UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CRISTINA CHİYODA KOSHIMA

**Desterpenação de Óleos Essenciais de Bergamota e Limão:
Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Modelagem
Termodinâmica de Sistemas Modelo, a 25 °C**

CRISTINA CHİYODA KOSHIMA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Christianne E. C. Rodrigues

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

K86d Koshima, Cristina Chiyoda
Desterpenação de óleos essenciais de bergamota e
limão: determinação de dados de equilíbrio líquido-
líquido e modelagem termodinâmica de sistemas modelo, a
25 °C / Cristina Chiyoda Koshima. -- Pirassununga, 2011.
110 f.
Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Alimentos.
Área de Concentração: Ciências da Engenharia de
Alimentos.
Orientador: Profa. Dra. Christianne Elisabete da
Costa Rodrigues.
1. Extração líquido-líquido 2. Limoneno 3. Linalol
4. Citral 5. Etanol 6. NRTL 7. UNIQUAC. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação intitulada “Desterpenação de óleos essenciais de bergamota e limão: determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas modelo, a 25 °C”, defendida por Cristina Chiyoda Koshima para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração de “Ciências da Engenharia de Alimentos”

A presente dissertação, submetida à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, foi aprovada pela Comissão Julgadora em ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Christianne E. C. Rodrigues (FZEA/ USP)
(Orientadora)

DEDICATÓRIAS

“Tudo posso naquele que me fortalece” (Filipenses 4:13)

À Deus, minha eterna gratidão.

Ao amado esposo e companheiro de todas as horas, Milton

Aos queridos avós e grandes incentivadores,

Hiroki Chiyoda (in memoriam) e Setsuko

Dedico a conquista deste sonho...

*“Um sonho sonhado sozinho é um sonho. Um sonho sonhado junto é realidade”
(Raul Seixas)*

AGRADECIMENTOS

Aos meus amados pais, Luiz e Neide Chiyoda, pelo apoio, força, amor incondicional e principalmente, por todos os sacrifícios realizados para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos, Camila e Luiz Fernando Chiyoda, pela confiança e companheirismo nos momentos bons e ruins desta vida.

À sempre solícita e querida madrinha Rosa Mabuchi, pela fé depositada em minha capacidade.

À Prof^a. Dr^a. Christianne E. C. Rodrigues, pela orientação, ensinamentos, apoio, compreensão, confiança e amizade, que foram fundamentais na condução desta dissertação. O amor pelo seu trabalho e a ternura com a qual lida com as pessoas e situações, mesmo as mais difíceis, são belos exemplos que devo seguir.

À Prof^a. Dr^a. Cintia B. Gonçalves, pela co-orientação, amizade e valiosa ajuda.

Ao Prof. Dr. Gelson J. A. Conceição, pela inestimável amizade e por ter despertado em mim minha verdadeira vocação, o caminho acadêmico.

Ao Prof. Dr. Walter F. Velloso Jr. e às Prof^{as}. Dr^{as}. Samantha C. Pinho e Eliana S. Kamimura, pelo apoio, carinho e amizade.

À Prof^a. Dr^a. Rachel S. Bueno, pela valiosa ajuda nos procedimentos estatísticos e pelas gostosas conversas ao final de cada reunião.

Aos professores membros da banca examinadora, pela participação e contribuição para o enriquecimento desta dissertação.

À todas as colaboradoras do Laboratório de Engenharia de Separações (LES), em especial, Maria Carolina Capellini, Fernanda H. Carvalho, Ivana M. Geremias, Cássia M. Oliveira e Keila K. Aracava, pelos trabalhos desenvolvidos e pela oportunidade de aprender e ensinar.

Às queridas e eternas amigas Mariana Z. Silva, Renata M. Grau e Mirian M. Sawada, por compartilharem comigo os momentos mais importantes de nossas vidas. Mari e Re, devido à distância e a correria da vida, nossa convivência está um pouco menor, entretanto, uma amizade eterna como a nossa, não se abala com isso. Muito obrigada por alegrarem a minha vida. Mirian, agradeço ao destino por permitir que ficássemos mais tempo juntas e me mostrar a grande amiga e irmã que é você. Obrigada por abrir seu coração e partilhar comigo este sonho.

Aos amigos da pós-graduação, em especial, as queridas Graziela V. L. Gomes, Eliane M. Ferrarezzo e Fernanda Bovo, pelo auxílio nos momentos difíceis e pelas alegrias compartilhadas.

À querida amiga Marici Hanashiro. Não tenho nem palavras para expressar minha gratidão. Sem a sua amizade, com certeza este caminho seria muito mais árduo. Obrigada por me ajudar a entender que os momentos difíceis são os mais enriquecedores e que mudanças são sim, muito divertidas e extremamente necessárias.

À toda a comunidade da FZEA/USP, pela oportunidade da realização deste trabalho.

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado e fomento à pesquisa.

À todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para minha formação profissional e pessoal.

RESUMO

KOSHIMA, C. C. **Desterpenação de Óleos Essenciais de Bergamota e Limão: Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Modelagem Termodinâmica de Sistemas Modelo, a 25 °C.** 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

Uma possível perda de qualidade dos óleos essenciais pode estar associada à decomposição dos compostos terpênicos, quando submetidos ao aquecimento ou contato com o ar, produzindo odores desagradáveis. A redução do teor dos compostos terpênicos, processo conhecido como desterpenação, pode ser realizada por meio de diversas técnicas. Dentre as inúmeras possibilidades, a extração líquido-líquido tem apresentado resultados bastante promissores.

Neste contexto, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo a determinação experimental e modelagem do equilíbrio líquido-líquido, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, dos sistemas modelo de óleo essencial de bergamota e limão compostos, respectivamente, por: limoneno/ acetato de linalila/ linalol/ etanol/ água e limoneno/ γ - terpineno/ β - pineno/ citral/ etanol/ água. Adicionalmente, as propriedades físicas (viscosidade e densidade) dos sistemas supracitados, bem como dos compostos puros, foram também determinadas.

Observou-se que o aumento do teor de água no solvente promoveu uma diminuição da extração do linalol (óleo de bergamota) e citral (óleo de limão), entretanto o maior nível de hidratação do etanol acarretou em aumento da região bifásica e da seletividade do solvente em ambos os sistemas estudados.

Os dados experimentais obtidos foram correlacionados utilizando-se os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Para o sistema de óleo essencial de bergamota, o desvio global obtido foi de 0,43% para o modelo UNIQUAC e 0,52% para o NRTL. No que se refere ao sistema de óleo de limão, a equação NRTL foi a que proporcionou a melhor descrição, apresentando um desvio global de 0,29%, em relação ao modelo UNIQUAC, para o qual o desvio obtido foi de 0,32%.

Quanto às propriedades físicas, notou-se que a água não exerce muita influência sobre as propriedades da fase terpênica (fase rica em componentes do óleo essencial); entretanto, na fase solvente observou-se que os valores de densidade e a viscosidade foram aumentados com o aumento do nível de água no etanol.

Palavras-chave: Extração líquido-líquido - Limoneno - Linalol - Citral - Etanol - NRTL – UNIQUAC

ABSTRACT

KOSHIMA, C. C. Bergamot and Lemon Essential Oil Deterpenation: Determination of liquid-liquid equilibrium data and thermodynamic modeling of model systems, at 25 °C. 2011. 110 f. M. Sc. Dissertation –Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2011.

A possible oil quality loss may be associated to the terpenes compounds decomposition, when heated or exposed to air, producing off –flavors. Terpene partial removal, process known as deterpenation, can be performed using many different techniques. Among these various possibilities, the liquid-liquid extraction has shown successful results.

The aim of this work was to determine and correlate the liquid-liquid equilibrium experimental data, using thermodynamic models at (25.0 ± 0.1) °C for bergamot and lemon essential oils model systems composed respectively of limonene/ linalyl acetate/ linalool/ ethanol/ water and limonene/ γ - terpinene/ β - pinene/ citral/ ethanol/ water. Additionally, physical properties (viscosity and density) of the aforementioned systems and pure compounds were determined.

It was observed that the higher water content in the solvent led to a lower linalool (bergamot oil) and citral (lemon oil) extraction. However, the highest level of ethanol hydration enlarged the biphasic region and solvent selectivity for both systems.

The experimental data were correlated using the NRTL and UNIQUAC thermodynamic models. For bergamot essential oil system, the global deviation was 0.43% for UNIQUAC and 0.52% for NRTL. The NRTL equation provided a better representation of the lemon oil system, with a global deviation value of 0.29%, compared to the UNIQUAC model with a deviation of 0.32%.

It was observed that water does not have a significant effect on the terpene phase (essential oil components rich phase) properties. On the other hand, in the solvent phase, it was observed that a higher water content in the ethanol led to higher density and viscosity values.

Keywords: Liquid-liquid extraction - Limonene - Linalool - Citral - Ethanol - NRTL – UNIQUAC

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de equilíbrio para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por terpenos (limoneno + terpineno + pineno), citral e solvente misto com 23,78% de água, em massa, no etanol, a $(25 \pm 0,1)^\circ \text{C}$.	27
Figura 5.5.1. Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.	47
Figura 5.5.2. Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.	48
Figura 5.3. Curva de calibração, em massa, para o componente geranial.	48
Figura 5.4. Curva de calibração, em massa, para o componente γ -terpineno.	48
Figura 5.5. Curva de calibração, em massa, para o componente β -pineno.	49
Figura 5.6 Curva de calibração, em massa, para o componente etanol.	49
Figura 5.7. Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.	50
Figura 5.8. Curva de calibração, em massa, para o componente acetato de linalila.	50
Figura 5.9. Curva de calibração, em massa, para o componente linalol.	51
Figura 5.10. Curva de calibração, em massa, para o componente etanol.	51
Figura 5.11. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 23,78% de água, em massa).	56
Figura 5.12. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 28,25% de água, em massa).	56
Figura 5.13. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 35,40% de água, em massa).	56
Figura 5.14. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 40,25% de água, em massa).	57
Figura 5.15. Análise das linhas de base dos sistemas modelo estudados para o óleo essencial de limão: extensão da região de separação, a $(25,0 \pm 0,1)^\circ \text{C}$. ($\blacktriangleleft$): 11,00%; ($\square$): 14,46%; ($\bullet$): 19,64%; ($\circ$): 23,78%; ($\blacksquare$): 28,25%; (∇): 35,40%; ($\blacklozenge$): 40,25% de água, massa.	58

Figura 5.16. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) limoneno e (b) γ -terpineno, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (○) 23,78%; (■) 28,25%; (▽) 35,40%; (◆) 40,25% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	62
Figura 5.17. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) β -pineno e (b) citral, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (○) 23,78%; (■) 28,25%; (▽) 35,40%; (◆) 40,25% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.....	62
Figura 5.18. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) etanol e (b) água, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (○) 23,78%; (■) 28,25%; (▽) 35,40%; (◆) 40,25% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.....	63
Figura 5.19. Coeficientes de distribuição dos compostos do óleo essencial em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (Δ) k_3 ; (∇) k_4 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	64
Figura 5.20. Coeficientes de distribuição dos compostos do óleo essencial em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (Δ) k_3 ; (∇) k_4 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	65
Figura 5.21. Coeficientes de distribuição do solvente em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) k_5 ; ($\bullet$) k_6 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC. ...	65
Figura 5.22. Coeficientes de distribuição do solvente em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) k_5 ; ($\bullet$) k_6 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC. ...	66
Figura 5.23. Seletividade do citral em relação ao limoneno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) $S_{4/1}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	68
Figura 5.24. Seletividade do citral em relação ao limoneno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) $S_{4/1}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	69

Figura 5.25. Seletividade do citral em relação ao γ -terpineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: (●) $S_{4/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

.....69

Figura 5.26. Seletividade do citral em relação ao γ -terpineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: (●) $S_{4/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

.....70

Figura 5.27. Seletividade do citral em relação ao β -pineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: (▲) $S_{4/3}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

.....70

Figura 5.28. Seletividade do citral em relação ao β -pineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: (▲) $S_{4/3}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

.....71

Figura 5.29. Solubilidade de terpenos na fase solvente e solvente na fase terpênica em função do teor de água dos sistemas estudados para o óleo de limão. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

.....71

Figura 5.30. Linhas de base para o sistema limoneno (1)/ γ -terpineno (2)/ β -pineno (3)/ citral (4)/ etanol (5)/ água (6), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(11,00 \pm 0,21)$ %; (b) etanol com $(14,46 \pm 0,71)$ %; (c) etanol com $(19,64 \pm 0,30)$ %. Experimental: (■). Calculado: (□) NRTL; (○) UNIQUAC.

.....72

Figura 5.31. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 28,49% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

.....75

Figura 5.32. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 30,85% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

.....75

Figura 5.33. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 33,57% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

.....75

Figura 5.34. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 42,15% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

.....76

Figura 5.35. Análise das linhas de base dos sistemas modelo estudados para o óleo essencial de bergamota: extensão da região de separação, a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, massa.	76
Figura 5.36. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, para (a) limoneno e (b) acetato de linalila, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	80
Figura 5.37. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, para (a) linalol e (b) etanol, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	80
Figura 5.38. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, da água para diferentes teores de água no solvente. Experimental: (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	81
Figura 5.39. Coeficientes de distribuição dos componentes do óleo essencial como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (a) etanol com $(28,49 \pm 0,78) \%$ de água, em massa; (b) etanol com $(30,95 \pm 0,38) \%$ água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (▲) k_3 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.	82
Figura 5.40. Coeficientes de distribuição dos componentes do óleo essencial como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (a) etanol com $(33,57 \pm 0,48) \%$ água, em massa; (b) etanol com $(42,15 \pm 1,57) \%$ água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (▲) k_3 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.	82
Figura 5.41. Coeficientes de distribuição do solvente como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (a) etanol com $(28,49 \pm 0,78) \%$ de água, em massa; (b) etanol com $(30,95 \pm 0,38) \%$ água, em massa. Experimental: (●) k_4 ; (Δ) k_5 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.	83
Figura 5.42. Coeficientes de distribuição do solvente como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$: (a) etanol com $(33,57 \pm 0,48) \%$ água, em massa; (b) etanol com $(42,15 \pm 1,57) \%$ água, em massa. Experimental: (●) k_4 ; (Δ) k_5 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.	83
Figura 5.43. Curvas de contorno do coeficiente de distribuição do limoneno (k_1) como função da fração mássica de água no solvente, w_{ss} , e fração mássica de linalol na fase terpênica, w_3^{FT}	86
Figura 5.44. Curvas de contorno do coeficiente de distribuição do acetato de linalila (k_2) como função da fração mássica de água no solvente, w_{ss} , e fração mássica de linalol na fase terpênica, w_3^{FT}	87
Figura 5.45. Curvas de contorno do coeficiente de distribuição do linalol (k_3) como função da fração mássica de água no solvente, w_{ss} , e fração mássica de linalol na fase terpênica, w_3^{FT}	87

Figura 5.46. Seletividades como função do teor de linalol na fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(28,49 \pm 0,78)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(30,95 \pm 0,38)$ % de água, em massa. Experimental: (■) $S_{3/1}$; (●) $S_{2/1}$; (Δ) $S_{3/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.....	88
Figura 5.47. Seletividades como função do teor de linalol na fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(33,57 \pm 0,48)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(42,15 \pm 1,57)$ % de água, em massa. Experimental: (■) $S_{3/1}$; (●) $S_{2/1}$; (Δ) $S_{3/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.....	88
Figura 5.48. Solubilidade de limoneno na fase solvente e solvente na fase terpênica em função do teor de água dos sistemas estudados para o óleo de bergamota. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.	89
Figura 5.49. Valores médios de densidades para a fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.....	92
Figura 5.50. Valores médios de densidades para a fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.....	92
Figura 5.51. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.....	93
Figura 5.52. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.	93
Figura 5.53. Diferença, em módulo, de densidade entre as fases solvente (FS) e terpênica (FT) em função do teor de água no solvente etanólico.....	96
Figura 5.54. Valores médios obtidos para as densidades da fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.	98
Figura 5.55. Valores médios obtidos para as densidades da fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.....	98
Figura 5.56. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.....	98
Figura 5.57. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.	99
Figura 5.58. Diferença, em módulo, de densidade entre as fases solvente e terpênica em função do teor de água no solvente etanólico.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1. Composição normalizada dos óleos de limão e bergamota (FRANCESCHI et al., 2004).....	53
Tabela 5.2. Desvios relativos (δ) para as linhas de amarração referentes ao sistema modelo de óleo essencial de limão.	55
Tabela 5.3. Massa molar (M) e parâmetros de área (q_i') e volume (r_i').....	59
Tabela 5.4. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por limoneno (1) + γ -terpineno (2) + β -pineno (3) + citral (4) + etanol (5) + água (6), a (25 ± 0.1) °C.	41
Tabela 5.5. Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4), etanol (5), água (6), a ($25,0 \pm 0,1$) °C.....	61
Tabela 5.6. Desvios médios para as composições das fases terpênica e solvente.	61
Tabela 5.7. Desvios relativos (δ) para as linhas de amarração referentes ao sistema modelo de óleo essencial de bergamota.....	74
Tabela 5.8. Massa molar (M) e parâmetros de área (q_i') e volume (r_i').....	77
Tabela 5.9. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a (25 ± 0.1) °C.	59
Tabela 5.10. Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4), água (5), a ($25,0 \pm 0,1$) °C.....	79
Tabela 5.11. Desvios médios para as composições das fases terpênica e solvente.	79
Tabela 5.12. Análise de variância (ANOVA).	85
Tabela 5.13. Densidades ($\rho/ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) e viscosidades dinâmicas ($\eta/ \text{mPa} \cdot \text{s}$) dos compostos puros, a ($25,0 \pm 0,1$) °C.....	90
Tabela 5.14. Parâmetros de interação do modelo de Grunberg & Nissan (1949) ajustados para o sistema modelo de óleo essencial de limão composta por limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4), etanol (5) e água (6).....	95
Tabela 5.15. Parâmetros de interação do modelo de Grunberg & Nissan (1949) ajustados para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composta por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).....	99

NOMENCLATURA

G : Energia Livre de Gibbs

V : Volume molar

S : Entropia molar

P : Pressão

T : Temperatura

R : Constante dos gases

f : Fugacidade

f_i^0 : Fugacidade do componente i no estado de referência P_0

f_i^{id} : Fugacidade do componente i em solução ideal

$f_{i\text{ puro}}$: Fugacidade da espécie i pura

n : Número de moles

x : Fração molar

w : Fração mássica

V_t : Volume total

M : Massa molar

A_{ij} e A_{ji} : Parâmetros de interação ajustáveis aos dados experimentais

q_i' : Parâmetro de área do componente i

r_i' : Parâmetro de volume do componente i

R_k : Volume de Van der Waals do grupo k

Q_k : Área de Van der Waals do grupo k

$\nu_k^{(i)}$: Número de vezes que o grupo k está presente na molécula i ;

M^{PM} : Massa da mistura inicial

M^{FT} : Massa da fase terpênica

M^{FS} : Massa da fase solvente

$\mathbf{M}$: Matriz formada pelos valores de w_i^{PM}

$\mathbf{B}$: Matriz transformação composta pelos valores de w_i^{FT} e w_i^{FS}

$\mathbf{B}^T$: Matriz transposta de $\mathbf{B}$

$(\mathbf{B}^T\mathbf{B})^{-1}$: Matriz inversa de $(\mathbf{B}^T\mathbf{B})$

c_1, c_2 : Constantes da correlação de Othmer e Tobias

FO : Função objetivo

D : Numero de grupos de dados

N : Número de linhas de amarração

C : Número de componentes

Δw : Desvio médio entre as composições experimentais e calculadas via programa computacional

DRM : Desvio relativo médio entre os coeficientes de distribuição experimentais e calculados via modelo estatístico

Δw_i : desvio padrão da fração mássica do componente i

Δk_i : desvio padrão do coeficiente de distribuição do componente i

k_i : Coeficiente de distribuição do componente i

$S_{i/j}$: Seletividade do componente i em relação ao componente j

SQ : Soma dos quadrados

QM : Quadrados médios

GL : Graus de liberdade

μ : Potencial químico

μ_i^{gi} : Potencial químico do composto i como um gás ideal

μ_i^0 : Potencial químico do composto i no estado de referência P_0

γ_i : Coeficiente de atividade

γ_i^C : Contribuição combinatorial ou entrópica para o coeficiente de atividade

γ_i^R : Contribuição residual ou entálpica para o coeficiente de atividade

α_{ij} : Parâmetro representativo da não aleatoriedade da mistura

ϕ_i' : Fração de volume do componente i

θ_i' : Fração de área do componente i

τ_{ji}, τ_{ij} : Parâmetros de interação entre os componentes i e j

δ : Desvio relativo entre a soma ($M^{FT} + M^{FS}$) e M^{PM}

δ_i : Desvio relativo de cada componente i

β : Parâmetros estimados para o modelo estatístico

ρ : Densidade

η : Viscosidade dinâmica

Subscritos:

n : Linha de amarração

m : Número do grupo

i: Espécie presente no sistema

tab: tabelado

s: solvente

Sobrescritos:

FT: Fase Terpênica

FS: Fase Solvente

PM: Ponto de Mistura

ex: Valor experimental

calc: Valor calculado

est: Valor calculado utilizando o modelo estatístico

Componentes do sistema modelo de óleo essencial de limão:

Limoneno (1)

γ -Terpineno (2)

β -Pineno (3)

Citral (4)

Etanol (5)

Água (6)

Componentes do sistema modelo de óleo essencial de bergamota:

Limoneno (1)

Acetato de linalila (2)

Linalol (3)

Etanol (4)

Água (5)

SUMÁRIO

1. Introdução	20
2. Revisão da Literatura	22
2.1 Óleos Essenciais	22
2.1.1 Óleos Essenciais Cítricos: Bergamota e Limão.....	23
2.2 Desterpenação de Óleos Essenciais	24
2.2.1 Extração Líquido-líquido e o equilíbrio de fases	25
2.2.2 Extração Líquido-líquido na desterpenação de óleos essenciais	34
2.3 Propriedades Físicas no Estudo do Equilíbrio de Fases	37
3. Objetivos	38
4. Material e Métodos	39
4.1 Material	39
4.1.1 Reagentes	39
4.1.2 Equipamentos	39
4.1.3 Diversos.....	40
4.2 Métodos	40
4.2.1 Construção das curvas de calibração para quantificação dos componentes por CG-DIC ..	40
4.2.2 Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido	41
4.2.3 Determinação do teor de solvente, compostos terpênicos e oxigenados por CG-DIC	41
4.2.4 Determinação de água nas fases	42
4.2.5 Determinação das propriedades físicas	42
4.2.6 Cálculos de Balanço de Massa para Verificação da Qualidade dos Dados Experimentais	43
4.2.7 Equação de Othmer & Tobias para Verificação da Qualidade dos Dados Experimentais.	44
4.2.8 Modelagem Termodinâmica.....	44
4.2.9 Análise Estatística	45
4.2.10 Estimativa das Incertezas Relacionadas ao Coeficiente de Distribuição e Seletividade por Propagação de Erros	46
5. Resultados e Discussão	47
5.1 Curvas de Calibração.....	47
5.1.1 Sistema limoneno / citral (neral + geranial) / γ -terpineno / β -pineno / etanol absoluto, a (25 $\pm$ 0,1) °C	47
5.1.2 Sistema limoneno / acetato de linalila / linalol / etanol absoluto, a (25 $\pm$ 0,1) °C	50
5.2 Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido	52
5.2.1 Dados de equilíbrio para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por: limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno/ neral/ geranial/ etanol/ água a (25,0 $\pm$ 0,1) °C.....	53

5.2.2	Dados de equilíbrio para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por: limoneno/ linalol/ acetato de linalila/ etanol/ água a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	73
5.3	Estudo das Propriedades Físicas	90
5.3.1	Densidade e viscosidade para os compostos puros	90
5.3.2	Densidade e viscosidade para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por: limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno/ neral/ geranial/ etanol/ água a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	91
5.3.3	Densidade e viscosidade para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por limoneno/ linalol/ acetato de linalila/ etanol/ água a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$	97
6.	Conclusões	101
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros	103
8.	Referências Bibliográficas.....	104

1. Introdução

Atualmente os óleos essenciais têm ganhado grande destaque na economia mundial, não somente por suas propriedades medicinais, mas também devido a sua ampla utilização nas indústrias química, farmacêutica e alimentícia, onde são empregados como agentes aromatizantes, além de servirem como matéria-prima para as indústrias de aromas (ARCE et al., 2005; CHÁFER et al., 2005).

A importância econômica da indústria de óleos essenciais pode ser observada através dos montantes negociados em operações de importação e exportação. De acordo com a United Nations Commodity Trade Statistics Database (2010), em 2009, o valor total mundial das exportações de óleos essenciais foi de aproximadamente US\$ 1.989.000.000,00 sendo que os cinco maiores exportadores foram Estados Unidos (23,00%), França (11,20%), Reino Unido (10,50%), Alemanha (9,10%) e Suíça (6,20%). Referente às importações, o montante total para este mesmo ano foi de US\$ 2.138.000.000,00 e os maiores importadores foram Estados Unidos (19,00%), Índia (13,00%), França (12,00%), Argentina (6,60%), Brasil (5,90%) e Reino Unido (6,60%).

De fato, os óleos essenciais apresentam-se como misturas complexas compostas por mais de 100 componentes químicos diferentes os quais incluem componentes de alta volatilidade, que perfazem mais de 90% do óleo, como os terpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados (principais responsáveis pelo aroma), e compostos não voláteis como pigmentos e ceras (GIRONI e MASCHIETTI, 2008).

Os hidrocarbonetos terpênicos, quando comparados aos compostos oxigenados, não contribuem significativamente para o aroma e, além disso, quando em contato com o ar ou submetidos ao aquecimento, degradam-se produzindo odores desagradáveis. Sendo assim, no sentido de melhorar a qualidade dos óleos essenciais pode-se realizar o procedimento conhecido como desterpenação, no qual a quantidade de terpenos é diminuída e, como consequência, a concentração de substâncias oxigenadas é aumentada, favorecendo desta forma a estabilidade do óleo bem como seu valor comercial (ARAÚJO e FARIAS, 2003; GIRONI et al., 1995; SEVGILI et al., 2008).

Diversos métodos para o fracionamento de óleos essenciais têm sido estudados e propostos na literatura. Algumas destas diferentes técnicas são enunciadas a seguir: extração com fluido supercrítico, separação por membranas, dessorção com fluido supercrítico, destilação sob vácuo, hidrodestilação, conversão enzimática, inclusão seletiva, extração com solventes (VARONA et al., 2008; FIGOLI et al., 2006; DANIELSKI et al., 2008; ROUATBI

et al., 2007; STUART et al., 2001; PAROUL et al., 2010; FANTIN et al., 2010; ARCE et al., 2006).

A extração com solventes ou extração líquido – líquido está baseada na diferença de solubilidade entre os compostos terpênicos e oxigenados num dado solvente. Quando comparada a outros métodos, este processo apresenta como principal vantagem o baixo consumo de energia, uma vez que a técnica é realizada sob pressão atmosférica e condições amenas de temperatura (RODRIGUES et al., 2007). Além disso, a não utilização de altas temperaturas mostra-se interessante ao processo, uma vez que a aplicação de calor pode afetar as propriedades organolépticas do óleo essencial, diminuindo assim, a qualidade do mesmo (HAYPEK et al., 2000).

Líquidos iônicos, glicóis, água, aminoetanol, acetonitrila, nitrometano, dimetilformamida, acetona, álcoois de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol e butanol são propostos na literatura como potenciais solventes no processo de extração líquido-líquido (ARCE et al., 2002, 2003, 2004a,b, 2005, 2006, 2007; SEVGILI et al., 2008; DOZ et al., 2007, 2008; ANTOSIK e STRYJEK, 1992; TAMURA e LI et al., 2005; TAMURA et al., 2008, 2009; CHÁFER et al., 2004, 2005; GIRONI et al., 1995; LI e TAMURA, 2006, 2008, 2010).

Dentre os diversos solventes mencionados destaca-se o etanol, uma vez que os extratos alcoólicos de óleos essenciais são altamente solicitados pelas indústrias devido à alta solubilidade apresentada em soluções aquosas, podendo, assim, ser facilmente adicionados a bebidas e perfumes. Além disso, estes extratos apresentam grande poder aromático e maior estabilidade, pois as reações de oxidação são reduzidas na presença de etanol (LI e TAMURA, 2008).

Com base nas considerações enumeradas, a presente dissertação de mestrado teve como objetivo realizar um estudo amplo e sistematizado do equilíbrio de fases bem como das propriedades físicas (viscosidade e densidade), referente aos compostos comumente encontrados nos processos de desterpenação de óleos essenciais de bergamota e limão por extração líquido-líquido, utilizando etanol hidratado como solvente.

Para se atingir os objetivos propostos, dados de equilíbrio líquido-líquido, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, de sistemas modelo de óleo essencial de bergamota e limão compostos, respectivamente, por limoneno/ acetato de linalila/ linalol/ etanol/ água e limoneno/ γ - terpineno/ α - pineno/ citral/ etanol/ água foram determinados e correlacionados utilizando-se os modelos termodinâmicos NRTL e UNQUAC. Adicionalmente, os valores de viscosidade e densidade dos sistemas supracitados, bem como dos compostos puros, foram também determinados a

fim de buscar uma melhor compreensão acerca do equilíbrio de fases e do processo de desterpenação.

2. Revisão da Literatura

2.1 Óleos Essenciais

Os óleos essenciais são responsáveis pela fragrância de muitas plantas, sendo classificados como misturas complexas de substâncias lipofílicas de aparência oleosa à temperatura ambiente. De maneira geral, os óleos essenciais diferem-se dos óleos fixos ou vegetais devido a sua característica de volatilidade. A denominação "essencial" se deve ao aroma das substâncias voláteis que, em geral, é agradável e intenso. Apresentam solubilidade em solventes orgânicos apolares, como o éter, e por isso são denominados também, óleos etéreos. Em água possuem solubilidade limitada, mas suficiente para aromatizar soluções aquosas, os hidrolatos (CARNEIRO et al., 2010).

No que se refere à cor, quando recentemente extraídos, os óleos essenciais são incolores ou ligeiramente amarelados, com exceção do óleo de camomila, o qual apresenta coloração azul devido ao alto teor de azuleno. Geralmente, apresentam sabor ácido e picante. Em relação à estabilidade, são pouco estáveis na presença de oxigênio, calor, luz, umidade e metais (LUPE, 2007).

Os óleos essenciais são um subproduto do metabolismo secundário das plantas e tem a função de protegê-las contra parasitas, competidores e agentes predadores. Acumulam-se em certos tecidos no interior das células vegetais ou em reservatório de essências, podendo ser extraídos das flores, folhas, frutos, sementes, gramas, raízes, rizomas e caules de plantas frescas ou secas (CAMARGO, 2008; RADÜNIZ et al., 2002).

Quanto à composição, os óleos essenciais apresentam-se como misturas complexas compostas por mais de 100 componentes químicos diferentes os quais incluem componentes de alta volatilidade, como os terpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados, e compostos não voláteis como pigmentos e ceras (STUART et al., 2001; GIRONI e MASCHIETTI, 2008).

Os componentes de alta volatilidade são os responsáveis pelo aroma e perfazem mais de 90% do óleo. Dentre estes compostos, os hidrocarbonetos terpênicos são os que, comumente, encontram-se em maior quantidade. Entretanto, tais componentes, quando comparados aos oxigenados, não contribuem significativamente para a fragrância do óleo e devido a sua instabilidade ao calor e ar precisam ser removidos para melhorar a qualidade do produto final.

Já os compostos oxigenados proporcionam as principais características aromatizantes dos óleos essenciais e são constituídos principalmente pelas seguintes classes químicas: alcoóis, cetonas, aldeídos e ésteres (STUART et al., 2001; GIRONI e MASCHIETTI, 2008).

2.1.1 Óleos Essenciais Cítricos: Bergamota e Limão

As frutas cítricas estão entre as frutas mais populares da atualidade e apresentam um histórico muito antigo de produção e utilização (SHAHIDI e ZHONG, 2005). O emprego dos citros na alimentação humana teve início nos anos 1000 a.C, possivelmente na China. No continente europeu, a primeira utilização destes se deu na Grécia por intermédio de Alexandre, o Grande, em meados de 100 a.C. Entretanto, somente durante a ocupação árabe, nos séculos XI e XII, é que os citros começaram a ser cultivados na Espanha e na Itália, sendo introduzidos nos outros países europeus nos séculos XI a XIV, durante as cruzadas (MAZZINI e PIO, 2010).

Em 1530, as frutas cítricas chegaram às Américas por meio da colonização portuguesa e espanhola, e em 1600 a produção mundial para fins comerciais já havia sido iniciada (MAZZINI e PIO, 2010).

O Brasil apresenta grande competitividade mundial e expressivo potencial de crescimento no campo da citricultura. Atualmente, figura entre os maiores produtores de citros do mundo, no entanto, a maior parte da produção é destinada ao mercado de suco de laranja para exportação (MAZZINI e PIO, 2010).

O processo de obtenção dos óleos essenciais cítricos ocorre paralelamente ao processamento de suco. Quando o fruto é pressionado no extrator, as bolsas de óleo da casca se rompem e liberam os óleos essenciais, matérias-primas muito importantes na cadeia produtiva das indústrias de perfumaria, farmacêutica, de alimentos e polímeros devido às características de frescor, leveza, aroma frutado fino, dentre outras qualidades (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2010; YAMANAKA, 2005).

Na indústria de cosméticos, mais precisamente no setor de produção de perfumes, os óleos de bergamota e limão são empregados como constituintes de algumas das mais famosas colônias do mundo (REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS, 2010).

No que se refere às indústrias alimentícias, ambos os óleos são empregados como aromatizantes em balas, chicletes, sorvetes, gelatinas, refrigerantes, sucos, produtos de panificação. Em medicamentos, estes óleos podem ser adicionados com a finalidade mascarar o gosto desagradável (SHAHIDI e ZHONG, 2005).

A bergamota (*Citrus bergamia* Risso) é uma fruta típica do sul da Itália. Seu óleo essencial é obtido pelo processo de raspagem da casca e apresenta em sua composição maior quantidade de compostos oxigenados quando comparado com outros óleos essenciais de citros. Apresenta propriedades antissépticas e antibacterianas, além de possuir um aroma adocicado e refrescante, muito apreciado em perfumes e alimentos (MANDALARI et al., 2007; ARAÚJO e FARIAS, 2003).

Sawamura et al. (2006) estudaram os componentes odoríferos do óleo essencial de bergamota. Cinquenta e cinco compostos foram identificados e quantificados, sendo que os componentes mais abundantes eram o limoneno (37,2%), acetato de linalila (30,1%), linalol (8,8%), γ -terpineno (6,8%) e β -pineno (6,2%).

A composição do óleo essencial de bergamota também foi reportada por Franceschi et al. (2004) e os componentes majoritários, assim como em Sawamura et al. (2006), foram o limoneno (38,2%), acetato de linalila (34,7%), linalol (15,3%), γ -terpineno (4,1%) e β -pineno (3,1%).

O óleo essencial de limão também é extraído da casca da fruta e como a maioria dos óleos cítricos, apresenta-se como uma mistura complexa de componentes químicos, os quais podem ser classificados em três principais classes, a saber: terpenos, compostos oxigenados e sesquiterpenos (BENVENUTI et al., 2001).

A composição do óleo essencial de limão foi reportada por Benvenuti et al. (2001) e os componentes majoritários quantificados foram o limoneno (65,1%), γ -terpineno (10,3%), β -pineno (10,1%), geranial (2,1%), sabineno (15,3%), α -pineno (1,5) e neral (1,4%). Franceschi et al. (2004) apresentaram em seu estudo composições semelhantes às determinadas por Benvenuti et al. (2001), tanto quantitativamente como qualitativamente.

Assim, verifica-se que os óleos essenciais de bergamota e limão apresentam teores interessantes de compostos oxigenados e, por meio do processo de desterpenação é possível aumentar a qualidade e o valor agregado destes óleos tão amplamente empregados nas indústrias.

2.2 Desterpenação de Óleos Essenciais

O processo de desterpenação consiste, de maneira simplificada, no fracionamento do óleo essencial em duas frações, sendo uma delas rica em compostos terpênicos e a outra, em compostos oxigenados. Esta separação se faz necessária para aumentar a estabilidade do óleo bem como seu valor comercial, uma vez que os extratos ricos em compostos oxigenados são os preferidos pelas indústrias devido ao seu elevado poder aromatizante e qualidade.

Segundo Bizzo et al. (2009), no período de janeiro de 2005 a outubro de 2008, o valor aproximado de comercialização do óleo de laranja, que contém aproximadamente 90% de limoneno (hidrocarboneto terpênico), foi de US\$ 2,00 por quilograma, enquanto que, o valor comercial do óleo de pau rosa, composto por aproximadamente 90% de linalol (composto oxigenado), variou entre US\$ 50,00 a 100,00 por quilograma. Esta grande diferença de valores se deve ao teor de compostos oxigenados presentes nestes óleos, sendo que, quanto maior este teor, maior o valor agregado.

Diversos métodos para o fracionamento de óleos essenciais têm sido estudados e propostos na literatura, a saber: extração com fluido supercrítico, separação por membranas, dessorção com fluido supercrítico, destilação sob vácuo, hidrodestilação, conversão enzimática, inclusão seletiva, extração com solventes (VARONA et al., 2008; FIGOLI et al., 2006; DANIELSKI et al., 2008; ROUATBI et al., 2007; STUART et al., 2001; PAROUL et al., 2010; FANTIN et al., 2010; ARCE et al., 2006).

No que se refere à desterpenação de óleos essenciais por meio das técnicas de dessorção, destilação e extração com solventes, as principais desvantagens dos processos são os baixos rendimentos, a formação de produtos de degradação e a adição de solventes que devem ser removidos. Já com relação à extração com fluidos supercríticos, resultados promissores na obtenção de produtos de qualidade sob condições amenas de temperatura e pressão são reportados na literatura, porém este tipo de tecnologia ainda não é aplicável na realidade econômica da indústria brasileira (ARAÚJO e FARIAS, 2003; FRANCESCHI et al., 2004).

2.2.1 Extração Líquido-líquido e o equilíbrio de fases

A extração líquido-líquido, extração por solvente, ou ainda, extração líquida, é uma operação de transferência de massa baseada na diferença de solubilidade entre os compostos presentes em uma solução líquida (alimentação) em um dado solvente, também na fase líquida. De maneira simplificada, esta operação se dá em três etapas: mistura inicial (onde a alimentação e o solvente são colocados em contato), agitação (com o objetivo de promover a emulsão óleo/solvente para assim facilitar a transferência de massa) e a separação da mistura em duas fases (TREYBAL, 1980).

Assim, o fracionamento dos constituintes de uma mistura líquida se dá através do contato íntimo desta solução com outro líquido, denominado solvente, sendo que este deve apresentar a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados (solutos). Entretanto, para que esta operação ocorra é necessário que os dois líquidos em

contato sejam imiscíveis ou parcialmente miscíveis, possibilitando, desta forma, a transferência dos constituintes de um líquido para outro, seguido da separação física das duas fases formadas, extrato e refinado. O refinado é a solução residual da alimentação a qual é pobre em solvente enquanto que, a solução rica em solvente, contendo o soluto ou solutos extraídos, é conhecida como extrato (TREYBAL, 1980).

Neste estudo, a solução líquida denominada alimentação se refere ao sistema modelo de óleo essencial de bergamota ou limão, enquanto que as fases extrato e refinado serão aqui denominadas fase solvente e fase terpênica, respectivamente.

A avaliação da eficiência de processos de transferência de massa desenvolvidos experimentalmente requer um conhecimento detalhado do equilíbrio de fases do sistema de interesse. De fato, o estudo de qualquer processo de purificação tem, na informação sobre o equilíbrio de fases, um de seus pilares básicos.

Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido são apresentados a temperatura constante e permitem a visualização da região onde co-existem duas fases líquidas em equilíbrio, por isso, são amplamente utilizados no estudo do equilíbrio de fases, principalmente em se tratando de sistemas ternários ou pseudoternários.

Na presente dissertação de mestrado, os sistemas estudados são quinários (óleo essencial de bergamota) e senários (óleo essencial de limão), impossibilitando assim, a utilização destes diagramas para representar o equilíbrio de fases. Entretanto, somente para fins de exemplificação, o sistema de óleo essencial de limão foi aproximado por um pseudoternário e pode desta maneira, ser analisado por meio de diagramas triangulares.

Sendo assim, a Figura 2.1 apresenta um diagrama de equilíbrio constituído por representantes da classe terpênica - limoneno, terpineno, pineno - (diluente), composto oxigenado - citral (soluto) e etanol + água (solvente). O diagrama pode ser considerado como composto por um par parcialmente miscível (solvente-diluente) e dois pares completamente miscíveis (soluto-diluente e soluto-solvente), apresentando então uma região de duas fases líquidas em equilíbrio, dependente da concentração de citral.

Figura 2.1. Diagrama de equilíbrio para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por terpenos (limoneno + terpineno + pineno), citral e solvente misto com 23,78% de água, em massa, no etanol, a $(25 \pm 0,1)^\circ \text{C}$.

A curva tracejada AKJ, denominada binodal, é a fronteira entre a região bifásica e a monofásica. Assim, qualquer mistura dentro desta curva se separará em duas fases, sendo que, composições de misturas localizadas fora da curva formarão soluções homogêneas. O ponto A representa a solubilidade do solvente nos compostos terpênicos, enquanto que o ponto J, a solubilidade dos compostos terpênicos no solvente (RODRIGUES, 2004).

Como pode ser observado, o aumento do teor de citral no sistema, aumenta a solubilidade mútua dos componentes, aproximando cada vez mais as composições das duas fases até que no ponto K, o ponto crítico, elas se tornam iguais (McCABE et al., 1991).

Os pontos que representam as composições das fases extrato e refinado podem ser unidos por uma reta que passa, necessariamente, pelo ponto de mistura. Esta reta é conhecida como linha de amarração ou “*tie-line*”. Assim, as retas $\overline{AJ}$, $\overline{BI}$, $\overline{CH}$, $\overline{DG}$, $\overline{EF}$ são linhas de amarração. Entretanto, as “*tie lines*” enunciadas não são as únicas existentes, uma vez que existem infinitas linhas de amarração dentro da região delimitada pela curva binodal, decorrentes das inúmeras misturas possíveis.

A razão entre as composições (fração mássica) de cada um dos componentes estudados w_i na fase solvente (FS) e na fase terpênica (FT) representa o coeficiente de distribuição (k), matematicamente representado pela equação 2.1.

$$k = \frac{w_i^{FS}}{w_i^{FT}} \quad (2.1)$$

Este coeficiente também pode ser visualizado pela inclinação das linhas de amarração nos diagramas de equilíbrio. No exemplo apresentado na Figura 2.1, as concentrações de

citral na fase solvente são sempre inferiores às concentrações deste componente na fase terpênica; portanto, os coeficientes de distribuição serão menores que 1 para todas as “*tie lines*” enunciadas.

A seletividade (S) do solvente (representada matematicamente pela equação 2.2) é também uma definição importante no estudo do equilíbrio de fases, uma vez que mostra como um determinado solvente diferencia os compostos oxigenados e os hidrocarbonetos terpênicos no processo de extração.

$$S_{ij} = \frac{k_i}{k_j} \quad (2.2)$$

Como não é viável obter os dados experimentais de todas estas possíveis misturas, a interpolação e a extrapolação de dados torna-se extremamente importante. Sendo assim, a termodinâmica do equilíbrio de fases fornece a base adequada para a correlação e extrapolação de dados de equilíbrio para as diversas situações que podem ocorrer na avaliação de um processo experimental ou na simulação computacional do mesmo.

Desta forma, em um sistema fechado, a relação básica que correlaciona a energia de Gibbs à temperatura, T , e pressão, P , é dada pela equação 2.3 (SMITH et al., 2000):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (2.3)$$

De acordo com Smith et al. (2000), o sistema aberto, diferentemente do fechado, pode trocar massa com as suas vizinhanças e por isso, a energia de Gibbs é uma função da composição (usualmente, número de moles, n), além da temperatura e pressão (equação 2.4).

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.4)$$

onde o subscrito i se refere à espécie presente no sistema; G é a energia de Gibbs molar; V é o volume molar; S é a entropia molar; μ_i é o potencial químico.

Para o estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido, considerou-se um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio, fase terpênica e fase solvente. No interior deste sistema, cada uma das fases individualmente é um sistema aberto, livre para transferir massa de uma fase para outra. Desta maneira, pode-se enunciar para cada uma destas fases a relação fundamental para o sistema aberto, conforme as equações 2.5 e 2.6 (SMITH et al., 2000):

$$d(nG)^{FT} = (nV)^{FT} dP - (nS)^{FT} dT + \sum_i \mu_i^{FT} dn_i^{FT} \quad (2.5)$$

$$d(nG)^{FS} = (nV)^{FS} dP - (nS)^{FS} dT + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} \quad (2.6)$$

onde os sobrescritos FT e FS se referem às fases terpênica e solvente, respectivamente, e $T^{FT} = T^{FS} = T$, assim como $P^{FT} = P^{FS} = P$, pois o sistema está em equilíbrio.

A variação da energia de Gibbs total do sistema bifásico é a soma das energias de Gibbs de cada um dos sistemas abertos (equação 2.7) (SMITH et al., 2000):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^{FT} dn_i^{FT} + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} \quad (2.7)$$

Como este sistema é fechado, a equação 2.3 também é válida e pela substituição desta em 2.7, temos que, no equilíbrio de fases (SMITH et al., 2000):

$$\sum_i \mu_i^{FT} dn_i^{FT} + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} = 0 \quad (2.8)$$

A conservação da massa entre as fases determina que (SMITH et al., 2000):

$$dn_i^{FT} = -dn_i^{FS} \quad (2.9)$$

Portanto a equação 2.8 pode ser reescrita como (SMITH et al., 2000):

$$\sum_i (\mu_i^{FT} - \mu_i^{FS}) dn_i^{FT} = 0 \quad (2.10)$$

Como os dn_i^{FT} são independentes e arbitrários, a única maneira do enunciado 2.10 ser verdadeiro é por meio da imposição de que o termo entre parênteses seja zero. Assim, no equilíbrio líquido-líquido para o sistema estudado tem-se que (SMITH et al., 2000):

$$\mu_i^{FT} = \mu_i^{FS} \quad (2.11)$$

Com a finalidade de definir o potencial químico, considerou-se a equação de Gibbs-Duhem, a qual fornece uma relação entre o potencial químico, temperatura e pressão, para uma substância i , de maneira que (PRAUNITZ et al., 1999):

$$d\mu_i = V_i dP - S_i dT \quad (2.12)$$

Da equação 2.12, pode-se observar as seguintes relações (PRAUNITZ et al., 1999):

$$V_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T \quad (2.13) \quad \text{e} \quad S_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_T \quad (2.14)$$

Por meio da substituição da equação 2.13 na equação dos gases ideais é possível obter a equação 2.15 (PRAUNITZ et al., 1999):

$$V_i = \frac{V^t}{n} = \frac{RT}{P} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T \quad (2.15)$$

onde, V_i e V^t são, respectivamente, o volume molar do componente i e o volume total.

Integrando a equação 2.15 de P_0 a P , a temperatura constante, obteve-se (PRAUNITZ et al., 1999):

$$\mu_i^{gi} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (2.16)$$

onde, μ_i^{gi} e μ_i^0 são os potenciais químicos do composto i como um gás ideal e no estado de referência P_0 .

Desta maneira, verifica-se que a equação 2.16 é válida apenas para gases ideais, sendo que, para generalizá-la é necessária a introdução da função fugacidade, f (PRAUNITZ et al., 1999):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.17)$$

A fugacidade, desenvolvida por Gilbert Newton Lewis, é a “pressão corrigida” devido a não idealidade do sistema. Sendo assim, para um gás ideal puro, a fugacidade é igual à pressão total do sistema e para o componente i em uma mistura de gases ideais esta é igual à pressão parcial (PRAUNITZ et al., 1999).

Assim, para a fase terpênica e solvente, pode-se escrever a equação 2.17 e substituir no critério de equilíbrio enunciado em 2.11:

$$\mu_i^{0FT} + RT \ln \frac{f_i^{FT}}{f_i^{0FT}} = \mu_i^{0FS} + RT \ln \frac{f_i^{FS}}{f_i^{0FS}} \quad (2.18)$$

Considerando o mesmo estado de referência para ambas as fases, tem-se que, no equilíbrio:

$$f_i^{FT} = f_i^{FS} \quad (2.19)$$

Para enunciar a fugacidade de uma mistura líquida, é necessária a definição das propriedades em excesso, o que requer o conhecimento do conceito de solução ideal.

O gás ideal é um modelo útil para o comportamento dos gases e é um padrão com o qual o comportamento dos gases reais pode ser comparado. Entretanto, em se tratando de líquidos, o padrão utilizado é a solução ideal, na qual a fugacidade de cada uma das espécies presentes é proporcional à sua fração molar, sendo a constante de proporcionalidade a fugacidade da espécie pura i no mesmo estado físico da solução e nas mesmas T e P , assim (SMITH et al., 2000):

$$f_i^{id} = x_i f_{i_{puro}} \quad (2.20)$$

onde o sobrescrito id se refere à solução ideal e $f_{i_{puro}}$ é a fugacidade da espécie pura i .

Entretanto, grande parte das misturas de fluidos reais não forma soluções ideais, uma vez que, somente soluções constituídas por moléculas não muito diferentes em tamanho e de

mesma natureza química é que se aproximam da idealidade. Sendo assim, os termos de correção que relacionam as propriedades da solução real às da solução ideal são chamados funções de excesso (PRAUNITZ et al., 1999).

Dentre estas propriedades, a energia de Gibbs parcial molar em excesso apresenta interesse especial, pois a partir dela será definido o coeficiente de atividade, γ_i .

A equação 2.17 define o potencial químico para uma espécie i em uma solução real. Podemos também definir o potencial químico deste mesmo componente i em uma solução ideal:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^{0id} + RT \ln \frac{f_i^{id}}{f_i^{0id}} \quad (2.21)$$

Por definição,

$$\bar{G}_i = \mu_i \quad (2.22)$$

assim, substituindo as equações 2.17, 2.20 e 2.21 na definição de energia de Gibbs parcial molar em excesso, tem-se:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \ln \frac{f_i}{x_i f_{i_{puro}}} \quad (2.23)$$

onde, a razão $f_i / x_i f_{i_{puro}}$ é denominada coeficiente de atividade da espécie i na solução (SMITH et al., 2000):

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_{i_{puro}}} \quad (2.24)$$

Reorganizando a equação anterior,

$$f_i = f_i^L = \gamma_i x_i f_{i_{puro}} \quad (2.25)$$

E substituindo-a na equação 2.19, referente à igualdade das fugacidades das fases líquidas do sistema estudado tem-se:

$$\gamma_i^{FT} x_i^{FT} = \gamma_i^{FS} x_i^{FS} \quad (2.26)$$

Muitas expressões semi-empíricas têm sido propostas na literatura para relacionar os coeficientes de atividade à composição e temperatura da mistura. Todas estas expressões contêm parâmetros ajustáveis a dados experimentais, sendo que os principais modelos sugeridos para o equilíbrio líquido-líquido são as equações NRTL e UNIQUAC, cuja grande vantagem é permitir a extensão dos parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos a sistemas binários para o cálculo do equilíbrio em sistemas multicomponentes contendo os mesmos constituintes (RENON e PRAUSNITZ, 1968; ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

No modelo NRTL para misturas multicomponentes, o coeficiente de atividade, utilizando fração mássica como unidade de concentração, tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^c \frac{\tau_{ji} g_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j^c \frac{g_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j g_{ji}}{M_j \sum_k^n \frac{g_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^c \frac{\tau_{kj} g_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k^c \frac{g_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (2.27)$$

onde:

$$g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (2.28)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} / T \quad (2.29)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (2.30)$$

sendo que:

γ_i : é o coeficiente de atividade;

M_i : é a massa molar do componente i ;

w : é a fração mássica;

A_{ij} e A_{ji} : são os parâmetros de interação ajustáveis aos dados experimentais;

α_{ij} : é o parâmetro que representa a não randomicidade (ou não aleatoriedade) da mistura.

O modelo UNIQUAC para misturas multicomponentes, utilizando fração mássica como unidade de concentração, adquire a forma apresentada abaixo no cálculo dos coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.31)$$

$$\ln \gamma_i^C = \frac{\ln \phi_i'}{\ln(w_i / \zeta M_i)} + 1 - \frac{\zeta M_i \phi_i'}{w_i} + \frac{z}{2} M_i q_i' \ln \frac{\theta_i'}{\phi_i'} - \frac{z}{2} M_i q_i' \left(1 - \frac{\phi_i'}{\theta_i'} \right) \quad (2.32)$$

onde:

$$\zeta = \sum_{j=1}^n \frac{w_j}{M_j} \quad (2.33)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' w_i}{\sum_j q_j' w_j}; \quad \phi_i' = \frac{r_i' w_i}{\sum_j r_j' w_j} \quad (2.34)$$

$$r_i' = \frac{1}{M_j} \sum_k v_k^{(i)} R_k; \quad q_i' = \frac{1}{M_j} \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.35)$$

e

$$\ln \gamma_i^R = M_i q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\theta_j' \tau_{ji} / \sum_k \theta_k' \tau_{kj} \right) \right] \quad (2.36)$$

onde:

γ_i^C : é a contribuição combinatorial ou entrópica, devido às diferenças de forma e tamanho das moléculas presentes nas soluções, para o cálculo do coeficiente de atividade;

γ_i^R : é a contribuição residual ou entálpica, devido às interações energéticas entre as moléculas;

ϕ_i' : fração de volume do componente i ;

θ_i' : fração de área do componente i ;

w_i : fração mássica do componente i ;

q_i' : parâmetro de área do componente i ;

r_i' : parâmetro de volume do componente i ;

M_i : massa molar do componente i ;

R_k : volume de Van der Waals do grupo k (grupo k representa grupos como CH₃, CH₂, COOH, C=C, OH, H₂O, etc.);

Q_k : área de Van der Waals do grupo k (MAGNUSSEN et al., 1981);

$\nu_k^{(i)}$: número de vezes que o grupo k está presente na molécula i ;

τ_{ji} , τ_{ij} : parâmetros de interação entre os componentes i e j

Os parâmetros τ_{ij} e τ_{ji} são definidos como:

$$\tau_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{A_{ij}}{T} \right) \quad (2.37)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ij}}{RT} \right) = \exp \left(- \frac{A_{ji}}{T} \right) \quad (2.38)$$

onde:

$u_{ij} - u_{ji}$: diferença das energias de interação entre duas moléculas distintas i e j e duas moléculas da mesma espécie jj ;

R : constante dos gases;

T : temperatura absoluta;

A_{ij} , A_{ji} : parâmetros de interação ajustáveis aos dados experimentais via programa computacional.

Vale notar que a equação NRTL dispõe de três parâmetros ajustáveis para cada par de componentes presentes no sistema enquanto que a equação UNIQUAC dispõe de dois

parâmetros ajustáveis para cada binário. Outro aspecto a ser mencionado é que estas equações foram originalmente formuladas em fração molar, porém as equações acima estão devidamente transformadas para unidades de fração mássica, uma vez que, a conversão da unidade de composição para fração mássica visa promover uma melhor precisão do ajuste devido à diferença de massa molar existente entre os compostos presentes no sistema ($M_{\text{terpenos}} = 136,23 \text{ kg/kmol}$; $M_{\text{linalol}} = 154,24 \text{ kg/kmol}$; $M_{\text{citral}} = 152,23 \text{ kg/kmol}$; $M_{\text{acetato de linalila}} = 196,29 \text{ kg/kmol}$; $M_{\text{etanol}} = 46,07 \text{ kg/kmol}$; $M_{\text{água}} = 18,02 \text{ kg/kmol}$).

2.2.2 Extração Líquido-líquido na desterpenação de óleos essenciais

A desterpenação de óleos essenciais por extração líquido-líquido têm-se mostrado promissora, uma vez que este processo requer menor quantidade de energia, pois é realizado a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Além disso, condições brandas de operação são, também, muito favoráveis para a manutenção das propriedades organolépticas dos óleos, uma vez que estes apresentam componentes sensíveis ao calor, os quais ao se degradarem produzem odores indesejáveis (ARCE et al., 2006; SEVGILI et al., 2008, HAYPEK et al., 2000).

No entanto, trabalhos existentes na literatura acerca deste tema são limitados. Data de 1973 um trabalho pioneiro de autoria de Massaldi e King acerca da determinação de dados de solubilidade e coeficiente de atividade do limoneno em água nas temperaturas de 0, 5 e 25 °C (MASSALDI e KING, 1973).

Antosik e Stryjek (1992) estudaram o equilíbrio de fases de misturas líquidas ternárias compostas por α -pineno, Δ^3 -careno e solventes polares como a acetonitrila, o nitrometano e a dimetilformamida. O equilíbrio líquido-líquido foi estudado na temperatura de 25 °C e os dados experimentais obtidos foram utilizados para o ajuste de parâmetros das equações NRTL e UNIQUAC. Neste trabalho pioneiro os autores observaram a alta solubilidade do Δ^3 -careno nos solventes estudados.

O primeiro estudo do comportamento termodinâmico de sistemas contendo etanol e água como solvente foi realizado por Gironi e colaboradores (1995). Os autores determinaram dados ternários para os sistemas citral, etanol e água e limoneno, etanol e água a 25°C. Os compostos orgânicos manipulados pelos autores apresentam-se como os principais representantes das classes de terpenos oxigenados e terpenos não oxigenados presentes no óleo essencial de limão.

Cháfer e colaboradores (2004, 2005) estudaram a influência da temperatura no equilíbrio de fases de sistemas compostos por limoneno, etanol e água e linalol, etanol e água, respectivamente. Em ambos os trabalhos, os autores estudaram a faixa de temperatura de 25 a 50 °C e observaram que a temperatura exerce pouca influência, tanto na extensão na região de separação bem como no coeficiente de distribuição dos compostos orgânicos estudados.

Um abrangente estudo acerca do tipo de solvente mais adequado para a desterpenação de óleos essenciais tem sido realizado por Arce e colaboradores (2002, 2003, 2004 a,b, 2005, 2006, 2007).

Os autores avaliaram o desempenho do dietileno glicol como solvente em sistemas compostos por limoneno + linalol nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C. O coeficiente de partição do linalol (k_{Lol}), ou seja, a distribuição do linalol entre as fases rica em solvente e rica em limoneno, apresentou valores da ordem de 0,60, independentemente da temperatura de trabalho (ARCE et al., 2002).

Em trabalho subsequente, os autores avaliaram, para o mesmo tipo de sistema limoneno + linalol + solvente, o desempenho dos solventes 1,2- propanediol e 1,3-propanediol. De maneira geral, o coeficiente de partição do linalol apresentou valores ao redor de 0,8 e 0,4 para 1,2- propanediol e 1,3-propanediol, respectivamente, independentemente das temperaturas estudadas (25, 35 e 45 °C) (ARCE et al., 2003).

O solvente misto etanol + água também foi avaliado por Arce e colaboradores em sistemas compostos por limoneno e linalol na temperatura de 25 °C (ARCE et al., 2004a, 2005). O solvente etanol + água apresentou coeficientes de distribuição para o linalol da ordem de 0,6. Os autores observaram que o coeficiente de partição do linalol aumenta para misturas com baixo teor do composto oxigenado principalmente quando se utilizou baixo valor da razão óleo essencial/solvente.

Outros tipos de solventes foram estudados pelos autores em sistemas compostos por limoneno e linalol: 2-aminoetanol nas temperaturas de 25 a 45 °C (ARCE et al., 2004b); etileno glicol, 2-buten-1,4-diol e 1-etil-3-metilimidazolium metanosulfonato, também na faixa de temperatura de 25 a 45 °C (ARCE et al., 2006, 2007).

Em relação ao 2-aminoetanol, foram obtidos coeficientes de partição do linalol ao redor de 0,4. Com respeito aos solventes reportados em Arce e colaboradores (2006), os autores concluíram que o aumento da temperatura não influenciou a inclinação das *tie lines* nem a extensão da região de separação. Baixos valores de coeficiente de distribuição para o linalol foram obtidos para o solvente etileno glicol ($k_{Lol} \cong 0,10$), para o 2-buten-1,4-diol foram obtidos valores ao redor de 0,6. Em relação ao líquido iônico, 1-etil-3-metilimidazolium

metanosulfonato, foram obtidos valores favoráveis de coeficiente de partição ($k_{Lol} > 1$), para altas concentrações de linalol no óleo essencial porém, para este solvente os valores de seletividade obtidos (vide equação 2) foram extremamente desfavoráveis (ARCE et al., 2006). No que se refere à influência da temperatura, os autores concluíram que menores valores de seletividade e coeficiente de partição estão relacionados à maiores temperaturas (ARCE et al., 2007).

O solvente misto metanol acrescido de água foi avaliado como um potencial solvente para a desterpenação de óleos essenciais (TAMURA e LI, 2005). O estudo desenvolvido concentrou-se em medidas de solubilidade de diversos tipos de terpenos (α -pineno, β -pineno, ou limoneno) em soluções aquosas de metanol, a 25 °C. Os terpenos são parcialmente solúveis em metanol enquanto são extensamente solúveis em outros álcoois.

Li e Tamura (2006, 2008, 2010) estudaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por terpenos (α -pineno, β -pineno ou limoneno), água, solvente. No estudo de 2006, os autores determinaram dados para sistemas quaternários, a 25 °C e utilizaram etanol como solvente. Em 2008, sistemas ternários, também a 25 °C, compostos pelos terpenos mencionados, água e solvente (1-propanol ou 1-butanol) foram estudados. Recentemente, em 2010, sistemas ternários contendo acetona foram determinados nas seguintes temperaturas: 15, 25 e 35 °C. Os dados experimentais obtidos foram utilizados para a correlação dos parâmetros do modelo UNIQUAC (modificado ou não). Os resultados da modelagem termodinâmica foram, em geral, satisfatórios.

Doz et al. (2007) reportaram o equilíbrio líquido-líquido de sistemas ternários compostos por citral, etanol e água a 30 °C e no ano seguinte, dados experimentais para a mistura linalol, limoneno e água nas temperaturas de 25, 35 e 45 °C foram determinados (DOZ et al., 2008).

Pode-se notar que os trabalhos disponíveis na literatura aberta (vide trabalhos supramencionados) atacam o problema da desterpenação de óleos essenciais apresentando dados de equilíbrio para os componentes terpênicos e/ou linalol e/ou citral mais solvente. Não estão disponíveis na literatura dados de equilíbrio líquido-líquido que apresentem o comportamento de outros compostos, tal como o acetato de linalila no óleo de bergamota ou o γ -terpineno no óleo de limão, durante o processo de desterpenação dos óleos essenciais.

2.3 Propriedades Físicas no Estudo do Equilíbrio de Fases

A boa avaliação do desempenho do processo de extração líquido-líquido, seu aperfeiçoamento e correta simulação, requer o conhecimento preciso de diversas propriedades físicas envolvidas na separação e purificação de substâncias, tais como densidade, viscosidade, entre outras. Entretanto, poucos foram os trabalhos encontrados na literatura contendo dados destas propriedades físicas para os sistemas de interesse.

Ribeiro e Bernardo-Gil (1990) determinaram as densidades de α -pineno, β -pineno, limoneno e cimeno puros entre 20 e 50°C.

Barata e Serrano (1994) determinaram dados de densidade e viscosidade de 1,8-cineol puro, assim como de misturas binárias contendo timol e 1,8 cineol, todos na faixa de temperatura 5 a 25 °C.

Comelli e colaboradores (2001) obtiveram as densidades e as viscosidades cinemáticas de três misturas binárias formadas por componentes presentes em óleos essenciais: limoneno + cineol, limoneno + linalol, e cineol + linalol, todos determinados nas temperaturas de 25 e 40 °C.

Francesconi e colaboradores (2001) determinaram as mesmas propriedades físicas para diversas misturas binárias contendo componentes presentes em óleos essenciais (α -pineno, β -pineno, cimeno, limoneno, 1,8 cineol e linalol) e o solvente metil tert-butil éter, todos a 25 °C. Um outro trabalho do mesmo grupo de pesquisa apresenta dados de densidade e viscosidade para as misturas binárias formadas pelos mesmos componentes, mas com o solvente n-hexano, a 25 °C (COMELLI et al., 2002).

Recentemente, Clará et al. (2009) determinaram valores de densidade e viscosidade dos compostos α -pineno, limoneno, linalol e citral na faixa de temperatura de 10 a 80 °C. Para a mistura binária 1-pentanol e limoneno, este grupo de pesquisa determinou as mesmas propriedades físicas nas temperaturas de 20 a 100 °C (CLARÁ et al., 2010).

Desta forma, verifica-se a indisponibilidade de dados de viscosidade e densidade para alguns dos componentes puros estudados, principalmente em se tratando dos compostos γ -terpineno e acetato de linalila, bem como a ausência de dados relacionados às soluções dos componentes e solvente (etanol e água).

3. Objetivos

Este trabalho de pesquisa teve como objetivo geral a obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo de óleo essencial de bergamota e de limão e solvente misto (etanol e água), bem como a correlação destes utilizando equações para o coeficiente de atividade.

Quanto aos objetivos específicos, estes são enunciados a seguir:

- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por: limoneno (1)/ γ -terpineno (2)/ β -pineno (3)/ citral (4)/ etanol (5)/ água (6);
- Determinar experimentalmente dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por: limoneno (1)/ acetato de linalila (2)/ linalol (3)/ etanol (4)/ água (5);
- Correlacionar, através das equações NRTL e UNIQUAC, os dados experimentais obtidos para o sistema de óleo essencial de limão;
- Correlacionar, através das equações NRTL e UNIQUAC, os dados experimentais obtidos para o sistema de óleo essencial de bergamota;
- Determinar experimentalmente as propriedades físicas, densidade e viscosidade, de cada uma das fases, assim como as propriedades dos componentes puros.

4. Material e Métodos

4.1 Material

4.1.1 Reagentes

- R (+) Limoneno (Sigma-Aldrich, 97-98%, CAS 5989-27-5);
- (+/-) Linalol (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 78-70-6);
- Acetato de linalila (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 115-95-7);
- (-) β - Pineno (Sigma-Aldrich, 99%, CAS 18172-67-3);
- γ - Terpineno (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 99-85-4);
- Citral (Sigma-Aldrich, 95%, CAS 5392-40-5);
- Etanol absoluto (Merck, 97,8%, CAS 64-17-5);
- 1- Propanol chromasolv para HPLC (Sigma-Aldrich, 99,9%, CAS 71-23-8);
- Solução Karl Fischer isenta de piridina Combi Tritant 5 (Merck, eficiência 5,0 mg H₂O/ mL);
- Metanol PA (Quemis, CAS 67-56-1) e Clorofórmio PA (Merck, CAS 67-66-3) para Karl Fischer;
- Gases especiais para cromatografia gasosa (Aga, 99,995%): ar sintético super seco, hélio, hidrogênio.

4.1.2 Equipamentos

- Centrífuga de bancada com refrigeração (Thermo Electron Corporation, modelo CR3i, França);
- Banho termoeletrônico digital (Marconi, modelo MA-184, Brasil);
- Balança analítica eletrônica (Adam, modelo PW 254, EUA);
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Suíça);
- Cromatógrafo Gasoso com detector de ionização de chama (CG-FID) (Shimadzu, modelo GC 2010 AF, Japão) com injetor automático (Shimadzu, modelo AOC 20i, Japão);
- Sistema de ultra purificação de água Direct-Q (Millipore, modelo 3UV, França);
- Densímetro (Anton Paar, modelo DMA 4500, Áustria);
- Viscosímetro (Anton Paar, modelo AMVn, Áustria);
- Agitador de tubos (IKA, modelo Lab dancer, Alemanha).

4.1.3 Diversos

- “Vials” para cromatografia gasosa;
- Vidrarias em geral (béqueres, baguetas de vidro, pipetas de Pasteur);
- Termômetros calibrados;
- Seringas descartáveis com agulhas para amostragem (BD);
- Grades de tubos;
- Pinças metálicas;
- Tubo de centrífuga de polipropileno com tampa (15 mL) (Corning);
- Pipetas automáticas (HTL).

4.2 Métodos

4.2.1 Construção das curvas de calibração para quantificação dos componentes por CG-DIC

Os componentes presentes em ambas as fases oriundas dos ensaios de equilíbrio líquido-líquido, terpênica (rica em substâncias do óleo essencial) e solvente (rica em solvente), foram quantificados através de cromatografia gasosa utilizando-se detector de ionização de chama (CG-DIC). Para possibilitar a determinação dos componentes, com exceção da água, foi necessária a construção de curvas de calibração.

A metodologia de padronização externa foi utilizada nesta etapa. Esta metodologia consiste no preparo de misturas contendo massas exatamente conhecidas dos componentes de interesse, pesadas em balança analítica (precisão 0,0001g) e analisadas no CG.

Para os sistemas referentes ao óleo de bergamota foram preparadas misturas de diferentes composições mássicas contendo limoneno, linalol, acetato de linalila e etanol. Já para o óleo de limão, os componentes presentes foram o limoneno, γ -terpineno, β -pineno, citral (neral + geranial) e etanol.

As condições experimentais utilizadas foram: coluna DBFFAP 0,25 μ m, 30 m x 0,25 mm d.i. (Agilent, EUA); hélio como gás de arraste na taxa de 1,13 mL/min; temperatura do injetor de 280 °C; temperatura da coluna de (100 a 170) °C (taxa de 4 °C/min); temperatura do detector de 280 °C.

O solvente utilizado foi o 1-Propanol e os componentes da curva de calibração foram identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões.

Vale ressaltar que cada ponto da curva de calibração foi preparado em duplicata.

4.2.2 Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido

O estudo do equilíbrio de fases foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Rodrigues et al. (2003). Para a construção dos sistemas modelo de interesse foram preparadas soluções estoque contendo limoneno/ acetato de linalila (óleo essencial de bergamota) e limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno (óleo essencial de limão).

A uma massa exatamente conhecida desta solução estoque foi adicionada massa exatamente conhecida do composto oxigenado, linalol no sistema óleo essencial de bergamota e citral (neral + geranial) no estudo da desterpenação do óleo de limão.

Foram preparadas, também, soluções alcoólicas contendo o teor desejado de água no solvente etanólico. Esta preparação foi realizada por meio de adição de água deionizada ao etanol absoluto realizando-se o controle do teor mássico de água através de titulação Karl Fischer.

A concentração global da mistura foi previamente determinada e cada componente do sistema (solução estoque + composto oxigenado, solvente etanol + água) foi pesado em balança analítica (precisão 0,0001g) diretamente em tubo de polipropileno com tampa (capacidade 15 mL). A quantidade a ser alimentada de cada componente foi calculada com o objetivo de garantir que a mistura estivesse localizada na região bifásica e que o volume das fases fosse praticamente igual, facilitando a retirada das amostras sem perturbações apreciáveis ao equilíbrio.

Os tubos foram vedados com “*parafilm*” e agitados vigorosamente por 10 minutos com auxílio de agitador, centrifugados para a aceleração da separação de fases por 30 minutos a 5000 g, na temperatura de 25 °C em centrífuga com controle de temperatura. Após a centrifugação, as fases terpênica e solvente apresentaram-se totalmente límpidas e os tubos foram deixados em repouso durante 20 horas em banho termostatizado, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C. Após o tratamento, amostras das fases foram retiradas com o auxílio de seringas descartáveis e imediatamente submetidas às análises as quais serão descritas nos itens a seguir.

4.2.3 Determinação do teor de solvente, compostos terpênicos e oxigenados por CG-DIC

As fases terpênica e solvente, provenientes dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção com

os tempos de retenção de padrões e a quantificação dos mesmos foi obtida por meio das curvas de calibração descritas no item 4.2.1.

As condições experimentais utilizadas foram semelhantes às descritas para a construção das curvas de calibração (vide item 4.2.1).

4.2.4 Determinação de água nas fases

O teor de água nos solventes alcoólicos, nos componentes terpênicos e oxigenados puros, bem como nas fases foi determinado pelo método de titulação Karl Fischer. Amostras de 0,01 a 0,1 g foram tituladas com solução de Karl Fischer (KF) utilizando-se como solvente metanol/clorofórmio na proporção 4:1, em volume. O título do reagente KF utilizado foi determinado no início de cada titulação e a porcentagem mássica de água nas amostras, fornecida automaticamente pelo aparelho, foi calculada através da expressão 4.1:

$$\text{Água}(\%) = \frac{(\text{vol.KF utilizado} \times \text{TítuloKF}) \times 100}{M_{\text{amostra}}} \quad (4.1)$$

Todas as análises foram realizadas pelo menos em triplicata.

4.2.5 Determinação das propriedades físicas

As viscosidades das matérias-primas puras (linalol, acetato de linalila, limoneno, γ -terpineno, β -pineno, citral, etanol e água) bem como de suas misturas após o estabelecimento do equilíbrio de fases, foram determinadas em um Micro Viscosímetro Automático de queda de esfera. As amostras foram injetadas em um capilar de vidro calibrado, que por sua vez foi alocado no equipamento, fornecendo os valores da medida em quadruplicata, em 3 ângulos diferentes, totalizando 12 medidas por amostra, a 25 °C.

Porém, para a obtenção dos dados de viscosidade faz-se necessário o conhecimento prévio da densidade a qual foi mensurada por meio do Densímetro Digital de bancada. Amostras dos componentes ou das misturas foram injetadas diretamente no equipamento, que após estabilização da temperatura forneceu o resultado direto da densidade. Todas essas medidas foram realizadas em triplicata.

4.2.6 Cálculos de Balanço de Massa para Verificação da Qualidade dos Dados Experimentais

Com o objetivo de testar a validade dos resultados experimentais obtidos, o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) foi seguido. De acordo com esta metodologia, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema, como mostrado na equação 4.2, a seguir:

$$M^{PM} w_i^{PM} = M^{FS} w_i^{FS} + M^{FT} w_i^{FT} \quad (4.2)$$

onde M^{PM} é a massa da mistura inicial, M^{FT} e M^{FS} são as massas das fases terpênica e solvente, respectivamente; w_i^{PM} é a fração mássica do componente i na mistura inicial e w_i^{FT} e w_i^{FS} são as frações mássicas do componente i nas fases terpênica e solvente, respectivamente.

Através destas i equações, torna-se possível calcular os valores de M^{FT} e M^{FS} , com base nos valores experimentais de w_i^{FT} e w_i^{FS} , pelo método dos mínimos quadrados: se $\mathbf{M}$ é a matriz formada pelos valores de w_i^{PM} , $\mathbf{B}$ é a matriz transformação (composta pelos valores de w_i^{FT} e w_i^{FS}) e $\mathbf{P}$ é a matriz formada pela massa de cada fase (M^{FT} e M^{FS}), o sistema pode ser escrito como,

$$\mathbf{M} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{P} \quad (4.3)$$

Cálculos matemáticos levam a seguinte expressão,

$$\mathbf{P} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{M} \quad (4.4)$$

onde $\mathbf{B}^T$ é a matriz transposta de $\mathbf{B}$ e $(\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1}$ é a matriz inversa de $(\mathbf{B}^T \mathbf{B})$.

Desta forma, os valores de M^{FT} e M^{FS} (matriz $\mathbf{P}$) que minimizam os erros do sistema podem ser calculados. Os desvios (δ) entre a soma ($M^{FT} + M^{FS}$) e M^{PM} , foram calculados de acordo com a expressão:

$$\delta = \left(\left(M^{FT} + M^{FS} \right) - M^{PM} \right) / M^{PM} \times 100 \quad (4.5)$$

Os desvios relativos para o balanço de massa de cada componente i do sistema (δ_i) podem ser calculados de acordo com a expressão 4.6.

$$\delta_i = \left(\left(M^{FS} w_i^{FS} + M^{FT} w_i^{FT} \right) - M^{PM} w_i^{PM} \right) / M^{PM} w_i^{PM} \times 100 \quad (4.6)$$

4.2.7 Equação de Othmer & Tobias para Verificação da Qualidade dos Dados Experimentais

A correlação proposta por Othmer e Tobias (1942), matematicamente expressa pela equação 4.7, é amplamente difundida nos estudos acerca do equilíbrio líquido-líquido. Esta metodologia permite avaliar a qualidade dos dados obtidos experimentalmente por meio do ajuste linear dos pontos quando se grafica $\ln\{(1-w_{soluto}^{FS})/(w_{soluto}^{FS})\}$ versus $\ln\{(1-w_{terpeno}^{FT})/(w_{terpeno}^{FT})\}$, onde $w_{solvente}^{FS}$ é a fração mássica do solvente (etanol+água) na fase solvente e $w_{terpeno}^{FT}$ é a fração mássica dos compostos terpênicos na fase terpênica (OLIVEIRA, 2009; MADURO, 2009).

$$\ln\left\{\frac{(1-w_{solvente}^{FS})}{w_{solvente}^{FS}}\right\} = c_1 + c_2 \ln\left\{\frac{(1-w_{terpeno}^{FT})}{w_{terpeno}^{FT}}\right\} \quad (4.7)$$

4.2.8 Modelagem Termodinâmica

Os dados experimentais obtidos foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação binários dos modelos NRTL e UNIQUAC (equações 2.27 a 2.38). Como mencionado anteriormente (item 2.2.1), frações molares têm sido tradicionalmente utilizadas nestes modelos, entretanto, a conversão da unidade de composição para fração mássica visa promover uma melhor precisão do ajuste devido à diferença de massa molar entre os compostos presentes no sistema, tais como terpenos, etanol e água.

O procedimento para estimativa dos parâmetros baseou-se na minimização da função objetivo (FO) de composições (equação 4.8), de acordo com o algoritmo Método Simplex Modificado desenvolvido em linguagem FORTRAN[®] por Stragevitch e d'Avila (1997).

$$FO = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{C-1} \left[\left(\frac{w_{inm}^{FT,ex} - w_{inm}^{FT,calc}}{\sigma_{w_{inm}^{FT}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{inm}^{FS,ex} - w_{inm}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{inm}^{FS}}} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

Na equação 4.8, D é o número total de grupos de dados, N e C são o número de linhas de amarração e o número de componentes no grupo de dados m . w é a fração mássica e os subscritos i , n e m são componente, linha de amarração e número de grupo, respectivamente, e os sobrescritos FT e FS são as fases terpênica e solvente; ex e calc são as concentrações experimentais e calculadas. $\sigma_{w_{inm}^{FT}}$ e $\sigma_{w_{inm}^{FS}}$ são os desvios padrão observados nas composições das fases líquidas.

Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases foram calculados através da equação 4.9.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^C \left[(w_{i,n}^{FT,ex} - w_{i,n}^{FT,calc})^2 + (w_{i,n}^{FS,ex} - w_{i,n}^{FS,calc})^2 \right]}{2NC}} \quad (4.9)$$

4.2.9 Análise Estatística

A análise estatística foi utilizada a fim de investigar o efeito de algumas variáveis de processo (fração mássica de água no solvente e fração mássica de linalol na fase de terpênica) sobre os coeficientes de distribuição dos componentes do óleo essencial de bergamota (k_i , calculado de acordo com a equação 2.1), durante um estágio de equilíbrio do processo de desterpenação por extração líquido-líquido. Por meio desta análise buscou-se um melhor entendimento acerca dos diferentes comportamentos apresentados pelas três classes químicas presentes no sistema modelo de óleo essencial de bergamota (hidrocarboneto, éster e álcool).

Desta maneira, modelos completos de segunda ordem, representados de maneira geral pela equação 4.10, foram ajustados aos dados experimentais utilizando o programa Statistical Analysis Software (SAS ®, versão 9.2), considerando os seguintes tratamentos: fração mássica de água no solvente (termos linear e quadrático), fração mássica de linalol na fase terpênica (termos linear e quadrático) e a interação entre as variáveis independentes.

$$k_i = \beta_0 + \beta_1(w_{ss}) + \beta_2(w_{ss})^2 + \beta_3(w_3^{FT}) + \beta_4(w_3^{FT})^2 + \beta_5(w_3^{FT})(w_{ss}) \quad (4.10)$$

onde k_i é o coeficiente de distribuição, β_n ($n = 0-5$) são os parâmetros estimados, w_{ss} é o efeito linear da fração mássica de água no solvente, $(w_{ss})^2$ é o efeito quadrático da fração mássica de água no solvente, w_3^{FT} é o efeito linear da fração mássica de linalol na fase terpênica, $(w_3^{FT})^2$ é o efeito quadrático da fração mássica de linalol na fase terpênica e $(w_3^{FT})(w_{ss})$ é o efeito da interação entre as duas variáveis independentes.

Os coeficientes de regressão presentes no modelo foram estimados pelo método dos mínimos quadrados e foram avaliados utilizando-se o teste t de Student ao nível de 5 % de significância.

Para testar a capacidade preditiva dos modelos estatísticos encontrados por esta investigação, o desvio relativo médio (DRM) foi calculado de acordo com a equação 4.11.

$$DRM(\%) = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{|k_i^{ex} - k_i^{est}|}{k_i^{ex}} \right) \right] \times \frac{100}{n} \quad (4.11)$$

onde k_i é o coeficiente de distribuição, n é o número de dados experimentais, e os sobrescritos ex e est estão relacionados, respectivamente, aos valores experimentais e os estimados usando os modelos estatísticos.

4.2.10 Estimativa das Incertezas Relacionadas ao Coeficiente de Distribuição e Seletividade por Propagação de Erros

Na presente dissertação de mestrado grande parte dos resultados são apresentados em termos de coeficiente de distribuição (k_i) e seletividade (S_{ij}). Sendo assim, a equação para a propagação de erros, definida por Cruz et al. (1997), foi utilizada a fim de estimar as incertezas relacionadas a k_i e S_{ij} , Δk_i e ΔS_{ij} respectivamente.

$$\Delta k_i = k_i \sqrt{\left(\frac{\Delta w_i^{FS}}{w_i^{FS}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta w_i^{FT}}{w_i^{FT}} \right)^2} \quad (4.12)$$

$$\Delta S_{ij} = S_{ij} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_i}{k_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_j}{k_j} \right)^2} \quad (4.13)$$

onde k_i é o coeficiente de distribuição, Δw_i^{FS} é o desvio padrão da fração mássica do componente i na fase solvente, Δw_i^{FT} é o desvio padrão da fração mássica do componente i na fase terpênica, w_i^{FS} é a fração mássica do componente i na fase solvente, w_i^{FT} é a fração mássica do componente i na fase terpênica, S_{ij} é a seletividade do componente i em relação ao componente j , Δk_i e Δk_j são as incertezas dos coeficientes de distribuição estimadas pela equação 4.12 e ΔS_{ij} é a incerteza da seletividade estimada pela equação 4.13.

5. Resultados e Discussão

5.1 Curvas de Calibração

De acordo com as condições experimentais descritas no item 4.2.1, foram construídas curvas de calibração em massa utilizando-se os componentes puros do óleo essencial de limão modelo ou bergamota modelo e etanol, a fim de possibilitar a quantificação destes componentes nas fases oriundas do estudo de equilíbrio. Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

5.1.1 Sistema limoneno / citral (neral + geranial) / γ -terpineno / β -pineno / etanol absoluto, a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$

As Figuras 5.1 a 5.6 apresentam as curvas de calibração para os componentes limoneno, neral, geranial, γ -terpineno, β -pineno e etanol, respectivamente. Estes componentes foram utilizados no estudo do equilíbrio de fases do sistema modelo do óleo essencial de limão.

Figura 5.5.1. Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.

Figura 5.5.2. Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.

Figura 5.3. Curva de calibração, em massa, para o componente geranial.

Figura 5.4. Curva de calibração, em massa, para o componente γ -terpineno.

Figura 5.5. Curva de calibração, em massa, para o componente β-pineno.

Figura 5.6 Curva de calibração, em massa, para o componente etanol.

As equações obtidas para cada componente, bem como os coeficientes de determinação, estão mostradas nas equações 5.1 a 5.6.

$$Lim(\%) = 3,8542 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9988 \quad (5.1)$$

$$Ner(\%) = 5,0973 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9971 \quad (5.2)$$

$$Ger(\%) = 5,1697 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9975 \quad (5.3)$$

$$Terp(\%) = 3,7902 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9990 \quad (5.4)$$

$$Pin(\%) = 3,8687 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9987 \quad (5.5)$$

$$Et(\%) = 9,2835 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9992 \quad (5.6)$$

5.1.2 Sistema limoneno / acetato de linalila / linalol / etanol absoluto, a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$

No que se refere ao sistema modelo do óleo essencial de bergamota, as Figuras 5.7 a 5.10 apresentam as curvas para os componentes limoneno, acetato de linalila, linalol e etanol, respectivamente.

Figura 5.7. Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.

Figura 5.8. Curva de calibração, em massa, para o componente acetato de linalila.

Figura 5.9. Curva de calibração, em massa, para o componente linalol.

Figura 5.10. Curva de calibração, em massa, para o componente etanol.

As equações obtidas para cada componente, bem como os coeficientes de determinação, estão mostradas nas equações 5.7 a 5.10.

$$Lim(\%) = 3,7833 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9996 \quad (5.7)$$

$$Ace(\%) = 4,7511 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9997 \quad (5.8)$$

$$Lol(\%) = 4,3492 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9975 \quad (5.9)$$

$$Et(\%) = 8,6996 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9990 \quad (5.10)$$

Os gráficos representados nas Figuras 5.1 a 5.10 relacionam as áreas obtidas com as composições em massa. Assim, é possível obter a composição de cada componente na amostra por meio dos gráficos ou pelas equações lineares a eles relacionadas (Equações 5.1 a 5.10).

Pode-se verificar, a partir das curvas de calibração em massa, que os coeficientes de determinação apresentaram valores satisfatórios, uma vez que estes valores são próximos a unidade.

Além disso, foram realizados testes de validação para as curvas de calibração nos quais misturas com composições exatamente conhecidas foram submetidas às análises cromatográficas. De posse das curvas e das áreas obtidas por meio dos cromatogramas foi possível obter as composições calculadas para cada componente presente na mistura.

5.2 Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

Como mencionado no item 4.2.2, para a construção dos sistemas modelo foram preparadas soluções estoque contendo limoneno/ acetato de linalila, para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota, e limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno para o sistema modelo de óleo essencial de limão.

A razão mássica entre estes componentes foi fixada conforme o trabalho publicado por Franceschi et al. (2004), onde a porcentagem mássica de limoneno no óleo de bergamota é de 38,16 enquanto que a de acetato de linalila é de 34,71. No óleo de limão, o limoneno, γ -terpineno e β -pineno representam, respectivamente, 58,64, 14,82 e 11,17 % (vide Tabela 5.1). Desta forma, foi fixada uma relação mássica de 1,10:1 para o par limoneno:acetato de linalila e 5,25:1,33:1 para limoneno: γ -terpineno: β -pineno, nos sistemas modelo de bergamota e limão, respectivamente.

Com base nas curvas de calibração, foram realizados diversos testes de quantificação dos compostos em sistemas provenientes dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido. Para avaliação da qualidade dos resultados foi realizado para cada experimento o cálculo do balanço de massa (itens 4.2.6 e 4.2.7) o qual possibilita visualizar a qualidade dos dados experimentais e da análise de quantificação.

A visualização do processo de extração foi realizada, principalmente, por meio da análise dos diagramas de distribuição, através dos quais a partição dos componentes entre as fases pode ser facilmente observada.

Para o sistema modelo de óleo essencial de limão, as incertezas das composições variaram dentro dos seguintes intervalos: (0,01 a 1,74) %, em massa, para limoneno; (0,01 a 0,44) %, em massa, para γ -terpineno; (0,01 a 0,37) %, em massa, para β -pineno; (0,01 a 0,91) %, em massa, para citral; (0,01 a 2,89) %, em massa, para etanol e (0,01 a 1,58) %, em massa, para água; sendo os menores valores relativos às menores concentrações.

Já para o óleo essencial de bergamota, estas incertezas variaram dentro dos seguintes intervalos: (0,01 a 2,41) %, em massa, para limoneno; (0,01 a 1,99) %, em massa, para acetato de linalila; (0,01 a 0,76) %, em massa, para linalol; (0,01 a 1,32) %, em massa, para etanol e (0,01 a 1,75) %, em massa, para água; sendo os menores valores relativos às menores concentrações.

Tabela 5.1. Composição normalizada dos óleos de limão e bergamota (FRANCESCHI et al., 2004).

Componente	Concentração do Óleo (%)	
	Limão	Bergamota
α - Tujeno	0,60	0,15
α - Pineno	2,13	0,64
Sabineno	1,79	0,61
β- Pineno	11,17	3,05
β - Miraceno	1,51	0,94
Limoneno	58,64	38,16
γ- Terpineno	14,82	4,12
α - Terpinoleno	0,70	0,17
Linalol	0,17	15,30
Neral	1,26	0,18
Acetato de linalila	-	34,71
Geranial	2,09	0,27
Acetato de nerila	1,05	0,50
β - Cariofileno	0,65	0,45
Trans- α - bergamoteno	1,26	0,31
β - Bisaboleno	2,18	0,44

5.2.1 Dados de equilíbrio para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por: limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno/ neral/ geranial/ etanol/ água a (25,0 $\pm$ 0,1) °C

Foram determinados, experimentalmente, quatro diagramas de equilíbrio do tipo limoneno + γ -terpineno + β -pineno + neral + geranial + etanol + água a (25,0 $\pm$ 0,1) °C, totalizando 21 linhas de amarração:

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + neral + geranial + solvente [etanol + (23,78 $\pm$ 0,01) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C;

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + neral + geranial + solvente [etanol + (28,25 $\pm$ 1,53) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C;

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + neral + geranial + solvente [etanol + (35,40 $\pm$ 0,01) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C;

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + neral + geranial + solvente [etanol + (40,25 $\pm$ 0,01) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C.

Sistemas com níveis de água menores que 23% também foram determinados. Porém, devido à grande solubilidade apresentada por estes, somente as linhas de base, a (25,0 $\pm$ 0,1) °C foram determinadas, uma vez que, com a presença de citral (neral+geranial) o sistema não atingia o equilíbrio, pois o soluto (citral) é completamente miscível no diluente (solução estoque) bem como no solvente (etanol+água) possivelmente devido à presença de grupos polares e apolares na sua molécula. Assim, o citral aumenta a solubilidade mútua entre os componentes, dificultando a separação de fases.

Desta maneira, como mencionado anteriormente, foi possível somente a determinação experimental das linhas de bases dos sistemas a seguir:

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + solvente [etanol + (11,00 $\pm$ 0,21) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C;

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + solvente [etanol + (14,46 $\pm$ 0,71) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C;

- Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + solvente [etanol + (19,64 $\pm$ 0,30) % água], a (25,0 $\pm$ 0,1) °C.

Foram realizados cálculos de balanço de massa para verificar a qualidade dos dados experimentais. Na Tabela 5.2 são apresentados os desvios relativos, em módulo, calculados por meio da equação 4.5.

De acordo com a Tabela 5.2, pode-se verificar que 35,71% dos desvios relativos apresentam valores na faixa de 0 a 0,20%, 39,29% encontram-se entre 0,21 a 0,50% e que 14,29 e 10,75% destes situavam-se, respectivamente, entre 0,51 a 1,00% e 1,01 a 1,50%, indicando, portanto, a boa qualidade dos dados experimentais.

Além do balanço de massa, a equação de Othmer & Tobias (1942) (equação 4.7) também foi utilizada a fim de avaliar a correlação entre os dados de equilíbrio. Para isso, considerou-se o sistema setenário como um pseudoternário constituído por terpenos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno), solvente misto (etanol + água) e citral (neral + geranial).

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.11 a 5.14 onde os índices FT e FS se referem, respectivamente, às fases terpênica e solvente.

Tabela 5.2. Desvios relativos (δ) para as linhas de amarração referentes ao sistema modelo de óleo essencial de limão.

Teor de água no solvente (% em massa)	Teor de citral no PM (% em massa)	δ (%)
11,00	0	0,13
14,46	0	0,04
19,64	0	0,11
	0	0,08
	2,5	0,39
23,78	5,0	0,75
	10,0	0,47
	15,0	0,37
	0	0,45
	7,0	0,10
28,25	10,0	0,64
	12,5	0,60
	17,5	0,45
	0	0,32
	2,5	0,11
35,40	5,0	0,45
	20,0	0,87
	25,0	1,36
	0	0,36
	2,5	0,27
	5,0	0,03
40,25	10,0	0,23
	15,0	0,07
	20,0	0,17

Figura 5.11. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 23,78% de água, em massa).

Figura 5.12. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 28,25% de água, em massa).

Figura 5.13. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 35,40% de água, em massa).

Figura 5.14. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarbonetos terpênicos (limoneno + γ -terpineno + β -pineno) + citral (neral + geranial) + solvente (etanol com 40,25% de água, em massa).

Nas Figuras 5.11 a 5.14, observa-se que o menor valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2) no sistema modelo de óleo de limão foi de 0,9156, mostrando que os dados de equilíbrio apresentam boas correlações, uma vez que, segundo Oliveira (2009) quanto mais próximo da unidade estiver o coeficiente de determinação, maior a confiabilidade dos dados. Desta forma, a boa qualidade dos dados experimentais também foi verificada por meio da equação de Othmer & Tobias.

Na Figura 5.15 as linhas de base de todos os sistemas estudados foram graficadas considerando etanol + água como solvente misto. É possível verificar que o aumento de teor de água no solvente proporciona uma extensão da região bifásica, diminuindo a solubilidade mútua dos componentes do sistema. Este fato é interessante ao processo, pois quanto maior a região de separação, maior o número de misturas que poderão ser submetidas ao processo de fracionamento flexibilizando o mesmo.

É importante relatar que para os sistemas com concentração de água no solvente iguais ou maiores do que $23,78 \pm 0,01\%$, a fase terpênica apresentou-se como a fase superior, enquanto que a fase solvente era a inferior, devido às características de densidade apresentadas por cada uma delas. Porém, para os sistemas que apresentavam $11,00 \pm 0,21\%$; $14,46 \pm 0,71\%$; $19,64 \pm 0,30\%$ de água no etanol houve uma inversão de fases, ou seja, a fase superior apresentou-se como a fase solvente e a inferior, a terpênica. Este fato será mencionado novamente e mais bem discutido na discussão das propriedades físicas.

Figura 5.15. Análise das linhas de base dos sistemas modelo estudados para o óleo essencial de limão: extensão da região de separação, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C. ($\blacktriangleleft$): 11,00%; ($\square$): 14,46%; ($\bullet$): 19,64%; ($\circ$): 23,78%; ($\blacksquare$): 28,25%; (∇): 35,40%; ($\blacklozenge$): 40,25% de água, massa.

Segundo Reipert (2005) a extração do soluto é regida pela diferença de polaridade entre este, o qual possui maior polaridade, e o diluente que é apolar. Como mencionado anteriormente, o solvente e o diluente constituem um par parcialmente miscível, sendo assim, a adição de água no etanol aumenta a sua polaridade, diminuindo a miscibilidade deste par, levando a um aumento da região bifásica. Vale ressaltar que, a solubilidade do citral (neral + geranial) no solvente também é afetada pela alteração da polaridade do solvente. Este aspecto será discutido a seguir.

Como mencionado no item 4.2.8, os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas a $(25,0 \pm 0,1)$ °C foram correlacionados com base nos modelos UNIQUAC e NRTL. Nesta etapa do trabalho foi utilizada a estratégia de somar as composições experimentais obtidas do neral e geranial e utilizá-las como teor de citral, uma vez que o neral e o geranial são isômeros e, por isso, apresentam comportamentos aproximadamente idênticos. Desta maneira, o sistema setenário, passou a ser tratado como um sistema senário, composto por limoneno (1), γ -terpineno (2) e β -pineno (3), citral (4), etanol (5) e água (6).

Outra estratégia adotada foi a de desconsiderar a interação entre os terpenos limoneno (1), γ -terpineno (2) e β -pineno (3). Para isto, os parâmetros de interação entre os hidrocarbonetos terpênicos foram considerados nulos (A_{12} , A_{21} , A_{13} , A_{31} , A_{23} , A_{32} para o modelo UNIQUAC e A_{12} , A_{21} , α_{12} , A_{13} , A_{31} , α_{13} , A_{23} , A_{32} , α_{23} para o modelo NRTL).

Adicionalmente, devido à inversão de fases, os sistemas contendo $11,00 \pm 0,21\%$; $14,46 \pm 0,71\%$ e $19,64 \pm 0,30\%$ de água no etanol não foram utilizados na modelagem dos dados experimentais, de maneira que, para estes dados foram realizadas predições do equilíbrio de fases utilizando os parâmetros ajustados.

A Tabela 5.3 apresenta os valores de massas molares e dos parâmetros de área e volume, calculados via equação 2.35, para os componentes estudados.

Tabela 5.3. Massa molar (M) e parâmetros de área (q_i') e volume (r_i').

Componente	M (g·mol ⁻¹)	r_i'	q_i'
Limoneno (1)	136,23	0,0461	0,0382
γ -Terpineno (2)	136,23	0,0461	0,0382
β -Pineno (3)	136,23	0,0445	0,0349
Citral (4)	152,23	0,0383	0,0327
Etanol (5)	46,07	0,0559	0,0562
Água (6)	18,02	0,0511	0,0777

Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para o sistema de óleo essencial de limão são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por limoneno (1) + γ -terpineno (2) + β -pineno (3) + citral (4) + etanol (5) + água (6), a (25 ± 0.1) °C.

$100w_{5S}^a$	Ponto de Mistura						Fase Terpênica						Fase Solvente					
	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_6$	$100w_1$	$100w_2$	$100w_3$	$100w_4$	$100w_5$	$100w_6$
11,00	34,54	8,74	6,72	0,00	44,50	5,50	62,32	15,68	12,07	0,00	9,42	0,51	16,52	4,09	3,33	0,00	67,48	8,58
14,46	34,56	8,75	6,66	0,00	42,79	7,23	63,45	15,96	12,33	0,00	7,88	0,38	9,97	2,44	2,05	0,00	72,45	13,09
19,64	34,57	8,76	6,66	0,00	40,19	9,82	66,43	16,68	12,77	0,00	3,85	0,28	6,09	1,48	1,24	0,00	72,46	18,72
23,78	34,54	8,78	6,67	0,00	38,13	11,89	66,70	16,93	12,85	0,00	3,21	0,30	3,81	0,92	0,79	0,00	71,66	22,82
	32,83	8,30	6,35	2,53	38,10	11,88	64,05	16,05	12,42	2,78	4,54	0,16	4,57	1,11	0,94	1,88	69,21	22,28
	30,66	7,76	5,90	6,46	37,51	11,70	58,96	14,86	11,24	7,36	6,99	0,58	5,37	1,30	1,07	4,56	66,08	21,62
	27,65	7,00	5,32	10,03	38,11	11,89	53,53	13,48	10,26	12,33	9,50	0,90	6,24	1,52	1,24	7,10	62,55	21,34
	24,18	6,13	4,74	14,99	38,08	11,88	44,57	11,30	8,72	19,52	13,95	1,95	7,20	1,64	1,45	11,40	57,46	20,84
28,25	34,51	8,82	6,66	0,00	35,12	14,90	67,19	17,08	12,94	0,00	2,57	0,22	2,31	0,55	0,48	0,00	67,40	29,26
	29,72	7,52	5,73	7,11	35,05	14,87	58,43	14,66	11,28	9,32	5,72	0,58	2,89	0,69	0,59	4,03	63,63	28,17
	27,67	7,00	5,34	9,99	35,87	14,13	54,03	13,58	10,37	13,61	7,33	1,07	3,48	0,84	0,70	5,79	63,29	25,90
	25,92	6,56	5,03	12,52	35,85	14,12	49,69	12,52	9,62	17,25	9,85	1,07	3,86	0,93	0,78	7,32	61,21	25,90
	22,46	5,69	4,34	17,58	35,82	14,11	41,03	10,37	7,95	24,58	13,96	2,12	4,13	1,01	0,82	10,12	58,48	25,44
35,40	34,57	8,74	6,68	0,00	32,31	17,70	67,41	16,97	13,12	0,00	2,34	0,17	1,38	0,33	0,29	0,00	64,09	33,91
	32,86	8,32	6,34	2,51	33,51	16,46	64,19	16,16	12,50	3,42	3,38	0,35	1,47	0,35	0,31	1,22	63,01	33,65
	31,14	7,88	6,00	4,99	32,29	17,70	61,10	15,37	11,78	7,02	4,28	0,44	1,70	0,40	0,35	2,42	60,77	34,36
	20,79	5,26	4,01	16,44	32,27	17,68	36,45	9,46	6,93	25,19	14,01	2,43	1,95	0,48	0,38	6,97	55,70	33,22
	17,28	4,37	3,33	21,47	32,31	17,70	28,05	6,95	5,47	32,30	18,47	3,82	1,92	0,46	0,38	8,36	53,54	33,92
40,25	34,49	8,73	6,66	0,00	29,95	20,17	67,45	16,95	13,00	0,00	2,08	0,52	0,30	0,07	0,07	0,00	59,60	39,96
	32,78	8,34	6,34	2,55	29,86	20,13	64,24	16,23	12,54	3,93	2,81	0,24	0,80	0,19	0,17	0,90	58,33	39,61
	31,08	7,89	6,00	5,07	29,85	20,11	60,72	15,31	11,84	7,97	3,76	0,41	0,79	0,19	0,16	1,66	55,41	41,79
	27,67	7,00	5,33	10,03	29,92	20,05	52,86	13,32	10,32	16,53	6,31	0,67	0,90	0,21	0,18	3,14	54,62	40,94
	24,20	6,13	4,67	15,02	29,86	20,12	44,77	11,25	8,73	25,10	9,00	1,14	0,85	0,20	0,17	4,23	53,53	41,00
	20,76	5,26	4,01	20,00	29,85	20,11	36,68	9,19	7,16	33,32	11,79	1,86	0,76	0,18	0,16	4,96	51,71	42,24

^a w_{5S} = fração mássica de água no solvente.

Na Tabela 5.5, são apresentados os parâmetros ajustados para os modelos NRTL e UNIQUAC, sendo os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.5. Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4), etanol (5), água (6), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Pares ij	Modelo NRTL			Modelo UNIQUAC	
	A_{ij}	A_{ji}	α_{ij}	A_{ij}	A_{ji}
12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14	-166,33	378,15	0,42	1738,00	-320,54
15	616,60	126,27	0,12	661,80	-96,12
16	115,23	4503,10	0,10	488,90	698,32
23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
24	-88,65	46,49	0,11	248,18	-130,08
25	-16,09	550,27	0,10	-0,60	17,78
26	225,38	3951,60	0,10	2611,10	121,93
34	354,34	4620,60	0,48	-100,28	469,32
35	-2,98	739,33	0,20	340,13	-125,80
36	354,34	3914,20	0,13	2084,70	243,50
45	-716,30	1273,20	0,25	180,73	-118,03
46	892,24	3000,00	0,18	160,16	479,98

Tabela 5.6. Desvios médios para as composições das fases terpênica e solvente.

Teor de água no solvente (% mássica)	Δw (%) NRTL	Δw (%) UNIQUAC
Modelagem	23,78	0,53
	28,25	0,26
	35,40	0,22
	40,25	0,21
	Desvio global	0,32
Predição	11,00	3,08
	14,46	1,82
	19,64	0,46

As Figuras 5.16 a 5.18 apresentam aos diagramas de distribuição dos componentes do sistema modelo de óleo essencial de limão. Nestes diagramas, a partição dos constituintes do

óleo essencial, limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4); bem como do solvente misto, etanol (5) e água (6), entre as fases solvente (FS) e terpênica (FT), em função do teor de água presente no solvente alcoólico, pode ser verificada.

Figura 5.16. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) limoneno e (b) γ -terpineno, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (○) 23,78%; (■) 28,25%; (▽) 35,40%; (◆) 40,25% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.17. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) β -pineno e (b) citral, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (○) 23,78%; (■) 28,25%; (▽) 35,40%; (◆) 40,25% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.18. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) etanol e (b) água, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (○) 23,78%; (■) 28,25%; (▽) 35,40%; (◆) 40,25% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Analisando-se as Figuras 5.16a e b e 5.17a, as quais dizem respeito aos componentes hidrocarbonetos terpênicos, pode-se notar que, para todos os teores de água estudados há uma grande concentração destes compostos na fase terpênica, o que é desejável para o processo de extração uma vez que o objetivo é separar compostos terpênicos e oxigenados.

No que se refere ao componente oxigenado, o citral, (Figura 5.17b), independentemente do teor de água, este também se concentra preferencialmente na fase terpênica, uma vez que as composições experimentais estão situadas abaixo da reta de 45° no diagrama. Porém, quando comparado aos hidrocarbonetos terpênicos, o citral é o componente do óleo essencial que apresenta a maior afinidade pelo solvente.

Com base nos dados apresentados nas Figuras 5.16 a 5.17 pode-se inferir que, para ambos os compostos (diluyente e soluto), o aumento do teor de água no etanol diminui a composição destes na fase solvente, pois a presença da água acarreta uma mudança na polaridade do solvente, o que leva a uma diminuição da solubilidade mútua, proporcionando uma menor extração de ambas as classes de compostos.

Através dos dados apresentados na Figura 5.18 pode-se verificar que a água e o etanol se concentram preferencialmente na fase solvente, como era esperado, uma vez que, esta fase é rica em etanol e água. Observa-se, também, que o aumento da massa de água no solvente leva a um aumento do nível de água e uma diminuição do teor de etanol presentes na fase solvente. Além disso, toda a água adicionada no ponto de mistura, após a separação de fases e

o equilíbrio, se encontra praticamente na fase solvente, pois nota-se que o teor de água presente no solvente é muito semelhante à massa de água na fase solvente.

Pode-se, também, realizar a análise termodinâmica do processo de extração com base nos coeficientes de partição e seletividade do solvente.

De maneira geral, o coeficiente de distribuição foi matematicamente definido na equação 2.1, sendo a equação a seguir referente aos coeficientes de distribuição do limoneno (k_1), γ -terpineno (k_2), β -pineno (k_3), citral (k_4), etanol (k_5) e água (k_6).

$$k_1 = \frac{w_1^{FS}}{w_1^{FT}} \quad k_2 = \frac{w_2^{FS}}{w_2^{FT}} \quad k_3 = \frac{w_3^{FS}}{w_3^{FT}} \quad k_4 = \frac{w_4^{FS}}{w_4^{FT}} \quad k_5 = \frac{w_5^{FS}}{w_5^{FT}} \quad k_6 = \frac{w_6^{FS}}{w_6^{FT}} \quad (5.11)$$

As Figuras 5.19 a 5.22 mostram como os coeficientes de distribuição dos componentes do sistema, limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4), etanol (5) e água (6) se comportam como função do teor de citral na fase terpênica.

Figura 5.19. Coeficientes de distribuição dos compostos do óleo essencial em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (Δ) k_3 ; (▼) k_4 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.20. Coeficientes de distribuição dos compostos do óleo essencial em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (Δ) k_3 ; (▼) k_4 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.21. Coeficientes de distribuição do solvente em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: (□) k_5 ; (●) k_6 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.22. Coeficientes de distribuição do solvente em função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) k_5 ; ($\bullet$) k_6 . Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Com base nos dados experimentais apresentados nas Figuras 5.19 e 5.20 pode-se observar que os coeficientes de distribuição do citral (k_4) apresentam valores menores que a unidade, independentemente do teor de água no solvente alcoólico. De fato, o aumento do nível de água no solvente leva a uma diminuição dos valores de k , acarretando uma diminuição da capacidade de extração do solvente.

Conforme citado por Gonçalves e Meirelles (2004), apesar de valores altos serem desejáveis para os coeficientes de distribuição estes não precisam ser necessariamente maiores que a unidade, desde que o processo não exija uma grande quantidade de solvente ou um número muito elevado de estágios de equilíbrio para a extração.

Observa-se também que os coeficientes de distribuição para o citral apresentam-se sempre superiores aos coeficientes de partição do limoneno, γ -terpineno e β -pineno. Os valores para estes compostos terpênicos, como esperado, apresentam-se muito semelhantes uma vez que pertencem à mesma classe química. De fato, os valores de coeficientes de partição denotam a afinidade do solvente pelos referidos componentes demonstrando maiores valores para as substâncias de maior polaridade (citral) e menores valores para aquelas menos polares (limoneno, γ -terpineno, β -pineno).

Conforme os dados apresentados pode-se inferir que o aumento do teor de água no etanol, diminui o valor de k para todos os compostos estudados, ou seja, reduz a afinidade do solvente pelos componentes, o que reforça os comentários realizados anteriormente.

Entretanto essa diminuição do coeficiente de distribuição não se dá na mesma proporção para todos os componentes uma vez que os terpenos (limoneno, γ -terpineno e β -pineno) apresentam uma maior diminuição do valor de k , com o aumento do teor de água no solvente, do que o citral (geranial + neral). Isto se deve a menor solubilidade em água apresentada pelos terpenos.

Para exemplificar, quantitativamente, que o impacto no valor do k , provocado pelo aumento do teor de água no solvente, não é o mesmo para os terpenos e os oxigenados, foram comparadas especificamente as linhas de 2,5% de citral no ponto de mistura (vide dados na Tabela 5.4). Nestas linhas de amarração notou-se que para os terpenos o valor do coeficiente de partição diminui em torno de 86% quando o nível de água no solvente aumenta de 23,78 para 40,25%. Já para os compostos oxigenados esta diminuição é da ordem de 66%, para o mesmo intervalo de teor de água no solvente.

Nas Figuras 5.21 e 5.22 observa-se que o coeficiente de distribuição do etanol é sempre menor do que o da água, ou seja, o etanol se particiona mais entre as fases devido a sua maior afinidade com os componentes do óleo essencial. De fato, os trabalhos existentes na literatura a respeito do tema desta dissertação, sempre utilizam etanol e água como solvente, uma vez que o etanol apresenta-se completamente miscível nos componentes do óleo essencial e, desta forma, a adição de água é fundamental para a formação de duas fases líquidas. Sendo assim, uma maior partição do etanol é esperada (ARCE et al., 2004; CHÁFER et al., 2004, 2005; DOZ et al., 2007).

O aumento de citral no ponto de mistura acarreta a diminuição do valor de k para ambos os componentes do solvente devido ao aumento da solubilidade mútua, entretanto a água é mais afetada do que o etanol, o que reforça as diferenças no comportamento destes dois compostos.

A adição de água, além de permitir a obtenção de duas fases líquidas em equilíbrio, também aumenta a seletividade do solvente (anteriormente descrita, de maneira generalizada, pela equação 2.2). De fato, a adição de água permite que o solvente diferencie melhor o citral e o limoneno ($S_{4/1}$), o citral e o terpineno ($S_{4/2}$) e o citral e o pineno ($S_{4/3}$) e, portanto, extraia o citral sem extrair teores apreciáveis de limoneno, pineno e terpineno, por exemplo. Consequentemente, a concentração de solvente na fase terpênica também diminui com a adição de água, facilitando, assim, sua posterior remoção.

Na equação 5.12 estão enunciadas as seletividades do citral em relação ao limoneno ($S_{4/1}$), terpineno ($S_{4/2}$) e pineno ($S_{4/3}$).

$$S_{4/1} = \frac{k_4}{k_1} \quad S_{4/2} = \frac{k_4}{k_2} \quad S_{4/3} = \frac{k_4}{k_3} \quad (5.12)$$

As Figuras 5.23 a 5.28 mostram como os valores de seletividade se comportam em função do teor de citral na fase terpênica. Com base nos dados apresentados nestas figuras pode-se notar que o solvente etanol + água consegue, no momento da extração, diferenciar as moléculas de citral, pineno, terpineno e limoneno, o que é refletido em altos valores de seletividade. Pode-se, ainda, observar que a seletividade aumenta com o aumento do teor de água no solvente etanólico. Observa-se, também, que os valores de seletividade diminuem com o aumento do teor de citral na fase terpênica.

Embora os valores para o coeficiente de partição do citral tenham sido relativamente baixos (sempre menores que a unidade), a seletividade destes em relação aos compostos terpênicos apresentou sempre valores elevados, o que reforça a discussão sobre a afinidade entre o solvente (etanol hidratado) e o soluto, citral.

Figura 5.23. Seletividade do citral em relação ao limoneno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) $S_{4/1}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.24. Seletividade do citral em relação ao limoneno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: ($\square$) $S_{4/1}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.25. Seletividade do citral em relação ao γ -terpineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: ($\bullet$) $S_{4/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.26. Seletividade do citral em relação ao γ -terpineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: (●) $S_{4/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.27. Seletividade do citral em relação ao β -pineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(23,78 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(28,25 \pm 1,53)$ % de água, em massa. Experimental: (▲) $S_{4/3}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.28. Seletividade do citral em relação ao β -pineno como função do teor de citral na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(35,40 \pm 0,01)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(40,25 \pm 0,01)$ % de água, em massa. Experimental: ($\blacktriangle$) $S_{4/3}$. Calculado: (---) NRTL; (— · —) UNIQUAC.

Desta forma, devido aos valores de seletividade apresentarem-se maiores que a unidade, pode-se inferir que a separação com os solventes estudados é possível. Vale ressaltar, ainda, que quanto maior este valor, mais efetiva será a operação de fracionamento, como pode ser verificado na Figura 5.29.

Figura 5.29. Solubilidade de terpenos na fase solvente e solvente na fase terpênica em função do teor de água dos sistemas estudados para o óleo de limão. Calculado: (---) NRTL; (— · —) UNIQUAC.

Nesta figura, pode-se verificar que o aumento da quantidade de água no sistema diminui a solubilidade mútua entre os terpenos e o solvente, causando menor arraste destes compostos para a fase solvente e diminuindo o teor de solvente na fase terpênica, facilitando uma posterior dessolventização da fase refinado.

No que se refere à modelagem termodinâmica, os resultados apresentados nas Figuras 5.16 a 5.29 indicam que ambos os modelos proporcionam uma boa descrição da distribuição dos componentes entre as duas fases líquidas, entretanto, como pode ser observado na Tabela 5.6, por meio do valor do desvio global, o modelo NRTL apresentou um melhor desempenho na estimativa das composições de equilíbrio.

A Figura 5.30 apresenta os resultados obtidos nas predições do equilíbrio de fases realizadas para os sistemas contendo 11,00; 14,46 e 19,64% de água no solvente, os quais apresentaram inversão de fases. Os parâmetros NRTL e UNIQUAC ajustados para o sistema de óleo essencial de limão foram utilizados neste estudo e, através da Figura 5.30 e da Tabela 5.6, pode-se observar que estes se mostram, também adequados para a descrição do equilíbrio de fases dos sistemas com menores teores de água. Adicionalmente, verifica-se que o menor desvio entre as composições experimentais e calculadas se relaciona ao maior teor de água no solvente.

Figura 5.30. Linhas de base para o sistema limoneno (1)/ γ -terpineno (2)/ β -pineno (3)/ citral (4)/ etanol (5)/ água (6), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(11,00 \pm 0,21)$ %; (b) etanol com $(14,46 \pm 0,71)$ %; (c) etanol com $(19,64 \pm 0,30)$ %. Experimental: (■). Calculado: (□) NRTL; (○) UNIQUAC.

5.2.2 Dados de equilíbrio para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por: limoneno/ linalol/ acetato de linalila/ etanol/ água a $(25 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$

Para o estudo da desterpenação do óleo essencial de bergamota, foram determinados quatro diagramas de equilíbrio do tipo limoneno + acetato de linalila + linalol + etanol + água, a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, totalizando 23 linhas de amarração:

- Limoneno + acetato de linalila + linalol + solvente [etanol + $(28,49 \pm 0,78) \%$ água], a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$;

- Limoneno + acetato de linalila + linalol + solvente [etanol + $(30,95 \pm 0,38) \%$ água], a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$;

Limoneno + acetato de linalila + linalol + solvente [etanol + $(33,57 \pm 0,48) \%$ água], a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$;

- Limoneno + acetato de linalila + linalol + solvente [etanol + $(42,15 \pm 1,57) \%$ água], a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Cálculos de balanço de massa, conforme a equação 4.5 apresentada no item 4.2.6, foram realizados com o objetivo de avaliar a qualidade dos dados experimentais determinados, tal como efetuado para o óleo essencial de limão. Na Tabela 5.7 são apresentados os desvios relativos (δ) calculados para o sistema modelo de óleo de bergamota.

Verifica-se que 65,22% dos valores dos desvios relativos apresentam-se na faixa de 0 a 0,20%, enquanto que 26,09% encontram-se entre 0,21 a 0,40%, e apenas 8,05% destes situam-se entre os valores de 0,41 e 0,70%. Esta distribuição infere a boa qualidade dos dados experimentais obtidos.

A equação de Othmer & Tobias (1942) (equação 4.7) também foi utilizada com a finalidade de avaliar a qualidade dos dados de equilíbrio obtidos. Para este procedimento algumas estratégias foram realizadas, a saber: consideraram-se as frações mássicas do sistema em base livre do componente acetato de linalila e a fração mássica do solvente como a soma das frações de água e etanol. Desta maneira, o sistema senário passou a ser considerado como pseudoternário constituído por terpeno (limoneno), solvente misto (etanol + água) e linalol.

A abordagem de utilizar as frações em base livre de acetato foi necessária, uma que o sistema modelo estudado apresenta em sua composição três classes químicas diferentes (hidrocarboneto: limoneno; álcool: linalol; e éster: acetato de linalila), sendo que o éster apresenta comportamento intermediário ao hidrocarboneto e ao álcool impossibilitando, portanto, a inclusão do componente acetato de linalila nos cálculos para a equação de Othmer & Tobias (1942).

Tabela 5.7. Desvios relativos (δ) para as linhas de amarração referentes ao sistema modelo de óleo essencial de bergamota.

Teor de água no solvente (% em massa)	Teor de linalol no PM (% em massa)	δ (%)
28,49	0	0,21
	2,5	0,01
	5,0	0,25
	7,5	0,08
	10,0	0,00
30,85	0	0,35
	2,5	0,41
	5,0	0,20
	7,5	0,09
	10,0	0,02
33,57	0	0,08
	2,5	0,03
	5,0	0,13
	7,5	0,03
	10,0	0,15
	12,5	0,18
42,15	0	0,34
	2,5	0,06
	5,0	0,01
	7,5	0,14
	10,0	0,38
	15,0	0,70
	15,0	0,36

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.31 a 5.34 onde os índices FT e FS se referem, respectivamente, às fases terpênica e solvente.

Nas Figuras 5.31 a 5.34, observa-se que o menor valor obtido para o coeficiente de determinação (R^2) no sistema modelo de óleo de bergamota foi de 0,7365, mostrando que os dados de equilíbrio apresentam correlações aceitáveis.

Figura 5.31. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 28,49% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

Figura 5.32. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 30,85% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

Figura 5.33. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpênico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 33,57% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

Figura 5.34. Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema pseudoternário composto por hidrocarboneto terpenico (limoneno) + linalol + solvente (etanol com 42,15% de água, em massa), em base livre de acetato de linalila.

Na Figura 5.35 são mostradas as composições das linhas de base de todos os sistemas estudados. Considerou-se etanol + água como solvente misto. É possível observar que o aumento de teor de água no solvente leva a diminuição da solubilidade mútua dos componentes do sistema, o que pode acarretar em um aumentando da região de separação.

Diferentemente do óleo essencial de limão, para os níveis de água estudados e analisados não foi pesquisada a inversão de fases, uma vez que teores de água menores do que 28,49% apresentaram elevada solubilidade, o que dificultou a separação mecânica de fases e, consequentemente, a posterior análise. Assim, a inversão de fases foi verificada apenas visualmente para solventes com 19,64 e 14,46% de água, em massa.

Figura 5.35. Análise das linhas de base dos sistemas modelo estudados para o óleo essencial de bergamota: extensão da região de separação, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C. (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, massa.

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação binários dos modelos NRTL e UNIQUAC.

A Tabela 5.8 apresenta os valores das massas molares e dos parâmetros de área e volume, calculados via equação 2.31, para os componentes estudados.

Tabela 5.8. Massa molar (M) e parâmetros de área (q_i') e volume (r_i').

Componente	M (g·mol ⁻¹)	r_i'	q_i'
Limoneno (1)	136,23	0,0461	0,0382
Acetato de Linalila (2)	196,29	0,0428	0,0367
Linalol (3)	154,24	0,0487	0,0433
Etanol (4)	46,07	0,0559	0,0562
Água (5)	18,02	0,0511	0,0777

Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para o sistema de óleo essencial de bergamota são apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9. Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a (25 ± 0.1) °C.

100w _{SS} ^a	Ponto de Mistura					Fase Terpênica					Fase Solvente				
	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅
28,49	26,20	23,79	0,00	35,76	14,25	47,71	37,80	0,00	12,78	1,71	4,11	7,95	0,00	60,72	27,22
	24,84	22,56	2,57	35,77	14,26	43,32	34,96	3,32	15,97	2,43	4,40	8,00	1,76	58,14	27,70
	23,57	21,41	5,01	35,76	14,25	38,61	31,63	6,49	19,82	3,45	4,45	7,53	3,26	57,24	27,52
	22,22	20,21	7,60	35,73	14,24	33,29	27,96	9,57	23,90	5,28	4,94	7,64	4,87	54,77	27,78
	20,96	19,04	10,04	35,73	14,23	29,27	24,99	12,50	26,66	6,58	4,43	6,68	5,92	54,03	28,94
30,85	26,33	23,76	0,00	34,46	15,45	48,17	38,52	0,00	11,73	1,58	3,16	6,76	0,00	60,30	29,78
	24,93	22,63	2,55	34,45	15,44	43,80	35,39	3,35	15,18	2,28	3,34	6,65	1,57	58,38	30,06
	23,58	21,41	5,03	34,51	15,47	39,35	32,36	6,71	18,37	3,21	3,52	6,33	2,93	56,27	30,95
	22,31	20,19	7,52	34,51	15,47	34,73	28,82	9,89	21,92	4,64	3,54	5,88	4,13	54,54	31,90
	20,97	19,04	10,03	34,31	15,65	30,27	25,42	12,87	25,22	6,12	3,26	5,19	5,02	52,40	34,13
33,57	26,14	23,76	0,00	33,29	16,81	48,69	40,06	0,00	9,96	1,29	1,91	4,81	0,00	59,29	33,99
	24,86	22,60	2,56	33,20	16,78	44,20	36,94	3,65	13,15	2,06	2,06	4,72	1,29	57,29	34,64
	23,65	21,39	5,01	33,19	16,76	40,36	33,61	7,14	16,13	2,76	2,12	4,35	2,35	55,37	35,81
	22,20	20,13	7,47	33,35	16,85	35,79	30,25	10,48	19,55	3,94	1,74	3,91	3,25	54,64	36,45
	20,88	18,96	9,96	33,35	16,85	31,72	26,95	13,61	22,58	5,14	1,86	3,46	3,86	52,45	38,37
42,15	19,66	17,85	12,52	33,20	16,77	28,41	24,99	16,18	24,65	5,77	1,46	2,83	4,28	51,79	39,64
	26,21	23,78	0,00	28,93	21,08	49,21	41,56	0,00	8,18	1,05	0,75	2,40	0,00	54,42	42,43
	24,87	22,62	2,52	28,92	21,07	45,22	38,55	3,93	10,82	1,48	0,81	2,23	0,78	51,11	45,07
	23,43	21,31	5,00	29,07	21,19	41,21	35,58	7,88	13,10	2,23	0,76	1,99	1,40	50,10	45,75
	22,28	20,20	7,50	28,93	21,09	37,22	32,22	11,55	16,13	2,88	0,66	1,73	1,85	48,96	46,80
	20,97	19,05	10,01	28,91	21,06	33,49	29,31	15,27	18,33	3,60	0,46	1,37	2,16	48,89	47,12
	18,31	16,63	15,02	28,95	21,09	27,25	23,74	21,62	22,25	5,14	0,33	0,83	2,21	46,29	50,34
	18,37	16,71	15,00	28,88	21,04	27,08	23,96	21,81	21,86	5,29	0,34	0,89	2,29	45,36	51,12

^a w_{SS} = fração mássica de água no solvente.

Os parâmetros binários de interação ajustados para os modelos NRTL e UNIQUAC podem ser visualizados na Tabela 5.10. Os desvios médios obtidos entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases estão apresentados na Tabela 5.11. Vale ressaltar que o sistema modelo de óleo essencial de bergamota foi composto por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4), água (5).

Tabela 5.10. Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4), água (5), a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Pares ij	Modelo NRTL			Modelo UNIQUAC	
	A_{ij}	A_{ji}	α_{ij}	A_{ij}	A_{ji}
12	-489,47	2000,00	0,36	-69,127	-119,15
13	-1072,30	11,74	0,16	814,28	-373,47
14	-597,93	1189,70	0,19	377,19	-110,45
15	-0,13	2932,40	0,18	510,83	280,37
23	-868,05	3873,90	0,43	109,35	16,04
24	135,34	105,92	0,10	285,95	-260,98
25	1819,90	2931,00	0,16	505,98	265,92
34	-1176,20	157,97	0,20	171,57	-112,69
35	44,88	2129,50	0,20	-16,04	5000,00
45	-319,87	512,25	0,37	295,73	-184,56

Tabela 5.11. Desvios médios para as composições das fases terpênica e solvente.

Teor de água no solvente (% mássica)	Δw (%) NRTL	Δw (%) UNIQUAC
28,49	0,62	0,27
30,95	0,60	0,41
33,57	0,51	0,35
42,15	0,39	0,56
Desvio global	0,52	0,43

As Figuras 5.36 a 5.38 apresentam os diagramas de distribuição para os componentes do sistema modelo de óleo essencial de bergamota.

Com base nestas Figuras, nota-se que o aumento do nível de água no solvente diminui a concentração de todos os compostos estudados na fase solvente, possivelmente porque a água causa modificações na polaridade do solvente, o que leva a uma diminuição da solubilidade mútua, levando a uma menor extração dos componentes do óleo essencial.

Este fato é muito importante para o limoneno, uma vez que, para um processo eficiente, ele deve se concentrar preferencialmente na fase terpênica. Porém, para o linalol e o acetato de linalila (compostos oxigenados), o aumento da água não é muito interessante, pois leva a uma menor extração destes componentes.

Figura 5.36. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) limoneno e (b) acetato de linalila, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.37. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, para (a) linalol e (b) etanol, a diferentes teores de água no solvente. Experimental: (▲) 28,49%; (□) 30,85%; (●) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Figura 5.38. Diagrama de distribuição, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, da água para diferentes teores de água no solvente. Experimental: ($\blacktriangle$) 28,49%; ($\square$) 30,85%; ($\bullet$) 33,57%; (Δ) 42,15% de água, em massa. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

Adicionalmente, na Figura 5.37a, nota-se que, independentemente do teor de água, este componente se concentra preferencialmente na fase terpênica, uma vez que as composições experimentais situam-se abaixo da reta de 45° no diagrama. Porém, quando comparada à distribuição do limoneno e do acetato de linalila, o linalol é o componente do óleo essencial que mais se transfere para a fase solvente, apresentando, assim a maior afinidade pelo solvente.

De maneira similar ao que foi verificado para o sistema modelo de óleo essencial de limão, nas Figuras 5.37b e 5.38 observa-se que a água e o etanol se concentram preferencialmente na fase solvente em relação à terpênica. Nota-se, também, que o aumento da massa de água no solvente leva a um aumento do nível de água e uma diminuição do teor de etanol presentes na fase solvente. Além disso, toda a água adicionada no ponto de mistura, após a separação de fases e o equilíbrio, se encontra praticamente na fase solvente, pois nota-se que o teor de água presente no solvente é muito semelhante à massa de água na fase solvente.

Para a realização de uma análise mais completa sobre a partição dos diferentes componentes entre as fases, efetuou-se um estudo termodinâmico com base nos coeficientes de partição (k) e seletividade do solvente (S).

Os comportamentos dos coeficientes de distribuição dos componentes do sistema, limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5) em função do teor de linalol na composição da fase terpênica, são mostrados através das Figuras 5.39 a 5.42.

Figura 5.39. Coeficientes de distribuição dos componentes do óleo essencial como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(28,49 \pm 0,78)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(30,95 \pm 0,38)$ % água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (▲) k_3 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.

Figura 5.40. Coeficientes de distribuição dos componentes do óleo essencial como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(33,57 \pm 0,48)$ % água, em massa; (b) etanol com $(42,15 \pm 1,57)$ % água, em massa. Experimental: (■) k_1 ; (○) k_2 ; (▲) k_3 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.

Figura 5.41. Coeficientes de distribuição do solvente como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(28,49 \pm 0,78)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(30,95 \pm 0,38)$ % água, em massa. Experimental: (●) k_4 ; (Δ) k_5 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.

Figura 5.42. Coeficientes de distribuição do solvente como função do teor de linalol na fase terpênica (FT), a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(33,57 \pm 0,48)$ % água, em massa; (b) etanol com $(42,15 \pm 1,57)$ % água, em massa. Experimental: (●) k_4 ; (Δ) k_5 . Calculado: (---): NRTL; (.....): UNIQUAC.

Nas Figuras 5.39 e 5.40, verifica-se que o coeficiente de distribuição do linalol (k_3) apresenta valores menores que a unidade, independentemente do teor de água no solvente

alcoólico. Além disso, este coeficiente apresenta-se sempre superior aos coeficientes de partição do limoneno e acetato de linalila, enquanto que os valores para este último também se apresentam sempre superiores aos valores apresentados pelo limoneno. De fato, os valores de coeficientes de partição denotam a afinidade do solvente pelo referido composto demonstrando maiores valores para os componentes de maior polaridade, em ordem crescente limoneno, acetato de linalila e linalol.

Com base na Figuras 5.41 e 5.42 pode-se inferir que, sendo o coeficiente de partição da água sempre superior ao do etanol, a água se particiona menos entre as fases, pois ela é menos solúvel do que o etanol no óleo essencial. Além disso, o aumento do teor do linalol no ponto de mistura impacta negativamente no valor de k , devido ao aumento da solubilidade mútua entre os componentes. Entretanto pelo fato de etanol e água apresentarem comportamentos diferentes, o impacto na diminuição do valor de k é maior para a água.

Adicionalmente, é possível observar que o aumento do teor de água no solvente tem um impacto negativo no valor de k para os componentes do óleo essencial, o que demonstra a menor extração destes para a fase solvente. O aumento do teor de linalol na fase terpênica acarreta uma menor extração deste, entretanto para o limoneno e o acetato, em níveis superiores de água (33,57 e 42,15%) não se observa grandes mudanças no teor extraído enquanto que, para os menores níveis de água, a extração aumenta, com o aumento de teor de linalol no ponto de mistura.

Verifica-se, também, que a diminuição do valor de k não é proporcional para todos os componentes, pois o limoneno é o que sofre maior impacto negativo, seguido pelo acetato de linalila e linalol, respectivamente. Este fato se deve a afinidade entre a água e os outros componentes do sistema, sendo que quanto maior a afinidade, menor o impacto observado.

Numericamente, pode-se exemplificar o comentário anterior por meio da comparação entre as linhas contendo 2,5% de linalol no ponto de mistura (vide Tabela 5.9). Observa-se que, quando o teor de água no solvente aumenta de 28,49 para 42,15%, o limoneno, acetato de linalila e linalol apresentam, respectivamente, uma diminuição do valor do coeficiente de partição da ordem de 80, 74 e 62%.

A análise estatística descrita no item 4.2.9, pode corroborar para um melhor entendimento dos diferentes comportamentos dos coeficientes de distribuição apresentados por estas três classes químicas presentes no sistema modelo de óleo essencial de bergamota.

O efeito das variáveis de processo, fração mássica de água no solvente e fração mássica de linalol na fase de terpênica, sobre os coeficientes de distribuição do limoneno (k_l), acetato

de linalila (k_2) e linalol (k_3) durante um estágio de equilíbrio do processo de desterpenação por extração líquido-líquido pode ser observado por meio dos modelos estatísticos completos de segunda ordem (5.13 a 5.15) ajustados aos dados experimentais.

$$k_1 = 1,27 - 6,48(w_{ss}) + 8,35(w_{ss})^2 + 1,26(w_3^{TP}) - 0,40(w_3^{TP})^2 - 2,89(w_3^{TP})(w_{ss}) \quad (5.13)$$

$$k_2 = 1,95 - 9,29(w_{ss}) + 11,39(w_{ss})^2 + 1,09(w_3^{TP}) - 0,95(w_3^{TP})^2 - 2,38(w_3^{TP})(w_{ss}) \quad (5.14)$$

$$k_3 = 2,85 - 11,70(w_{ss}) + 12,94(w_{ss})^2 - 1,18(w_3^{TP}) - 0,51(w_3^{TP})^2 + 1,82(w_3^{TP})(w_{ss}) \quad (5.15)$$

onde w_{ss} e w_3^{FT} são, respectivamente, a fração mássica de água no solvente e a fração mássica de linalol na fase terpênica.

Através da análise de variância (ANOVA) para os três modelos ajustados (Tabela 5.12) é possível verificar que todos apresentam elevados coeficientes de determinação. Os valores de desvio médio relativo (equação 4.11) obtidos foram aceitáveis, uma vez que, estes apresentaram valores de 11,28; 5,49 e 1,94 para o limoneno, acetato e o linalol, respectivamente. Adicionalmente, no teste F, os valores de F calculados foram muitas vezes maiores do que os valores tabelados, indicando que os modelos são estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Como uma regra prática, o modelo apresenta-se significativo quando o F calculado é pelo menos 3 a 5 vezes maior do que o tabelado (BOX et al., 1978).

Tabela 5.12. Análise de variância (ANOVA).

Fontes	k_1				k_2				k_3			
de variação	SQ ^a	MQ ^b	GL ^c	F _{calc} ^d	SQ	MQ	GL	F _{calc} ^e	SQ	MQ	GL	F _{calc} ^f
Regressão	0,040	0,0081	5	118,50	0,129	0,026	5	228,54	0,376	0,075	5	606,21
Resíduo	0,0012	6,8e-5	17		0,0019	1,13e-4	17		0,0016	1,24e-4	13	
Total	0,041		22		0,131		22		0,378		18	
Coeficiente												
de correlação	0,99				0,99				0,99			
DRM (%) ^g	11,28				5,49				1,94			

^a Soma dos quadrados

^b Média quadrática

^c Graus de liberdade

^d F tab = F_{0,95; 5; 17} = 2,81

^e F tab = F_{0,95; 5; 17} = 2,81

^f F tab = F_{0,95; 5; 13} = 3,03

^g Desvio relativo médio calculado de acordo com a equação 4.11.

De posse das equações 5.13 a 5.15, foi possível construir as curvas de contorno que representam a influência das variáveis independentes, w_{5S} e w_3^{FT} , no coeficiente de distribuição dos componentes do óleo essencial modelo de bergamota (Figuras 5.43 a 5.45).

Nestas figuras, os diferentes comportamentos dos coeficientes de distribuição podem ser observados. De fato, nota-se que o aumento do teor de água no solvente promove uma redução no valor de k , independentemente do tipo de composto estudado. Esta observação reforça os comentários previamente realizados. Por outro lado, o teor de linalol causa um efeito mais proeminente para o limoneno do que para o acetato de linalila. Nas Figuras 5.43 e 5.44 verifica-se que o aumento do nível de linalol promove um aumento no valor do coeficiente de distribuição do hidrocarboneto terpênico e do éster. Entretanto, observou-se na Figura 5.45, que o valor do coeficiente de partição do linalol é afetado negativamente pelo aumento do teor de álcool na fase.

Figura 5.43. Curvas de contorno do coeficiente de distribuição do limoneno (k_1) como função da fração mássica de água no solvente, w_{5S} , e fração mássica de linalol na fase terpênica, w_3^{FT} .

Figura 5.44. Curvas de contorno do coeficiente de distribuição do acetato de linalila (k_2) como função da fração mássica de água no solvente, w_{ss} , e fração mássica de linalol na fase terpênica, w_3^{FT} .

Figura 5.45. Curvas de contorno do coeficiente de distribuição do linalol (k_3) como função da fração mássica de água no solvente, w_{ss} , e fração mássica de linalol na fase terpênica, w_3^{FT} .

A seletividade do solvente, de maneira geral definida na equação 2.2, pode ser representada para este sistema pela equação 5.16, expressa o quão capaz o solvente é de diferenciar o linalol do limoneno ($S_{3/1}$), o linalol do acetato de linalila ($S_{3/2}$) e o acetato de linalila do limoneno ($S_{2/3}$). De fato, a seletividade possibilita avaliar se o solvente é capaz de extrair o linalol sem extrair teores apreciáveis de limoneno e acetato de linalila.

$$S_{3/1} = \frac{k_3}{k_1} \quad S_{3/2} = \frac{k_3}{k_2} \quad S_{2/1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (5.16)$$

As Figuras 5.46 e 5.47 mostram como os valores de seletividade, $S_{3/1}$, $S_{3/2}$, $S_{2/3}$, se comportam em função do teor de linalol na fase terpênica.

Figura 5.46. Seletividades como função do teor de linalol na fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(28,49 \pm 0,78)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(30,95 \pm 0,38)$ % de água, em massa. Experimental: (■) $S_{3/1}$; (●) $S_{2/1}$; (Δ) $S_{3/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQAC.

Figura 5.47. Seletividades como função do teor de linalol na fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C: (a) etanol com $(33,57 \pm 0,48)$ % de água, em massa; (b) etanol com $(42,15 \pm 1,57)$ % de água, em massa. Experimental: (■) $S_{3/1}$; (●) $S_{2/1}$; (Δ) $S_{3/2}$. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQAC.

Com base nas Figuras 5.46 e 5.47, observa-se altos valores de seletividade decorrentes da boa diferenciação entre os componentes (limoneno, linalol e acetato de linalila) realizada

pelo solvente etanol + água, no momento da extração. A seletividade aumenta com o aumento do nível de água no etanol e o valor desta tende a diminuir com o aumento do teor de linalol no ponto de mistura.

Os valores obtidos para $S_{3/2}$ e $S_{2/3}$ foram sempre menores que os obtidos para $S_{3/1}$, o que demonstra a afinidade entre o solvente (etanol hidratado) e o soluto, linalol.

Vale enfatizar que valores altos de seletividade, como os obtidos para este estudo, tornam viável o processo de extração uma vez que possibilitam a obtenção de frações enriquecidas nos compostos oxigenados. Quanto à fase refinado, esta apresenta menor concentração de solvente, facilitando uma posterior remoção.

Este comentário pode ser mais bem compreendido através da visualização da Figura 5.48. Nesta nota-se que quanto maior a quantidade de água no sistema, menor a presença do limoneno na fase solvente (solubilidade do terpeno no solvente diminui) e menor o teor de solvente na fase terpênica (solubilidade do solvente na fase refinado também decresce).

Figura 5.48. Solubilidade de limoneno na fase solvente e solvente na fase terpênica em função do teor de água dos sistemas estudados para o óleo de bergamota. Calculado: (---) NRTL; (.....) UNIQUAC.

No que se refere à modelagem termodinâmica, os resultados apresentados nas Figuras 5.36 a 5.42 e 5.46 a 5.48 indicam que ambos os modelos proporcionam uma boa descrição da distribuição dos componentes entre as duas fases líquidas, entretanto, como pode ser observado através do valor do desvio global apresentado Tabela 5.11, o modelo UNIQUAC apresentou um melhor desempenho na estimativa das composições de equilíbrio.

5.3 Estudo das Propriedades Físicas

5.3.1 Densidade e viscosidade para os compostos puros

A Tabela 5.13 apresenta os valores médios de densidade e viscosidade, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C, determinados para os compostos puros presentes nos sistemas de equilíbrio líquido-líquido estudados.

Tabela 5.13. Densidades ($\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) e viscosidades dinâmicas ($\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$) dos compostos puros, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Composto Puro	Densidade ($\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Viscosidade ($\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$)
Linalol	$0,85728 \pm 0,00001$	$4,3493 \pm 0,0339$
Acetato de Linalila	$0,89864 \pm 0,00001$	$2,2912 \pm 0,0077$
Limoneno	$0,83910 \pm 0,00000$	$0,8698 \pm 0,0006$
β -Pineno	$0,86693 \pm 0,00000$	$1,6162 \pm 0,0051$
γ -Terpineno	$0,84490 \pm 0,00000$	$1,1443 \pm 0,0173$
Citral	$0,88342 \pm 0,00000$	$2,0186 \pm 0,0126$
Etanol Absoluto	$0,78507 \pm 0,00000$	$1,1866 \pm 0,0012$
Água	$0,99705 \pm 0,00000$	$0,8976 \pm 0,0010$

Os resultados apresentados na Tabela 5.13 estão de acordo com os dados existentes na literatura determinados a 25°C. Clará et al. (2009) obtiveram para o linalol valores iguais a $0,8577 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $4,47 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ para a densidade e viscosidade, respectivamente. Ainda para o linalol, Comelli et al. (2001, 2002), apresentaram valores iguais a $0,8581$ e $0,8576 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para a densidade e $4,464$ e $4,381 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ para a viscosidade. Para o citral verificou-se que Clará et al. (2009) obtiveram para a densidade e viscosidade, respectivamente, $0,8847 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $2,11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Para a densidade do limoneno, Steele et al. (2002) e Clará et al. (2009, 2010), verificaram valores iguais a $0,8388$; $0,8410$ e $0,8373 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, respectivamente. Valores para a viscosidade deste composto também foram determinados por Clará et al. (2009, 2010) sendo obtidos $0,897$ e $0,890 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. No que se refere ao β -pineno, valores para a densidade iguais a

0,86669 e 0,8655 g.cm⁻³ bem como 1,593 mPa.s para a viscosidade foram determinados por Comelli et al. (2002) e Ribeiro e Bernardo-Gil (1990). O acetato de linalila, o γ -terpineno e o etanol apresentaram, respectivamente, os seguintes valores de densidade a 25 °C: 0,901, 0,85 e 0,78506 g.cm⁻³ (SIGMA-ALDRICH, 2010; MORITA e ASSUMPÇÃO, 2005).

Quanto aos desvios padrões das medidas, não foram obtidos valores maiores do que 0,00001 para as densidades e 0,04 para as viscosidades, o que mostra a boa reprodutibilidade dos dados uma vez que os desvios padrões são baixíssimos comparados aos valores das medidas.

Observa-se que o etanol absoluto apresenta o menor valor de densidade, enquanto que a água, o maior. Entretanto, o linalol possui a maior viscosidade e o limoneno a menor.

5.3.2 Densidade e viscosidade para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por: limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno/ neral/ geranial/ etanol/ água a (25,0 $\pm$ 0,1) °C

As Figuras 5.49 a 5.52 são referentes aos valores médios obtidos para densidade e viscosidade das duas fases em equilíbrio do sistema limoneno + β -pineno + γ -terpineno + citral + etanol + água, a (25,0 $\pm$ 0,1) °C.

Nos sistemas estudados os desvios padrões não ultrapassaram 0,00001 para as densidades. Quanto às viscosidades, grande parcela dos dados obtidos para a fase solvente apresentou desvios padrões menores do que 0,01. Apenas um dado obteve desvio padrão mais elevado (0,04). Tal dado apresentou coeficiente de variação de 1,75 %, ou seja, valor bem inferior do que 10 % (valor máximo de coeficiente de variação aceitável), inferindo a boa reprodutibilidade dos dados experimentais. Na fase terpênica, os desvios padrões variaram muito, porém, para a maioria dos sistemas, obtiveram-se valores menores que 0,01. Os desvios mais baixos estavam entre 0,0001 e 0,0006, enquanto que o maior foi de 0,06. O coeficiente de variação para o maior desvio padrão foi de 2,13 %.

Figura 5.49. Valores médios de densidades para a fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Figura 5.50. Valores médios de densidades para a fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Figura 5.51. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Figura 5.52. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Nas Figuras 5.49 e 5.51 (densidade e viscosidade da fase terpênica), observa-se que a água não exerce muita influência sobre as propriedades desta fase.

No entanto, na fase solvente (Figuras 5.50 e 5.52) observou-se que a densidade e a viscosidade aumentam com o aumento do nível de água no etanol. Com relação à densidade, este comportamento era esperado uma vez que, de acordo com a Tabela 5.13, a água é o componente que apresenta o maior valor para esta propriedade física.

Entretanto, para a viscosidade, era esperada a diminuição do valor com o aumento da massa de água, uma vez que nesta fase há teores muito elevados de água e esta, quando pura,

apresenta o segundo menor valor de viscosidade. Além disso, observou-se que o aumento do nível de água no solvente diminui a extração dos componentes do óleo essencial (elevada viscosidade), portanto uma diminuição da viscosidade também seria esperada.

Porém, como mencionado, o comportamento esperado não foi verificado experimentalmente. De fato, é possível que exista uma interação entre os componentes a qual não permite que o aumento da água impacte negativamente no valor da viscosidade.

Este fato foi investigado pelo grupo de pesquisa através da modelagem dos dados experimentais de viscosidade realizada por Geremias (2010), em trabalho de Iniciação Científica, desenvolvido sob orientação da Profa. Dra. Cintia B. Gonçalves, também co-orientadora desta dissertação de mestrado.

Em sua pesquisa, Geremias (2010) utilizou o modelo de Grunberg & Nissan (1949), definido na equação 5.16, para verificar a existência de uma possível interação entre os componentes do sistema. Este modelo molecular se baseia na fração molar dos componentes e nas suas viscosidades, além de apresentar parâmetros de interação que podem ser ajustados aos dados experimentais.

$$\ln(\eta_m) = \sum_i x_i \ln(\eta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j G_{ij} \quad (5.16)$$

Na equação 5.16, η é a viscosidade dinâmica da mistura m ou do composto puro i , x é a fração molar e G_{ij} é o parâmetro de interação entre dois componentes i e j presentes na mistura.

Para o sistema modelo de óleo essencial de limão composto por limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4), etanol (5) e água (6), os parâmetros de interação obtidos são apresentados na Tabela 5.14, sendo que o desvio global médio relativo para a predição apresentou valor igual a 3,77%.

Como pode ser observado na Tabela 5.14, os valores dos parâmetros de interação não são nulos ou próximos de zero, indicando desta maneira, que existe interação entre os compostos. Assim, pode-se afirmar que, muito provavelmente a existência de uma interação entre os componentes pode ser a responsável pelo efeito inesperado no valor da viscosidade.

Observou-se também que, para ambas as fases, a maior quantidade de citral no ponto de mistura leva a um maior valor de densidade e viscosidade, pois no sistema estudado o citral é aquele que possui o segundo maior valor de densidade e o primeiro maior valor de viscosidade.

Como comentado anteriormente, na discussão dos dados de equilíbrio (item 5.2.1), para o sistema de óleo essencial de limão houve uma inversão de fases para determinados níveis de água no etanol ($11,00 \pm 0,21\%$; $14,46 \pm 0,71\%$ e $19,64 \pm 0,30\%$). Nestes sistemas, a fase superior era a fase solvente e a inferior, a terpênica. Para os outros níveis de água, a fase superior era a terpênica e a inferior apresentava-se como a fase rica em solvente.

Tabela 5.14. Parâmetros de interação do modelo de Grunberg & Nissan (1949) ajustados para o sistema modelo de óleo essencial de limão composta por limoneno (1), γ -terpineno (2), β -pineno (3), citral (4), etanol (5) e água (6).

Pares ij	G _{ij}
12	79,2
13	622,6
14	1082,6
15	1870,5
16	3145,8
23	-2883,2
24	-3978,6
25	5491,5
26	-6576,6
34	-414,3
35	2533,7
36	-7781,7
45	4,3
46	-3,1
56	3,6

Este fato pode ser explicado e melhor visualizado por meio da Figura 5.53 onde se observa a existência de duas tendências. Na primeira delas (23,78 a 40,25%, em massa, de água no solvente), nota-se que o aumento do teor de água leva a um aumento da diferença entre as densidades das fases. Já para os outros sistemas estudados ($11,00 \pm 0,21\%$; $14,46 \pm 0,71\%$ e $19,64 \pm 0,30\%$ de água), ocorre o contrário, ou seja, o aumento do nível de água leva a uma diminuição destas diferenças. Assim, é possível inferir que estas duas tendências possuem um ponto de convergência localizado próximo a 20% de água no solvente, onde a diferença de densidade entre as fases tende a valores próximos de zero.

Isto ocorre porque nos sistemas contendo $11,00 \pm 0,21\%$; $14,46 \pm 0,71\%$ e $19,64 \pm 0,30\%$ de água, o teor presente desta é suficientemente pequeno e, conseqüentemente, o de etanol, é

grande para tornar a fase solvente menos densa que a terpênica, uma vez que o etanol apresenta menor densidade que a água.

Figura 5.53. Diferença, em módulo, de densidade entre as fases solvente (FS) e terpênica (FT) em função do teor de água no solvente etanólico.

Segundo Treybal (1980), a diferença de densidade entre as fases extrato e refinado é essencial para garantir a eficiência do processo de extração devendo ser a maior possível. Não somente devido ao fato de a taxa de separação das fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis ser aumentada quanto maior for esta diferença, mas também devido ao aumento da capacidade de mistura do equipamento. Além disso, para um extrator que opere continuamente é muito importante se certificar que exista uma diferença de densidade satisfatória em toda a faixa de operação deste equipamento, uma vez que a maioria destes equipamentos não foi especificada para operar em concentrações nas quais a diferença de densidades entre as fases tendam a valores próximos a zero.

Ainda de acordo com Treybal (1980), no que se refere à viscosidade, são desejáveis os menores valores, uma vez que estes são os responsáveis, nos equipamentos, pelo baixo consumo de energia para bombeamento e agitação, rápida extração e elevadas taxas de transferência de massa.

5.3.3 Densidade e viscosidade para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composto por limoneno/ linalol/ acetato de linalila/ etanol/ água a $(25,0 \pm 0,1)$ °C

Assim como para o óleo essencial de limão, foram determinadas as densidades e as viscosidades das fases em equilíbrio do sistema limoneno + acetato de linalila + linalol + etanol + água, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.54 a 5.57.

Nestas misturas, os desvios padrões para as densidades não ultrapassaram 0,0007. Em relação às viscosidades, com exceção de dois pontos, todos os dados apresentaram desvios padrões menores do que 0,0152, sendo que os dois pontos para os quais os desvios padrões eram maiores, estes apresentaram valores iguais a 0,1619 e 0,3030. Estes mesmos dois dados também apresentaram os maiores coeficientes de variação, 6,84 % e 12,40 %, respectivamente, entretanto ainda pode-se afirmar que estes dados são confiáveis.

Nas Figuras 5.54 e 5.56 (densidade e viscosidade da fase terpênica), observa-se que o aumento do teor de água não exerce muita influência sobre as propriedades físicas da fase, uma vez que sua composição nesta fase é baixa.

Na fase solvente observou-se que a densidade e a viscosidade (Figuras 5.55 e 5.57) aumentam com o aumento do nível de água no etanol. Este comportamento era esperado para a densidade, pois de acordo com a Tabela 5.13, a água é o componente que apresenta o maior valor para esta propriedade física.

Entretanto, assim como para o óleo de limão, para a viscosidade era esperada a diminuição do valor com aumento da massa de água, uma vez que nesta fase há teores muito elevados de água e esta apresenta o segundo menor valor de viscosidade. Em adição, o aumento do nível de água no solvente diminui a extração dos componentes do óleo essencial (os quais apresentam valores de elevada viscosidade), portanto uma diminuição da viscosidade também era esperada.

Figura 5.54. Valores médios obtidos para as densidades da fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Figura 5.55. Valores médios obtidos para as densidades da fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Figura 5.56. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase terpênica, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Figura 5.57. Valores médios obtidos para as viscosidades da fase solvente, a $(25,0 \pm 0,1)$ °C.

Porém o comportamento experimental obtido foi o contrário do esperado, possivelmente devido às mesmas razões do óleo de limão, ou seja, a existência de uma interação entre os componentes a qual não permite que o aumento da água impacte negativamente no valor da viscosidade.

Esta afirmação pode ser reforçada ao observar a Tabela 5.15, a qual apresenta os valores dos parâmetros de interação do modelo de Grunberg & Nissan (1949) (equação 5.16), estimados por Geremias (2010). Nesta tabela pode ser verificado que os parâmetros não são nulos, indicando assim a possível existência de interação entre os componentes.

Tabela 5.15. Parâmetros de interação do modelo de Grunberg & Nissan (1949) ajustados para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota composta por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).

Pares ij	G _{ij}
12	-1,4
13	-124,3
14	-39,4
15	93,0
23	-216,8
24	75,1
25	-177,5
34	-12,0
35	15,9
45	5,1

Adicionalmente, para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota, Geremias (2010) obteve para a predição dos valores viscosidade um desvio global médio relativo igual a 1,24%.

Diferentemente do óleo essencial de limão, para os sistemas estudados não foi pesquisada a inversão de fases. De toda forma, por meio da Figura 5.58, verifica-se que a diferença de densidade entre as fases torna-se maior com o aumento do teor de água no solvente, pois apesar de a água elevar a densidade de ambas as fases, ela está presente sempre em maior quantidade na fase solvente, propiciando o aumento da diferença entre as densidades.

Figura 5.58. Diferença, em módulo, de densidade entre as fases solvente e terpênica em função do teor de água no solvente etanólico.

6. Conclusões

Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, bem como das propriedades físicas (densidade e viscosidade) dos sistemas modelo de óleo essencial de limão e de bergamota, respectivamente compostos por limoneno/ γ -terpineno/ β -pineno/ neral/ geranial/ etanol/ água e limoneno/ linalol/ acetato de linalila/ etanol/ água, ambos a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$, foram determinados.

Muitas semelhanças entre o óleo essencial de limão e de bergamota foram encontradas durante o estudo da desterpenação por extração líquido-líquido, entretanto verificaram-se algumas diferenças marcantes no comportamento dos componentes presentes nestes óleos.

A primeira delas se refere ao fato de que o sistema de óleo essencial de bergamota apresentava na sua solução estoque um componente hidrocarboneto terpênico (limoneno) e um oxigenado (acetato de linalila). No óleo de limão estavam presentes apenas terpenos (limoneno, terpineno e pineno) e o composto oxigenado presente, citral, era o soluto.

Outra divergência se deve à diferença de solubilidade apresentada para os dois sistemas. Para o sistema modelo de óleo de limão foi possível o estudo de solventes com teores de água maiores que 10%, já para o sistema modelo de óleo de bergamota, o estudo iniciou-se a partir de 27% de água no etanol, pois o equilíbrio não foi atingido para os sistemas que continham teores menores de água.

O acetato de linalila (componente presente no óleo essencial de bergamota) apresentou comportamento intermediário entre o linalol e o limoneno, o que não acontece no óleo de limão, pois o limoneno, pineno e terpineno sempre apresentavam a mesma tendência devida, possivelmente, à similaridade química.

Todas estas desigualdades foram geradas pela diferença de composição, no que se refere às classes químicas, dos sistemas estudados. O óleo de limão apresenta a seguinte constituição o terpeno oxigenado, citral (aldeído) e hidrocarbonetos terpênicos (limoneno, terpineno e pineno), sendo assim, um composto com caráter polar e três apolares. Já o óleo de bergamota contém dois compostos oxigenados, o linalol (álcool) e o acetato de linalila (éster) e um hidrocarboneto, o limoneno, ou seja, um componente apolar e dois polares.

Desta maneira, o sistema de bergamota possui maior solubilidade no solvente, uma vez que apresenta um maior caráter polar do que o de limão, o que explica a dificuldade na determinação de dados de equilíbrio com teores baixos de água no solvente. Além disso, em relação ao limoneno, terpineno e pineno verifica-se comportamentos semelhantes devido ao fato destes compostos pertencerem a mesma classe química (hidrocarboneto), fato este que

não condiz com o sistema de bergamota onde se tem um éster, um hidrocarboneto e um álcool, o que justifica o comportamento intermediário do acetato.

De acordo com os dados apresentados nesta dissertação de mestrado, pode-se inferir que a purificação de óleos essenciais de bergamota e limão utilizando o solvente etanol hidratado, através do processo de extração líquido-líquido, é viável sendo possível a obtenção de frações enriquecidas nos compostos oxigenados.

Quanto aos resultados da modelagem termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, pode-se inferir que os parâmetros ajustados para os modelos NRTL e UNIQUAC são representativos para ambos os sistemas estudados. A descrição do equilíbrio para todos os sistemas apresentou desvios médios inferiores a 0,62 e 0,53% em relação aos dados experimentais do óleo de bergamota e limão, respectivamente. O modelo UNIQUAC proporcionou uma melhor descrição das composições experimentais do sistema modelo de óleo essencial de bergamota, enquanto que para o sistema de óleo de limão, a melhor representatividade foi a estabelecida pela equação NRTL.

Entretanto, para ambos os sistemas, os dois modelos estudados possibilitam a modelagem e simulação de extratores líquido-líquido para desterpenação de óleos essenciais. Desta maneira, as equações NRTL e UNIQUAC mostraram-se adequadas para complementar o estudo do equilíbrio de fases.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar a predição do equilíbrio de fases utilizando o método de contribuição de grupos UNIFAC e comparar os dados preditos com os dados obtidos experimentalmente;
- Estudar o processo de extração sólido-líquido dos óleos essenciais de bergamota e limão, utilizando etanol como solvente e aliar esta etapa ao processo de desterpenação por extração líquido-líquido.

8. Referências Bibliográficas

- ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v.21, p.116-128, 1975.
- ANTOSIK, M.; STRYJEK, R. Liquid-liquid equilibria in ternary α -pinene + Δ 3-carene + polar compound systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.71, p.321-331, 1992.
- ARAÚJO, J. M. A.; FARIAS, A. P. S. F. Redução do teor de limoneno e bergapteno do óleo essencial de bergamota adsorvido em sílica gel pelo CO₂ – supercrítico. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.23, n.2, p.112-115, 2003.
- ARCE A.; POBUDKOWSKA A.; RODRÍGUEZ O.; SOTO A. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature. **Chemical Engineering Journal**, v.133, p.213-218, 2007.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Essential oil terpenless by extraction using organic solvents or ionic liquids. **AIChE Journal**, v.52, n.6, p.2089-2097, 2006.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M.; SOTO, A. Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.83, p.366-370, 2005.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria of linalool + ethanol + water, water + ethanol + limonene, and limonene + linalool + water systems. **Journal of Solution Chemistry**, v.33, n.5, p.561-569, 2004a.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Phase stability of the system limonene + linalool + 2-aminoethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v.226, p.121-127, 2004b.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Propanediols for separation of citrus oil: liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + (1,2-propanediol or 1,3-propanediol). **Fluid Phase Equilibria**, v.211, p.129-140, 2003.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + diethylene glycol system at different temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v.89, p.223-227, 2002.
- BARATA, P. A.; SERRANO, M. L. Densities and viscosities of thymol + 1,8-cineole. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.39, p.298-301, 1994.
- BENVENUTI, F; GIRONI, F.; LAMBERTI, L. Supercritical deterpenation of lemon essential oil, experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process. **Journal of**

Supercritical Fluids, v.20, p 29-44, 2001.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v.32, n.3, p.588-594, 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistic for experimenters – an introduction to design, data analysis and model building**. New York: John Wiley & Sons, 1978.

CAMARGO, M. F. P. **Desenvolvimento de nanoemulsoes à base de óleo de maracujá(*Passiflora edulis*) e óleo essencial de lavanda (*Lavandula officinalis*) e avaliação da atividade antiinflamatória tópica**. 2008. 119f. Dissertação (Mestrado)-Faculdade de Ciencias Farmaceuticas de Riberão Preto, Universidade de São Paulo, Riberão Preto, 2008.

CARNEIRO, J. G. M.; CITO, A. M. G. L.; PESSOA, E. F. Constituintes voláteis do fruto do pajeuzeiro (*Triplaris* sp.). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.32, p.907-909, 2010.

CHÁFER, A.; DE LA TORRE, J.; MUÑOZ, R.; BURGUET, M. C. Liquid-liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v.238, p.72-76, 2005.

CHÁFER, A.; MUÑOZ, R.; BURGUET, M. C.; BERNA, A. The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + H₂O. **Fluid Phase Equilibria**, v.224, p.251-256, 2004.

CLARÁ, R. A.; MARIGLIANO, A. C. G.; CAMPOS, V. V.; SÓLIMO, H. N. Density, viscosity, vapour-liquid equilibrium, excess molar enthalpy, and their correlations of the binary system [1-pentanol + R-(+)-limonene] over the complete concentration range, at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v.293, p.151-156, 2010.

CLARÁ, R. A.; MARIGLIANO, A. C. G.; SÓLIMO, H. N. Density, viscosity, and refractive index in the range (283.15 to 353.15) K and vapor pressure of α - pinene, *d*-limonene, ($\pm$)-linalool, and citral over the pressure range 1.0 kPa atmospheric pressure. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.54, p.1087-1090, 2009.

COMELLI, F.; OTTANI, S.; FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C. Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures containing *n*-hexane + components of pine resins and essential oils at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.47, p.93-97, 2002.

COMELLI, F.; FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C. Densities, viscosities, and excess molar enthalpies of binary mixtures containing essential oils at (298.15 and 313.15) K. The (*S*)-(-)-limonene + cineole, (*S*)-(-)-limonene + linalool, and cineole + linalool systems. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.46, p.868-872, 2001.

CRUZ, C. H. B.; FRAGNITO, H. L.; COSTA, I. F.; MELLO, B. A. **Guia para física**

experimental: caderno de laboratório, gráficos e erros - Instituto de Física, Unicamp.
Campinas: IFGW, 1997.

DANIELSKI, L.; BRUNNER, G.; SCHWÄNKE, C.; ZETZL, C.; HENSE, H.; DONOSO, J. P. M. Deterpenation of mandarin (*Citrus reticulata*) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v.44, p.315-324, 2008.

DOZ, M. B. G.; CASES, A. M.; SÓLIMO, H. N. (Liquid + liquid) equilibria for (water + linalol + limonene) ternary system at T = (298.15, 308.15 and 318.15) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.112, p.1575-1579, 2008.

DOZ, M. B. G.; CASES, A. M.; DÍAS, P. A.; SÓLIMO, H. N. (Liquid + liquid) equilibria for water + ethanol + citral multicomponent system at 303,15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.52, p.1710-1714, 2007.

FANTIN, G.; FOGAGNOLO, M.; MAIETTI, S.; ROSSETTI, S. Selective removal of monoterpenes from bergamot oil by inclusion in deoxycholic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.58, p.5438-5443, 2010.

FIGOLI, A.; TAGARELLI, A.; MECCHIA, A.; TROTTA, A.; CAVALIERE, B.; LAVECCHIA, R.; SINDONA, G.; DRIOLI, E. Enzyme-assisted pervaporative recovery of concentrated bergamot peel oils. **Desalination**, v.199, p.111-112, 2006.

FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C.; CORNELLI, F. Densities, viscosities, refractive indices, and excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + components of pine resins and essential oils at 298.15, **Journal of Chemical Engineering Data**, v.46, p.1520-1525, 2001.

FRANCESCHI, E.; GRINGS, M. B.; FRIZZO, C. D.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v.226, p.1-8, 2004.

GEREMIAS, I. M. **Propriedades físicas de sistemas compostos por componentes de óleos essenciais e solvente alcoólico: determinação experimental, modelagem e predição.** Relatório de Iniciação Científica, FAPESP, Junho, 2010.

GIRONI, F.; FARIAS, I. G.; LAMBERTI, L. Liquid-liquid equilibria for the water + ethanol + citral and water + ethanol + limonene systems at 293 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.40, p.578-581, 1995.

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: experimental data and process modeling. **Chemical Engineering Science**, v.63, p.651-661, 2008.

GONÇALVES, C. B., MEIRELLES, A. J. A. Liquid-liquid equilibrium data for the system

palm oil + fatty acids + ethanol + water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.221, p.139-150, 2004.

GRUNBERG, L.; NISSAN, A.H. Mixture law for viscosity. **Nature**, v.164, p.799-800, 1949.

HAYPEK, E.; SILVA, L.H.M.; BATISTA, E.; MARQUES, D. S.; MEIRELES, M.A.A.; MEIRELLES, A.J.A. Recovery of aroma compounds from orange essential oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.17, n.4-7, p.705-712, 2000.

LI, H.; TAMURA, K. (Ternary liquid-liquid) equilibria for (water + acetone + α -pinene, or β -pinene, or +limonene) mixures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.42, p.1400-1405, 2010.

LI, H.; TAMURA, K. Ternary liquid-liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v.263, p.223-230, 2008.

LI, H.; TAMURA, K. Ternary and quaternary (liquid + liquid) equilibria for (water + ethanol + α -pinene, + β -pinene, or +limonene) and (water + ethanol + α -pinene + limonene) at the temperature 298.15 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.38, p.1036-1041, 2006.

LUPE, F. A. **Estudo da composição química de óleos essenciais de plantas aromáticas da Amazônia**. 2007. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos+ hidrocarbonetos alifáticos+ líquidos iônicos**. 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.20, p.331-339, 1981.

MANDALARI, G.; BENNETT, R. N.; BISIGNANO, G.; TROMBETTA, D.; SAIJA, A.; FAULDS, C. B.; GASSON, M. J.; NARBAD, A. Antimicrobial activity of flavonoids extracted from bergamot (Citrus bergamia Risso) peel, a byproduct of the essential oil industry. **Journal of Applied Microbiology**, v.103, p.2056-2064, 2007.

MARCILLA, A., RUIZ, F., GARCIA, A. N. Liquid-liquid-solid equilibria of the quaternary system water-ethanol-acetone-sodium chloride at 25°C. **Fluid Phase Equilibria**, v.112, p.273-289, 1995.

MASSALDI, H. A.; KING, C. J. Simple Technique to Determine Solubilities of Sparingly Soluble Organics; Solubility and Activity Coefficients of d-Limonene, n-Butylbenzene, and n-Hexyl Acetate in Water and Sucrose Solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.18, p.393-397, 1973.

MAZZINI, R. B.; PIO, R. M. Caracterização morfológica de seis variedades cítricas com potencial ornamental. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.32, p.463-470, 2010.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones unitarias en ingeniería química**. 4.ed. Madrid: McGraw-Hill, 1991.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação e purificação**. São Paulo: Edgard Blucher, 2005.

OLIVEIRA, L. H. **Estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido visando a remoção do enxofre do óleo diesel utilizando líquidos iônicos**. 2009. 133 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

OTHMER, D. F.; TOBIAS, P. E. Tie line correlation. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.34, p.693-696, 1942.

PAROUL, N.; BIASI, A.; ROVANI, A. C.; PRIGOL, C.; DALLAGO, R.; TREICHEL, H.; CANSIAN, R. L.; OLIVEIRA, J. V.; OLIVEIRA, D. Enzymatic production of linalool esters in organic and solvent-free system. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v.33, p.583-589, 2010.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3th ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.

RADÜNIZ, L. L.; MELO, E. C.; BERBET, P. A.; BARBOSA, L. C. A.; ROCHA, R. P.; GRANDI, A. M. Efeitos da temperatura do ar de secagem sobre a qualidade do óleo essencial de alecrim pimenta (*Lippia sidoides Cham*). **Revista Brasileira de Armazenamento**, v.27, p.09-13, 2002.

REIPERT, E. C. D. **Desacidificação de óleos de babaçu e de algodão por extração líquido-líquido**. 2005. 147 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems with dibutyl ketone dimethyl sulfoxide n-hexane and 1-hexene. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.7, p.220-225, 1968.

REVISTA QUÍMICA E DERIVADOS. Investimento reforça posição brasileira nos óleos cítricos. Disponível em: < www.quimicaederivados.com.br/revista/qd466/cosmeticos8.html>. Acesso em 23 nov. 2010.

RIBEIRO, A.; BERNARDO-GIL, G. Densities and refractive indices of components of pine resin. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.35, p.204-206, 1990.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquido-**

Líquido. 2004. 221 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

RODRIGUES, C. E. C.; PEIXOTO, E. C. D.; MEIRELLES, A.J.A. Phase equilibrium for systems composed by refined soybean oil + commercial linoleic acid + ethanol + water, at 323.2K. **Fluid Phase Equilibria**, v.261, p.122-128, 2007.

RODRIGUES, C. E. C, ANTONIASSI, R., MEIRELLES, A.J.A. Equilibrium data for the system rice bran oil + fatty acids + ethanol + water at 298.2 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.48, p.367-373, 2003.

ROUATBI, M.; DUQUENOY, A.; GIAMPAOLI, P. Extraction of the essential oil of thyme and black pepper by superheated steam. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.708-714, 2007.

SAWAMURA, M.; ONISHI, Y.; IKEMOTO, J.; TU N. T. M.; PHI, N. T. L. Characteristic odour components of bergamot (*Citrus bergamia* Risso) essential oil. **Flavour and Fragrance Journal**, v.21, p.609-615, 2006.

SEVGILI, L. M.; SAHIN, S.; KIRBASLAR, S. I. Liquid-liquid equilibria of (limonene + linalool + ethylene glycol or diethylene glycol or triethylene glycol or 1,2-propylene glycol) ternary systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.53, p.737-741, 2008.

SHAHIDI, F e ZHONG, Y. Citrus oils and essences. In: SHAHIDI, F. **Bailey's industrial oil and fat products**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. 6th ed., v.3., Cap. 3, p.49-66

SIGMA-ALDRICH. Disponível em: <www.sigmaaldrich.com>. Acesso em 04 dez. 2010.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M, M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

STEELE, W. V.; CHIRICO, R. D.; COWELL, A. B.; KNIPMEYER, S. E.; NGUYEN, A. Thermodynamic properties and ideal-gas enthalpies of formation for methyl benzoate, ethyl benzoate, (*R*)-(+)-limonene, *tert*-amyl methyl ether, *trans*-crotonaldehyde, and diethylene glycol. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.47, p.667-688, 2002.

STRAGEVITCH, L., D'AVILA, S. G. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.14, p.41-52, 1997.

STUART, G. R.; LOPES, D.; OLIVEIRA, J. V. Deterpenation of Brazilian orange peel oil by vacuum distillation. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.78, p.1041-1044, 2001.

TAMURA, K.; LI, H. Mutual solubilities of terpene in methanol and water and their multicomponent liquid-liquid equilibria. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.50,

p.2013-2018, 2005.

TAMURA, K.; LI, X.; LI, H. Temperature dependence on mutual solubility of binary (methanol + limonene) mixture and (liquid-liquid) equilibria of the ternary (methanol + ethanol + limonene) mixture. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.41, p.564–568, 2009.

TAMURA, K.; LI, X.; LI, H. Temperature dependence on mutual solubility data of the binary (methanol + α -pinene or β -pinene) systems and ternary liquid-liquid equilibria for the (methanol + ethanol + α -pinene or β -pinene) systems. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.53, p.2417-2421, 2008.

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. 3.ed. New York: Mc Graw-Hill, 1980.

UNITED NATIONS COMMODITY TRADE STATISTICS DATABASE. Disponível em: <<http://comtrade.un.org/db>>. Acesso em 03 jan. 2011.

VARONA, S.; MARTIN, A.; COCERO, M. J.; GAMSE, T. Supercritical carbon dioxide fractionation of lavandin essential oil: experiments and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v.45, p.181-188, 2008.

YAMANAKA, H. T. **Cítricos - Série produção mais limpa (P+L)**. São Paulo: CETESB, 2005.