muito rica e diversificada que pode ser amplamente explorada, principalmente com a extração dos óleos essenciais e seus derivados que possuem altas cotações no mercado internacional. Tais óleos são utilizados em diversos produtos como perfumes, sabonetes, desodorantes, cosméticos, condimentos, refrigerantes e alimentos novos. Também é grande o seu emprego como medicamentos analgésicos, anti-sépticos, sedativos, expectorantes, estimulantes, etc. (Martins, 1996).

O capim limão é uma gramínea perene, provavelmente de origem asiática e de grande importância para a indústria, principalmente para a extração de óleos essenciais e também para a medicina. O nome capim-limão lhe foi atribuído devido à semelhança com o aroma de limão proveniente do seu elevado teor de citral (Queiroz, 1993).

O óleo essencial de capim-limão é um dos mais importantes óleos essenciais comercializados e é conhecido internacionalmente como óleo essencial de "lemongrass". A composição química do óleo essencial de capim-limão pode ser bastante variável, conforme a diversidade genética, o habitat e os tratos culturais. O óleo essencial é caracterizado pelo

alto conteúdo de citral (constituído pelos isômeros neral e geranial), o qual é utilizado para a produção de vitamina A e betacaroteno (Ferrua, 1994).

A busca pelo fracionamento dos óleos essenciais ocorre por razões variadas: busca de novas fragrâncias e matérias-primas aromáticas, compostos isolados que sejam empregados na produção de outras substâncias de maior valor agregado e obtenção de diversas frações dos óleos para uso variado e sua conseqüente valorização.

O fracionamento com fluidos supercríticos podem ser altamente seletivo pela manipulação de variáveis de operação, o que possibilita a obtenção de produtos com elevado grau de pureza. Um fracionamento seletivo pode ser obtido acoplado ao processo de extração outro processo de separação, como por exemplo, a adsorção. O emprego combinado de extração supercrítica e de adsorção revela-se interessante quando deseja-se separar classes de compostos (Pitol Filho, 1999).

Um dos grandes interesses em se estudar o capim-limão é devido às propriedades farmacológicas de alguns de seus componentes, que atualmente vem sendo pesquisado como uma alternativa aos agentes terapêuticos sintéticos na produção de remédios e fármacos, além da disponibilidade da matéria prima para a realização do estudo.

A motivação principal deste trabalho está observação de que compostos de interesse podem ser separados para aumentar o seu valor agregado e a revisão da literatura permitiu verificar a carência existente no que diz respeito a estudos que exploram a união de duas áreas do conhecimento que englobam a extração e a concentração de óleos essenciais em um único processo, bem como uma abordagem que incorporasse os efeitos do uso de peneiras moleculares para realização do fracionamento devido as características dessas peneiras moleculares como a separação por afinidade química e também por porosidades presentes em algumas estruturas.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é apresentar um estudo sobre o processo de extração supercrítica acoplado ao fracionamento do óleo essencial de capim-limão, utilizando para isso diferentes peneiras moleculares, a saber: sílica, alumina, MCM-41, NaY e ZSM-5. Em todo o trabalho, a análise do óleo essencial obtido foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM).

Primeiramente, o estudo do processo de extração supercrítica utilizando dióxido de carbono como solvente foi realizado para avaliar o efeito das condições de operação: temperatura no intervalo entre 20 e 40 °C e pressões entre 100 e 200 bar. Na segunda etapa do trabalho, uma unidade de extração acoplada a uma coluna de fracionamento de

óleos essenciais foi construída para realizar o fracionamento que foi investigado a 30 °C e 150 bar.

No Capítulo 2 é apresentado uma revisão da literatura sobre óleos essenciais, enfocando o óleo essencial de capim-limão, bem como sobre fracionamento desses óleos. Na continuidade dessa revisão, é apresentado a extração com fluidos supercríticos e suas propriedades.

No Capítulo 3 são descritos os materiais e a metodologia aplicados nos experimentos de extração e do processo acoplado de extração e fracionamento com diferentes peneiras moleculares.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e as discussões e no Capítulo 5 as conclusões observadas no trabalho, ressaltando sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo pretende compilar informações disponíveis na literatura a respeito do óleo essencial de capim-limão, dos fluidos supercríticos, fracionamento, sendo que se dedicam seções a cada um destes tópicos. Além disso, trata também do uso de zeólitas para o processo de adsorção destes óleos essenciais e posterior dessorção, que justificam o enfoque dado a este trabalho.

2.1 Óleos essenciais

Os óleos essenciais são compostos aromáticos, voláteis, presentes na maioria das especiarias e conferem as características de “flavor” e aroma dos condimentos. Esta fração apresenta as seguintes características: não influenciam na cor do produto final ao qual são adicionados; são usualmente uniformes na característica de “flavor”; são livres de enzimas e taninos; freqüentemente têm perfil incompleto de “flavor” por não incluírem os compostos não voláteis; oxidam rapidamente devido às frações de terpenos e sesquiterpenos e não apresentam os antioxidantes naturais dos condimentos (Ferreira, 1991).

Aromas e fragrâncias incorporadas dentro dos alimentos, perfumes e produtos cosméticos possuem alto valor no mercado mundial. O interesse econômico relativo a componentes aromáticos de plantas direciona a atenção para seleção de espécies comercialmente cultivadas, considerando quantidade e qualidade das substâncias voláteis (Costa, 1994).

O conteúdo de óleo essencial pode variar consideravelmente de espécie para espécie, em função de parâmetros climáticos e de fatores agronômicos como fertilização, irrigação, colheita e, especialmente, a fase de desenvolvimento da planta na época da colheita. Muitas plantas existem sob vários fenótipos, isto é, diferindo na sua aparência e diversidade qualitativa e quantitativa, geralmente detectada na composição do óleo essencial obtido (Kerrola et al., 1994).

Os óleos de produtos naturais são misturas complexas de compostos orgânicos, na maioria hidrocarbonetos acíclicos, cíclicos, derivados de oxigenados e alguns contendo nitrogênio ou enxofre na molécula (Germer, 1989). Na mistura, tais compostos apresentam-se em diferentes concentrações; normalmente, um deles é o composto majoritário, existindo

outros em menores teores e alguns em baixíssimas quantidades (traços) (Simões e Spitzer, 2000).

Os óleos essenciais são empregados para vários fins: na indústria farmacêutica devido a suas propriedades assépticas, digestivas (estimulam a produção de enzimas gástricas e entéricas), sedativas e analgésicas; na indústria de cosméticos como bases para sabonetes, cremes, perfumes e na indústria de alimentos como incrementadores de aroma e sabor (Germer, 1989).

2.1.1 Óleo essencial de capim – limão

O óleo essencial de capim-limão, conhecido internacionalmente como óleo essencial de “lemongrass”, é um dos mais importantes óleos essenciais. O nome capim-limão lhe foi dado devido à semelhança com o odor do limão, que é devido ao seu elevado teor de citral (Rogers, 1981).

O nome científico do capim-limão é *Cymbopogon citratus*, porém seu nome popular possui diferentes sinônimos no Brasil de acordo com a região, como: capim-de-cheiro, capim-santo, capim-cidreira, erva-cidreira, capim-cidrão, sidró, capim-sidró (DiStasi et al., 1989 citado por Queiroz, 1993).

O capim-limão pertence à família das gramíneas; é uma erva perene; acaule; cespitosa; de longas folhas aromáticas, estreitas, agudas e ásperas, com nervura central grossa e acanalada. É originária da Ásia e subespontânea nos países tropicais, sendo muito cultivada para a produção de óleo essencial. A Figura 1 apresenta uma planta de capim-limão cultivada no norte do Rio Grande do Sul.

O capim-limão possui entre 1 e 2% de óleo essencial em base seca e é caracterizado pelo alto conteúdo de citral (Carlson et al., 2001), entre 75 e 85%. Citral é o nome dado a mistura de dois isômeros de aldeídos acíclicos: geranial (citral A) e neral (citral B). Normalmente um isômero não ocorre sem o outro (Lewinsohn et al., 1998). Como componentes de maior ocorrência na espécie *Cymbopogon citratus* destacam-se citral, mirceno, limoneno, nonanal, neral, geranial, decanal, linalol, geranil acetato e terpineol (Abegaz, 1983; El Fattah et al, 1992; Carriconde et al, 1996 citado por Martins, 2000). Na Figura 2 pode ser observado a estrutura química dos isômeros geranial e neral.



Figura 1. Fotografia do capim-limão.



Figura 2. Estruturas químicas dos isômeros do citral no óleo essencial de capim-limão (Bauer et al., 2001).

A composição química do óleo pode ser bastante variável, de acordo com a diversidade genética, o habitat e os tratos culturais. Mesmo com esta oscilação, análises do óleo essencial de capim-limão de várias regiões identificam o citral sempre como o principal constituinte volátil presente.

Dois tipos comerciais do óleo essencial de capim-limão podem ser distinguidos: o East Indian e West Indian, de acordo com as diferenças de solubilidade em álcool 70% (Tabela 1), motivados pela menor ou maior concentração de mirceno, um dos constituintes químicos secundários. O citral pode ser isolado do óleo, sendo obtido por destilação com

98% de pureza e usado na indústria de perfumes e alimentos. Seu maior emprego é na produção de iononas, metil-iononas e vitamina A. Da mesma forma, constitui-se em importante matéria-prima na síntese de β -caroteno. O geranial e o neral podem ser transformados em geraniol e nerol, que tem alto valor no mercado, possuindo odor de rosa e laranja, usados na fabricação de perfumes finos (Leal, 1998).

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo essencial de capim-limão comercial (Queiroz, 1993).

Características	ÓLEO ESSENCIAL	
	Tipo East Indian	Tipo West Indian
Peso específico [g/m ³]	0,899 – 0,911	0,816 – 0,882
Índice de refração	1,486 – 1,490	1,483 – 1,488
Rotação ótica	(-)1°10' – (-)3°10'	(-)0°04' – (-)1°08'
Álcool 70% [volume óleo/volume solvente]	1 : 2-2,5	1 < 1

2.2 Processo de extração supercrítica

Qualquer processo físico que dependa de ou resulte em diferenças no potencial químico, pode se tornar adequado como técnica de separação. Exemplos destas técnicas são a destilação, a absorção gasosa e a extração líquida, cujas teorias são bem estabelecidas. Alguma atenção tem sido voltada para técnicas alternativas, como a extração supercrítica. Tal fato é resultado das propriedades dos solventes quando no estado supercrítico e da crescente disponibilidade de equipamentos para alta pressão (Hoyer, 1985). Com isso, a extração com solvente pressurizado tem se tornado constante objeto de estudo, com possibilidades de aplicação bem atrativas (Rizvi et al., 1986).

Na extração supercrítica o solvente normalmente é fornecido ao sistema já líquido através de cilindros sifonados (A) de solvente liquefeito mantido sob pressão. A pressão de operação, se superior à do cilindro, pode ser mantida por uma bomba e a temperatura de operação por um trocador de calor (B). A matriz do soluto é “lavada” pelo solvente no extrator (C) e a mistura solvente-soluto é submetida a uma descompressão por válvula redutora de pressão (D) (com sistema de aquecimento para que se minimize o Efeito Joule-Thomson). Em ambos os casos, a mistura passa a ser gás-soluto, o último é precipitado e

recolhido em um separador (E). O gás que emana do separador pode ser recirculado, e para isto deve ser condensado. No caso do gás não ser reaproveitado, este deve ser expandido em válvula redutora de pressão, conforme apresentado na Figura 3 (Germer, 1989).

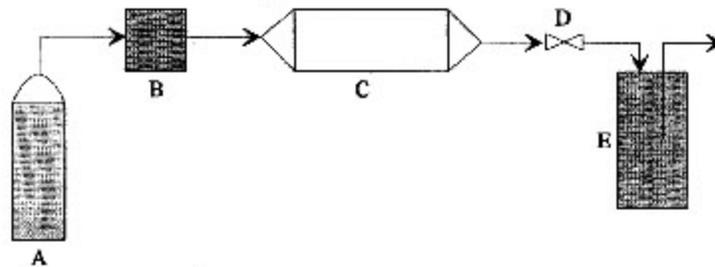


Figura 3. Esquema representativo de um processo de extração supercrítica, composto por: (A) cilindro sifonado do solvente, (B) bomba de alta pressão, (C) extrator, (D) válvula de expansão e (E) tubo coletor.

Em ambas as extrações (subcrítica ou supercrítica), o rendimento é alto quando comparado a processos convencionais; não há retenção de solvente nos produtos, pois ao se descomprimir o extrator qualquer vestígio de solvente é evaporado; o gás que emana do separador praticamente não arrasta soluto devido a seu baixo poder de solubilização e o soluto é obtido com alto grau de pureza (Rizvi et al., 1986). Um breve histórico sobre a extração supercrítica tem sido descrito em alguns trabalhos da literatura como: Stuart, (1995); Queiroz, (1993); Coelho, (1996) e McHugh e Krukoni, (1994).

2.2.1 Diagrama de fase e condições críticas para uma substância pura

A Figura 4 apresenta um diagrama PT para uma substância pura. A temperatura T_c é denominada temperatura crítica. Em temperaturas acima da T_c não é possível liquefazer o gás, independente da pressão aplicada. A pressão crítica P_c , pode ser definida como a pressão requerida para liquefazer o gás na temperatura crítica da substância (Bott, 1982). Deste modo, o ponto crítico representa o limite em que uma substância pura pode se apresentar no equilíbrio líquido-vapor. Substâncias acima das condições do ponto crítico existem apenas em uma fase, sendo denominados fluidos supercríticos (FSC) (Germer, 1989).

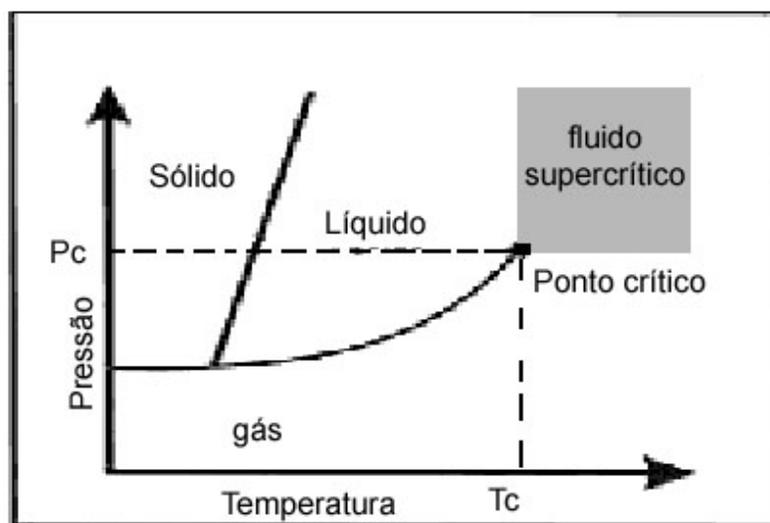


Figura 4. Diagrama de fases de um composto puro.

As propriedades críticas são características particulares de cada substância. A Tabela 2 fornece as condições críticas de diversos gases e líquidos empregados na extração supercrítica (Rizvi et al., 1986).

Tabela 2. Propriedades críticas de vários solventes empregados na extração supercrítica (McHugh & Krukoni, 1994).

Solvente	Temperatura Crítica [°C]	Pressão Crítica [bar]
Dióxido de carbono	31,10	73,76
Etano	32,30	48,84
Etileno	9,30	50,36
Propano	96,70	42,45
Propileno	91,90	46,20
Ciclohexano	280,30	40,73
Benzeno	289,00	48,94
Tolueno	318,60	41,14
Clorotrifluormetano	28,90	39,21
Triclorofluormetano	198,10	44,07
Amônia	132,50	112,77
Água	374,20	220,48

2.2.2 Propriedades físico-químicas dos gases comprimidos

Em condições adequadas de pressão e temperatura os gases comprimidos possuem densidades semelhantes aos líquidos e conseqüentemente boas propriedades de solubilização. Além disso, em contraste com um solvente líquido, a seletividade de FSC pode ser variada significativamente pela alteração da pressão e/ou temperatura. Por outro lado, apresentam baixas viscosidades e altos valores de difusividade, que são propriedades características de gases e produzem um grande poder de penetração na matriz sólida. Estas propriedades são responsáveis pelas altas taxas de transferência de massa observadas quando gases comprimidos são usados como solvente.

Uma das características importantes da extração com gases comprimidos é a habilidade destes em dissolver compostos orgânicos de baixa volatilidade, mas para isso ocorrer é necessário que o solvente comprimido tenha uma alta densidade. Outra característica é o fato que pequenas alterações na pressão ou na temperatura provocam grandes alterações na densidade da substância. Sendo assim, não é toda a região subcrítica ou supercrítica que interessa ao processo de extração crítica. Na Figura 5 está hachurado com traços verticais a região de fluido supercrítico e horizontais a região líquida subcrítica de interesse para a extração supercrítica (Kind et al., 1983, citado por Queiroz, 1993).

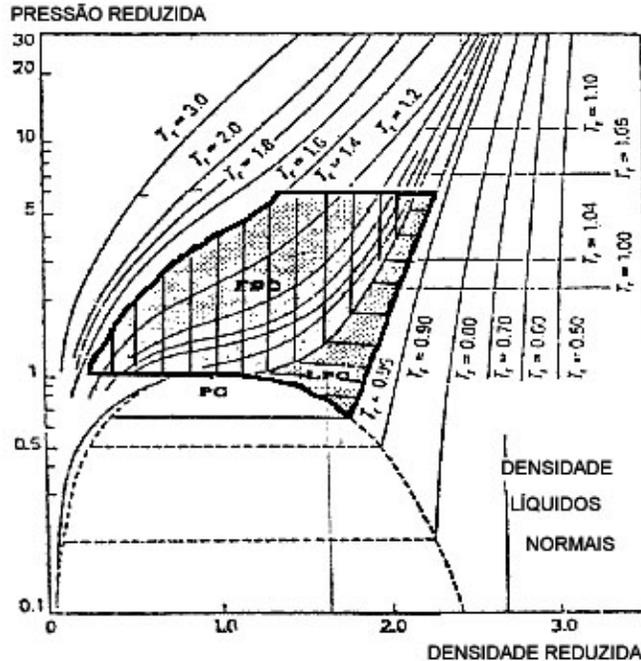


Figura 5. Diagrama de pressão reduzida versus densidade reduzida com as regiões de fluido supercrítico e líquido comprimido de interesse na extração crítica (King et al., 1983; Ferreira, 1991).

Na Tabela 3 pode ser observado que a densidade dos FSC possuem valores próximos aos do estado líquido, chegando a ser 100 vezes maior que as densidades características de gases. A difusividade do fluido supercrítico situa-se entre os valores dos estados gasoso e líquido, enquanto que a viscosidade é praticamente igual a dos gases (Germer, 1989). Tais características tornam os fluidos supercríticos um meio bastante interessante para operações de extração e de fracionamento e também como meio reacional para a condução de reações químicas e bioquímicas.

Tabela 3. Propriedades físicas associadas a diferentes estados das substâncias (Rizvi et al., 1986).

Estado	Densidade [g/cm ³]	Difusividade [cm ² /s]	Viscosidade [g/cm.s]
Gás	$(0,6 - 2) \times 10^{-3}$	0,1 - 0,4	$(1 - 3) \times 10^{-4}$
Líquido	0,6 - 1,6	$(0,2 - 2) \times 10^{-5}$	$(0,2 - 3) \times 10^{-2}$
Supercrítico	0,2 - 0,5	$0,7 \times 10^{-3}$	$(1 - 3) \times 10^{-4}$

2.2.3 Vantagens e desvantagens

As vantagens da extração com gases comprimidos comparado com a destilação e extração líquida podem ser citadas a seguir:

- A extração com gases comprimidos é vantajosa em relação à destilação para a extração de componentes termolábeis uma vez que esta pode ser realizada a baixas temperaturas;
- Na extração com gases comprimidos, existem muitas opções para alcançar e controlar a seletividade desejada através da manipulação da pressão e da temperatura, escolha do solvente e uso de co-solventes;
- A habilidade dos gases comprimidos em vaporizarem compostos não voláteis a temperaturas moderadas reduz o requerimento de energia comparado à destilação.
- O solvente residual no extrato é facilmente separado sem a necessidade do emprego de operações posteriores, pois estes são gases a temperatura ambiente;
- Devido a suas propriedades de transporte favoráveis, os gases comprimidos permitem uma aproximação mais rápida do equilíbrio e penetram no substrato mais facilmente do que solventes líquidos;
- Pela redução gradativa da densidade do solvente durante a separação, o extrato pode ser fracionado em numerosos componentes, mesmo quando eles possuem volatilidades similares;
- O dióxido de carbono pode ser usado em indústria de alimentos e farmacêuticas sem contaminar o produto. A extração líquida deixa resíduos de solventes orgânicos, geralmente tóxicos, no produto mesmo após intensivas destilações ou estágios de processamento à vácuo;
- Componentes adicionais (co-solventes) podem ser usados em pequenas quantidades para manipular o equilíbrio de fases;
- Para extração e concentração de constituintes do aroma existem solventes orgânicos adequados. Porém, estes são líquidos a temperatura ambiente, apresentando pontos de ebulição próximos aos dos constituintes do aroma. Isto torna impraticável a eliminação de todo solvente do extrato sem alterações substanciais ou perda do extrato;
- Geralmente estão envolvidos menores custos de energia;

As desvantagens de sua utilização são (Bott, 1982; Cassel, 1994):

- Dificuldades de aceitação de processos que envolvem alta pressão em indústrias não acostumadas a operações nestas condições;
- Em processos tecnologicamente recentes, existe uma forte tendência ao uso de leis e patentes como forma de proteção contra competição;
- Altos custos de investimento inicial, risco de capital e altos custos de manutenção, provenientes da segurança exigida pelos equipamentos.

2.2.4 Dióxido de carbono como solvente

Muitas são as vantagens que fazem do CO₂ o solvente mais pesquisado no que concerne à extração supercrítica de produtos alimentícios: condições críticas amenas (31,1 °C e 73,8 bar), o que diminui os custos de compressão, facilita a separação após a extração e permite o processo à baixa temperatura evitando degradações térmicas; alta volatilidade; baixa viscosidade e alta difusividade (facilitando a penetração em matrizes sólidas); baixa entalpia de vaporização; disponibilidade; atoxidade; não inflamabilidade; baixo custo; baixíssima reatividade (Rizvi et al., 1986; Brogle, 1982).

O dióxido de carbono pode existir no estado líquido nas faixas de -55 a 31 °C e de 5 a 74 bar, o que possibilita grandes variações nas condições de operação para a sua utilização no estado líquido (Brogle, 1982). O dióxido de carbono é um solvente apolar e não ionizável, em muitos aspectos parecido com o hexano, embora na fase supercrítica a constante dielétrica do dióxido de carbono aumente com a pressão. Manipulando-se a pressão, a seletividade do dióxido de carbono pode ser direcionada para uma possível extração de compostos de interesse baseados em sua polaridade (Marentis, 1988 citado por Coelho, 1996).

As Figuras 6 e 7 apresentam a variação da massa específica do dióxido de carbono em função da temperatura e pressão. Estas figuras foram geradas utilizando-se os procedimentos propostos por Angus et al. (1976).

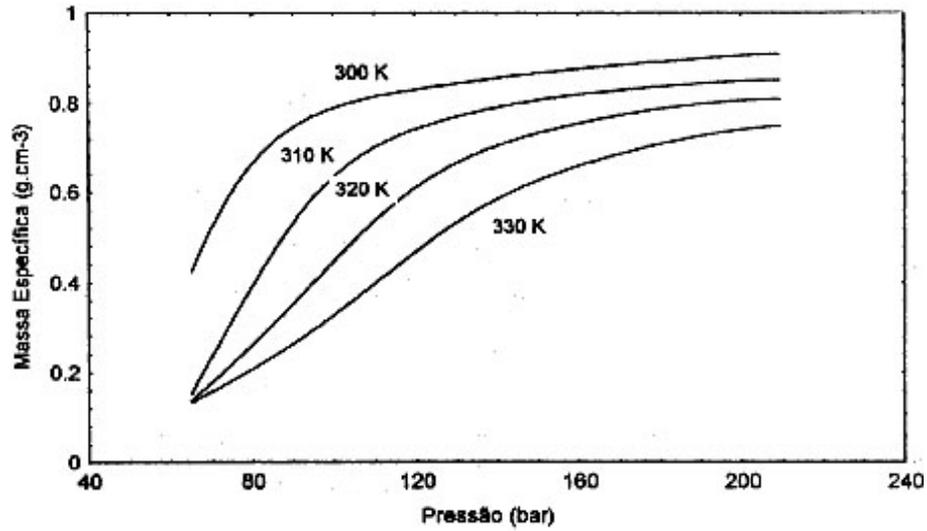


Figura 6. Variação da massa específica do CO₂ com a pressão (Angus et al., 1976).

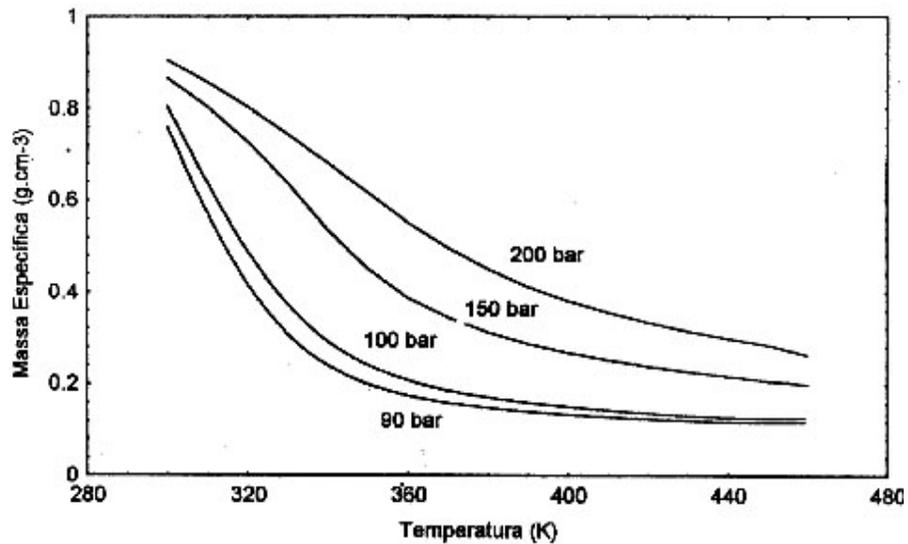


Figura 7. Variação da massa específica do CO₂ com a temperatura para várias pressões (Angus et al., 1976).

A baixas pressões, o efeito dominante é a variação da densidade do solvente com a temperatura; a altas pressões as densidades do solvente se aproximam aumentando o efeito da temperatura na solubilidade dos compostos, realçando a importância da pressão de vapor (Friedrich et al., 1982 citado por Coelho, 1996).

2.2.5 Aplicações

Vários aspectos podem ser considerados para se compreender as contribuições que a ESC pode trazer na área de extração de óleos essenciais de produtos naturais, o que justifica a realização de pesquisas no sentido de dominar esse processo, em crescente nível de utilização na Europa, Japão e Estados Unidos. Trata-se do emprego de um processo de última geração na extração/fracionamento de compostos que, após separados, possuem um alto valor agregado (Stuart, 1999).

Empregando o processo de extração por fluidos supercríticos, a literatura aponta inúmeros desenvolvimentos de processos para a indústria farmacêutica, de alimentos, cosmética, de engenharia de alimentos, de perfumaria e para as indústrias de processamento químico, com as seguintes finalidades (Stuart, 1995):

- Preparação de extratos que representam mais fielmente os componentes das matérias-primas originais, tanto do aspecto químico quanto do ponto de vista sensorial;
- Isolamento, remoção, e/ou concentração de princípios ativos naturais, tais como: antioxidantes, corantes, constituintes organolépticamente idênticos, constituintes fitoterápicos e produtos indesejáveis, como a nicotina, a cafeína e certos componentes tóxicos;
- Extração de matérias-primas e fármacos de fontes botânicas;
- Processamento de produtos sanitários e suplementos alimentícios;
- Produção de uma variedade de oleoresinas de condimentos de alta qualidade;
- Purificação de polímeros;
- Extração e refino de óleos comestíveis;
- Concentração de óleos cítricos;
- Extração e fracionamento de óleos de sementes e ácidos graxos;
- Extração de aromas e constituintes cosméticos;
- Extração de inseticidas naturais de plantas;
- Extração dos corantes da páprica, cúrcuma, urucum, genipapo, tagetes e pimentas vermelhas;

- Extração da lecitina pura da lecitina bruta;
- Separação do colesterol da gema do ovo, de gorduras animais e de carnes;
- Separação de aromáticos de produtos do petróleo;
- Remoção de metais de resíduo do petróleo;
- Extração de óleos essenciais de plantas aromáticas e muitas outras aplicações.

2.3 Fracionamento de óleos essenciais

A pesquisa em óleos essenciais e seus derivados tem crescido nos últimos anos buscando o máximo de aproveitamento da matéria-prima pelas indústrias de alimentos, farmacêuticas e de perfumes. A busca do fracionamento ocorre por uma ou mais das seguintes razões: busca de novas fragrâncias ou matérias-primas aromáticas, compostos isolados que sejam usados como intermediários na produção de outras substâncias de maior interesse e obtenção das diversas frações dos óleos para uso variado e sua conseqüente valorização (Stuart, 1999).

Os métodos convencionais utilizados para o fracionamento são destilação a vácuo, extração com solvente, adsorção e destilação a vapor. Contudo, estes processos ditos convencionais possuem baixo rendimento, geralmente resultam na degradação térmica de alguns compostos ou requerem o uso de solventes que devem ser removidos posteriormente.

Um processo alternativo para o fracionamento de óleos essenciais é o emprego de solventes no estado supercrítico. Este processo tem recebido considerável atenção nos últimos anos, devido às vantagens que oferece quando comparado às outras técnicas de separação. O fato de alguns solventes apresentarem alto poder de solubilização em condições supercríticas, torna a extração supercrítica (ESC) um atrativo meio para remover seletivamente compostos de misturas complexas (Stuart, 1999).

A extração e fracionamento de produtos com fluidos supercríticos podem ser realizados em dois modos de operação: extração seletiva e/ou separação seletiva. A primeira envolve a sintonia da capacidade de solvatação do fluido utilizado na extração por meio da manipulação das condições termodinâmicas de temperatura e pressão e/ou modificação da natureza química do solvente utilizado com a adição de um co-solvente. No

segundo modo de operação, uma separação seletiva é obtida por meio da despressurização ou do aquecimento ou do resfriamento graduais do extrato, permitindo com isso um fracionamento controlado dos produtos extraíveis. A separação seletiva pode ser obtida também pelo acoplamento do processo de extração a outro processo de separação como, por exemplo, adsorção (Mohamed, 1997).

No processo de fracionamento do óleo essencial de citros no modo semi-contínuo a etapa de adsorção dos componentes oxigenados do óleo essencial de laranja numa matriz sólida (material adsorvente) é realizada através da percolação deste pelo material adsorvente a pressões próximas à ambiente, seguido por uma etapa de dreno do material retido nos espaços vazios da fase estacionária e dessorção dos compostos adsorvidos empregando dióxido de carbono supercrítico com elevado poder de solvatação (Marques, 1997; Shen et al., 1997). Em ambos trabalhos de Marques, 1997 e Shen et al., 1997, verifica-se a retenção de compostos adsorvidos na fase estacionária (sílica gel) após a etapa de dessorção.

Yamauchi e Saito (1990) investigaram o fracionamento do óleo de limão em um sistema de cromatografia por fluido supercrítico com coluna de sílica gel. A temperatura foi mantida constante e a pressão variou de 100 a 200 bar. Na última etapa dos experimentos foi adicionado etanol. Foram obtidas quatro frações e os resultados indicaram a possibilidade de aplicação da adsorção do óleo em sílica gel e posterior dessorção com dióxido de carbono supercrítico.

Dugo et al. (1995) estudaram vários adsorventes polares que pudessem reter os oxigenados dos óleos essenciais de limão e laranja durante a dessorção do óleo por dióxido de carbono supercrítico, entre eles, sílica gel, celita, carbonato de cálcio e de magnésio anidro. Concluíram que a sílica gel era mais seletiva aos oxigenados em relação aos hidrocarbonetos. O óleo obtido foi então comparado ao óleo destemperado produzido por destilação a vácuo, verificando-se que o tratamento com CO₂ supercrítico preserva melhor as características naturais do óleo.

Sato et al. (1995) utilizaram uma célula de extração acoplada a uma coluna de fracionamento onde se impõe um perfil de temperatura com fluxo de gás ascendente. O objetivo era aumentar a seletividade do processo através da variação da solubilidade dos compostos ao longo da coluna. Partindo-se de misturas modelo de limoneno, linalol e citral (neral e geranial), cada composto com 33% em peso, os autores submeteram o sistema a pressões entre 88 e 118 bar e vazões de dióxido de carbono entre 0,091 e 0,512 g/s, variando a temperatura da coluna entre 40 a 60 °C. A variação da temperatura acarretou no

fracionamento por refluxo interno, onde os compostos menos solúveis no CO₂ condensavam e gotejavam à medida que o dióxido de carbono. A imposição de um perfil de temperatura na coluna de fracionamento levou a uma separação mais eficaz do óleo de laranja, por originar frações enriquecidas em linalol e citral, do que se estivesse simplesmente utilizando um extrator com temperatura fixa. A partir destes resultados os autores empregaram óleo de laranja ao invés de misturas modelo e, nas mesmas condições, obtiveram a partir de 4 horas de extração frações ricas em oxigenados contendo 49,7% de terpenos.

Pitol Filho (1999) estudou a prévia dissolução do óleo de casca de laranja no solvente supercrítico, seguido da passagem por uma coluna empacotada com sílica gel. Os experimentos foram conduzidos a 80 e 90 bar, à temperatura de 50 °C. Após a obtenção das curvas de saída da coluna de fracionamento e de dois diferentes modelos matemáticos, determinaram-se as constantes de isotermas de adsorção para os compostos que foram identificados anteriormente. Concluiu-se, por comparação dos modelos, que a etapa limitante processo é a transferência de massa entre a fase fluida e a superfície externa das partículas de sílica gel.

Farias (1999) estudou a desterpenação do óleo essencial de bergamota e eliminação do bergapteno adsorvido em sílica gel empregando-se dióxido de carbono supercrítico. A extração supercrítica do óleo previamente adsorvido na sílica gel foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, realizada para a retirada do d-limoneno adsorvido, foi empregado o CO₂ com baixo poder de solvatação, e na segunda etapa, realizada para a extração da fração oxigenada (linalol, acetato de linalila) foi realizado com CO₂ com elevado poder de solvatação. Os resultados obtidos indicaram que a melhor condição para a primeira etapa é de 60°C e 82 bar; onde se obteve uma maior recuperação do d-limoneno com menor perda de compostos oxigenados, e para a segunda etapa de 50°C e 151 bar.

Estudo similar foi realizado por Coelho (1998) que estudou a desterpenação do óleo essencial de limão siciliano previamente adsorvido em sílica gel com dióxido de carbono supercrítico realizado também em duas etapas. Os resultados obtidos indicaram que a melhor condição para a realização da primeira etapa, de recuperação do d-limoneno, foi de 70°C e 120 bar, e para a segunda etapa, de recuperação do citral, 50°C e 270 bar. Coelho (1998) não obteve sucesso ao tentar fracionar uma mistura de d-limoneno e citral (razão 1:1) e do óleo essencial de limão empregando CO₂ supercrítico sem o uso de sílica gel.

Ferrua (2001) estudou o processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção utilizando como adsorventes a sílica-gel e alumina ativada (ambos em dois níveis de teor de umidade), amborsorb 572 e a zeólita NaX. Dos materiais utilizados, os

melhores resultados para a adsorção dos compostos oxigenados presentes no óleo essencial de laranja foram obtidos empregando-se a sílica gel.

Dos processos apresentados, uma atenção especial deve ser dada à extração fracionada. Tal processo proporciona a obtenção de várias frações com uma maior seletividade. Apesar do fracionamento supercrítico ser objeto de intensa pesquisa nos últimos anos, poucos são os trabalhos encontrados na literatura que envolvem os óleos e evidenciam os efeitos das variáveis do processo.

2.4 Zeólitas

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares o intercâmbio de íons e a dessorção reversível da água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, a qual se deriva de duas palavras gregas, **zeo**: que ebule, e **lithos**: pedra (Giannetto, 1990).

Atualmente, o termo zeólita engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que possuem características estruturais comuns. Eles constam com um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$) unidos entre si através de átomos de oxigênio. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais eventualmente se encontram cátions de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de materiais entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, ou seja, só podem ingressar ou sair do espaço cristalino as moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de uma zeólita para outra (Giannetto, 1990). Este efeito pode ser visualizado na Figura 8 (Luna, 2001).

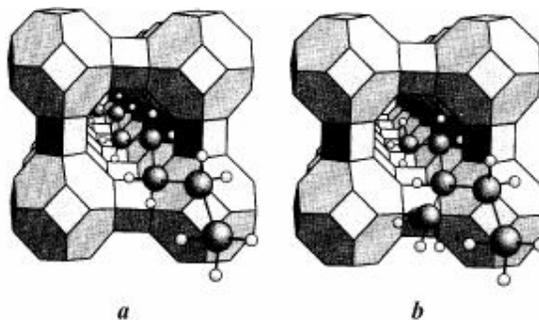


Figura 8. Em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).

A aplicação industrial de tais materiais depende fundamentalmente da capacidade de adsorção e difusão de moléculas de diversos tamanhos, que estará condicionada pelo diâmetro livre dos canais e pela topologia dos mesmos (Oliveira, 2002).

Os canais se dispõem em uma, duas ou três direções espaciais gerando sistemas mono, bi ou tridimensionais (direcionais). Ainda há possibilidade de interconexão entre os canais aumentando desta forma o volume interno. A forma do canal pode variar, apesar de estarem delimitados pelo mesmo número de tetraedros, levando a existência de canais circulares, elípticos, com lóbulos ou bolsas. Alguns tipos de zeólitas podem apresentar cavidades, como por exemplo a zeólita Y.

Os microporos ($< 20 \text{ \AA}$) das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA , com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas, como exemplificado na Tabela 4 (Luna, 2001).

Tabela 4. Características dos poros de algumas peneiras moleculares.

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/ Å	Nome Comum
Pequeno	4,1	Zeólita A
Médio	5,3 x 5,6 3,9 x 6,3 5,5 x 6,2	TS-1, ZSM-5 AIPO-11 ZSM-12
Grande	7,3 7,4 ~ 6 x ~7	AIPO-5 Zeólita X, Y Zeólita β
Supergrande	7,9 x 8,7 12,1 13,2 x 4,0	AIPO-8 VPI-5 Cloverita
Mesoporoso	20 – 100	MCM-41

Algumas características gerais das zeólitas:

- Diâmetro de poro: 2 a 14 Å;
- Diâmetro de cavidade: 6 a 14 Å;
- Superfície interna: centenas de m²/g;
- Capacidade de intercâmbio catiônico: 0 a 650 meq/100g;
- Capacidade de adsorção: < 0,35 cm³/g;
- Estabilidade térmica: de 200 a mais de 1000°C.

Nas zeólitas, a unidade estrutural básica ou “unidade primária de construção” é a configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente de Si ou Al. A formação das zeólitas pode ser visualizada mais facilmente através da existência de unidades estruturais comuns ou “unidades secundárias de construção” originadas pela união de tetraedros. A combinação destas espécies conduzirá a diferentes estruturas cristalinas de zeólitas. Na Figura 9 pode ser verificado as unidades secundárias de construção das zeólitas (Giannetto, 1990).

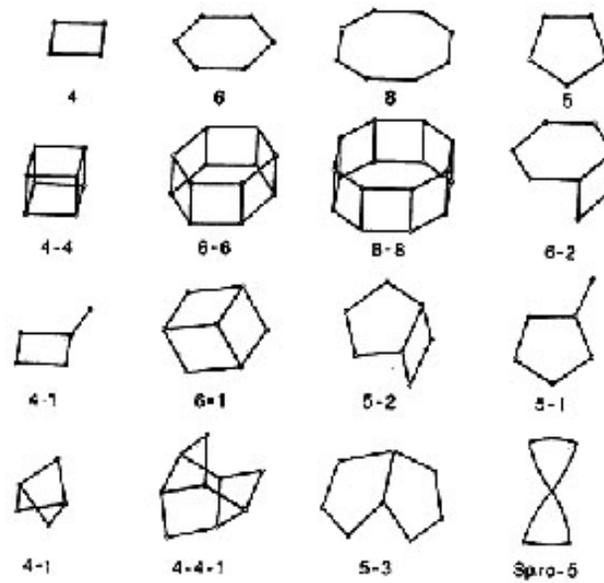


Figura 9. Unidades secundárias de construção .

A estrutura de uma zeólita pode, em alguns casos, ser mais facilmente descrita através de unidades poliédricas, algumas das quais podem ser visualizadas na Figura 10 (Giannetto, 1990):

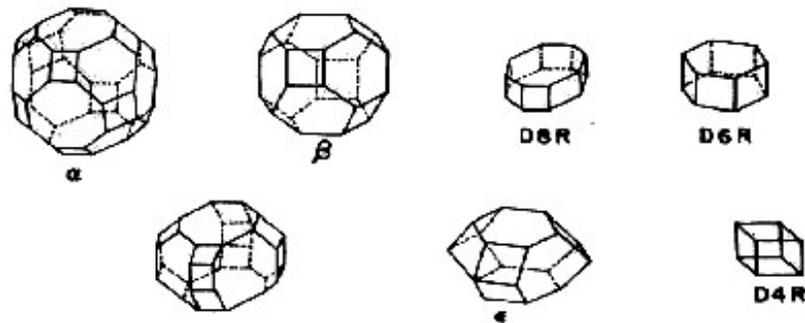


Figura 10. Exemplos de poliedros presentes em estruturas zeolíticas.

2.4.1 Zeólita X e Y

Estas zeólitas apresentam a mesma estrutura cristalina, a diferença está na relação silício/alumínio, onde uma zeólita X apresenta uma relação Si/Al compreendida entre 1 e 1,5, enquanto que na zeólita Y esta relação é superior a 1,5 (Giannetto, 1990). A estrutura da zeólita Y e X está esquematizada na Figura 11 e apresenta dois sistemas de canais interconectados entre si:

- Um sistema formado pela união de supercaixas α (diâmetro interno de 12,4 Å), a qual se ingressa por aberturas formadas por 12 MR (anéis de 12 membros) de diâmetro igual a 7,8 Å.
- Um sistema de canais formado pela conexão alternada de caixas sodalitas (β) (diâmetro interno igual a 6,6 Å) e supercaixas α , o qual penetra por aberturas de 6 MR de diâmetro igual a 2,2 Å.

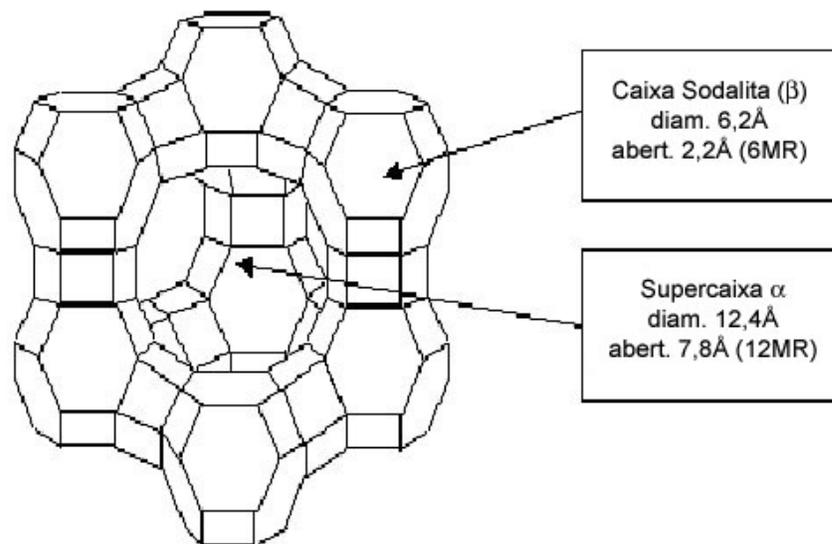


Figura 11. Estrutura da zeólita Y ou X.

2.4.2 Zeólita ZSM – 5

A zeólita ZSM-5, também conhecida como pentasil (alto percentual de silício), possui dois sistemas de canais elípticos que se cruzam: um retilíneo e o outro sinusoidal, por onde se ingressam aberturas de 10 MR (anéis de 10 membros) de diâmetro igual a 6 Å. Esta zeólita não possui cavidade. Sua estrutura está esquematizada na Figura 12 (Giannetto, 1990):

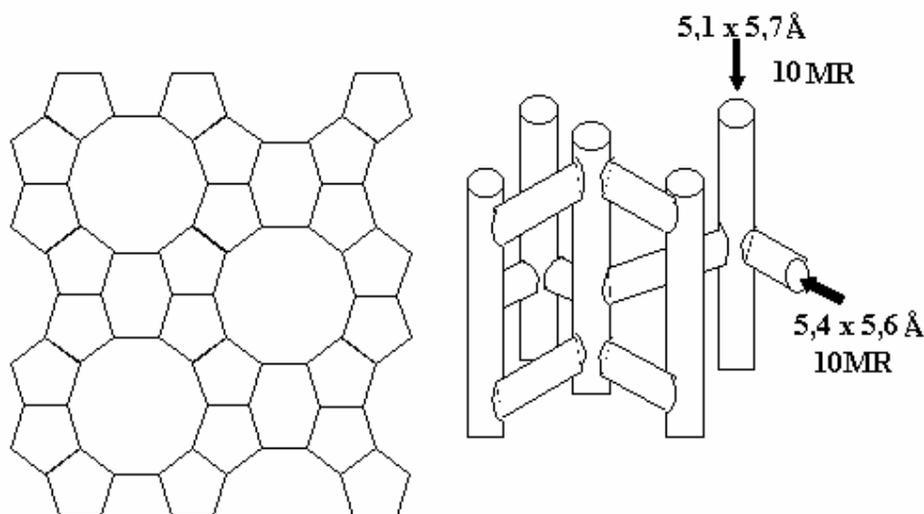


Figura 12. Estrutura da zeólita ZSM - 5.

2.4.3 Material mesoporoso MCM – 41

O material mesoporoso MCM-41 apresenta um sistema de poros ordenados de tamanho uniforme entre 20 e 100 Å. A estrutura deste material deve-se ao empacotamento hexagonal de seus poros, pois a rede inorgânica que constitui as paredes do canal é amorfa. A Figura 13 esquematiza o mecanismo de síntese do material mesoporoso zeólita MCM-41, onde observa-se que as misturas do surfactante estão ordenadas hexagonalmente e a sílica está em forma de pequenos oligômeros $(\text{SiO}_2)_n$. Durante a calcinação o surfactante orgânico é eliminado e os oligômeros de sílice se unem formando o material mesoporoso (Vilalba, 1997).

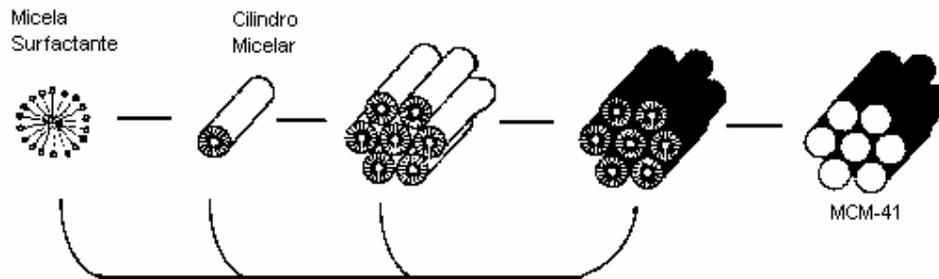


Figura 13. Mecanismo de síntese da MCM - 41.

2.5 Propriedades das zeólitas

Algumas propriedades físico-químicas que as zeólitas apresentam e que determinam sua aplicação industrial podem ser resumidas da seguinte forma:

a) Capacidade de troca iônica

Tal capacidade é determinada pela presença dos cátions de compensação de carga dos tetraedros de alumínio no interior da zeólita. Logo, a capacidade de troca pode ser modificada variando a relação Si/Al da zeólita. Também depende em maior ou menor grau da relação carga/raio dos cátions presentes no interior e dos que se pretende trocar.

b) Capacidade de adsorção

A estrutura microporosa das zeólitas proporciona a estas uma grande área superficial, estando os canais e/ou cavidades distribuídos uniformemente, o que possibilita a adsorção seletiva de moléculas de diferentes tamanhos em função da dimensão dos canais.

c) Propriedades ácido-base

O tamanho e a disposição dos canais das zeólitas podem variar em uma grande faixa. Em função de tais características estruturais, as zeólitas limitam, em tamanho, o acesso ao seu interior dos reagentes, a saída de produtos, estados de transição e, portanto o tipo de reações que podem ser realizadas, como apresentado esquematicamente na Figura 14 (Giannetto, 1990).

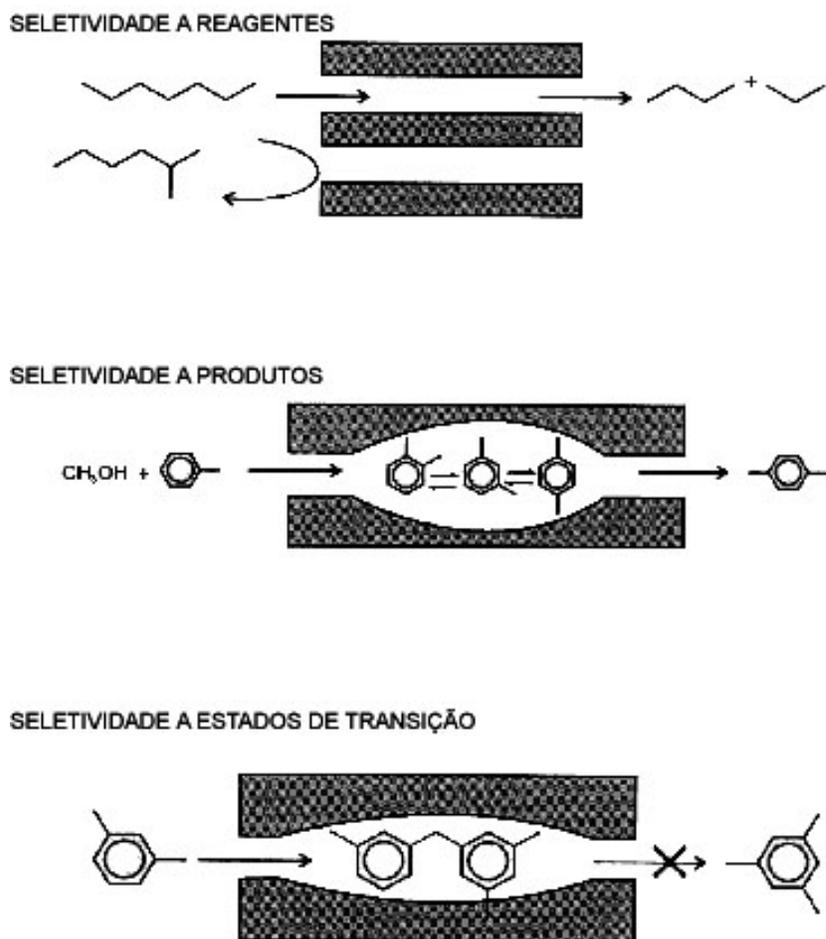


Figura 14. Tipos de seletividade geométrica.

- Catálise ácida

Um sólido ácido é capaz de converter uma molécula básica adsorvida em sua forma ácida conjugada. Portanto, o sítio ácido é capaz tanto de transferir próton do sólido para a molécula adsorvida (este tipo de centros ácidos são chamados de sítios de Brønsted) ou um par de elétrons da molécula adsorvida para a superfície do sólido (sítios ácidos de Lewis). Em geral, as zeólitas possuem ambos em sua estrutura.

- Catálise básica

As zeólitas que contém cátions de compensação de carga em seu interior podem catalizar reações que transcorrem via carbânios e tem grande aplicação em química fina.

- Catálise bifuncional

Em algumas ocasiões é possível introduzir um elemento metálico, através de intercâmbio com cátions que compensam a carga no interior dos poros ou por substituição isomórfica. A presença de tal elemento na estrutura da zeólita leva aos chamados catalisadores bifuncionais, onde se combina a atividade catalítica de tais elementos com as propriedades ácidas e a seletividade de forma que a estrutura zeolítica podem conferir.

- Catálise por metais

A substituição dos átomos de silício por um átomo metálico como por exemplo, titânio, vanádio ou cromo, em uma estrutura zeolítica amplia o uso das zeólitas como catalisadores ao introduzir um centro metálico que pode ser ativo para determinadas reações e que atuará em conjunto com a seletividade de forma que a estrutura da zeólita pode conferir. A primeira substituição foi conduzida empregando Titânio e foi realizada no início dos anos 80 sobre a zeólita ZSM-5 (Oliveira, 2002).

2.6 Adsorção

A adsorção é a transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (o adsorptivo) para a superfície de uma fase sólida (o adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida movem-se para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes tais como zeólitas que possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984).

O processo de separação por adsorção é baseado no fato que alguns componentes são atraídos mais do que outros na superfície de um dado adsorvente. Deste modo nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança nas propriedades da fase

fluida, sendo esta região tratada como uma fase termodinamicamente diferente, cuja localização da fronteira é incerta. Em contrapartida, o processo inverso no qual a quantidade do adsorvato diminui é denominado dessorção.

É conveniente considerar a camada interfacial como compreendendo duas regiões: a camada da superfície do adsorvente (chamada simplesmente de superfície do adsorvente) e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do adsorptivo pode ocorrer. Esse conceito de área superficial não se aplica aos microporos dos cristais das zeólitas, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo à adsorção em camadas e sim o enchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado.

Como a adsorção é um fenômeno de interface (superfície), uma das principais características de um adsorvente é possuir uma elevada área superficial, sendo estes na sua maioria materiais porosos. Outras características desejáveis dos adsorventes são: alta capacidade de adsorção, seletividade, ser barato e possuir uma vida útil longa. Os adsorventes podem ser amorfos, sem possuir uma estrutura cristalina ordenada, possuindo poros de diâmetro variável e não uniformes. Estes adsorventes são denominados tradicionais e como exemplos temos o carvão ativo, sílica gel, resinas de troca iônica e alumina ativada. A distribuição dos diâmetros dos poros dentro destas partículas adsorventes seguem uma curva de Gauss, podendo variar numa faixa estreita ou dentro de uma grande faixa. Por esses poros podem penetrar moléculas de diferentes tamanhos dificultando o seu uso para separações mais específicas. Os adsorventes conhecidos como peneiras moleculares possuem estrutura cristalina, sendo seus poros de tamanhos uniformes determinados unicamente pela estrutura unitária do cristal (Ruthven, 1984).

Na faixa de microporos, as forças de superfície são dominantes e a molécula adsorvida não “escapa” do campo de forças da superfície, mesmo quando se encontra no centro do poro. Nos mesoporos as forças capilares tornam-se importantes e a adsorção física ocorre em dois estágios mais ou menos distintos (adsorção em monocamada - multicamada e condensação capilar). Na adsorção em monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Já na adsorção em multicamada o espaço de adsorção acomoda mais do que uma camada de moléculas de tal modo que não são todas as moléculas adsorvidas que estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Já os macroporosos contribuem muito pouco para a capacidade de adsorção embora tenham um papel importante nas propriedades de transporte do adsorvente (mecanismo de difusão) (Karger & Ruthven, 1992; Sing et al., 1985).

A relação termodinâmica entre uma solução contendo espécies adsorvíveis e o adsorvente em contato com a solução no equilíbrio é a isoterma de adsorção. Esta relata as concentrações dos componentes na fase da solução com as concentrações destes na fase adsorvida, quando o sistema encontra-se em equilíbrio, ou seja, a taxa de adsorção e de dessorção são iguais para todos os componentes. As isotermas de adsorção são geralmente apresentadas na forma de modelos matemáticos cujos parâmetros são obtidos por ajuste a dados experimentais.

As curvas de adsorção que são convexas para cima são as favoráveis a adsorção do soluto, e as que são côncavas para cima são as desfavoráveis à fixação do soluto. Estas denominações de favorável e desfavorável referem-se a etapa de adsorção. A denominação oposta vale para a etapa de dessorção, assim a eluição é desfavorável para um componente com isoterma favorável (Perry & Chilton, 1973). A Figura 15 apresenta os diferentes tipos de isotermas (Giannetto, 1990).

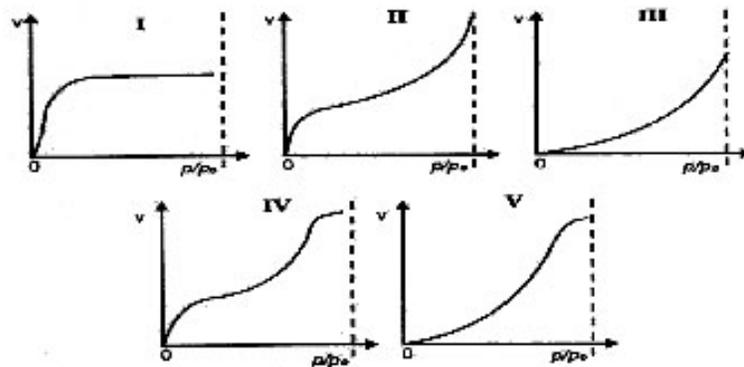


Figura 15. Tipos de isotermas de adsorção.

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo, carvões ativos e peneiras moleculares). A quantidade adsorvida para um valor limite quando $p/p_0 \rightarrow 1$, depende do volume de microporos. Esta isoterma representa também a adsorção química, caso em que o valor limite corresponde à formação de uma camada monomolecular adsorvida.

Nas isotermas do tipo II e III, a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos ou macroporosos.

As isotermas do tipo IV e V correspondem respectivamente as isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporo (2-50nm), nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

2.7 Considerações gerais

A revisão da literatura revela uma série de estudos científicos que tratam sobre a extração supercrítica de produtos naturais, apresentando resultados variados. Atualmente é grande o interesse em concentrar estes óleos essenciais, com os objetivos de obter frações de alto valor agregado que possam ser utilizadas nos diversos campos como indústrias de alimentos, farmacêuticas e de perfumes. Na literatura podem ser encontrados também um grande número de trabalhos que estudam o fracionamento de óleos essenciais de citros por destilação a vácuo, por dióxido de carbono supercrítico, adsorção e posterior dessorção com CO₂ supercrítico, mas são poucos os trabalhos que buscam fracionar óleos essenciais de matrizes vegetais, ricos em compostos que são amplamente utilizados em fármacos, alimentos e cosméticos.

Um novo enfoque e ponto de extrema importância é o uso de peneiras moleculares para realizar a concentração simultânea de óleos essenciais obtidos por extração com fluidos pressurizados e esta concentração pode ser realizada através da porosidade das peneiras moleculares e/ou afinidade química o que possibilita a retenção de compostos que não agregam valor ao óleo ou mesmo a retenção de frações de interesse.

Considerando que os dados disponíveis na literatura são escassos e incompletos, este trabalho busca investigar em caráter exploratório, o processo de extração acoplado ao fracionamento utilizando diferentes peneiras moleculares, uma vez que o acoplamento destas duas áreas de conhecimento (FSC e catálise/adsorção) pode constituir no desenvolvimento de uma promissora técnica de obtenção de óleos essenciais de alto valor agregado.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo buscou avaliar o efeito das variáveis de extração (temperatura, pressão) e o emprego de fases estacionárias para um fracionamento do óleo essencial sobre o rendimento líquido e perfil químico do óleo essencial de capim-limão. Para tal, foi empregada uma unidade experimental de bancada semi-contínua para extração com dióxido de carbono a alta pressão (sub e supercrítico). O estudo foi dividido em duas etapas, a saber:

Numa primeira etapa, o efeito das variáveis do processo de extração foi investigado sem o acoplamento de fase estacionária ao equipamento. Nesta etapa, a temperatura foi variada entre 20 e 40 °C e a pressão entre 100 e 200 bar. A segunda etapa do estudo focou a influência do acoplamento de fases estacionárias ao equipamento de extração. Nesta etapa a temperatura e pressão de extração foram mantidas fixas em 30 °C e 150 bar, respectivamente. Foram avaliadas 5 fases estacionárias distintas: 2 zeólitas (NaY e ZSM-5), 1 material mesoporoso (MCM-41), 1 sílica e 1 alumina.

3.1 Matéria prima

A matéria-prima utilizada neste trabalho foi coletada na Granja Experimental da URI – Campus de Erechim em Erechim-RS. Após a coleta, as amostras foram secas em estufa com ar circulante a uma temperatura de 36°C por aproximadamente 30 horas. A matéria prima seca foi triturada em moinho de facas (Marca: Marconi, Modelo: MA 340), homogeneizada e classificada quanto à granulometria em peneiras da série Tyler (42-115 mesh). Após o preparo das amostras, elas foram acondicionadas em ambiente inerte a uma temperatura entre 6 – 8 °C até o momento das análises.

3.1.1 Fases estacionárias

- As fases estacionárias utilizadas neste trabalho foram: ZSM – 5: comercial CBV 5020, fornecida pelo Instituto Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, Espanha.

- NaY: comercial CBV 100, fornecida pelo Instituto Tecnologia Química da Universidade Politécnica de Valência, Espanha.
- Sílica: comercial, Aldrich-Merk grade 60. mesh 70-230.
- Alumina: comercial;
- MCM-41: sintetizada pelo Dr. Lindoval Fernandez – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – RJ.

3.2 Caracterização das fases estacionárias

As técnicas de análise convencionais mais utilizadas na caracterização de zeólitas são: análise química, difração em raios - X, espectroscopia infravermelha, adsorção física de gases e os métodos térmicos de análise (Giannetto, 1990).

Devido às limitações inerentes a cada método se faz necessário o uso combinado dos métodos, para obter uma boa caracterização, tanto qualitativa como quantitativa, da amostra. Através destas técnicas podem ser obtidas informações sobre o grau de pureza e/ou cristalinidade, os parâmetros cristalinos das células unitárias e as modificações estruturais (Giannetto, 1990).

Quando se trabalha com meios porosos (sílica gel, alumina, celita e outros adsorventes), é importante conhecer a sua distribuição de poros, a fim de calcular a tortuosidade e a permeabilidade, entre outros parâmetros. A interação do meio poroso com o fluido supercrítico pode originar diversos fenômenos, tais como densificação do fluido, condensação capilar e adsorção multicamada (Kim et al., 1993). Neste sentido em todas as fases estacionárias empregadas foram realizadas análises de difração de raios - X e de adsorção de N₂.

a) Difração de raios – X

Sendo as zeólitas sólidos cristalinos, elas apresentam padrões de difração de raios X característicos, os quais podem ser utilizados qualitativamente: para identificar a zeólita e

detectar a existência de outras formas cristalinas e quantitativamente: para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros da célula unitária (Giannetto, 1990).

A difração de raios - X permite determinar a estrutura do material. O equipamento utilizado foi um difractômetro DIFFRAKTOMETER D5000 – Siemens. Utilizou-se a radiação $K\alpha$ do Cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). A velocidade angular do goniômetro foi de $0,02^\circ/\text{s}$, e o intervalo usual de varredura foi de $2\theta = 2$ a 65° . As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios - X – Instituto de Geociências da UFRGS.

Os difratogramas de raios - X estão ilustrados na Figura 16 a 20, onde a abscissa significa o ângulo que incide a difração dos raios-X e a ordenada indica a intensidade dessa difração. Observa-se que os materiais ZSM-5 e NaY são cristalinos e pela posição dos picos de difração confirmam a estrutura das respectivas zeólitas. Os difratogramas destes materiais foram comparados com os difratogramas padrões da Associação Internacional de Zeólitas (Ballmoos, 1990).

O material MCM-41 possui um difratograma característico de material amorfo para 2θ maior que 5 graus e para ângulos menores se evidencia a presença de picos referentes a ordenação dos poros. Este difratograma confirma a estrutura do material MCM-41 que possui uma organização de poros hexagonais formados por paredes de sílica amorfa. Difratogramas similares foram obtidos na literatura (Ballmoos, 1990). O primeiro pico possui um espaçamento basal de $24,9 \text{ \AA}$, este valor representa o tamanho dos poros do material.

Os difratogramas de raios - X para os materiais sílica e alumina confirmam que são materiais amorfos.

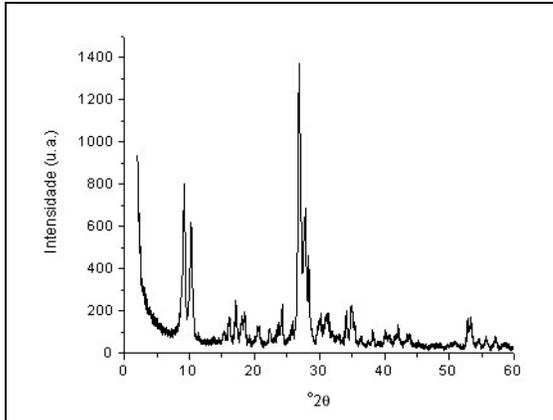


Figura 16. Difratoformas de raios - X da zeólita ZSM-5.

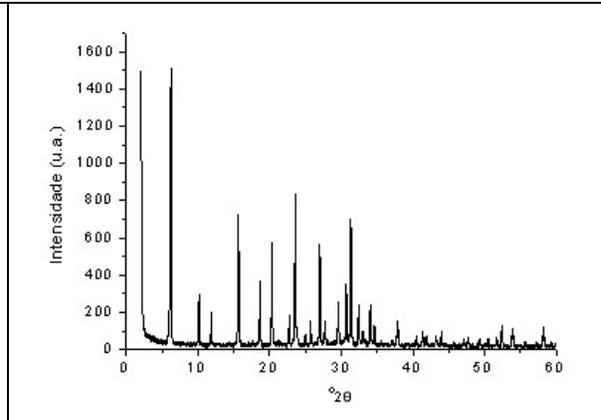


Figura 17. Difratoformas de raio-X da zeólita NaY.

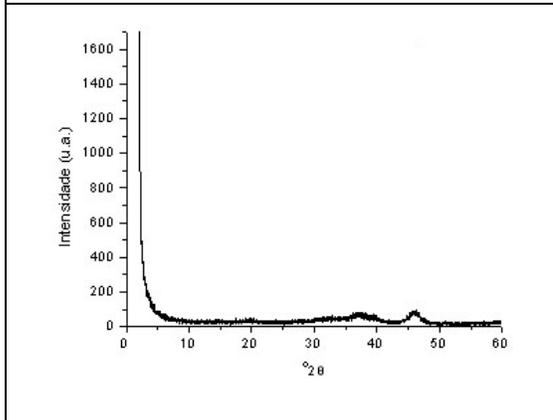


Figura 18. Difratoformas de raio-X da zeólita alumina.

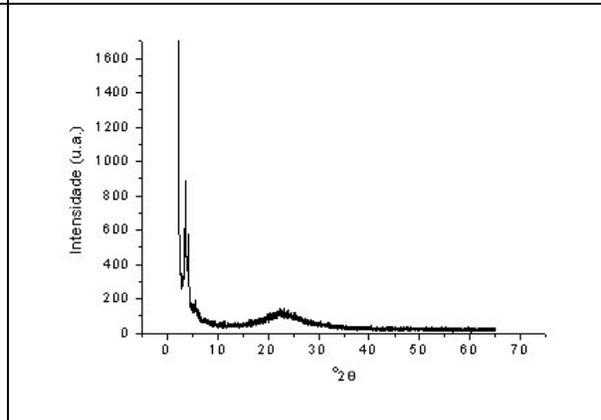


Figura 19. Difratoformas de raios - X da MCM-41.

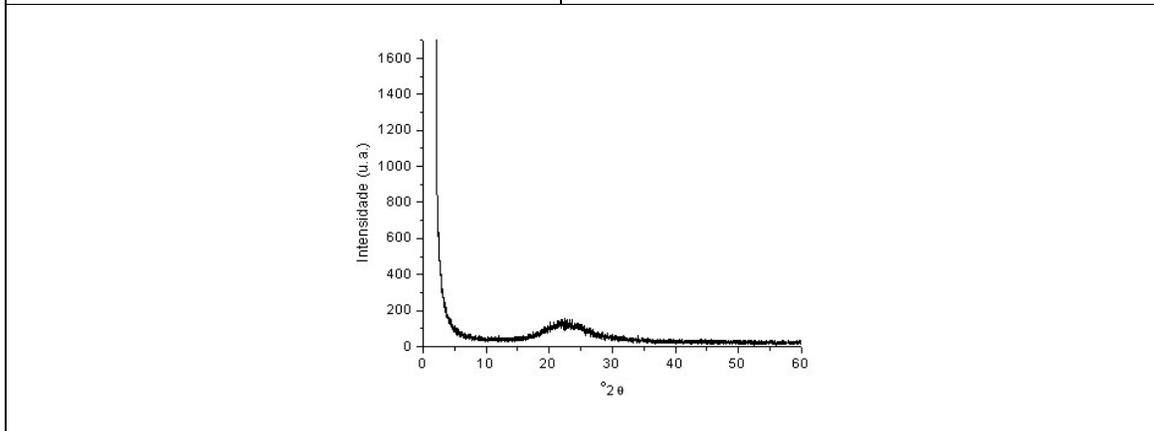


Figura 20. Difratoformas de raios - X da sílica.

b) Adsorção de N₂

Nas análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorvatos, ainda que os mais utilizados sejam Nitrogênio e Argônio. Através dos dados de adsorção/dessorção de N₂ (isotermas de adsorção) pode-se obter informações sobre a área superficial do material e distribuição de tamanho de poros. Para a obtenção destes dados de adsorção/dessorção, foi empregado um equipamento AUTOSORB1 – QUANTA CHROME. Para as análises foram utilizados 50 mg e as amostras foram pré-tratadas a 200°C e a vácuo, durante aproximadamente 12 horas. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental – Departamento de Química da UFMG.

Os resultados de adsorção de nitrogênio estão representados nas Figura 21 a 25. Observa-se que os materiais NaY e ZSM-5 possuem isotermas do tipo I, típicas de materiais microporos, contendo poros menores que 20 Å. O material MCM-41 possui uma isoterma bem característica deste material, onde se observam duas regiões bem definidas. Em $p/p_0 = 0,4$ observa-se um aumento significativo de nitrogênio adsorvido, isto representa o enchimento dos poros do material na região de mesoporos. O material MCM-41 possui mesoporos bem definidos de 30 Å. Este resultado confirma o obtido pela análise de difração de raios - X. Os materiais sílica e alumina apresentam isotermas do tipo IV, o que indica a presença de uma faixa ampla de poros. Isto pode ser observado na Figuras 24 e 25.

A partir destes dados de adsorção obtêm-se a distribuição de poros dos materiais pelo método BJH (Gregg & Sing, 1982). A Figuras 26 a 30 representam estes resultados. Os materiais sílica e alumina possuem uma contribuição na região de microporos, entretanto a contribuição maior é na região de 20 Å a 120 Å com uma distribuição gaussiana como relatado na literatura.

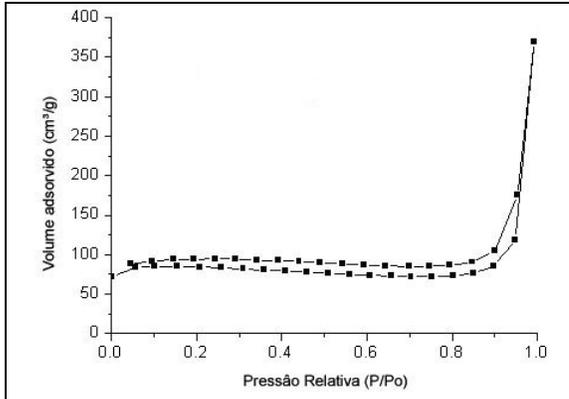


Figura 21. Isotherma de adsorção de N₂ para a ZSM-5.

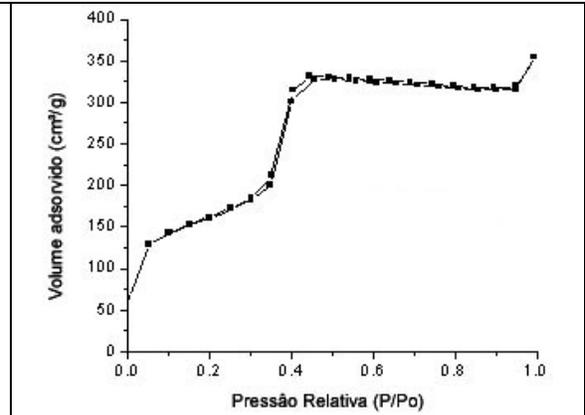


Figura 22. Isotherma de adsorção de N₂ para a MCM-41.

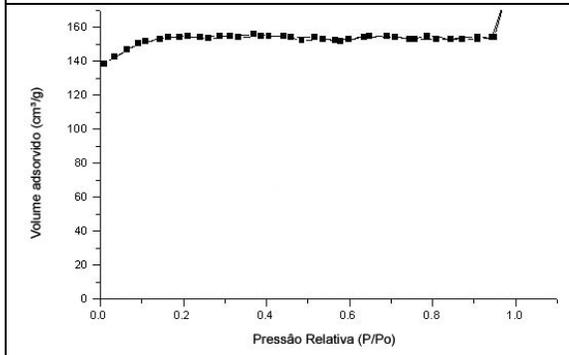


Figura 23. Isotherma de adsorção de N₂ para a NaY.

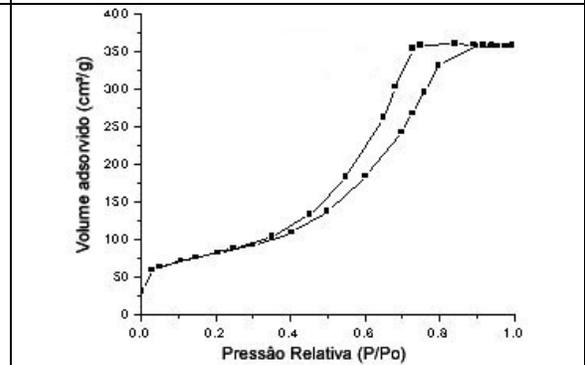


Figura 24. Isotherma de adsorção de N₂ para a sílica.

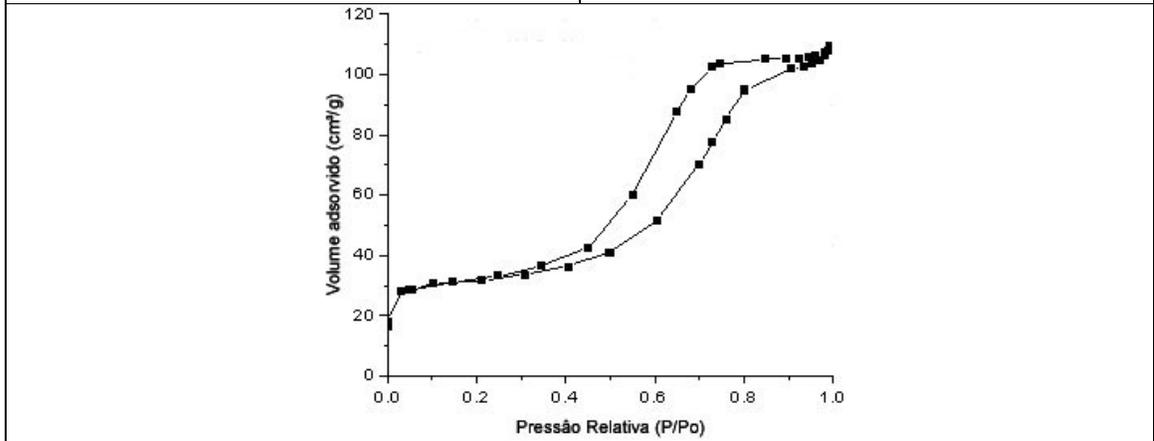


Figura 25. Isotherma de adsorção de N₂ para a alumina.

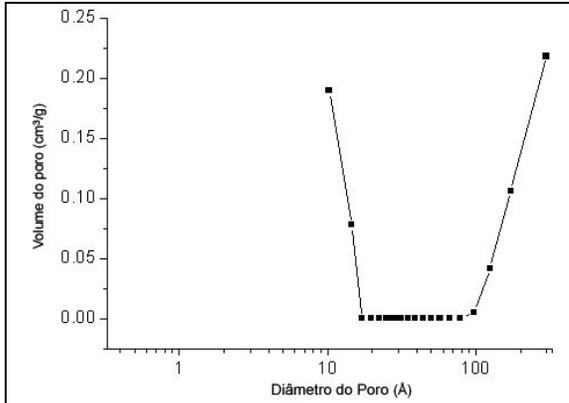


Figura 26. Distribuição de poros para a ZSM-5.

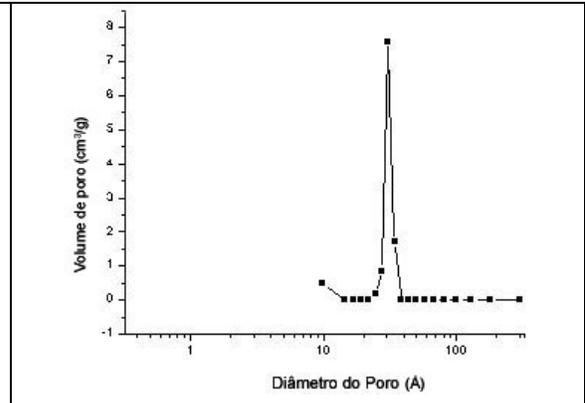


Figura 27. Distribuição de poros para o MCM-41.

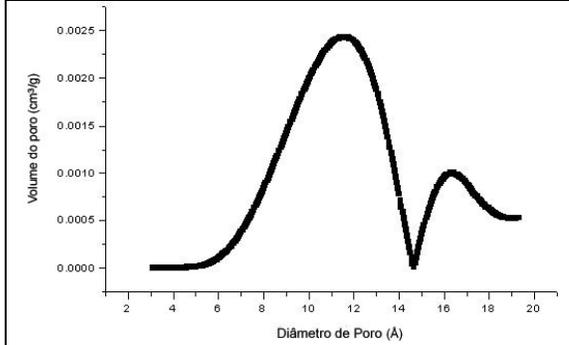


Figura 28. Distribuição de poros para a NaY.

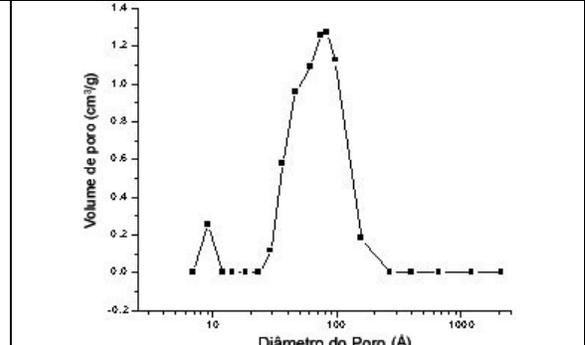


Figura 29. Distribuição de poros para a sílica.

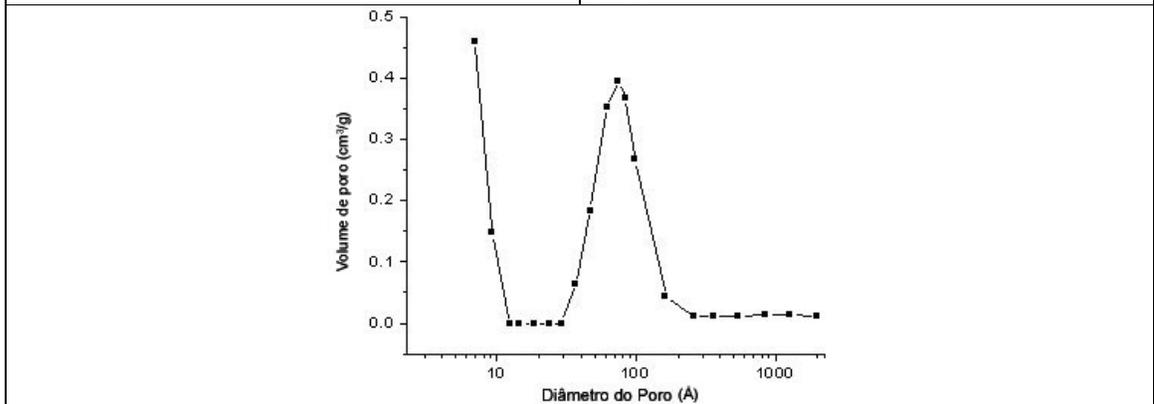


Figura 30. Distribuição de poros para a alumina.

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos da área BET, área de microporo e tamanho dos poros para as fases estacionárias selecionadas.

Tabela 5. Áreas superficiais e volume de poros das peneiras moleculares.

	Total (BET) [m ² /g]	Contribuição de Microporo (t.plot) [m ² /g]	Distribuição de Poros[Å]
NaY	568,0	505,0	~ 12 Å
ZSM-5	293,0	253	< 10 Å
MCM-41	567,0	-	30 Å
Sílica	287,0	134,2	20-120 Å
Alumina	120,5	80,9	20-120 Å

3.3 Equipamento de extração e fracionamento supercrítico

Os experimentos foram realizados em uma unidade experimental de bancada, conforme esquematizado na Figura 31. A unidade experimental consiste, basicamente, de um cilindro de CO₂ (A), dois banhos termostáticos (B,C), uma bomba de alta pressão (F), um extrator encamisado com volume interno aproximado de 100 ml (D), coluna de fracionamento (E), um tubo coletor de vidro (I), uma válvula micrométrica (H) e um transdutor absoluto de pressão (G),

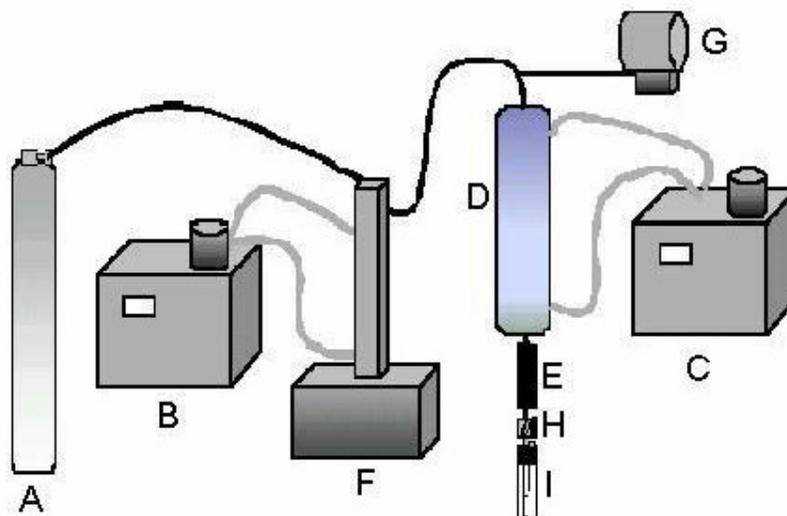


Figura 31. Esquema representativo do equipamento utilizado para extração e fracionamento do óleo essencial de capim limão.

O cilindro de CO₂ (White-Martins, com pureza de 99,99%) é conectado a bomba de alta pressão por uma tubulação de metal flexível de 1/8" permite a passagem do solvente até a bomba de alta pressão (Syringe Pump ISCO 500 D) que, através de tubulações de 1/16" é conectada ao extrator.

O solvente bombeado escoar por um tubo de aço-inox de 1/16" de diâmetro o qual se liga a uma válvula de esfera (Marca: Swagelok). A válvula é conectada ao extrator através de uma conexão em T que permite a passagem do solvente para o extrator e para um tubo de aço-inox de 1/16" de diâmetro ao qual está conectado a um transdutor absoluto de pressão (Marca Smar, Modelo A5 com precisão de 0,125 bar), sendo a leitura efetuada através de um indicador de pressão (Marca Novus, Modelo N1500).

O extrator é um cilindro encamisado de aço inoxidável de aproximadamente 100 ml de volume interno, sendo a temperatura de extração controlada com auxílio de um banho termostático (Marca Quimis, Modelo 214M2 com precisão de $\pm 0,1$ °C). As extremidades do extrator são rosqueadas para encaixe em uma conexão fêmea. Para manter o leito vegetal e impedir a passagem de sólidos, nas duas extremidades existem telas de aço-inox de 300 mesh.

Na saída do extrator acoplou-se uma coluna de fracionamento de aço inoxidável seguida de uma válvula micrométrica tipo agulha (Marca Hoke) que controla o fluxo do solvente e extrato. A válvula era envolvida por uma fita de aquecimento (Marca Fisaton,

Modelo 5) para evitar o resfriamento excessivo (efeito Joule-Thomson). O extrato era coletado em tubos de vidro que eram acondicionados em uma caixa de isopor com gelo para que ocorra a condensação dos voláteis. As Figuras 32 e 33 apresentam uma melhor visualização da unidade de bancada.



Figura 32. Fotografia da unidade experimental de bancada para o processo de extração e concentração de óleos essenciais.



Figura 33. Detalhe da zona de coleta do óleo essencial.

3.4 Procedimento experimental

O extrator era empacotado manualmente com a ajuda de um funil com cerca de 24 gramas da matéria-prima. Fechava-se o extrator encamisado e espera-se que ele atinja a temperatura pré-estabelecida. Neste ponto, a bomba de alta pressão era acionada para o alcance da pressão desejada permitindo a passagem do solvente ao extrator. O monitoramento da pressão era feito através do indicador de pressão conectado ao transdutor absoluto de pressão. Uma vez que a pressão desejada era atingida, esperava-se um tempo determinado (cerca de 30 minutos) até que a pressão e a temperatura estivessem constantes (estabilização do sistema).

Iniciava-se a extração acionando-se a válvula micrométrica de saída. A vazão de CO₂ era estabelecida em torno de 1g/min. Em intervalos de tempo pré-estabelecidos, removia-se o tubo de ensaio e pesava-se em balança analítica (Marca Gibertini, Modelo E154). Desta forma, obtinha-se a curva de extração, ou seja, dados da quantidade de óleo extraída com o tempo.

Com a coluna de fracionamento usinada, utilizava-se o mesmo procedimento da anterior e após o término da extração retirava-se a fase estacionária para posterior dessorção do óleo essencial retido nos poros. Essa dessorção foi realizada colocando-se a fase estacionária dentro de pipetas Pasteur com o material suportado com algodão. A solução era dessorvida utilizando uma mistura de 50% de acetona (Synth, com 99,5% de pureza) e 50% de metanol (Merck, com 99,8% de pureza). A solução era então submetida à secagem do solvente com nitrogênio até o peso constante do óleo.

Na Figura 34 é apresentada uma vista da coluna de fracionamento acoplada ao extrator supercrítico e nas Figuras 35 e 36 tem-se uma vista frontal e lateral das partes que compõem esta coluna.



Figura 34. Fotografia da coluna de fracionamento acoplada ao extrator.

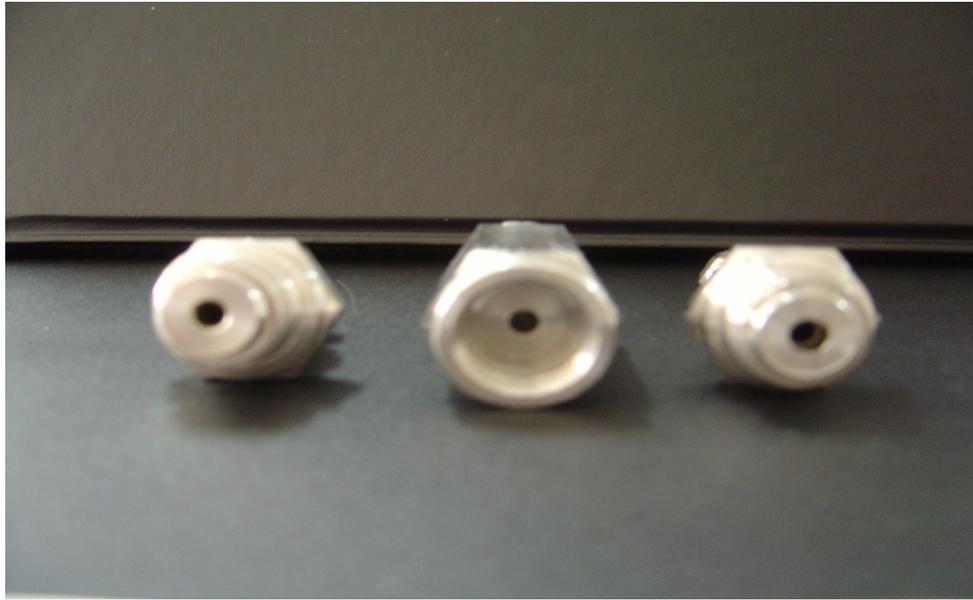


Figura 35. Vista frontal da coluna de fracionamento.



Figura 36. Vista lateral das peças que compõem a coluna de fracionamento.

3.5 Procedimento analítico

Os extratos foram analisados em um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massas (SHIMADZU QP5050A), onde 1 µL das amostras (20000 mg/L em diclorometano (Merck, com 99,5% de pureza), contendo 50 mg/L de padrão interno bifenila), foram injetados no modo “split” (razão de “split” 1:10), tendo como temperatura do injetor 280 °C e da interface 310 °C. Hélio foi empregado como gás de arraste com fluxo de 1ml/min. A programação da temperatura da coluna (DB5 30 m x 0,25 mm x 25 µm) empregada foi: 60 °C/2,5 min, 3 °C/min até 150 °C, 5 °C/min até 250 °C, 10 °C/min até 310 °C/10 min. A energia do detector foi de 1,0 Kv. Todas as análises foram replicadas no mínimo duas vezes. Os teores de cada composto foram determinados através da razão entre a área do composto pela área do padrão interno. Os compostos foram identificados com base na biblioteca Wiley e com base em espectros dos compostos obtidos da literatura.

Na Tabela 6 são descritas as condições cromatográficas utilizadas na análise do óleo essencial de capim-limão extraído por CO₂ a altas pressões.

Tabela 6. Condições cromatográficas utilizadas na análise do óleo essencial de capim-limão.

Equipamento	CG/MS - SHIMADZU QP5050A
Coluna	DB-5 (30 m x 0,25 mm x 25 µm)
Energia do detector	1,0 Kv
Volume de injeção	1 µL
Modo de injeção	Split 1:10
Gás de arraste; vazão	Hélio; 1 ml/min
Programação de temperatura	60 °C/2,5 min, 3 °C/min até 150 °C, 5 °C/min até 250 °C, 10 °C/ min até 310 °C/10 min
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da interface	310 °C

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados inicialmente os resultados (curvas cinéticas, rendimentos e análise química) obtidos do processo de extração do capim-limão com CO₂ comprimido em temperaturas entre 20 e 40 °C e pressões entre 100 e 200 bar. Numa segunda etapa são apresentados os resultados obtidos do processo de extração acoplado ao fracionamento com diferentes peneiras moleculares. Foram analisados os óleos essenciais que passaram através da coluna de fracionamento e também os que foram eluídos desta coluna. Os resultados foram analisados em relação a classe química dos compostos, número de carbonos do composto do óleo essencial e a relação geranial por neral, que são os compostos majoritários do óleo essencial de capim-limão.

4.1 Extração supercrítica do óleo essencial de capim-limão a diferentes temperaturas e pressões

A Tabela 7 apresenta o efeito da temperatura e da pressão sobre o rendimento da extração de capim-limão empregando dióxido de carbono como solvente. As variáveis vazão do solvente e massa de capim-limão foram mantidas constantes em torno de 1 g/min e 24 gramas de amostra, respectivamente e o tempo de extração foi de 4 horas. Os rendimentos foram calculados com base na porcentagem do óleo extraído em relação à massa da amostra alimentada no extrator após 4 horas de extração. A partir da Tabela 7, pode ser inicialmente constatado que ocorre uma variação na densidade do solvente entre 0,616 a 0,938 g/cm³ (calculada pela equação de Angus et al., 1976) nas condições experimentais investigadas. É importante ressaltar que os valores de rendimentos calculados são na verdade valores médios de no mínimo duas duplicatas de extração.

Outro fator observado é que o rendimento do extrato do capim-limão foi fracamente suscetível à variação de temperatura e/ou pressão. Um aumento na pressão à temperatura constante leva a um aumento no rendimento do óleo. A extração de capim-limão em temperatura de 40 °C e pressão de 200 bar foi a que apresentou maior rendimento.

Tabela 7. Condições experimentais e rendimentos obtidos.

Corrida	T [°C]	P [bar]	Densidade* [g/cm ³]	Rendimento [100*(gextrato/gamostra)]
1	20	100	0,855	2,61 ± 0,01
2	20	200	0,938	2,86 ± 0,02
3	30	150	0,847	2,74 ± 0,03
4	40	100	0,616	2,10 ± 0,02
5	40	200	0,841	2,97 ± 0,02

*Estimado pela equação de Angus et al. (1976).

A Figura 37 apresenta as curvas cinéticas da extração do capim-limão com CO₂ a altas pressões, de onde pode ser observado que as curvas de extração possuem uma etapa inicial onde o óleo que está saindo do extrator corresponde ao estado de equilíbrio termodinâmico. Nesta etapa, o solvente deixa o extrator saturado e a concentração do óleo no solvente, na saída do extrator, é igual a sua solubilidade no solvente. Numa segunda etapa, está sendo extraído o óleo contido dentro da matriz sólida o que faz com que a inclinação das curvas seja diminuída. Assim, inicialmente observa-se um período de taxa de extração constante, observando-se uma lenta diminuição desta com o tempo devido ao aumento do caminho difusional.

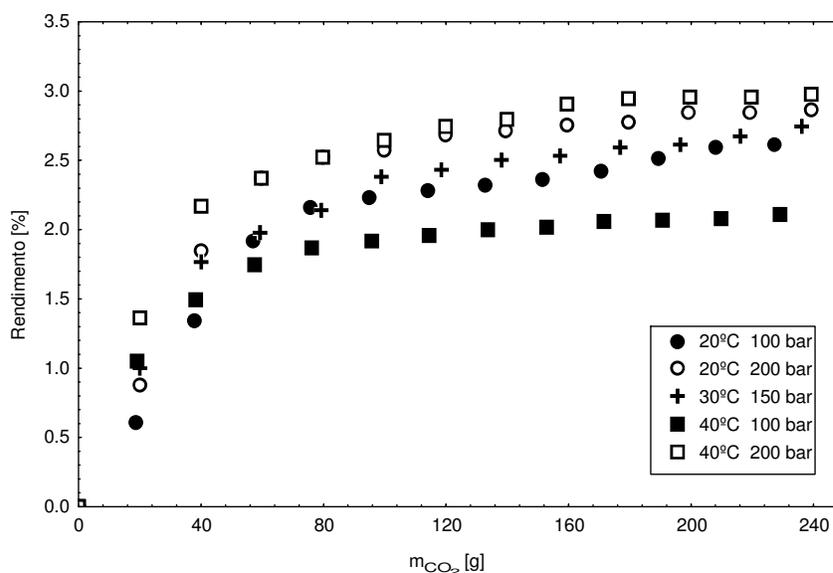


Figura 37. Cinética de extração do capim-limão com dióxido de carbono pressurizado.

Em suma, a partir da Tabela 7 e Figura 37 pode ser notado que para pressões mais elevadas (200 bar) houve um leve aumento no rendimento que ocorre devido a um aumento da densidade do dióxido de carbono, que além de incrementar a extração de compostos de maior peso molecular, também aumentou o rendimento em compostos voláteis. O aumento da temperatura também provoca um aumento na eficiência da extração, uma vez que maiores temperaturas acarretam em maiores pressões de vapor dos compostos presentes no óleo, facilitando assim sua solubilização e extração.

4.1.1 Análise cromatográfica do óleo essencial de capim-limão

A Figura 38 apresenta um típico cromatograma do óleo essencial de capim-limão, cujos compostos enumerados são apresentados na Tabela 8, juntamente com seu peso e fórmula molecular. Na Tabela 9 pode-se observar os teores médios dos compostos majoritários do óleo essencial de capim-limão obtidos da extração com dióxido de carbono a altas pressões. Os teores dos compostos foram calculados através da relação entre a área do composto pela área do padrão interno bifenila. Todas as análises foram realizadas no mínimo em duplicata. Observa-se a partir da Tabela 9 e Figura 38 que os compostos majoritários, picos 4 e 6, correspondem ao composto citral formado pelos isômeros neral e geranial, que perfazem aproximadamente 85% do óleo essencial.

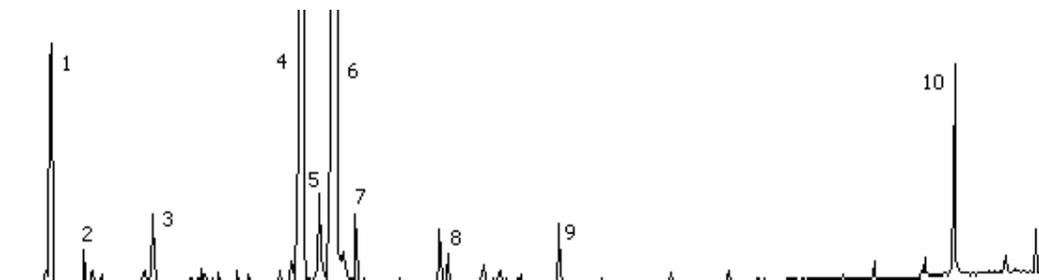


Figura 38. Cromatograma típico do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com dióxido de carbono a altas pressões.

Tabela 8. Compostos do óleo essencial de capim-limão obtido com CO₂ a altas pressões e identificados via CG/MS.

Picos	Composto	Peso Molecular (PM)	Fórmula Molecular (FM)
1	Mirceno	136	C ₁₀ H ₁₆
2	Limoneno	136	C ₁₀ H ₁₆
3	Linalol	154	C ₁₀ H ₁₈ O
4	Neral	152	C ₁₀ H ₁₆ O
5	Geraniol	154	C ₁₀ H ₁₈ O
6	Geranial	152	C ₁₀ H ₁₆ O
7	Undecanona	170	C ₁₁ H ₂₂ O
8	Geranil Acetato	196	C ₁₂ H ₂₀ O ₂
9	Tridecanona	198	C ₁₃ H ₂₆ O
10	Não identificado	----	----

Tabela 9. Teores médios de compostos selecionados presentes no óleo essencial de capim-limão a diferentes temperaturas e pressões.

	Condição 1 T = 20°C P = 100 bar	Condição 2 T = 20°C P = 200 bar	Condição 3 T = 30°C P = 150 bar	Condição 4 T = 40°C P = 100 bar	Condição 5 T = 40°C P = 200 bar
Mirceno	3,58 ± 0,33	0,83 ± 0,04	2,96 ± 0,19	3,14 ± 0,30	2,33 ± 0,15
Limoneno	0,39 ± 0,06	0,06 ± 0,01	0,25 ± 0,08	0,15 ± 0,01	0,14 ± 0,01
Linalol	1,72 ± 0,03	0,88 ± 0,04	1,75 ± 0,18	2,39 ± 0,18	1,75 ± 0,02
Neral	47,12 ± 0,36	22,55 ± 1,28	45,19 ± 3,05	63,66 ± 3,99	43,49 ± 0,69
Geraniol	3,85 ± 0,08	1,91 ± 0,04	2,74 ± 0,41	3,89 ± 0,22	3,54 ± 0,07
Geranial	80,64 ± 0,58	46,22 ± 1,62	73,82 ± 4,45	106,12 ± 6,295	71,83 ± 1,28
Undecanona	1,31 ± 0,01	1,48 ± 0,02	1,36 ± 0,11	1,82 ± 0,04	1,20 ± 0,01
Geranil acetato	0,75 ± 0,04	0,33 ± 0,02	0,80 ± 0,08	1,07 ± 0,01	0,70 ± 0,01
Tridecanona	1,54 ± 0,02	1,14 ± 0,10	1,54 ± 0,03	2,10 ± 0,19	1,45 ± 0,01
Não identificado	3,11 ± 0,29	2,54 ± 0,31	3,20 ± 0,14	4,61 ± 0,44	3,17 ± 0,11

A partir desta tabela pode ser constatado que, apesar do extrato obtido a 40 °C e 200 bar ter apresentado maior rendimento em massa, foi na condição de 40 °C e 100 bar que o óleo apresentou maior concentração de neral e geranial. Segundo Reverchon (1997), baixas densidades e temperaturas da ordem de 40 °C permitiria a maximização dos

componentes responsáveis pelo aroma dos óleos essenciais nos extratos obtidos via extração com dióxido de carbono pressurizado.

Para melhor elucidar tal fato, os compostos foram agrupados de acordo com sua classe química e número de carbonos. Para esta análise, e o efeito da temperatura e densidade foi verificado com o auxílio de uma análise de variância acoplada com o teste de Tukey a nível de 95% de confiança. As Tabelas 10 e 11 apresentam os efeitos da temperatura e densidade, respectivamente, sobre a concentração das classes químicas dos compostos e número de carbonos.

No presente trabalho a seguinte classificação foi adotada:

- Terpenos: corresponde aos teores dos compostos mirceno e limoneno;
- Álcoois: corresponde aos teores dos compostos linalol e geraniol;
- Aldeídos: corresponde aos teores dos compostos neral e geranial;
- Cetona: corresponde aos teores undecanona e tridecanona;
- Éster: corresponde ao teor do composto geranil acetato;
- C 10: corresponde aos teores dos compostos mirceno, limoneno, linalol, neral, geranial, geraniol;
- C 11: corresponde ao teor do composto undecanona;
- C 12: corresponde ao teor do composto geranil acetato;
- C 13: corresponde ao teor do composto tridecanona;

Tabela 10. Efeito da temperatura sobre a classe química de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

Classes	20 °C	30 °C	40 °C
Terpenos	2,94 ^b	3,22 ^a	3,18 ^a
Álcoois	4,39 ^b	4,49 ^{ab}	5,79 ^a
Aldeídos	101,44 ^b	119,01 ^{ab}	142,56 ^a
Cetonas	2,28 ^b	2,90 ^{ab}	3,29 ^a
Éster	0,61 ^b	0,80 ^{ab}	0,89 ^a
Não identificado	2,59 ^b	3,20 ^{ab}	3,89 ^a

Onde: letras iguais indicam que não existe diferença significativa a nível de 95% de confiança; letras diferentes indicam que existe diferença significativa a nível de 95% de confiança.

Tabela 11. Efeito da densidade sobre a classe química de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

Classes	Densidade baixa (B)	Densidade intermediária (M)	Densidade alta (A)
Terpenos	3,30 ^a	3,42 ^a	0,89 ^b
Álcoois	6,29 ^a	5,12 ^b	2,00 ^c
Aldeídos	169,79 ^a	120,70 ^b	48,77 ^c
Cetonas	3,92 ^a	2,80 ^b	1,12 ^c
Éster	1,07 ^a	0,75 ^b	0,33 ^c
Não identificado	4,61 ^a	3,16 ^b	1,54 ^c

* densidade baixa $\approx 0,62 \text{ g/cm}^3$, densidade intermediária $\approx 0,85 \text{ g/cm}^3$, densidade alta $\approx 0,94 \text{ g/cm}^3$.

A partir da Tabela 10 observa-se que a temperatura apresenta efeito significativo a nível de 5% sobre a classe química dos compostos presentes no óleo essencial de capim-limão. Em temperaturas maiores tem-se um aumento no teor dos compostos, principalmente para os álcoois e aldeídos, que são os compostos majoritários do óleo essencial. Sobre a classe de terpenos, a temperatura não se apresentou significativa na faixa investigada. Na Tabela 11 pode-se verificar uma forte influência da densidade sobre a classe química, onde em densidades baixas tem-se um aumento no teor dos compostos.

As Figuras 39 e 40 apresentam o efeito da temperatura e densidade, respectivamente, sobre a distribuição das classes químicas, de onde pode ser melhor observado os efeitos comentados anteriormente.

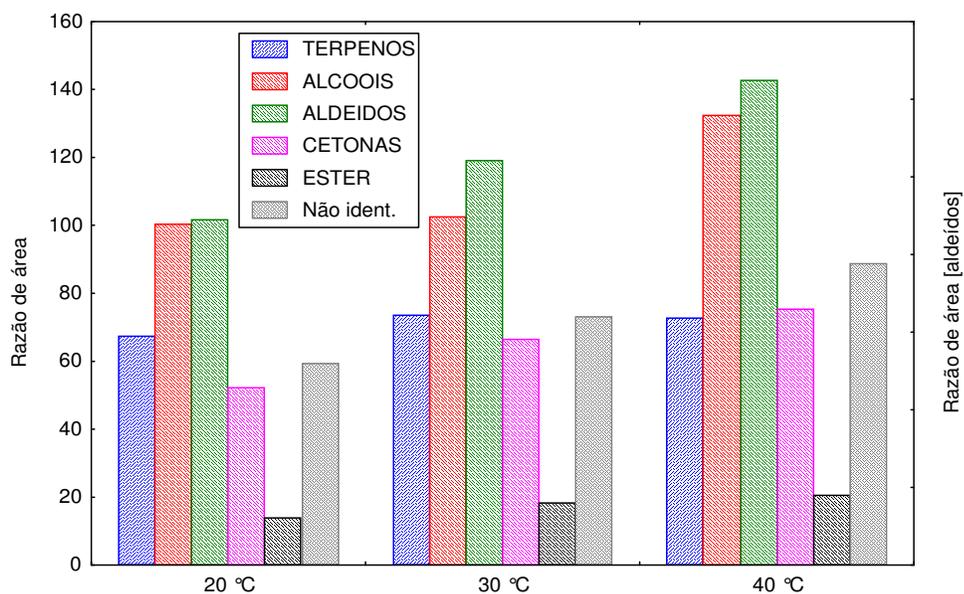


Figura 39. Influência da temperatura sobre a classe química de compostos seleccionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

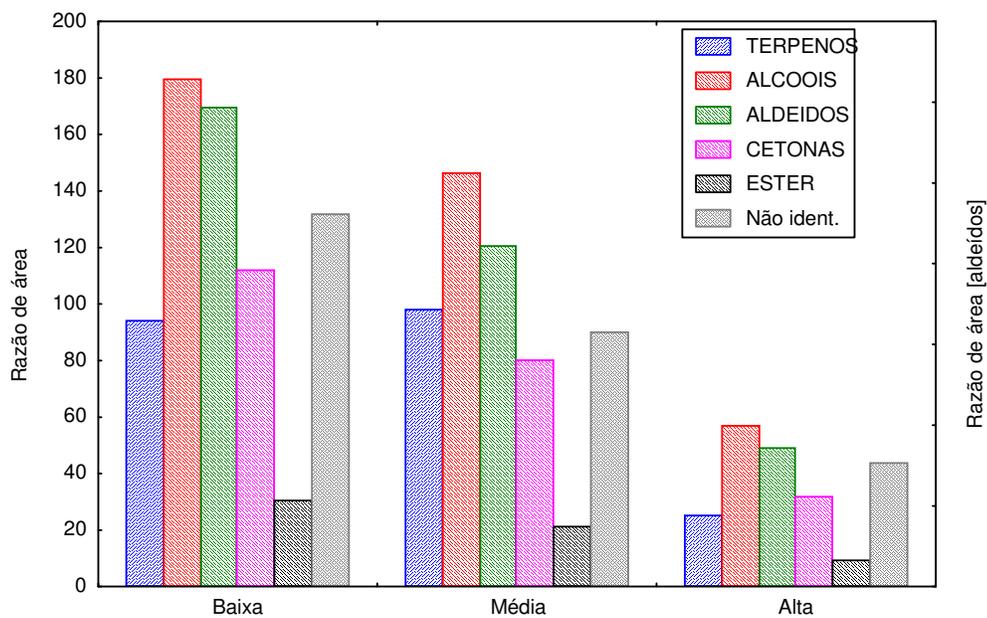


Figura 40. Influência da densidade sobre a classe química de compostos seleccionados do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

Nas Tabela 12 e 13, Figuras 41 e 42 são apresentados as análises dos efeitos de temperatura e densidade sobre os compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.

Tabela 12. Efeito da temperatura sobre o teor de compostos selecionados presentes no óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.

Número de carbonos	20 °C	30 °C	40 °C
10	108.90 ^c	126.73 ^b	151.54 ^a
11	1.03 ^c	1.36 ^b	1.51 ^a
12	0.61 ^b	0.80 ^a	0.89 ^a
13	1.24 ^c	1.54 ^b	1.77 ^a
Não ident.	2.59 ^b	3.20 ^{ab}	3.89 ^a

Tabela 13. Efeito da densidade sobre o teor de compostos selecionados presentes no óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.

Número de carbonos	Densidade baixa (B)	Densidade intermediária (M)	Densidade alta (A)
10	179.389 ^a	129.256 ^b	51.654 ^c
11	1.827 ^a	1.292 ^b	0.479 ^c
12	1.074 ^a	0.756 ^{ab}	0.334 ^b
13	2.099 ^a	1.515 ^{ab}	0.648 ^b
Não ident.	4.615 ^a	3.166 ^{ab}	1.543 ^b

A partir da Tabela 12 e 13 e Figura 41 e 42, pode ser observado que o efeito da temperatura e da densidade sobre o teor dos compostos do óleo essencial agrupados pelo número de carbonos, é bastante similar aos efeitos obtidos na análise por classe química dos compostos, ou seja, tem-se um aumento da concentração dos compostos quando utiliza-se a temperatura de 40 °C e baixas densidades.

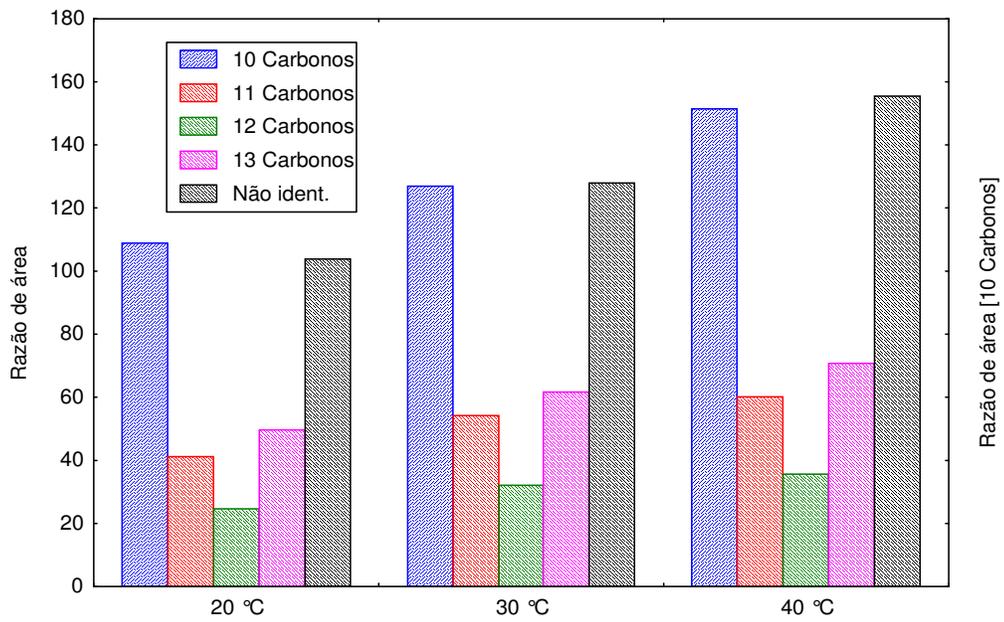


Figura 41. Influência da temperatura sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.

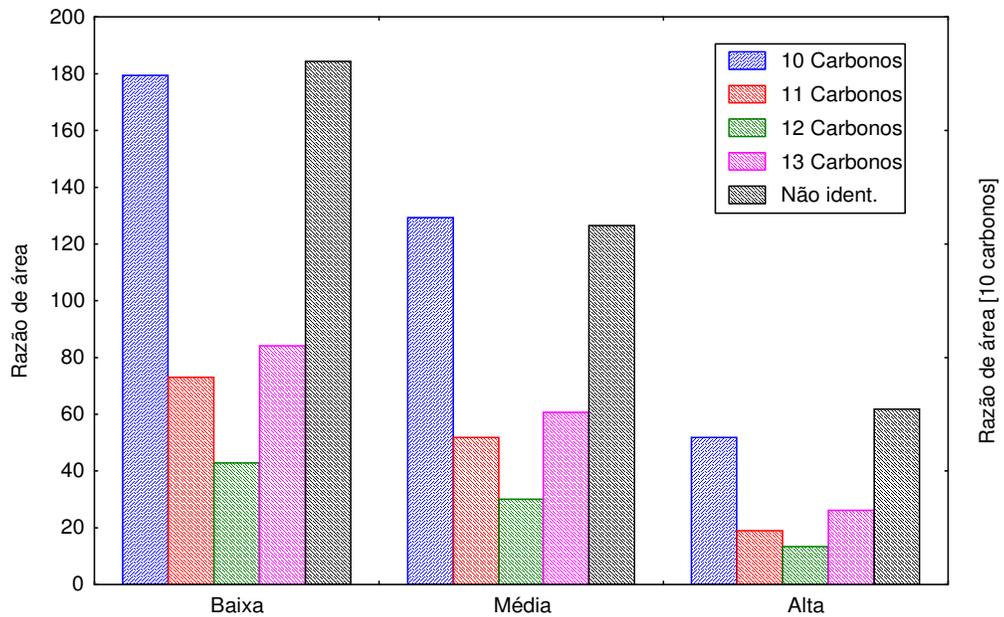


Figura 42. Influência da densidade sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão agrupados pelo número de carbonos.

As Tabelas 14 e 15 apresentam o efeito da temperatura e da densidade, respectivamente, sobre a relação de área entre os isômeros geranial e neral, de onde pode ser constatado que não existe diferença significativa para tal relação em função da temperatura e/ou densidade. Tal fato sugere que, dentro da faixa experimentalmente investigada, não é possível concentrar o extrato em um dos isômeros somente manipulando as variáveis de processo temperatura e densidade. As Figuras 43 e 44 apresentam o efeito da temperatura e da densidade sobre a relação geranial/neral.

Tabela 14. Influência da temperatura na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

	20 °C	30 °C	40 °C
G/N	1.737 ^a	1.645 ^a	1.661 ^a

Tabela 15. Influência da densidade na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

	Densidade baixa (B)	Densidade intermediária (M)	Densidade alta (A)
G/N	1.671 ^a	1.669 ^a	1.763 ^a

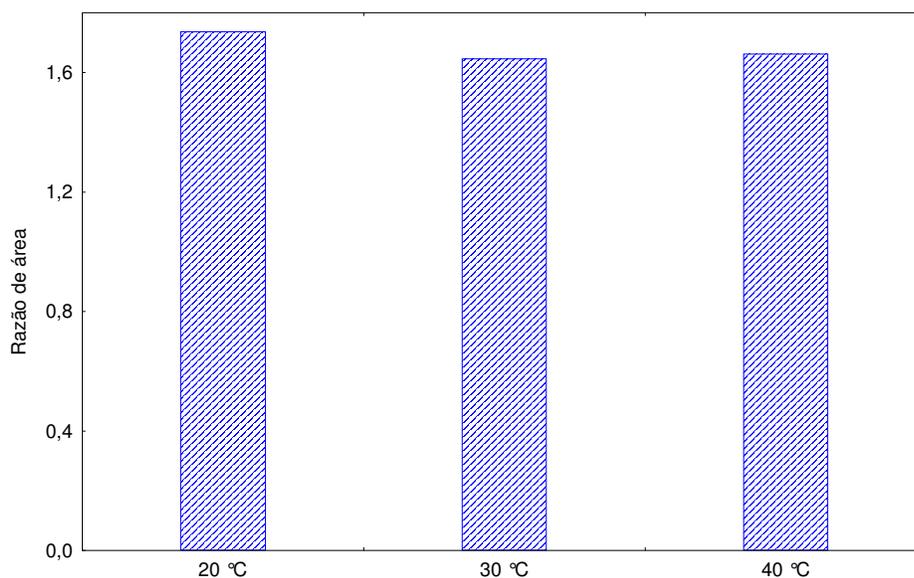


Figura 43. Influência da temperatura sobre a relação geranial/neral presente no óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

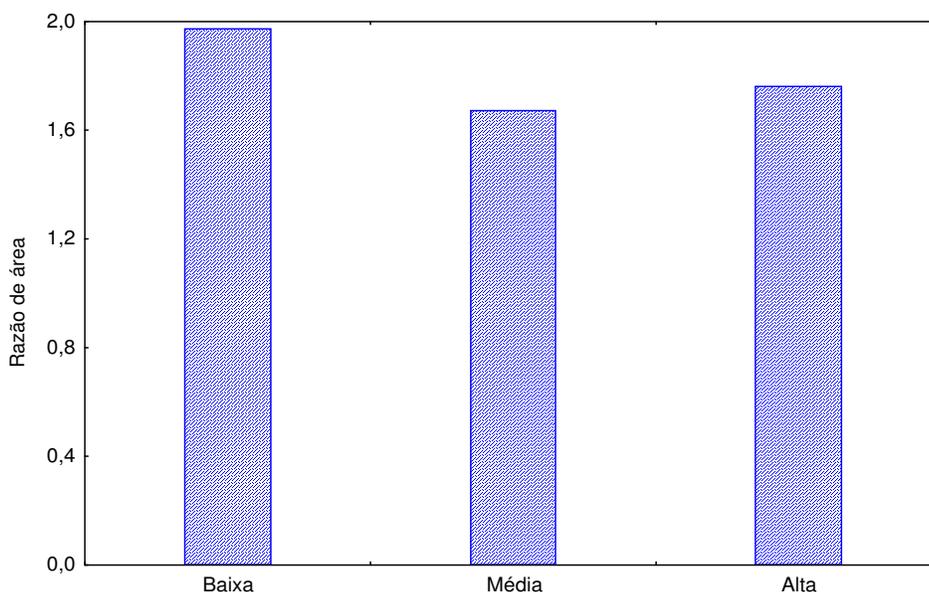


Figura 44. Influência da densidade sobre a relação geranial/neral presente no óleo essencial de capim-limão obtido por extração com CO₂ a alta pressão.

4.2 Extração e concentração do óleo essencial de capim-limão com diferentes peneiras moleculares

O processo de extração e fracionamento do óleo essencial de capim-limão foi conduzido acoplando uma coluna de fracionamento após o extrator. Para esta proposta investigou-se cinco diferentes fases estacionárias: Sílica, Alumina, MCM-41, NaY e ZSM-5. A coluna de fracionamento era recheada com a peneira molecular desejada, tendo o cuidado de compactar a fase estacionária (para que não houvesse a formação de caminhos preferenciais) e nas extremidades colocou-se teflons porosos com a finalidade de sustentação do recheio na coluna. As variáveis vazão do solvente, massa de capim-limão e quantidade de fase estacionária na coluna de fracionamento foram mantidas constantes em torno de 1g/min, 24 gramas da amostra e 0,15 gramas da fase estacionária, respectivamente. Os experimentos foram realizados em triplicata em temperatura de 30 °C, pressão de 150 bar, mantendo o tempo constante em 20 minutos de extração.

Após os experimentos, as fases estacionárias foram removidas das colunas e transferidas para pipetas de Pasteur com suporte de algodão. Para a dessorção das substâncias adsorvidas nas fases estacionárias, utilizou-se uma mistura de solventes com

50% de acetona e 50% de metanol, gotejando a mistura na pipeta até que o solvente que eluia da coluna não apresentasse resquícios de óleo essencial. Levou-se esses frascos contendo a mistura de óleo essencial e solvente para secagem com nitrogênio (White-Martins, com 99,99% de pureza) gasoso até que o peso do frasco se mantivesse constante.

A Tabela 16 apresenta as condições operacionais dos experimentos, juntamente com os rendimentos obtidos no processo de extração acoplado ao fracionamento do óleo essencial de capim-limão. O rendimento foi calculado com base no óleo que atravessou a coluna de fracionamento. Por esta tabela observa-se que o rendimento da corrida sem fase estacionária (SF) e a corrida com a zeólita NaY foram similares, indicando que para esta fase estacionária praticamente não ocorreu retenção de compostos.

Tabela 16. Condições operacionais e rendimentos obtidos no processo de extração e fracionamento do óleo essencial de capim-limão.

Corrida	Fase	T [°C]	P [bar]	Densidade* [g/cm ³]	Rendimento [100*(gextrato/gamostra)]
6	Sem Fase (SF)	30	150	0,847	1,08 ± 0,09
7	Sílica	30	150	0,847	0,97 ± 0,01
8	Alumina	30	150	0,847	0,93 ± 0,07
9	MCM-41	30	150	0,847	0,74 ± 0,03
10	NaY	30	150	0,847	1,06 ± 0,06
11	ZSM-5	30	150	0,847	0,48 ± 0,03

*Estimado pela equação de Angus et al. (1976).

A Figura 45 apresenta o efeito das fases estacionárias sobre o rendimento da extração, de onde pode ser verificado que o rendimento das extrações com fases estacionárias a posterior são menores do que das extrações sem fase estacionária, indicando a retenção de compostos presentes no óleo essencial de capim-limão.

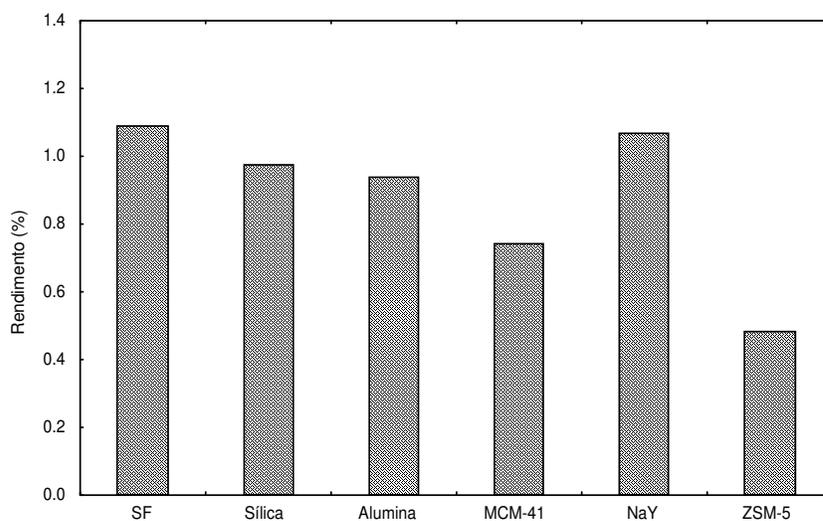


Figura 45. Rendimentos obtidos no processo de extração supercrítica acoplado ao fracionamento.

4.2.1 Análise cromatográfica do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento

Na Figura 46 podem ser observados cromatogramas típicos obtidos na análise do óleo essencial de capim-limão do processo de extração supercrítica acoplado ao fracionamento utilizando diferentes peneiras moleculares. A Tabela 17 apresenta o teor médio dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão que atravessaram pela coluna de fracionamento com diferentes peneiras moleculares.

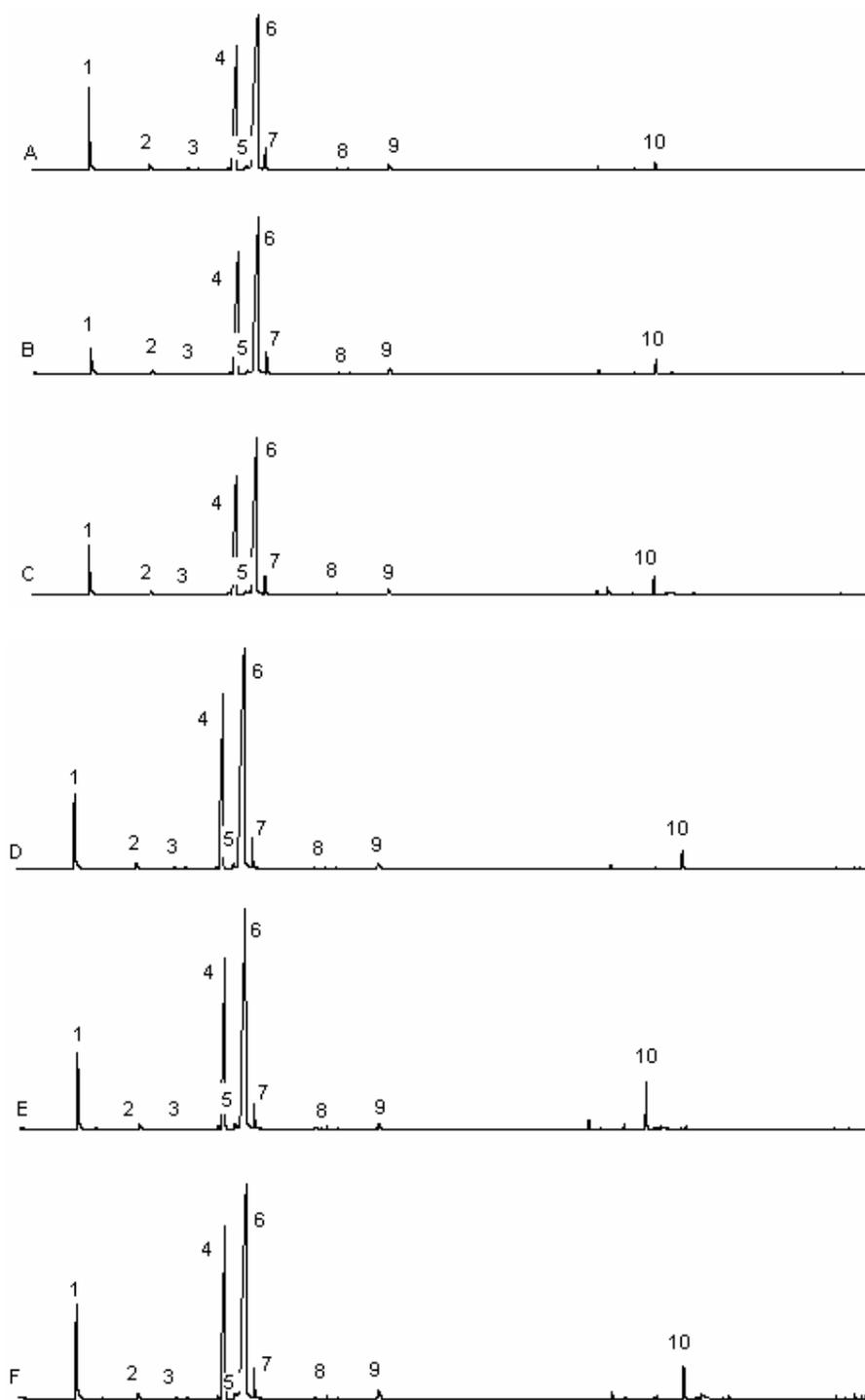


Figura 46. Cromatogramas do óleo essencial que atravessaram as diferentes colunas de fracionamento. (A) Alumina; (B) MCM-41; (C) NaY; (D) Sílica; (E) ZSM-5; (F) Sem fase estacionária.

Tabela 17. Teor médio dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão obtidos no fracionamento com diferentes fases estacionárias.

Composto	SF	Sílica	Alumina	MCM-41	NaY	ZSM-5
Mirceno	51,06 ± 2,53	59,18 ± 3,41	60,13 ± 11,58	33,27 ± 5,71	36,77 ± 4,05	24,44 ± 1,38
Limoneno	1,84 ± 0,08	1,94 ± 0,06	2,10 ± 0,06	4,96 ± 0,39	5,09 ± 0,19	0,49 ± 0,03
Linalol	5,99 ± 0,87	6,87 ± 0,45	8,56 ± 0,97	0,96 ± 0,13	0,74 ± 0,03	5,49 ± 0,78
Neral	225,96 ± 5,31	290,60 ± 13,73	303,12 ± 35,44	217,71 ± 16,91	234,29 ± 14,97	197,30 ± 30,33
Geraniol	4,30 ± 0,73	6,62 ± 0,90	6,73 ± 0,75	5,18 ± 0,54	6,71 ± 0,99	4,09 ± 0,61
Geranial	387,79 ± 6,96	498,89 ± 24,39	523,45 ± 60,90	379,80 ± 29,83	411,87 ± 26,43	350,98 ± 52,87
Undecanona	12,91 ± 0,27	16,95 ± 0,92	16,91 ± 2,03	12,41 ± 0,94	13,67 ± 0,87	11,00 ± 1,32
Geranil acetato	1,30 ± 0,40	1,56 ± 0,02	1,65 ± 0,18	1,31 ± 0,10	1,29 ± 0,01	1,15 ± 0,03
Tridecanona	8,38 ± 1,02	9,93 ± 0,61	10,85 ± 1,06	8,50 ± 0,72	9,54 ± 0,56	5,51 ± 0,63
Não ident.	13,91 ± 1,32	17,37 ± 1,27	18,17 ± 1,92	14,38 ± 1,96	16,52 ± 2,17	18,02 ± 0,31

O efeito do acoplamento de colunas de fracionamento ao processo de extração é apresentado nas Tabelas 18 e Tabela 19, onde estão descritos os valores médios da concentração dos compostos do óleo essencial de capim limão agrupados por classes químicas e por número de carbonos, respectivamente. Os dados apresentados nestas tabelas dizem respeito ao óleo que passou pelas colunas, onde SF significa o resultado da análise química do óleo essencial sem fase estacionária. Pode ser observado que os teores da maioria dos compostos é aumentado nos óleos quando se emprega sílica e alumina como fase estacionária. Tal fato indica que o óleo que atravessa a coluna de fracionamento pode estar enriquecido em tais compostos e que as colunas retêm compostos de maior peso molecular, como as ceras, que não agregam valor ao óleo. As fases estacionárias MCM-41 e ZSM-5 retêm um pouco de todos os compostos, principalmente terpenos e aldeídos.

Tabela 18. Efeito das fases estacionárias sobre a classe química dos compostos do óleo essencial de capim-limão que eluíram pela coluna de fracionamento.

Fase	Terpenos	Álcoois	Aldeídos	Cetona	Ester	NI
SF	52,91 ^b	10,30 ^d	613,75 ^b	21,29 ^d	1,30 ^b	13,91 ^c
Sílica	61,13 ^a	13,50 ^b	789,49 ^a	26,88 ^b	1,56 ^a	17,37 ^a
Alumina	62,23 ^a	15,29 ^a	826,57 ^a	27,77 ^a	1,65 ^a	18,17 ^a
MCM-41	34,23 ^d	10,14 ^d	597,52 ^c	20,92 ^d	1,31 ^b	14,38 ^c
NaY	37,51 ^c	11,81 ^c	646,16 ^b	23,22 ^c	1,19 ^c	16,52 ^b
ZSM-5	24,93 ^e	9,58 ^e	548,29 ^d	16,51 ^e	1,15 ^c	18,02 ^a

Tabela 19. Efeito das fases estacionárias sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão (agrupados pelo número de carbonos) que eluíram pela coluna de fracionamento.

Fase	10 Carbonos	11 Carbonos	12 Carbonos	13 Carbonos	Não ident.
SF	676,97 ^b	12,91 ^b	1,30 ^b	8,38 ^c	13,91 ^c
Sílica	864,13 ^a	16,95 ^a	1,56 ^a	9,93 ^b	17,37 ^a
Alumina	904,10 ^a	16,91 ^a	1,65 ^a	10,85 ^a	18,17 ^a
MCM-41	641,90 ^c	12,41 ^c	1,31 ^b	8,50 ^c	14,38 ^c
NaY	695,49 ^b	13,67 ^b	1,19 ^c	9,54 ^b	16,52 ^b
ZSM-5	582,81 ^d	11,00 ^d	1,15 ^c	5,51 ^d	18,02 ^a

As Figuras 47 e 48 apresentam o perfil químico do óleo essencial de capim-limão extraído por dióxido de carbono a alta pressão, agrupando os compostos selecionados por classe química e pelo número de carbonos, respectivamente.

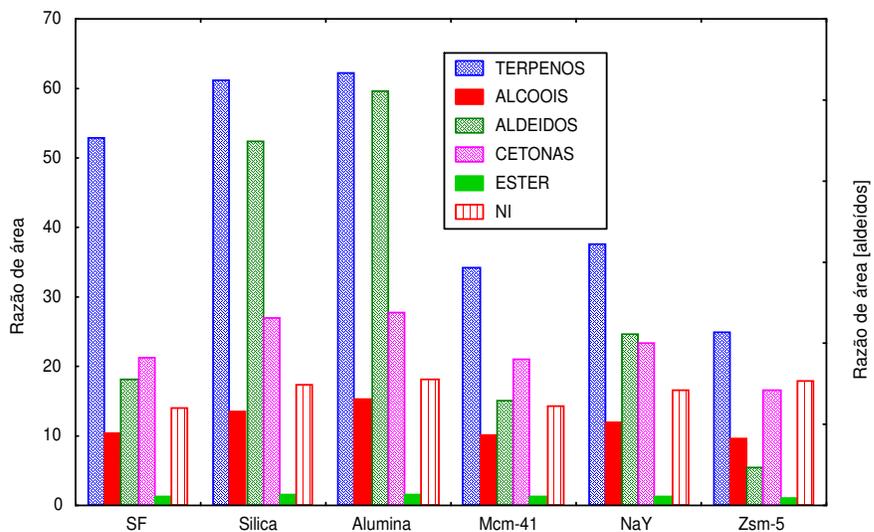


Figura 47. Influência das fases estacionárias sobre a classe química dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão que eluiram pela coluna de fracionamento.

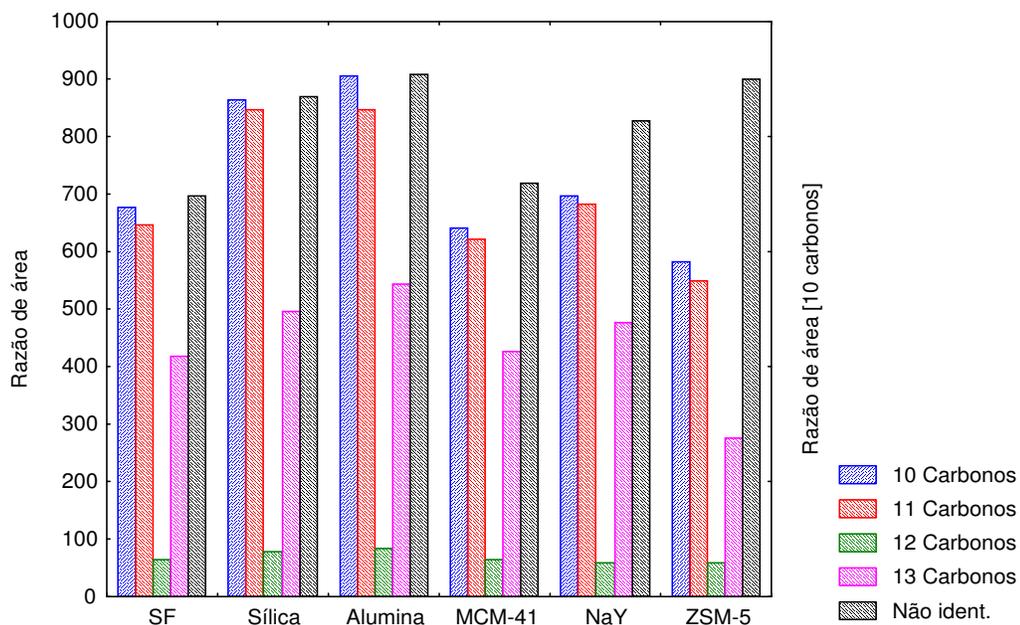


Figura 48. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão (agrupados pelo número de carbonos) que eluiram pela coluna de fracionamento.

A Tabela 20 apresenta o efeito da fase estacionária sobre a relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento. Pode ser constatado que a sílica e a ZSM-5 promovem um aumento nesta relação. De acordo com a Tabela 20, existe diferença significativa entre as fases estacionárias para a relação geranial/neral e observando-se a Figura 49 percebe-se que existe uma tendência de haver diferença entre as fases estacionárias. Tais resultados sugerem que o emprego de fases estacionárias pode promover o enriquecimento do óleo essencial em um dos isômeros além de classes químicas.

Tabela 20. Efeito das fases estacionárias na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento.

	SF	Sílica	Alumina	MCM-41	NaY	ZSM-5
Ge/Ne	1,63 ^b	1,94 ^a	1,66 ^b	1,59 ^c	1,69 ^b	1,83 ^a

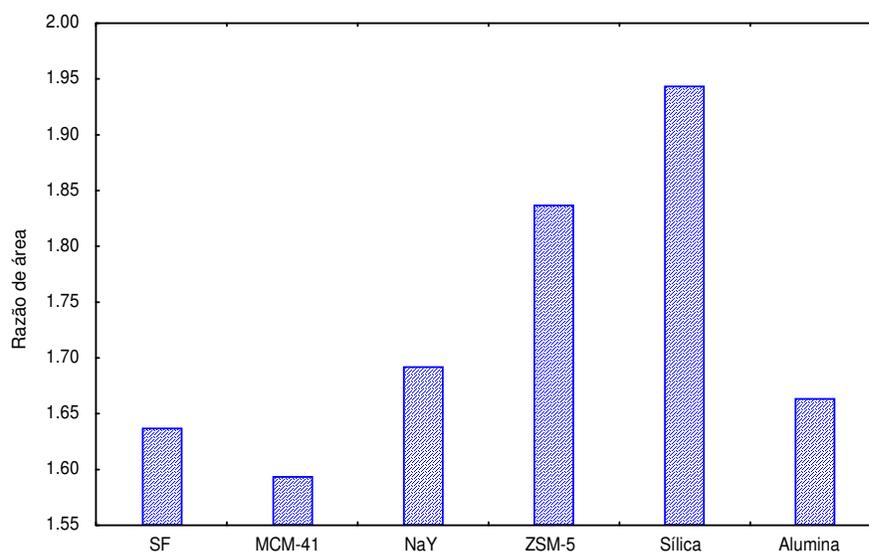


Figura 49. Influência das fases estacionárias na relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento.

4.2.2 Análise cromatográfica do óleo essencial de capim-limão que ficou retido nas colunas de fracionamento

A Figura 50 apresenta os cromatogramas do óleo essencial que foram retidos nas colunas de fracionamento, onde os compostos enumerados de 1 a 10 foram anteriormente especificados na Tabela 8.

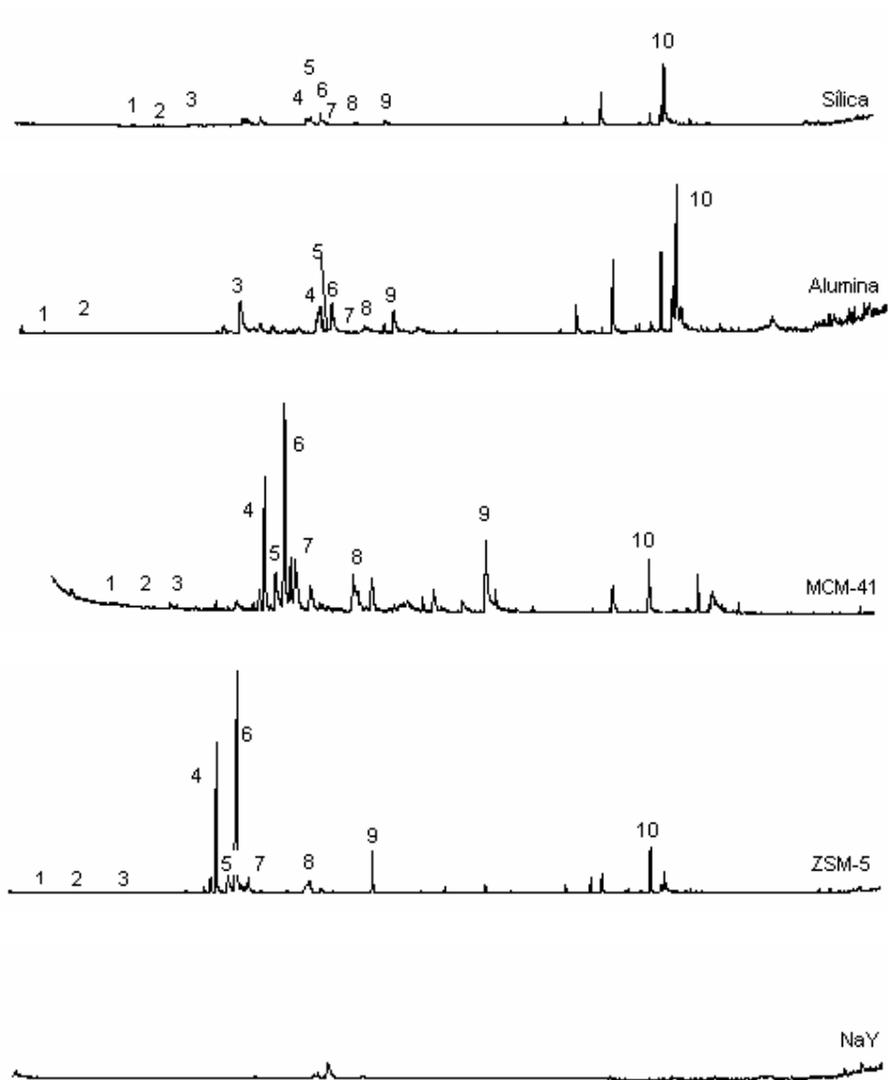


Figura 50. Cromatogramas do óleo essencial das diferentes fases estacionárias que ficaram retidos na coluna de fracionamento.

A Tabela 21 apresenta o teor médio de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão que ficaram retidos na coluna de fracionamento. Pode ser verificado que o teor dos compostos selecionados do óleo essencial dessorvido é significativamente menor que aquele teor presente no óleo essencial original. Uma possível explicação para tal fato pode ser devido à retenção de ceras e compostos pesados que não foram identificados por CG/EM.

Tabela 21. Teor médio dos compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão que ficaram retidos na coluna fracionamento.

Composto	Sílica	Alumina	MCM-41	ZSM-5
Mirceno	0,25 ± 0,03	0,33 ± 0,02	0,31 ± 0,08	0,65 ± 0,04
Limoneno	0	0	0	0,29 ± 0,05
Linalol	0	0	0	0,67 ± 0,09
Neral	0,87 ± 0,04	0,19 ± 0,03	6,80 ± 0,60	16,11 ± 1,52
Geraniol	0,42 ± 0,08	0,42 ± 0,03	2,03 ± 0,53	4,17 ± 0,64
Geranial	0,88 ± 0,15	1,58 ± 0,08	8,55 ± 3,18	32,08 ± 6,80
Undecanona	1,34 ± 0,08	0,18 ± 0,03	1,78 ± 0,29	1,53 ± 0,07
Geranil acetato	0,44 ± 0,03	0,81 ± 0,08	2,75 ± 0,39	0,89 ± 0,04
Tridecanona	3,93 ± 0,57	0,74 ± 0,11	4,75 ± 1,29	3,27 ± 0,21
Não ident.	8,45 ± 0,35	2,03 ± 0,45	1,86 ± 1,63	5,84 ± 0,30

Relembrando a Tabela 16, a zeólita NaY obteve rendimento semelhante à corrida sem fase estacionária, ou seja, não teve retenção significativa de compostos. Conseqüentemente, no cromatograma relativo à zeólita NaY apresentado na Figura 50 não aparecem os compostos selecionados para análise. Neste sentido na etapa da análise química do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento não foram considerados os resultados da zeólita NaY.

Uma das possibilidades da zeólita NaY não ter sido eficiente para a realização do fracionamento do óleo essencial de capim-limão é devido a possibilidade de cátions de compensação sódio (Na), que são resultantes da síntese desta, estarem posicionados no interior dos poros da estrutura, obstruindo assim a entrada e retenção do óleo essencial. Cabe ressaltar que sugere-se uma investigação mais detalhada sobre o comportamento desta fase estacionária.

Nas Tabelas 22 e 23 pode-se observar o teor médio dos compostos majoritários presentes no óleo essencial de capim-limão que foram dessorvidos da coluna de

fracionamento, agrupados em classes químicas e também por número de carbonos, respectivamente. As Figuras 51 e 52 apresentam graficamente tais resultados.

De acordo com a Tabela 22 pode-se observar que a sílica e alumina retém principalmente a classe de terpenos, enquanto que os materiais MCM-41 e ZSM-5 retém preferencialmente aldeídos, o que sugere a possibilidade de seleção de fases para a retenção de uma classe de composto que possa ser indesejável no óleo essencial.

Tabela 22. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos selecionados do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento, agrupados por classe química.

Fase	Terpenos	Álcoois	Aldeídos	Cetona	Ester	NI
Sílica	0,25 ^c	0,42 ^c	1,76 ^c	5,28 ^b	0,44 ^c	8,45 ^a
Alumina	0,33 ^b	0,42 ^c	1,77 ^c	0,93 ^d	0,81 ^b	2,03 ^c
MCM-41	0,31 ^b	2,03 ^b	15,36 ^b	6,54 ^a	2,75 ^a	1,86 ^d
ZSM-5	0,73 ^a	4,47 ^a	48,20 ^a	4,81 ^c	0,89 ^b	5,84 ^b

Tabela 23. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento, agrupados por número de carbonos.

Fase	10 Carbonos	11 Carbonos	12 Carbonos	13 Carbonos	NI
Sílica	2,44 ^c	1,34 ^c	0,44 ^d	3,93 ^b	8,45 ^a
Alumina	1,83 ^d	0,18 ^d	0,81 ^c	0,74 ^d	2,03 ^c
MCM-41	17,71 ^b	1,78 ^a	2,75 ^a	4,75 ^a	1,86 ^d
ZSM-5	53,41 ^a	1,53 ^b	0,89 ^b	3,27 ^c	5,84 ^b

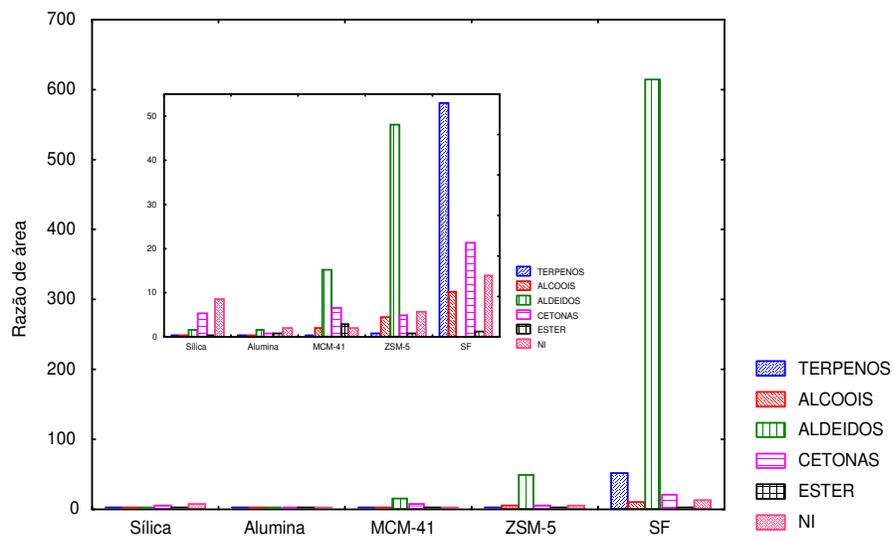


Figura 51. Efeito das fases estacionárias na classe química dos compostos desorvidos.

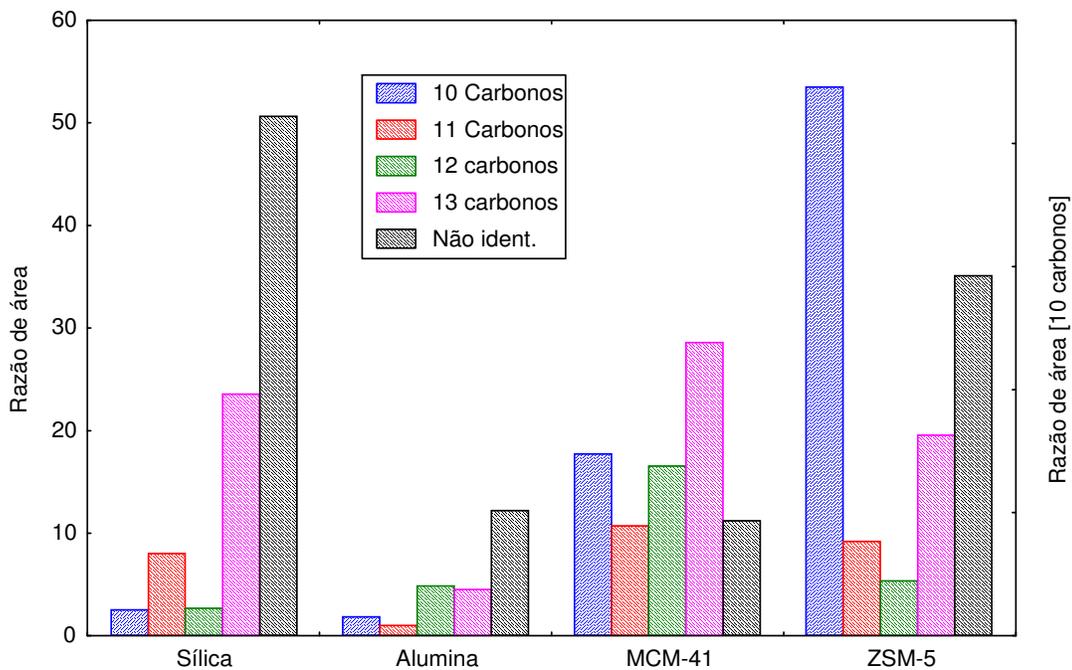


Figura 52. Influência das fases estacionárias sobre o teor de compostos do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento, agrupados por número de carbonos.

Comparando-se as Tabelas 18 e 22 pode ser constatado que existe retenção de compostos quando se emprega as zeólitas ZSM-5 e MCM-41. Para o caso específico dos

aldeídos, ou seja, neral e geranial, por serem os compostos majoritários no óleo essencial verifica-se o elevado teor que se concentrou na zeólita ZSM-5, a qual possui poros pequenos, microporos. Da mesma forma, pela Tabela 18, pode ser verificado que o teor dos compostos agrupados por classe química é aumentado quando se utiliza sílica e alumina como fase estacionária e é diminuído quando se emprega o material MCM-41 e ZSM-5. O inverso pode ser observado na Tabela 22 onde é verificada uma maior retenção dos compostos quando se utiliza MCM-41 e ZSM-5 e uma retenção menor de compostos quando se emprega sílica e alumina.

Através da análise da Tabela 23 e Figura 52, pode ser verificado que as zeólitas ZSM-5 e MCM-41 apresentaram uma retenção maior do que aquela apresentada pela sílica e alumina, devido a possuírem poros em sua estrutura. Na tabela 24 verifica-se que a relação geranial/neral é aumentada quando utiliza-se alumina como fases estacionária, o inverso pode ser observado com a MCM-41 e ZSM-5.

Tabela 24. Influência das fases estacionárias sobre a relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento.

	Sílica	Alumina	MCM-41	ZSM-5
Geranial/neral	1,65 ^b	8,15 ^a	1,36 ^b	2,09 ^b

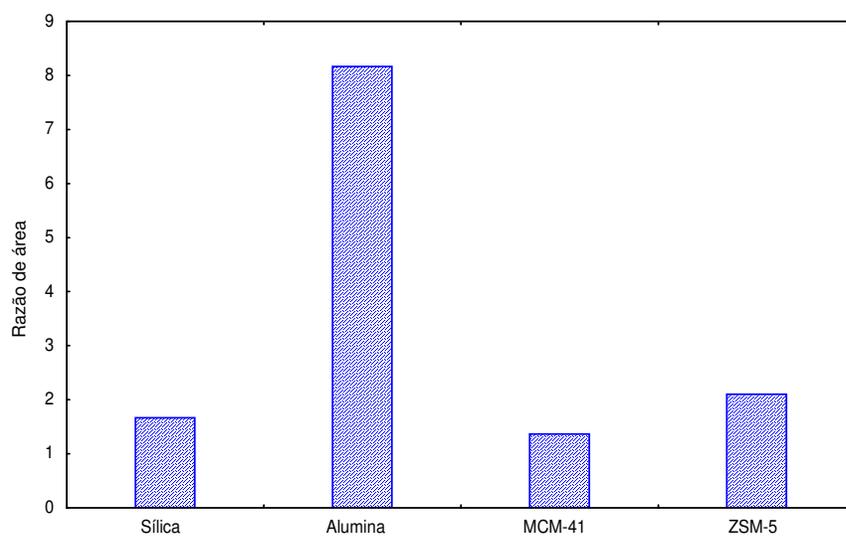


Figura 53. Influência das fases estacionárias sobre a relação geranial/neral do óleo essencial de capim-limão retido nas colunas de fracionamento.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Uma das áreas mais ascendentes da engenharia química e de alimentos na atualidade é a tecnologia com fluidos supercríticos. As taxas de crescimento das publicações científicas, congressos, patentes e o aumento de grupos de pesquisa espalhados pelo mundo confirmam este fato. O interesse no fracionamento de óleos essenciais se deve ao desafio da separação das várias frações desta mistura complexa e do interesse econômico-industrial existente.

A unidade de bancada utilizada neste trabalho mostrou-se adequada para a extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono pressurizado. Realizaram-se experimentos em faixa de temperatura de 20 a 40 °C e pressões entre 100 e 200 bar. Os rendimentos obtidos foram de até 2,97% para extração a 40 °C e pressão de 200 bar, sendo que a literatura reporta que o capim-limão possui em média 2% do seu peso em óleo essencial, evidenciando assim o potencial da extração supercrítica e sugerindo a extração concomitante de outros compostos que não fazem parte do óleo essencial.

As curvas de extração obtidas experimentalmente mostram-se semelhantes às encontradas na literatura, ou seja, todas possuem três partes distintas, uma etapa de taxa constante, uma etapa decrescente e outra etapa de extração assintótica. As duas primeiras etapas são as responsáveis pela extração da maior parte do óleo essencial.

O óleo essencial analisado indicou uma maior concentração de citral, formado pelos isômeros de neral e geranial, na temperatura de 40 °C e densidade baixa. Os isômeros geranial e neral corresponderam a aproximadamente 85% do óleo essencial, confirmando assim os dados encontrados na literatura.

O fracionamento do óleo essencial foi realizado acoplado-se uma coluna de fracionamento e recheada com diferentes fases estacionárias como MCM-41, NaY, ZSM-5 e também sílica e alumina. Os experimentos foram realizados na temperatura de 30 °C e pressão de 150 bar.

Na análise do óleo essencial de capim-limão que eluiu pela coluna de fracionamento observando-se que os teores da maioria dos compostos do óleo essencial de capim-limão foram enriquecidos quando se emprega sílica e alumina como fase

estacionária, este fato pode indicar que as colunas de fracionamento retêm compostos de maior peso molecular, como ceras que não agregam valor ao óleo. O óleo essencial de capim-limão pode ser enriquecido por um dos isômeros (neral e geranial) quando se emprega sílica e ZSM-5 como fase estacionária.

Por fim, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a inserção de uma fase estacionária acoplada ao equipamento de extração com fluidos pressurizados pode ser uma rota bastante promissora na busca de óleos essenciais com características específicas. A inserção de fases estacionárias ou peneiras moleculares adiciona mais graus de liberdade ao sistema quando busca um processo ainda mais seletivo do que o emprego de fluidos supercríticos isoladamente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

1. Empregar padrões autênticos para análise quantitativa dos componentes presentes no óleo essencial de capim-limão.
2. Estudar teórico e experimentalmente o fenômeno de adsorção para os principais componentes do óleo essencial de capim-limão, buscando avaliar a saturação das fases estacionárias.
3. Utilização de diferentes tamanhos de leitos para a coluna de fracionamento, utilização de diferentes temperaturas e estudo sobre a saturação do leito.
4. Utilização de outras fases zeolíticas para o fracionamento de compostos de interesse presentes no óleo essencial e dessorção do óleo essencial com diferentes solventes.
5. Estudar a possibilidade de utilização de co-solvente para melhorar a eficiência do fracionamento, buscando uma região ótima de operação para este sistema.
6. Buscar uma correlação entre a análise sensorial e a análise cromatográfica com a qualidade do óleo essencial obtido.
7. Avaliação econômica do processo de extração acoplado ao fracionamento após a otimização do processo.
8. Investigar o comportamento da zeólita NaY em função de possíveis cátions de compensação que possam estar obstruindo os poros.

9. Analisar a existência de compostos pesados que possam estar sendo retidos nas fases estacionárias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGUS, S., ARMSTRONG, B., & REUCK, K. M.de. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State**, 1976.

BALLMOOS, R. V.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Second edition, Butterworth-Heinemann. p. 392S e 444S, 1990.

BAUER, K., GARBE, D., SURBURG, H. **Common Fragrance and Flavor Materials**. Wiley-Vch, p.36, 2001.

BOTT, T. R. **Fundamentals of carbon dioxide in solvent extraction**. **Chemistry and Industry**, v.19, n. 6, p. 394-396, 1982.

BROGLE, H. **CO₂ in solvent extraction**. **Chemistry and Industry**, [s.l.], n.12, p.385-390, 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**. **Journal of Supercritical Fluids**, v.21, p.33-39, 2001.

CASSEL, E. **Estudo da modelagem termodinâmica aplicada à extração supercrítica**. Exame de qualificação ao doutorado – COPPE, p. 68, 1994.

COELHO, L. A. F. **Extração supercrítica de óleo essencial de *Rosmarinus Officinalis* L.: dados experimentais, modelagem do processo e predição da solubilidade**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1996.

COELHO, S. R. M. **Fracionamento do óleo essencial de limão (*Citrus limon* (Burns) var. siciliano adsorvido pelo CO₂ supercrítico**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Viçosa, UFV, p. 68, 1998.

COSTA, A. F. **Farmacognosia**. Lisboa: *Fundação Calouste Gulbenkian*, v.1, 5ª d. p.1031, 1994.

DUGO, P.; MONDELLO, L.; BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A., BREEN, D.; DUGO, G. **Desterpenation of Sweet Orange and Lemon Essential Oil with Supercritical Carbon Dioxide using Silica Gel as an Adsorbent**. *Flavour and Fragrance Journal*, v.10, p. 51-58, 1995.

FARIAS, A. P. S. F. **Utilização do CO₂ supercrítico no fracionamento do óleo essencial de bergamota (*Citrus bergamia* Risso) adsorvido em sílica-gel**. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Viçosa, UFV, p. 79, 1999.

FERREIRA, S. R. S. **Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1991.

FERRUA, F. Q. **Estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção: seleção de adsorventes e modelagem do processo**. Dissertação de doutorado – Faculdade de Engenharia de alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 2001.

FERRUA, F. Q., MARQUES, M. O. M., MEIRELLES, M. A. M., **Óleo essencial de capim-limão obtido por extração com dióxido de carbono líquido**. *Ciênc. Tecnol. Alimentos* 14 (Suppl.) (1994) 83.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. p.92-95, 1987.

FILHO, L. P. **Fracionamento de óleo de casca de laranja por dissolução em dióxido de carbono supercrítico e adsorção em sílica gel**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1999.

GERMER, S. P. M. **Extração do óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1989.

GREGG, S. J.; SING, S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, New York, 1982.

GIANNETTO, G. P. Zeolitas: Características, Propriedades y aplicaciones Industriales. Edit – Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

HOYER, G. H. **Extraction with supercritical fluids: why, how and so what**. Chemistry Technology, [s.l.], v.7, p.440-448, 1985.

KARGER, J.; RUTHVEN, D. M. **Diffusion in zeólitas and other microporous solids**. J. Wiley, New York, 1992.

KERROLA, K., GALAMBOSI, B., KALLIO, H. **Volatile components and odor intensity of four phenotypes of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.)**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 42, 776-781. 1994.

KIM, M. J.; HOLSTE, J. C.; HALL, K. R.; SLATTERY, J. C. **Supercritical adsorption in small pores**. Journal of Colloid and Interface Science, 158, p. 488-501, 1993.

KING, M. B.; BOTT, T. R.; BARR, M. J. **Mass transfer into near-critical extractants**. Fluid Phase Equilibria, v.10, p.249-260, 1983.

LEAL, T. C. A. B. **Produção de óleo essencial de capim cidreira (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf) em função de fatores endógenos e exógenos**. Tese de Doutorado em Produção Vegetal - Universidade Estadual do Norte Fluminense, p.64, 1998.

LEWINSOHN, E.; DUDAI, N.; TADMOR, Y.; KATZIR, I.; RAVID, U.; PUTIEVSKY, E.; JOEL, D. **Histochemical Localization of Citral Accumulation in Lemongrass Leaves (*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf., Poaceae)**. Annals of Botany. v. 81, p. 35-39, 1998.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para uso em Catálise**. Química Nova, v.24, n. 6, p. 885-892, 2001.

MARQUES, D. S. **Desterpenação de óleo essencial de laranja por cromatografia preparativa de fluido supercrítico**. Dissertação de mestrado em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1997.

MARTINS, E. R., **Morfologia interna e externa, caracterização isozimática e óleo essencial de *Ocimum selloi* Benth.** Dissertação de Mestrado em Fitotecnia – Universidade Federal de Viçosa, UFV, 1996.

MARTINS, P. H. **Influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim-limão (*Cymbopogon citratus* (DC) Stapf.** Trabalho de graduação em Engenharia Agrícola – Universidade Federal de Viçosa, UFV, 2000.

McHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction: Principles and Practice**. Butterworth Stoncham: Boston, MA, 3 ed, 1994.

MOHAMED, R. **Extração e Fracionamento de Produtos de Ocorrência Natural com Fluidos Supercríticos**. Ciência e Tecnologia de Alimentos. 17(4): 344-353, dezembro, 1997.

OLIVEIRA, A. M. **Decomposição de NO em cobre suportado sobre zeólitas**. Dissertação de mestrado em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS. 2002.

PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Chemical Engineers Handbook**. 5ª edição. McGraw-Hill, New York, 1973.

POLAK, J. T., PELOW, A. J., **Supercritical carbon dioxide extraction of lipids from algae**. Supercritical Fluid Science and Technology, p. 449-467, 1989.

QUEIROZ, F. **Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido**. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 1993.

REVERCHON, E. **Fractional separation of SCF extracts from marjoram leaves – mass-transfer and optimization**. Journal of Supercritical Fluids, v. 5, p. 256, 1992.

REVERCHON, E. **Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products**. Journal of Supercritical Fluids. v.10, n.1, p. 1-37, 1997.

RIZVI, S. S. H., BENADO, A. L., ZOLLWEG, J. A., DANIELS, J. A. **Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods**. Food Technology, [s.l.], v. 40, n.6, p. 55-64, 1986.

RODRIGUES, M. R.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C.; CARAMÃO, E. B., & SANTOS, J. G. **The effects of temperature and pressure on the characteristics of the extracts from high-pressure CO₂ extraction of Majorana hortensis Moench**. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, p. 453-456, 2003.

ROGERS, J. A. **Encyclopedia of chemical technology**. v.16, 3^a ed.,1981.

RUTHVEN, D. M. **Principles os adsorption and adsorption process**. J. Wiley & Sons, New York, 1984.

SATO, M.; GOTO, M.; HIROSE, T. **Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil**. Ind. Eng. Chem. Res., 34, p. 3941-3946, 1995.

SHEN, Z.; PALMER, V. M.; TING, S. S. T. IMISON, B.; MISHA, V.; FAIRCLOUGH, R.J. **Dense carbon dioxide extraction and fractionation of by-product food oils dispersed in a porous ou cellulosic solid matrix**. In: Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, Sendai, Japan, p. 633-635, 1997.

SIMÕES, C. M. O., SPITZER, V. **“Óleos Voláteis”**. In: Simões, C. M. O., et al. “Farmacognosia”. Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, cap. 18, p.387-415, 2000.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting Physisorption data for gás solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity**. Pure and Applied Chemistry. v.57, n.4, p.603-619, 1985.

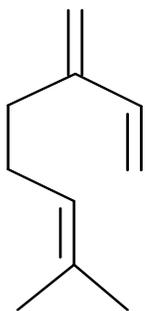
STUART, G. R. **Estudo do fracionamento do óleo de laranja por destilação a vácuo e dióxido de carbono supercrítico.** Tese de doutorado em Engenharia Química - COPPE, 1999.

STUART, G. R. **Extração do óleo essencial de *Ocimum basilicum* L. utilizando dióxido de carbono a altas pressões.** Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, 1995.

VILALBA, M. T. N. **Síntesis, caracterización y actividad catalítica del material mesoporoso MCM-41.** Tese de Doutorado em Ciências Químicas – Universidade Politécnica de Valência, Espanha, 1997.

YAMAUCHI, Y.; SAITO, M. **Fractionation of Lemon Peel by Semipreparative Supercritical Fluid Chromatography.** Journal of Chromatography, v.505, p.237-246,1990.

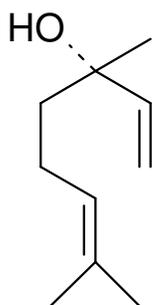
APÊNDICE A – ESTRUTURA DOS COMPOSTOS SELECIONADOS DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO



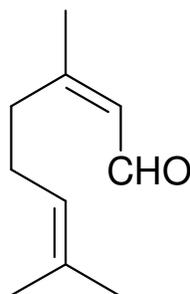
Mirceno



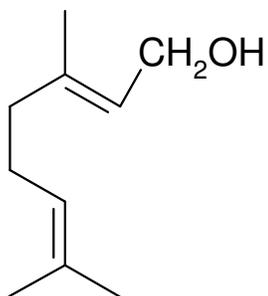
Limoneno



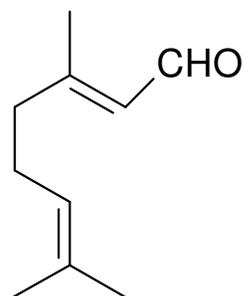
Linalool



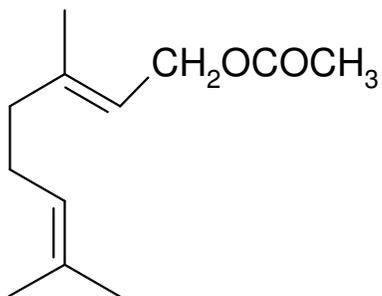
Neral



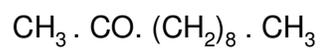
Geraniol



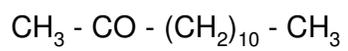
Geranial



Geranyl acetato



Undecanona



Tridecanona