UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DANIEL GONÇALVES

**Estudo do Processo de Desterpenação de Óleos Essenciais
Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Extração
em Coluna de Discos Rotativos Perfurados**

Pirassununga

2013

DANIEL GONÇALVES

**Estudo do Processo de Desterpenação de Óleos Essenciais
Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Extração em
Coluna de Discos Rotativos Perfurados**

(versão corrigida)

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

Pirassununga

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

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

G635e	<p>Gonçalves, Daniel</p> <p>Estudo do processo de desterpenação de óleos essenciais cítricos: dados de equilíbrio líquido-líquido e extração em coluna de discos rotativos perfurados / Daniel Gonçalves. -- Pirassununga, 2013. 180 f.</p> <p>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.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Christianne E. C. Rodrigues.</p> <p>1. Limoneno 2. Linalol 3. Fracionamento 4. Transferência de massa 5. Equipamentos de extração 6. Etanol I. Título.</p>
-------	---

DEDICATÓRIAS

“O Senhor é a minha força e o meu escudo; Nele o meu coração confia, e Dele recebo ajuda. Meu coração exulta de alegria, e com o meu cântico Que darei graças.”

(Salmos 28:7)

A Deus agradeço por tudo que tenho, sou e o que vier a ser.

Dedico este trabalho à minha querida família:

com carinho aos meus pais Antonio Carlos e Lúcia

e aos meus irmãos Moisés e Lídia

AGRADECIMENTOS

*"Quem sai à guerra precisa de orientação, e com
muitos conselheiros se obtém a vitória."
(Provérbios 24:6)*

Em especial...

*Agradeço aos meus amados pais por serem meus maiores exemplos de
vida e inspiração fundamental para sempre seguir em frente.*

*Agradeço à minha orientadora Prof^a Dr^a Christianne Elisabete da
Costa Rodrigues por todos os ensinamentos, paciência, dedicação ao
trabalho e pela orientação tanto profissional, quanto pessoal.*

*Agradeço às minhas queridas amigas Maria Carolina Capellini e
Cristina Chiyoda Koshima por todos os momentos, pela verdadeira
amizade e por nunca me negarem ajuda.*

Aos meus tios Paulo e Raquel, professores do curso de engenharia agrícola da UNICAMP, por serem meus exemplos de profissionalismo na área acadêmica;

Aos professores Prof^a Dr^a Cynthia Ditchfield e Prof. Dr. Rogers Ribeiro, pela oportunidade de participar do Programa de Aperfeiçoamento ao Ensino (PAE) em suas disciplinas;

À técnica do Laboratório de Engenharia de Separações, Keila K. Aracava, por toda ajuda oferecida;

Ao aluno de iniciação Martin Emil Erismann Teschke, pela ajuda nos experimentos e pela nova amizade;

Aos meus amigos da pós-graduação, Mirian, Diane, Adja, Keliani, Débora, Vitor e Paola por todas as risadas, festas e por me proporcionarem momentos de descontração;

Aos meus amigos da Rep. Tente: Samuel, Leonardo, Diego, Rafael, Caio, Danilo, Eduardo e André, por toda convivência e por se tornarem meus irmãos;

Aos meus amigos da graduação, que mesmo distantes sempre estão ao meu lado; em especial ao Filipe, Leone, Danielle e Stéfany;

À Profa. Dra. Cíntia B. Gonçalves por disponibilizar o uso dos equipamentos de medição de densidade e viscosidade;

À Profa. Dra. Alessandra Lopes e colaboradores do Laboratório de Tecnologia de Alta Pressão e Produtos Naturais, por disponibilizarem o uso do CG-EM e ofereceram a ajuda necessária;

A todos os colegas da pós-graduação, por toda ajuda e auxílio;

Aos membros componentes da banca avaliadora, por aceitarem o convite e compartilharem seus conhecimentos de grande valia para a melhoria deste trabalho;

À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, pela oportunidade de realizar este trabalho;

À FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado (2010/13286-1) e fomento à pesquisa (2011/02476-7);

À *Louis Dreyfus Commodities* pela doação do óleo essencial de laranja bruto;

A todos que de alguma forma foram importantes para minha formação pessoal e profissional.

RESUMO

GONÇALVES, D. **Estudo do Processo de Desterpenação de Óleos Essenciais Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Extração em Coluna de Discos Rotativos Perfurados**. 2013. 180 p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

Os óleos essenciais cítricos possuem uma ampla variedade de aplicações em diversos ramos das indústrias químicas, farmacêuticas, de alimentos, entre outras. Na indústria de cosméticos, mais precisamente no ramo de perfumaria, os ativos naturais cítricos (provenientes dos óleos de bergamota, limão, lima, mandarina, laranja, etc) são empregados nas formulações de colônias, cremes hidratantes e loções. Além disso, estes compostos são largamente utilizados como agentes aromatizantes nas indústrias alimentícias e farmacêuticas e empregados como matéria-prima para as indústrias de aromas. Com o objetivo de melhorar a qualidade dos óleos essenciais e sua capacidade aromatizante, alguns processos têm sido desenvolvidos para enriquecer a mistura com compostos oxigenados, os quais são reportados como os principais responsáveis pelo aroma característico da fruta. Tal processo é comumente conhecido como desterpenação e consiste na concentração destes compostos pela retirada de hidrocarbonetos terpênicos do óleo e pode ser realizado por meio da extração líquida ou extração por solvente. Neste contexto, esta dissertação de mestrado teve como finalidade estudar a viabilidade técnica do processo de desterpenação de óleo essencial cítrico modelo composto por limoneno e linalol. Os experimentos foram conduzidos em coluna de discos rotativos perfurados (PRDC) sob condição de temperatura controlada e pressão ambiente local. O equipamento operou de modo contínuo e contracorrente, utilizado como solventes soluções de etanol com teores de água de 30 e 40% (em massa), velocidade de rotação dos discos de 150, 200 e 250 rpm e razão entre a vazão mássica de solvente e alimentação de 0,5; 1,25; 2,5 e 3,0. Avaliou-se, também, o comportamento da densidade e viscosidade das fases extrato e refinado oriundas da coluna de extração. Através deste estudo foi possível verificar que a tecnologia de desterpenação de óleos essenciais por meio da extração líquido-líquido é viável podendo ser aplicada à processos contínuos utilizando equipamento PRDC, por exemplo, sendo possível a obtenção de frações enriquecidas do composto oxigenado (linalol).

Palavras-chave: limoneno, linalol, fracionamento, transferência de massa, equipamentos de extração, etanol.

ABSTRACT

GONÇALVES, D. *Study of Deterpenation Process of Citrus Essential Oils: Liquid-liquid Equilibrium Data and Extraction in Perforated Rotating Discs Contactor*. 2013. 180 p. *M.Sc Dissertation* – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

Citrus essential oils are used in a wide variety of applications in various branches of the chemical, pharmaceutical, food and other industries. In the cosmetics industry, specifically in the field of perfumery, natural citrus assets (from the essential oils of bergamot, lemon, lime, mandarin, orange, etc.) are used in the formulations of colonies, moisturizing creams and lotions. Furthermore, these compounds are widely used as flavoring agents in food and pharmaceutical industries and as raw material for the flavor industry. With the aim to improve the quality of essential oils and its flavoring ability, some processes have been developed to enrich the mixture with oxygenated compounds, which are reported as the main responsible for the characteristic aroma of the fruit. Such process is commonly known as deterpenation, and consists in concentration of these compounds by the removal of terpene compounds from the essential oil and can be performed by liquid or solvent extraction. In this context, the purpose of this dissertation of master's degree was to carry out a study of the technical feasibility of deterpenation process of a citrus essential oil model composed by a mixture of limonene and linalool. The experiments of deterpenation were conducted in a perforated rotating discs contactor (PRDC) under controlled conditions of temperature and local environmental pressure. The equipment was operated in continuously and countercurrently mode, using as solvents ethanol solutions with 30 and 40% of water contents (by mass), rotation of discs speed of 150, 200 and 250 rpm and the mass flow rate of the solvent and feed ratio of 0.5, 1.25, 2.5 and 3.0. The behavior of the density and viscosity of the extract and raffinate phases from the extraction column was also evaluated. It was found that the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction technology is feasible and can be applied to continuous processes using PRDC column extraction type, for instance, being possible to obtain enriched fractions of oxygenated compounds (linalool).

Keywords: limonene, linalool, fractionation, mass transfer coefficient, extraction equipments, ethanol.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Corte transversal da laranja.	24
Figura 2.2. Esquema de extração de suco e óleo essencial de frutas cítricas por extrator FMC	28
Figura 2.3: Hidrocarbonetos oxigenados encontrados em óleos essenciais: (a) Linalol; (b) Citronelal e (c) Citral (Neral e Geranial).	33
Figura 2.4: Hidrocarbonetos terpênicos encontrados em óleos essenciais cítricos: (a) Limoneno; (b) β -Pino e (c) Mirceno.	34
Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo de óleo essencial de limão.....	37
Figura 2.6: Direção dos fluxos das correntes em uma coluna de N estágios teóricos em contracorrente.	51
Figura 2.7: Metodologia gráfica para a determinação do número de estágios teóricos em uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente.	53
Figura 4.1: Esquema de coluna de extração líquido-líquido em contracorrente.	63
Figura 4.2: Micro Coluna de Discos Rotativos Perfurados.....	64
Figura 4.3: Discos com diferentes quantidades de perfurações: (a) 16; (b) 25 e (c) 33.....	64
Figura 4.4: Detalhes construtivos da coluna de extração líquido-líquido tipo PRDC.	65
Figura 4.5: Regiões da micro coluna PRDC: (a) Região de troca mássica. (b) Região de separação superior; (c) Região de separação inferior.	69
Figura 5.1: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto nonanal da biblioteca NIST (b). Similaridade: 97 %.	79
Figura 5.2: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto octanol da biblioteca NIST (b). Similaridade: 97 %.	80
Figura 5.3: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto germacreno da biblioteca NIST (b). Similaridade: 86 %.	80
Figura 5.4: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto cariofileno da biblioteca NIST (b). Similaridade: 89 %.....	81

Figura 5.5: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto undecanal da biblioteca NIST (b). Similaridade: 92 %.....	81
Figura 5.6: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto dodecanal da biblioteca NIST (b). Similaridade: 95 %.....	82
Figura 5.7: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto valenceno da biblioteca NIST (b). Similaridade: 90 %.....	82
Figura 5.8: Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.	83
Figura 5.9: Curva de calibração, em massa, para o componente linalol.	83
Figura 5.10: Curva de calibração, em massa, para o componente etanol.	84
Figura 5.11: Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema limoneno + linalol + solvente misto: (a) etanol contendo $31,77 \pm 0,39$ % de água (em massa) e (b) etanol contendo $42,84 \pm 0,93$ % de água (em massa).....	91
Figura 5.12: Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Modelo composto por limoneno (1), linalol (2) e solvente hidratado $31,77 \pm 0,39$ % em massa [etanol (3) e água (4)], a $25,0 \pm 0,1$ °C: (■) linha de base; (●) 1,5% de linalol; (◇) 2,5% de linalol; (□) 5,0% de linalol; (○) 10,0% de linalol; (Δ) 15,0% de linalol em massa.	93
Figura 5.13: Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Modelo composto por limoneno (1), linalol (2) e solvente hidratado $42,84 \pm 0,93$ % em massa [etanol (3) e água (4)], a $25,0 \pm 0,1$ °C: (■) linha de base; (●) 1,5% de linalol; (◇) 2,5% de linalol; (□) 5,0% de linalol; (○) 10,0% de linalol; (△) 12,5% de linalol; (Δ) 15,0% de linalol em massa.	93
Figura 5.14: Diagrama de distribuição de limoneno (1) para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39$ % de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93$ % de água, em massa.	95
Figura 5.15: Diagrama de distribuição do linalol (2), para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39$ % de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93$ % de água, em massa.	96
Figura 5.16: Diagrama de distribuição do etanol (3) para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39$ % de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93$ % de água, em massa.	97
Figura 5.17: Diagrama de distribuição da água (4) para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39$ % de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93$ % de água, em massa.	98

Figura 5.18: Coeficientes de distribuição dos compostos do óleo essencial em função da fração mássica de linalol na fase terpênica, para os dois solventes alcoólicos estudados: (a) limoneno - 1; (b) linalol - 2. (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.	99
Figura 5.19: Coeficientes de distribuição de etanol e água em função da fração mássica de linalol na fase terpênica, para os dois solventes alcoólicos estudados: (a) etanol - 3; (b) água - 4. (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.	102
Figura 5.20: Seletividade em função da fração mássica de linalol na fase terpênica para ambos os solventes alcoólicos estudados: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.	103
Figura 5.21: Valores das propriedades físicas das fases: (a) densidades (g.cm^{-3}); (b) viscosidades (mPa.s); ($\triangle/\blacktriangle$) fase terpênica; ($\nabla/\blacktriangledown$) fase solvente. (símbolo vazio) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (símbolo cheio) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.	107
Figura 5.22: Perfis de composição (em porcentagem mássica) das correntes de saída da coluna PRDC no fracionamento de óleo essencial cítrico modelo: (a) limoneno; (b) linalol; (c) etanol; (d) água. ($\blacktriangle$) fase terpênica (refinado); ($\blacktriangledown$) fase solvente (extrato); (—) perfil de composição das fases.	109
Figura 5.23: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre os índices de: ($\circ/\bullet$) % Ext LOL e ($\triangleright/\blacktriangleright$) % Ext LIM; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.	113
Figura 5.24: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre: ($\triangle/\blacktriangle$) % LE e ($\diamond/\blacklozenge$) % M Solv; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.....	113
Figura 5.25: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre as diferenças das propriedades físicas das fases extrato e refinado: ($\nabla/\blacktriangledown$) diferença entre as viscosidades ($\Delta\eta$ em mPa.s) e ($\square/\blacksquare$) diferença entre as densidades ($\Delta\rho$ em g.cm^{-3}). (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.....	114
Figura 5.26: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre os índices: ($\circ/\bullet$) % Ext LOL e ($\triangleright/\blacktriangleright$) % Ext LIM; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.	118

Figura 5.27: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre: ($\triangle/\blacktriangle$) % LE e ($\diamond/\blacklozenge$) %M Solv; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa..... 118

Figura 5.28: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre as diferenças das propriedades físicas das fases extrato e refinado: ($\nabla/\blacktriangledown$) diferença entre as viscosidades ($\Delta\eta$ em mPa.s) e ($\square/\blacksquare$) diferença entre as densidades. ($\Delta\rho$ em g.cm⁻³): (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa..... 119

Figura 5.29: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação sobre: ($\circ/\bullet$) % Ext LOL e ($\triangleright/\blacktriangleright$) % Ext LIM; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa. 122

Figura 5.30: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente a alimentação sobre: ($\triangle/\blacktriangle$) % LE e ($\diamond/\blacklozenge$) %M Solv; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa. 123

Figura 5.31: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente a alimentação sobre as diferenças das propriedades físicas entre a fase extrato e refinado: ($\nabla/\blacktriangledown$) diferença entre as viscosidades ($\Delta\eta$ em mPa.s) e ($\square/\blacksquare$) diferença entre as densidades. ($\Delta\rho$ em g.cm⁻³): (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa..... 124

Figura 5.32: Diagrama de distribuição do Linalol (2) para os dois solventes etanólicos – fração mássica em base livre de linalol: ($\circ$) solvente com 31,77 $\pm$ 0,39% de água, em massa; ($\bullet$) solvente com 42,84 $\pm$ 0,93% de água, em massa. 127

Figura 5.33: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre: ($\circ/\bullet$) Coeficiente global volumétrico de transferência de massa e ($\square$) Número de estágios teóricos. (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa. 129

Figura 5.34: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre: ($\circ/\bullet$) Coeficiente global volumétrico de transferência de massa e ($\square$) Número de estágios teóricos. (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa. 129

Figura 5.35: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente/ alimentação sobre: ($\circ/\bullet$) Coeficiente global volumétrico de transferência de massa e ($\square/\blacksquare$) Número de estágios teóricos. (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa. 130

Figura 5.36: Exemplo de condição na qual o número de estágios da coluna é determinável.....	134
Figura 5.37: Exemplo de condição na qual o número de estágios da coluna é indeterminável.....	135
Figura 5.38: Perfis de composição das correntes de saída da coluna PRDC no fracionamento de óleo essencial de laranja bruto: (a) limoneno; (b) linalol; (c) etanol; (d) água. (▲) fase terpênica (refinado); (▼) fase solvente (extrato); (—) perfil de composição das fases.	136
Figura 5.39: Cromatogramas (a) Óleo Essencial de Laranja; (b) Fase Refinado; (c) Fase Extrato.....	138

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Quantidades dos componentes de óleos cítricos obtidos por prensagem a frio.	26
Tabela 4.1: Quantidade de experimentos realizados em relação às condições experimentais.	63
Tabela 5.1: Composição química normalizada do óleo essencial de laranja bruto.	78
Tabela 5.2: Dados de equilíbrio líquido-líquido e propriedades físicas das fases para o sistema limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4), a $(25 \pm 0,1)$ °C. Solvente com $31,77 \pm 0,39$ % de água, em massa.	86
Tabela 5.3: Dados de equilíbrio líquido-líquido e propriedades físicas das fases para o sistema limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4), a $(25 \pm 0,1)$ °C. Solvente com $42,84 \pm 0,93$ % de água, em massa.	87
Tabela 5.4: Desvios relativos (δ , em %) do balanço de massa das linhas de amarração.	88
Tabela 5.5: Desvios relativos (δ_i , em %) do balanço de massa para os componentes dos sistemas.	89
Tabela 5.6: Valores de coeficientes de partição (k) de limoneno (1) e linalol (2) determinados nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido em comparação com os reportados na literatura.	101
Tabela 5.7: Valores de seletividade determinados nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido e reportados na literatura.	105
Tabela 5.8: Densidade e Viscosidade dos componentes puros a $(25,0 \pm 0,1)$ °C	106
Tabela 5.9: Erros dos balanços globais de massa (%) dos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC.	110
Tabela 5.10: Erros dos balanços de massa (%) para os componentes nos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC variando-se a velocidade de rotação dos discos.	110
Tabela 5.11: Erros dos balanços de massa (%) para os componentes nos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC para alimentações com diferentes teores de linalol.	111

Tabela 5.12: Erros dos balanços de massa (%) para os componentes nos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC variando-se a razão entre as vazões mássicas do solvente e alimentação.	111
Tabela 5.13: Valores e análise estatística dos índices em função da velocidade de rotação dos discos.....	115
Tabela 5.14: Valores e análise estatística dos índices em função do teor de linalol na alimentação.....	120
Tabela 5.15: Valores e análise estatística dos índices em função da razão solvente/alimentação.	125
Tabela 5.16: Valores e análise estatística de K_{Ra} e N em função da velocidade de rotação dos discos.....	131
Tabela 5.17: Valores e análise estatística de K_{Ra} e N em função do teor de linalol na alimentação.....	131
Tabela 5.18: Valores e análise estatística de K_{Ra} e N em função da razão solvente/alimentação.....	132
Tabela 5.19: Índices de extração dos experimentos de desterpenação de óleo essencial de laranja bruto em micro coluna PRDC.	139
Tabela 5.20: Comparação entre as composições (% em massa) da linha de base dos diagramas de fases e das correntes de saída dos experimentos com o sistema real.	140

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Óleos Essenciais.....	20
2.1.1. Aspectos Econômicos	20
2.1.2. Caracterização do Óleo Essencial	21
2.1.3. Óleos Essenciais Cítricos	23
2.1.4. Utilização dos Óleos Essenciais.....	29
2.1.5. Mercado Mundial dos Óleos Essenciais	30
2.2. Processos de Fracionamento do Óleo Essencial	31
2.3. Desterpenação de Óleos Essenciais	32
2.4. Extração Líquido-Líquido.....	34
2.5. Equilíbrio Líquido-Líquido.....	36
2.6. Extração Líquido-Líquido aplicada à Desterpenação de Óleos Essenciais	42
2.7. Equipamentos de Extração Líquido-Líquido	45
2.8. Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa	49
2.9. Cálculo do Número de Estágios Teóricos da Coluna de Extração Líquido- Líquido	51
2.10. Propriedades Físicas.....	54
3. OBJETIVOS	56
4. MATERIAL E MÉTODOS	58
4.1. Materiais.....	58
4.1.1. Reagentes	58
4.1.2. Equipamentos.....	58
4.1.3. Diversos	59
4.2. Métodos.....	60
4.2.1. Identificação e quantificação dos componentes do óleo essencial de laranja bruto por CG-EM.....	60
4.2.2. Construção das Curvas de Calibração para quantificação dos componentes por CG-DIC	61
4.2.3. Determinação dos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido.....	61

4.2.4. Experimentos de extração em Micro Coluna de Discos Rotativos Perfurados	62
4.2.4.1. Experimentos de Extração – Sistema Modelo	67
4.2.4.2. Experimentos de Extração – Sistema Real.....	67
4.2.4.3. Operação do Equipamento PRDC.....	67
4.2.4.4. Determinação do Perfil de Componentes.....	69
4.2.5. Caracterização das fases extrato e refinado	69
4.2.5.1. Determinação do teor de etanol, limoneno e linalol por CG-DIC	69
4.2.5.2. Determinação do Teor de água nas Fases por Titulação Karl Fischer	70
4.2.6. Medição das Propriedades Físicas	70
4.2.7. Cálculos para verificação da qualidade dos dados experimentais	71
4.2.7.1. Cálculos de Balanço de Massa referentes aos experimentos de equilíbrio líquido-líquido	71
4.2.7.2. Equação de Othmer & Tobias para Verificação da Qualidade dos Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido	72
4.2.7.3. Estimativa das Incertezas Relacionadas aos Coeficientes de Distribuição e Seletividade por Propagação de Erros	72
4.2.7.4. Cálculos de Balanços de Massa referentes aos experimentos de extração em micro coluna de Discos Rotativos Perfurados	73
4.2.8. Avaliação do processo de extração líquido-líquido através do cálculo dos Índices de Extração	74
4.2.9. Cálculo do Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa.....	75
4.2.10. Estimativa do Número de Estágios Teóricos da Coluna.....	76
4.2.11. Análise Estatística	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.2. Curvas de Calibração para a Quantificação dos Componentes por CG-DIC	83
5.3. Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas contendo limoneno, linalol, etanol e água, a 25 °C.....	85
5.3.1. Experimentos de Equilíbrio	85
5.3.2. Validação dos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido utilizando a equação de Othmer & Tobias	90

5.3.3. Diagramas de Fases.....	92
5.3.4. Diagramas de Distribuição.....	95
5.3.5. Coeficientes de Distribuição (ou Partição)	99
5.3.6. Seletividade do Solvente.....	103
5.3.7. Propriedades Físicas.....	106
5.4. Estudo do processo de desterpenação em Coluna de Discos Rotativos	
Perfurados.....	108
5.4.1. Experimentos de extração com sistema modelo composto por limoneno,	
linalol e solvente	108
5.4.1.1. Efeito da Velocidade de Rotação dos Discos.....	112
5.4.1.2. Efeito do teor de Linalol na Alimentação	117
5.4.1.3. Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente e	
alimentação.....	122
5.4.1.4. Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa e	
Número de Estágios Teóricos da Micro Coluna de Extração Líquido-	
Líquido	127
5.4.2. Experimentos de extração utilizando o Sistema Real composto por óleo	
essencial de laranja bruto e solvente.....	135
6. CONCLUSÕES.....	141
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	143
8. REFERÊNCIAS	144
ANEXO A.....	157
ANEXO B.....	165
ANEXO C.....	173

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os óleos essenciais possuem expressiva importância no mercado internacional, movimentando no ano de 2011 cerca de US\$ 3,57 bilhões em importações e cerca de US\$ 3,54 bilhões em exportações (UNCOMTRADE, 2011).

Óleos essenciais são matérias-primas de origem vegetal que podem ser empregadas em diversas áreas, entre elas pode-se citar: indústrias de alimentos e indústrias químicas, funcionando como agentes aromatizantes e como ingredientes de fragrâncias em sabões, detergentes, cremes, loções e perfumes (CHÁFER *et al.*, 2005; ARCE *et al.*, 2005), também como herbicidas, pesticidas e compostos anticancerígenos (PRINS *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2013) e em diversos ramos da medicina, tais como farmácia, balneoterapia, homeopatia e massoterapia (SCHMIDT, 2010).

Estes materiais são, de fato, misturas complexas de mais de 100 componentes diferentes os quais incluem compostos de alta volatilidade, que constituem mais de 90 % da maioria dos óleos, como terpenos, sesquiterpenos e seus derivados oxigenados. Os outros compostos são não voláteis, entre eles estão ceras e pigmentos (GIRONI e MASCHIETTI, 2008).

Os hidrocarbonetos são componentes não polares e insaturados e, por este motivo, são susceptíveis à reações de degradação, como polimerização (formação de resinas), rancificação ou oxidação por exposição ao ar e à luz. Esta deterioração resulta em um *off-flavor* e pode causar mudanças sensoriais drásticas no aroma original do óleo (LAWRENCE, 1995; HAYPEK *et al.*, 2000). Os componentes oxigenados são geralmente considerados preferíveis pelo odor e, devido este fato, seu conteúdo se tornou um parâmetro definitivo do estabelecimento do preço do óleo essencial, representando maior qualidade (ARCE *et al.*, 2004a).

Dessa forma, a fim de melhorar a qualidade dos óleos essenciais, alguns processos têm sido desenvolvidos para enriquecer a mistura de compostos oxigenados com a remoção parcial de hidrocarbonetos terpênicos, principalmente do limoneno, favorecendo a estabilidade do óleo e consequentemente, aumentando seu valor comercial (ARAÚJO e FARIAS, 2003; GIRONI *et al.*, 1995; SEVGILI *et al.*, 2008). Este processo de retirada dos terpenos é conhecido como “desterpenação”.

Os compostos oxigenados presentes nos óleos essenciais podem ser concentrados por desterpenação até o ponto em que o produto final é predominantemente o componente principal, por exemplo, citral em óleo de limão desterpenado (PINTO *et al.*, 1986).

Conforme visto em diversos trabalhos, a separação de misturas contendo compostos oxigenados dos óleos essenciais pode ser realizada por diversas metodologias, entre elas: extração com fluido supercrítico (CO₂ supercrítico), fracionamento por membranas, dessorção com fluido supercrítico, destilação à vácuo, hidrodestilação, conversão enzimática, inclusão seletiva ou extração líquido-líquido com utilização de diferentes tipos de solventes (puros ou em misturas) (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; FRANCISCO *et al.*, 2010; LAGO *et al.*, 2011, 2012; CHIYODA *et al.*, 2011; KOSHIMA *et al.*, 2012).

Todavia, a preparação de óleos essenciais com um alto teor de terpenos oxigenados apresenta algumas dificuldades devido às suas características delicadas. Por este motivo, um processo que evite tais dificuldades seria muito útil. A aplicação de calor pode afetar as propriedades sensoriais do óleo essencial, desta forma a extração líquido-líquido, técnica realizada sob condições amenas de temperatura e pressão atmosférica, seria preferível em vez da destilação (ARCE *et al.*, 2006), por não ser necessário o emprego de temperaturas elevadas e por reduzir o consumo energético (SEVGILI *et al.*, 2008).

Diversos tipos de solventes foram propostos e aplicados com o intuito de realizar o fracionamento de misturas modelo de óleos essenciais ou sistemas reais (óleo essencial real), entre eles pode-se destacar: (a) líquidos iônicos (ARCE *et al.*, 2006, 2007; FRANCISCO *et al.*, 2010; LAGO *et al.*, 2007, 2011, 2012; e (b) alcóois de cadeia curta (ARCE *et al.*, 2003, 2004a, 2005; CHÁFER *et al.*, 2005; CHIYODA *et al.*, 2011; KOSHIMA *et al.*, 2012; DOZ *et al.*, 2007; HAYPEK *et al.*, 2000; LI e TAMURA, 2006, 2008; LI *et al.*, 2011a; ROMERO *et al.*, 2010).

Dentre os álcoois de cadeia curta destaca-se a utilização da mistura de etanol e água como sendo uma alternativa viável para o processo de desterpenação por extração líquida em escala industrial. Segundo Gironi *et al.* (1995), Cháfer *et al.* (2005) e Li e Tamura (2006), extratos alcoólicos de óleos essenciais cítricos são particularmente solicitadas pela indústria, por serem altamente solúveis em soluções aquosas podendo ser usados em bebidas e

perfumes, por realçarem a força aromatizante da mistura e por reduzirem as reações de oxidação pela presença do álcool.

Com base nas informações enumeradas, a presente dissertação de mestrado visou estudar o desempenho do processo de desterpenação de óleos essenciais cítricos em coluna de discos rotativos perfurados, operando de modo contínuo e contracorrente, utilizando como solventes soluções de etanol com diferentes teores de água.

Para se atingir os objetivos propostos, dados de equilíbrio líquido-líquido (a 25 °C) do sistema modelo de óleo essencial cítrico composto por limoneno/ linalol/ etanol/ água foram determinados para se conhecer o comportamento do sistema. Posteriormente, realizou-se o fracionamento da mistura modelo em coluna de discos rotativos perfurados. Adicionalmente, os valores de densidade e viscosidade das fases formadas nos experimentos de equilíbrio e no processo de fracionamento em coluna foram determinados com o intuito de se compreender o comportamento físico do sistema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos Essenciais

2.1.1. Aspectos Econômicos

As informações a seguir apresentam dados econômicos fornecidos pela *United Nations Commodity Trade Statistics Database* (2011), sendo os valores determinados no ano de 2011.

O comércio internacional de óleo essencial bruto movimentou cerca de US\$ 3,57 bilhões em importações e cerca de US\$ 3,54 bilhões em exportações. Entre os maiores importadores destacam-se Estados Unidos (19,00 %), França (9,74 %), Reino Unido (7,35 %) e Alemanha (7,21 %). Entre os maiores países exportadores estão a Índia (29,95 %), Estados Unidos (14,83 %), França (13,30 %) e Brasil (7,42 %). Pode-se perceber que o comércio de óleos essenciais possui certa centralidade nos Estados Unidos e França por possuírem maiores fatias no mercado em se tratando de importação e exportação.

É importante destacar a presença do Brasil como 4º maior exportador mundial de óleo essencial. Este fato é devido principalmente à colocação do país no mercado mundial de óleo

essencial de frutas cítricas, sendo o 3º maior exportador (13,17 % das exportações mundiais), perdendo somente para os Estados Unidos (18,28 %) e para a Argentina (18,00 %).

O Brasil se encontra em uma posição destacada no *ranking* dos maiores produtores mundiais de óleo essencial de frutas cítricas uma vez que trata-se do maior exportador de óleo essencial de laranja do mundo, movimentando em 2011 cerca de US\$ 111,6 milhões (31,39 % do total de exportações de óleo essencial de laranja). O segundo maior produtor (e maior comprador) são os Estados Unidos (26,40 % das exportações e 22,98 % das importações mundiais).

Pode-se perceber, de fato, que o Brasil apresenta uma colocação de destaque na exportação de óleo essencial de frutas cítricas e, principalmente, no comércio de óleo essencial de laranja, isto porque o país é o maior produtor de suco de laranja concentrado (45,47 % da exportação mundial) e suco de laranja natural (21,69 %).

O mercado mundial de materiais aromatizantes (essências, perfumes e óleos fracionados) moveu em 2011 cerca de US\$ 21,26 bilhões em importação e cerca de US\$ 23,92 bilhões em exportação. O Brasil, mesmo sendo um dos maiores produtores de óleo essencial do mundo, não apresentou nenhuma colocação em destaque neste ramo do comércio.

Salienta-se a admirável participação do Brasil no mercado de citros, mais especificamente no mercado de óleo essencial cítrico bruto. Entretanto, é importante também colocar que o país não apresentou participação expressiva no comércio de materiais aromatizantes, ou seja, de produtos derivados dos óleos essenciais. Tais informações fortalecem a importância de se desenvolver e melhorar a qualidade da matéria-prima bruta, bem como fornecer alternativas para a produção de produtos derivados destas matérias-primas, como óleos essenciais fracionados, a fim de colocar o país em uma posição de destaque no comércio de materiais aromatizantes.

2.1.2. Caracterização do Óleo Essencial

Óleos essenciais são misturas complexas de compostos voláteis com aroma forte e são sintetizados em diversos órgãos da planta, incluindo brotos, flores, folhas, caules, galhos, sementes, frutos, raízes, casca, e armazenados em células secretoras, cavidades, canais, células epidérmicas ou tricomas glandulares (TEIXEIRA *et al.*, 2013).

Segundo a legislação da *International Standards Organization* (ISO), nem todos os extratos de plantas oleaginosas são definidos como "óleo essencial". Segundo descrito no documento ISO 9235.2 de 1997, matérias-primas aromatizantes naturais correspondem a produtos obtidos a partir de matéria-prima vegetal por meio de processos de extração tais como destilação com água ou vapor de água ou a partir de processos mecânicos. A destilação a vapor pode ser realizada com ou sem adição de água e a destilação seca é realizada sem a adição de qualquer água ou vapor de água. Os óleos essenciais podem ser submetidos a tratamentos físicos (por exemplo, a re-destilação), contanto que não acarretem em mudanças significativas na sua composição (SCHMIDT, 2010).

A maioria dos óleos essenciais contém compostos que possuem propriedades antimicrobianas, ativas contra vírus, bactérias e fungos. Muitas vezes, as diferentes partes da mesma planta, tais como folhas, raízes e flores, podem conter óleos de composições químicas diferentes. Alguns óleos essenciais podem atuar não apenas como repelentes de insetos, mas até mesmo impedir a sua reprodução. Em outros casos, o óleo é utilizado para atrair insetos que por sua vez ajudam a polinização da planta. Também tem sido demonstrado que algumas plantas se comunicam por meio do aroma de seus óleos essenciais. Em outras situações, os óleos essenciais são considerados apenas resíduos de produtos metabólicos (PEREIRA, 2010; PRINS *et al.*, 2010).

Alguns fatores agrônômicos importantes devem ser considerados para a produção de óleos essenciais, tais como clima, tipo de solo, influência do estresse hídrico, tensões causadas por insetos e microorganismos, propagação (sementes), e as práticas de cultivo. Outros fatores importantes incluem o conhecimento preciso em que parte da planta será utilizada para a extração do óleo, a localização dos bolsões de óleo no interior da planta, o tempo e modo de colheita, armazenamento e preparação do vegetal antes da extração do óleo essencial (SCHMIDT, 2010).

Através das diferentes tecnologias disponíveis para a extração do óleo, estes são provenientes de mais de 3.000 tipos de plantas das quais cerca de 300 são de importância comercial. A maioria das flores contém pouca quantidade de óleo volátil e seus componentes químicos são termossensíveis e facilmente desnaturados pelo calor elevado aplicado na destilação a vapor. Devido a isso, solventes como o hexano ou o dióxido de carbono supercrítico podem ser utilizados para extrair o óleo essencial. Extratos de hexano e outros solventes hidrofóbicos (solventes orgânicos) são conhecidos como "concretos", que tratam-se

da mistura de óleo essencial, cera, resinas e outros componentes lipofílicos (solúveis em óleo). Embora altamente aromatizantes, os concretos contêm grandes quantidades de componentes não aromatizantes, como ceras e resinas, por serem compostos hidrofóbicos. Outro solvente frequentemente utilizado é o álcool etílico (etanol), que dissolve apenas compostos de baixo peso molecular e é usado para extrair a fração aromatizante dos concretos. O álcool é removido por uma segunda destilação (TIPS e AusAID, 2013).

A grande maioria dos óleos essenciais é produzida a partir de material vegetal submetido a diferentes tipos de destilação ou prensagem a frio, no caso dos óleos de casca de frutos cítricos. No processo de hidrodestilação, o material vegetal picado permanece submerso e em contato direto com a água fervente. Na destilação a vapor, o vapor é produzido numa caldeira separada da coluna de extração e soprado através de um tubo para a parte inferior da coluna, onde a matéria vegetal fica disposta em uma bandeja perfurada ou num cesto para remoção rápida após a extração. O destilado condensado, constituído por uma mistura de água e óleo, é geralmente separado em um recipiente de aço inoxidável com uma saída próxima da base e outra no topo. O destilado separa-se em duas fases – fase rica em óleo e fase rica em água – as quais são retiradas do equipamento pelas saídas do topo e base, respectivamente. Geralmente, o processo de destilação a vapor é o método mais utilizado para a produção de óleos essenciais em larga escala (KUBECZKA, 2010).

2.1.3. Óleos Essenciais Cítricos

Como já foi colocado, o Brasil tem lugar de destaque na produção de óleos essenciais, ao lado da Índia, Estados Unidos e França, sendo estes países considerados os quatro grandes produtores mundiais na atualidade. A posição diferenciada do Brasil é devida aos óleos essenciais de frutas cítricas, produtos e subprodutos da indústria de sucos. Estes subprodutos fazem com que o Brasil apareça entre os principais países fornecedores dos óleos essenciais de laranja, lima ácida (limão Tahiti) e outros cítricos, contribuindo com 5% do total de óleos importados pela União Européia, dos quais 38 % representam a exportação de óleo essencial de laranja (BIZZO *et al.*, 2009).

Os óleos essenciais de frutas cítricas estão localizados nas glândulas ou “bolsões” de óleo de formato esférico dentro da camada externa da casca ou no flavedo da fruta. A Figura 2.1 representa um corte transversal mostrando as regiões da fruta. O óleo essencial também

está presente nas células de suco, no entanto, a quantidade de óleo é muito menor do que a quantidade presente na flavedo e possui composição diferente (SCHMIDT, 2010).

Figura 2.1: Corte transversal da laranja.

Adaptado de: CitrusBR (2013).

Óleos essenciais cítricos são caracterizados por diversos compostos incluindo terpenos, sesquiterpenos, aldeídos, alcoóis, ésteres e esteróis. Eles podem ser descritos como uma mistura de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e resíduos não voláteis (NAGY *et al.*, 1977a).

Segundo Pinto *et al.* (1986), a estrutura química dos terpenos foi estabelecida inicialmente por Wallach em 1887, a partir da proposição da chamada “regra do isopreno”. Por meio desta regra, os terpenos foram considerados serem produtos da fusão de duas ou mais unidades de isopreno (C_5H_8), o que corresponde a uma fórmula geral para os terpenos de $(C_5H_8)_n$. Quando $n=2$, correspondendo a esqueletos em C_{10} , os hidrocarbonetos são chamados de monoterpenos ou, simplesmente, terpenos. Quando $n=3$, correspondendo a esqueletos em C_{15} , temos os sesquiterpenos e quando $n=4$, tetraterpenos em C_{20} , embora estas últimas estruturas existam, não são constituintes de óleos essenciais. Pela caracterização dos terpenos, o limoneno trata-se de um terpeno monocíclico.

De acordo com Nagy *et al.* (1977b), a fração volátil dos óleos cítricos é composta basicamente de ácidos, alcoóis, aldeídos, ésteres, hidrocarbonetos (monoterpenos e sesquiterpenos), cetonas e carbonilas, entre outros.

A Tabela 2.1 apresenta os principais componentes dos óleos de laranja, *grapefruit*, tangerina, limão e bergamota. Nesta Tabela estão destacados os teores de limoneno, linalol, neral e geranial presentes nos óleos supramencionados. Pode-se notar, com base nos dados apresentados na Tabela 2.1, que o limoneno é de fato o composto mais abundante presente nos óleos cítricos, enquanto que o teor de compostos oxigenados, linalol e citral (neral e geranial), por exemplo, é altamente variável (NAGY *et al.*, 1977b; FRANCESCHI *et al.*, 2004).

Os compostos não voláteis dos óleos cítricos abrangem cerca de 1% na laranja, 4% na tangerina e 7% ou mais no limão e no *grapefruit*. A quantidade de sólidos determinados nos óleos cítricos foi: laranja 0,23%, *grapefruit* 1,37%, limão (Siciliano) 0,47% e lima ácida 6,67%. As porcentagens de compostos não voláteis são maiores em óleos não decerados (sem remoção das ceras), estocados em baixa temperatura por várias semanas, o que causa precipitação ou sedimentação de alguns compostos não voláteis, incluindo ceras, cumarinas e flavonóides. Alguns destes compostos podem ser constituintes de partes da casca da fruta e estão presentes no óleo extraído (NAGY *et al.*, 1977b).

Tabela 2.1: Quantidades dos componentes de óleos cítricos obtidos por prensagem a frio.

Componente	Concentração no Óleo (%)					
	Laranja ^a	Grapefruit ^a	Tangerina (Mandarim) ^a	Limão (Siciliano) ^a	Lima Ácida (limão Tahiti) ^{a,b}	Bergamota ^b
Acetato de linalila						34,71
Bisaboleno					2,50	0,44
β-Cariofileno	0,08				1,50	0,45
Citronelal	0,51		0,13	0,03		
Citronelil acetato				0,17		
Decanal	0,39		0,17	0,06		
Decil acetato				0,05		
Dodecanal	0,06					
β-Elemeno	0,05		0,07			
γ-Elemeno			0,15			
Δ-Elemeno			0,10			
β-Farneseno	0,02					
Geranial	0,15	0,20	0,07	0,61	5,10	0,27
Geranil acetato				0,40		
Limoneno	95,00	93,00	88,00	72,00	48,00	38,16
Linalol	0,51	0,36	0,87	0,08		15,30
cis-Linalol óxido		0,03				
trans-Linalol óxido		0,03				
Metil heptenona				0,06		
Mirceno	2,00	1,90	2,30			0,94
Neral	0,07			0,51	3,20	0,18
Neril acetato					3,00	0,50
Nonanal				0,09		
Ocimeno		0,36				
Octanal	0,27	0,56		0,15		
Octanol		0,76				
Octil acetato				0,04		
α-Pineno	0,53	0,64	0,81	2,70	2,40	0,64
β-Pineno				12,70	12,00	3,05
Sabineno		0,68				0,61
α-Sinensal	0,04		0,18			
β-Sinensal	0,09					
γ-Terpineno			2,20	8,50	16,00	4,12
Terpinen-4-ol		0,08				
α-Terpineol		0,16	0,06			
Terpinoleno					0,63	0,17
Tetrahydrogeraniol				0,11		
Timol			0,04			
Timol metil eter			0,10			
α-Tujeno						0,15
Valenceno	0,10					
Não voláteis	1,00	7,00	4,20	2,00	7,50	

^aNAGY *et al.*, 1977 b; ^bFRANCESCHI *et al.*, 2004.

O óleo essencial de laranja trata-se, de fato, de uma mistura complexa de mais de 200 componentes, podendo ser estudado como uma mistura sintética dos seus dois componentes-chave: o limoneno, representante da fração terpênica, e o linalol, representante da fração oxigenada. Apesar de não ser o composto presente em maior quantidade na fração oxigenada, o linalol é o que oferece a maior dificuldade de separação em relação ao limoneno, sendo por isso considerado o componente-chave dessa fração (MELO *et al.*, 1997).

A extração de óleos essenciais cítricos usualmente é feita por prensagem da casca da fruta a frio. Os métodos mais comuns de obtenção do óleo prensado a frio são: (1) recuperação do óleo da casca após extração do suco da fruta; (2) simultânea extração do suco e emulsão do óleo da fruta inteira ou (3) recuperação do óleo do flavedo da casca seguido por remoção da fruta inteira por abrasão ou raspagem (NAGY *et al.*, 1977a).

A prensagem a frio é um processo em que os bolsões de óleo presentes na casca de frutas cítricas são mecanicamente prensados para libertar o seu conteúdo (óleo). Existem diferentes processos utilizados para a extração de óleos cítricos, no entanto, um dos processos mais utilizados é com a utilização do extrator FMC (*Food Machinery Corporation*, vide Figura 2.2). Nos Estados Unidos, mais de 50% dos extratores são do tipo FMC. Outros grandes países produtores, como Brasil e Argentina utilizam extratores exclusivamente do tipo FMC. A razão para isto é o desenho do equipamento, no qual o suco da fruta e o óleo essencial são extraídos num único passo, sem haver contato entre eles. Os processos de extração geram produtos que não são inteiramente voláteis, uma vez que podem conter cumarinas, pigmentos de plantas, entre outros componentes de moléculas grandes (SCHMIDT, 2010).

Figura 2.2. Esquema de extração de suco e óleo essencial de frutas cítricas por extrator FMC

Adaptado de: Patentimages (2013)

A razão para a utilização de processo mecânicos na extração de óleos da casca de frutas cítricas é devida a relativa instabilidade térmica dos aldeídos contidos nestes. Lipídeos alifáticos e aldeídos como heptanal, octanal, nonanal, decanal, e dodecanal são facilmente oxidados pelo oxigênio atmosférico, o que acarreta na formação de ácidos carboxílicos, causando odor desagradável ao óleo. Da mesma forma, os aldeídos terpenóides como neral, geranial e citronelal são sensíveis à oxidação. Hidrodestilação de cítricos gera óleos de baixa qualidade devido a reações químicas que podem ser atribuídas ao calor e presença de ácidos formados na degradação de componentes voláteis instáveis. Além disso, alguns dos hidrocarbonetos terpênicos e ésteres presentes nos óleos da casca também são sensíveis ao calor e ao oxigênio. Os produtos do processo, que consistem principalmente de limoneno, são utilizados na indústria como solventes. A casca restante e a polpa da fruta são utilizadas como aditivo para ração de gado (SCHMIDT, 2010).

2.1.4. Utilização dos Óleos Essenciais

Os óleos essenciais têm sido utilizados por mais de 5.000 anos. Sua origem possivelmente se deu na antiga civilização da Mesopotâmia. Nos anos posteriores, a tecnologia de obtenção destes óleos se espalhou para o Egito, Índia, Grécia e Roma (TIPS e AusAID, 2013). Antes da utilização das fragrâncias, a ação antimicrobiana dos óleos essenciais já era reconhecida, pois na época em que a medicina não era desenvolvida, os óleos essenciais eram a única opção para combater parasitas ou dores no corpo. Posteriormente, os óleos essenciais foram utilizados na preparação de cosméticos primários, como sabões. Com o início e aumento da produção industrial de produtos químicos sintéticos no século XIX, a produção de óleos essenciais também aumentou devido à sua importância para o estilo de vida humano (SCHMIDT, 2010).

De fato, os óleos essenciais tornaram-se parte integrante da vida cotidiana, tornando-se as principais matérias-primas da indústria de fragrâncias e aromas. São também utilizados em indústrias alimentícias e de produtos farmacêuticos, devido às suas atividades terapêuticas, antimicrobianas e antioxidantes. Possuem também atividades biológicas que os tornam capazes de serem utilizados como herbicidas, pesticidas e compostos anticancerígenos (PRINS *et al.*, 2010; TEIXEIRA *et al.*, 2013).

Na indústria alimentícia e de aromas, os óleos essenciais são mais utilizados como aromatizantes de produtos tais como alimentos de preparo rápido, sorvetes, bebidas alcoólicas e não alcoólicas, aromas alimentares em geral, aditivos alimentares, agentes aromatizantes na indústria de cigarros, na composição de cosméticos e perfumes. Além disso, eles são utilizados em purificadores de ar e desinfetantes, bem como em diversos ramos da medicina, tais como farmácia, balneoterapia, homeopatia e massagem (SCHMIDT, 2010; TIPS e AusAID, 2013).

É importante colocar que óleos essenciais normalmente não são os mesmos que os óleos de perfumes ou fragrâncias. Óleos essenciais são derivados de plantas naturais, já óleos de fragrâncias e perfumes, por sua vez, são normalmente confeccionados artificialmente ou podem conter substâncias artificiais, não oferecendo os benefícios terapêuticos que oferecem óleos essenciais naturais (TIPS e AusAID, 2013).

2.1.5. Mercado Mundial dos Óleos Essenciais

Qualquer que possa ser considerada como data do início da produção industrial, os óleos essenciais, em conjunto com uma gama de produtos relacionados - ceras, resinas, extratos, destilados, concretos, e assim por diante - eram os únicos ingredientes de sabor e fragrância até o final do século XIX. Nesta fase, o crescimento do consumo de óleos essenciais como aromatizantes estimulou o surgimento de um grande número de fabricantes na França, Reino Unido, Alemanha, Suíça e Estados Unidos. A principal razão para a expansão da produção de óleos essenciais e crescente demanda por produtos foi o desenvolvimento das indústrias de alimentos, sabão e cosméticos. As indústrias multinacionais de hoje, os principais usuários de fragrâncias e sabores, evoluíram diretamente do desenvolvimento ocorrido durante o século XIX (BRUD, 2010).

A indústria de óleo essencial é altamente complexa e não centralizada. Existem pelo menos 100 diferentes países produtores. Muitos desses já produzem por muitas décadas e sua produção está normalmente relacionada à época de colonização, por exemplo, o óleo de cravo de Madagascar foi comercializado pela França, óleo de noz-moscada da Indonésia pela Holanda, e óleos da Índia Ocidental e China pela colonização de Hong Kong pelo Reino Unido. Os principais mercados para os óleos essenciais são os Estados Unidos, Alemanha, Reino Unido, Japão e França. Nos países produtores muitas vezes há uma longa cadeia de abastecimento de grandes quantidades a partir de pequenas produções artesanais. Os grandes produtores de óleo essencial são capazes de estabelecer o preço, que pode ser em dólar ou euro (BOVIL, 2010).

O continente asiático, com sua diversidade de climas é umas das regiões mais importantes na produção de óleos essenciais. China e Índia têm um papel importante, seguido pela Indonésia, Sri Lanka e Vietnã. Muitos óleos incomuns são provenientes do continente australiano, Nova Zelândia e Nova Caledônia. Os maiores produtores no continente africano incluem Marrocos, Tunísia, Egito e Argélia, além da Costa do Marfim, África do Sul, Gana, Quênia, Tanzânia, Uganda e Etiópia, porém estes últimos desempenham um papel menor. O continente americano é também um dos maiores produtores de óleo essencial. Os Estados Unidos, Canadá e México possuem uma riqueza de matéria-prima aromatizante. Na América do Sul, os óleos essenciais são produzidos no Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai, Guatemala e Haiti (SCHMIDT, 2010).

O desenvolvimento da indústria de refrigerantes tem grande importância, pois é um grande consumidor de óleos essenciais, especialmente os de origem cítrica. Apesar de todas as outras indústrias de alimentos utilizarem grandes quantidades de óleos essenciais em sorvetes, confeitaria, produtos de panificação e uma variedade de alimentos de preparo rápido (nos quais óleos essenciais de especiarias são empregados), ainda utilizam menor quantidade de óleo que os fabricantes de bebidas (BRUD, 2010).

O uso generalizado de produtos vegetais aromatizantes por consumidores ao redor do mundo e o aumento do comércio internacional tem sido acompanhado por tentativas de identificar novas espécies de potencial interesse e trazê-las para o cultivo na natureza, e para apresentá-los para locais distantes de seus locais de origem. Entre as substâncias aromatizantes de origem natural, que são atualmente utilizados pelas indústrias farmacêuticas, de perfumaria, cosméticos e alimentos, alguns são derivados de plantas que foram cultivadas por um longo tempo, enquanto outros ainda são obtidos a partir de espécies que crescem em abundância na natureza (BHAT, 1995).

O aumento da renda mundial nos últimos anos tem também ocasionado a procura de produtos com óleos essenciais. É fato que o aumento da renda dos consumidores acarreta na maior procura por produtos de aromas sofisticados e diversificados. A demanda por materiais aromatizantes, perfumaria e aromaterapia têm aumentado, por exemplo. Há também outros fatores que contribuem para o aumento da procura de óleos essenciais, tais como o aumento da população mundial e procura por maior variedade de alimentos por parte dos consumidores em países industrializados. Outros fatores incluem o aumento da preocupação da população com o meio ambiente e a procura pela maior segurança dos alimentos, os quais são preferidos com uso de ingredientes "naturais" na composição do produto. Além disso, a dificuldade na fabricação de compostos sintéticos alternativos para óleos essenciais também tem contribuído para o crescimento contínuo da demanda por produtos à base de óleo essencial natural (TIPS e AusAID, 2013).

2.2. Processos de Fracionamento do Óleo Essencial

O fracionamento de óleos essenciais em escala industrial é efetuado com o intuito de isolar porções que contêm um composto particular em proporções muito maiores (concentração) e, em alguns casos, concentrar alguns constituintes do óleo para um estado

puro. Alguns fracionamentos são realizados em pressão reduzida (sob vácuo, por exemplo), para evitar a decomposição térmica dos constituintes do óleo, utilizando-se colunas de fracionamento eficientes. Diferentes configurações de colunas de fracionamento são conhecidas, mas o mais comumente utilizado em laboratórios ou pequenas indústrias restringe-se a colunas de vidro, aço inoxidável ou outro material inerte ao óleo essencial (SCHMIDT, 2010).

Óleos concentrados são os óleos de frutas cítricas dos quais alguns dos componentes indesejáveis (geralmente limoneno) foram removidos por um processo de fracionamento. A fim de evitar a degradação térmica do óleo, a temperatura deve ser mantida a mais baixa possível. Ocasionalmente, um solvente é utilizado como um agente para manter a temperatura baixa (SCHMIDT, 2010).

Assim como na extração do óleo essencial de suas fontes naturais, o fracionamento dos mesmos pode ser realizado por diversas metodologias. Araújo e Farias (2003) citam a utilização de destilação a vapor ou cromatografia para a retirada do bergapteno do óleo essencial de bergamota; Arce *et al.* (2006, 2007) utilizaram líquidos iônicos para retirar terpenos de óleos essenciais cítricos modelo; Rossi *et al.* (2011) separaram os terpenos do óleo essencial de limão por meio da destilação molecular; Paviani *et al.* (2006) realizaram o fracionamento do óleo essencial de capim-limão com CO₂ em alta pressão utilizando peneira molecular; Lago *et al.* (2007) isolaram sesquiterpenos do óleo essencial de *Peperomia oreophila* (Piperaceae) em coluna de sílica gel.

De fato, uma das principais finalidades da realização do fracionamento do óleo essencial é a separação dos compostos terpênicos de seus derivados oxigenados. Este processo, como mencionado anteriormente, pode ser realizado por meio da extração líquido-líquido, sendo conhecido como desterpenação. A tecnologia de extração líquido-líquido, bem como o processo de desterpenação serão mais bem discutidos nos itens 2.3. e 2.4., a seguir.

2.3. Desterpenação de Óleos Essenciais

A maior parte dos óleos essenciais pode ser considerada como sendo uma mistura complexa de compostos naturais polares e não polares. Os compostos polares podem ser álcoois, ésteres, cetonas, aldeídos, éteres, óxidos, lactonas etc, provenientes das classes dos monoterpenos (compostos de cadeia C₁₀), sesquiterpenos (compostos de cadeia C₁₅),

aromáticos (compostos que possuem anel aromático) e alifáticos, os quais se tratam de hidrocarbonetos não polares. A proporção dos compostos polares e não polares na forma de um óleo essencial pode variar consideravelmente, dependendo da origem botânica do óleo. Os compostos polares (Figura 2.3), principalmente hidrocarbonetos oxigenados (com exceção de alguns aldeídos), são muito mais solúveis em álcool (etanol) e suas soluções aquosas. Por outro lado, os hidrocarbonetos (componentes não polares) são insaturados (vide Figura 2.4) e, por este motivo, tendem a polimerizar, rancificar ou oxidar por exposição ao ar e à luz (LAWRENCE, 1995).

Esta deterioração dos constituintes não polares resulta em um *off-flavor* e pode causar mudanças sensoriais drásticas no aroma original do óleo. O óleo resultante terá também uma baixa solubilidade em álcool e em suas soluções aquosas. Para que o óleo se torne mais solúvel em meio aquoso, os hidrocarbonetos devem ser removidos. Este processo é conhecido como desterpenação e os produtos finais são conhecidos como óleos desterpenados (ARAÚJO e FARIAS, 2003; GIRONI *et al.*, 1995; SEVGILI *et al.*, 2008).

Segundo descrito em LAWRENCE (1995), “desterpenação” é um termo abrangente que pode significar:

- Remoção total ou parcial dos hidrocarbonetos monoterpênicos;
- Remoção de hidrocarbonetos monoterpênicos e sesquiterpênicos (podendo ser também conhecido como óleo sesquiterpenado);
- Remoção de todos ou quase todos os hidrocarbonetos ou compostos não polares.

Figura 2.3: Hidrocarbonetos oxigenados encontrados em óleos essenciais: (a) Linalol; (b) Citronelal e (c) Citral (Neral e Geranial).

Fonte: Sigma-Aldrich (2013).

Figura 2.4: Hidrocarbonetos terpênicos encontrados em óleos essenciais cítricos: (a) Limoneno; (b) β-Pineno e (c) Mirceno.

Fonte: Sigma-Aldrich (2013).

Melo *et al.* (1997) citam que, do ponto de vista quantitativo, a razão mássica limoneno/linalol é um fator condicionante do grau de separação nos processos de desterpenação. Comercialmente, um óleo de laranja é considerado desterpenado quando a fração oxigenada alcança uma concentração de 5 a 10 vezes o valor da sua composição inicial. Porém, o valor da especificação do produto final (óleo desterpenado) depende muito da aplicação a que se destina. Para o óleo essencial da casca de laranja, que tem em média de 90 a 98 % em peso de terpenos, a especificação para o óleo desterpenado é expressa em termos da fração oxigenada, que deve estar na faixa de 25 a 50 %, em peso.

Pode-se observar que a retirada dos compostos terpênicos dos óleos essenciais cítricos, com o consequente aumento do teor de compostos oxigenado nos mesmos, é de interesse industrial. De fato, esta operação de fracionamento conhecida como desterpenação objetiva o aumento do teor dos compostos oxigenados nos óleos, aumentando desta forma sua qualidade e consequentemente seu valor no mercado.

2.4. Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente ou extração líquida, consiste na separação dos constituintes de uma solução líquida através do contato desta solução com outro líquido com miscibilidade restrita. Em qualquer operação a solução que sofre extração é chamada alimentação e o líquido com o qual a alimentação entra em contato é o solvente. A exigência mínima para extração é o contato íntimo entre os líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, para que ocorra transferência de massa dos constituintes

de um líquido para outro, seguido da separação física das duas fases formadas. A solução residual da alimentação, pobre em soluto, é denominada refinado. A solução rica em solvente, contendo o soluto ou solutos extraídos, é o extrato (TREYBAL, 1980).

A extração líquido-líquido, por ser um método de separação que exige a introdução de uma nova substância (solvente), raramente trabalha como uma única operação, sendo geralmente associada à destilação/evaporação para recuperação/purificação do solvente contido na fase extrato e/ou refinado. Por isso é empregada nos casos em que um método direto se apresenta antieconômico ou impraticável, como nos casos em que os componentes são pouco solúveis, têm baixa volatilidade relativa, são sensíveis à temperatura, têm pontos de ebulição próximos ou quando o componente desejado é pouco volátil e está presente em pequena quantidade na solução (CUSACK *et al.*, 1991a).

Na literatura científica estão reportados diversos trabalhos que mostram a aplicabilidade da técnica de purificação ou separação por extração líquido-líquido em sistemas de interesse para a engenharia de alimentos. Tambourgi *et al.* (1999) estudaram a extração das proteínas citocromo b5, protease e ascórbico oxirredutase utilizando o sistema bifásico polietilenoglicol (PEG) e fosfato de potássio, em uma coluna de discos rotativos perfurados. Porto *et al.* (2000) e Sarubbo *et al.* (2005) estudaram a purificação de proteína de soro bovino utilizando coluna de discos rotativos perfurados. Sarubbo *et al.* (2003) estudaram o mecanismo de transferência de massa em um sistema aquoso bifásico composto de polietilenoglicol (PEG) e polissacarídeo (goma de cajueiro). Chumpitaz (2002), em sua tese de doutorado, estudou a separação de proteínas de soro de queijo em sistema aquoso bifásico em uma coluna de discos rotativos à temperatura ambiente (25°C).

Goulart *et al.* (2012) realizaram a separação de pesticidas (carbamatos) em bebidas de sucos de uva e leite achocolatado utilizando a tecnologia de extração líquido-líquido, com acetonitrila como solvente em baixa temperatura. Biparva *et al.* (2012) utilizaram solvente clorado de baixa densidade para a extração de dois antioxidantes sintéticos (butil-hidroxianisol - BHA e butil-hidroxitolueno - BHT), dos sucos de diferentes frutas. Li *et al.* (2011b) extraíram um herbicida (topramezona) de soja, milho, trigo e água utilizando como solvente solução aquosa composta por metanol e 0,01% de hidróxido de amônio. Long *et al.* (2011) utilizaram mistura de ácido fórmico e clorofórmio para separar componentes supostamente cancerígenos (corantes orgânicos sintéticos apresentando agrupamento azo) presentes no pó de pimenta *chilli*.

Com relação à utilização do processo extração líquido-líquido para desterpenação de óleos essenciais, os trabalhos existentes na literatura são limitados e concentram-se basicamente no estudo do equilíbrio de fases. Pode-se inferir que alguns raros trabalhos trazem informações sobre o comportamento de sistemas modelo (compostos por representante da classe terpênica e representante da classe de oxigenados) em equipamentos de extração, porém nestes trabalhos a abordagem do problema é realizada basicamente por simulação utilizando simuladores comerciais como o ASPEN PLUS[®], como visto em Arce *et al.* (2006) e Romero *et al.* (2009 a,b; 2010).

2.5. Equilíbrio Líquido-Líquido

O conhecimento dos dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema é imprescindível para a operação e dimensionamento de equipamentos de extração (detalhamentos construtivos, número de estágios teóricos, por exemplo) e se faz necessário para estimar o coeficiente global de transferência de massa do soluto (ROMERO *et al.*, 2010 e SANAIOTTI, 2010). De fato, o estudo de um processo de extração ou purificação tem, na informação sobre o equilíbrio de fases, um de seus pilares básicos (KOSHIMA, 2011).

Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido são apresentados em temperatura e pressão constantes e permitem a visualização da região bifásica (onde as duas fases líquidas co-existem e estão em equilíbrio) e a região monofásica (onde existe apenas uma fase). Esta abordagem normalmente é utilizada em sistemas ternários (3 componentes) ou pseudoternários. No caso desta dissertação de mestrado, o sistema estudado apresenta-se como um sistema quaternário constituído por limoneno, linalol, etanol e água, porém, para fins de melhor visualização do comportamento do sistema, este foi aproximado a um sistema pseudoternário, no qual considerou-se a mistura solvente (etanol e água) como sendo um componente (pseudocomponente).

A Figura 2.5 exemplifica um diagrama de equilíbrio líquido-líquido pseudoternário de um sistema modelo constituído por componentes de óleo essencial de limão estudado por Koshima (2011). O diagrama é composto por um par parcialmente miscível (solvente e diluente) e dois pares completamente miscíveis (soluto e diluente, soluto e solvente). O solvente é uma mistura de etanol e água, o diluente é uma mistura de compostos terpênicos e o soluto um composto oxigenado.

Figura 2.5: Diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo de óleo essencial de limão

Fonte: KOSHIMA (2011).

O interior da curva tracejada apresenta-se como a região bifásica do sistema, onde existe uma mistura heterogênea. O exterior da curva representa a região monofásica, onde o sistema encontra-se homogêneo (RODRIGUES, 2004).

Os pontos experimentais presentes no lado esquerdo da curva (A, B, C, D e E) correspondem à composição fase terpênica (rica em terpeno e pobre em solvente), os pontos presentes no lado direito (F, G, H, I e J) correspondem à composição da fase solvente (rica em solvente e pobre em terpenos), os pontos centrais correspondem à composição do ponto de mistura; já o ponto no topo da curva (K), corresponde ao ponto crítico, onde as composições das fases se tornam iguais e o sistema torna-se homogêneo (McCABE *et al.*, 2005).

As retas que ligam os pontos da direita com os pontos da esquerda, passando pelos pontos centrais, são denominadas linhas de amarração. Dentro da curva binodal existem infinitas linhas de amarração, decorrentes de inúmeras misturas possíveis.

A relação entre as composições de cada um dos componentes estudados na fase solvente (FS) e na fase terpênica (FT) é representada pelo o coeficiente de distribuição (k_i) segundo a equação (2.1).

$$k_i = \frac{w_{i,FS}}{w_{i,FT}} \quad (2.1)$$

No qual $w_{i,FS}$ é a fração mássica do componente i na fase solvente e $w_{i,FT}$ é a fração mássica do componente i na fase terpênica.

O coeficiente de distribuição pode ser visualizado pela inclinação das linhas de amarração nos diagramas de equilíbrio. No caso do diagrama apresentado no trabalho de Koshima (2011) – Figura 2.5, as concentrações do soluto (cital) na fase solvente são inferiores às suas concentrações na fase terpênica; sendo assim, os coeficientes de distribuição são menores que 1,0 em todas as linhas de amarração do sistema.

A relação entre os coeficientes de distribuição do soluto e diluente é conhecida como seletividade do solvente. De uma forma geral, a seletividade do solvente representa a capacidade do solvente em diferenciar o soluto do diluente, ou seja, qual sua capacidade de separar os compostos. Considerando o soluto como sendo o componente i e o diluente como sendo o componente j , a seletividade é definida segundo a equação (2.2).

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (2.2)$$

Para o estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido, considera-se que não existe troca mássica do sistema com o ambiente, tratando-se de um sistema fechado constituído por duas fases em equilíbrio (fase terpênica e fase solvente). As fases, por sua vez, transferem massa entre si, ou seja, são sistemas abertos.

As propriedades termodinâmicas primárias de um sistema (pressão – P , volume – V , temperatura – T , entropia – S e energia interna – U) podem ser relacionadas por diversas equações de estado. Dentre as diversas equações, a energia de Gibbs (equação 2.3) apresenta uma grande vantagem, uma vez que pode ser relacionada à pressão e temperatura, que são variáveis do sistema de fácil medição e controle (SMITH *et al.*, 2011).

$$dG = VdP - SdT \quad (2.3)$$

Na qual G é a energia de Gibbs, V , P , S e T são os valores do volume, pressão, entropia e temperatura do sistema, respectivamente.

Multiplicando todos os termos da equação (2.3) pelo número de mols presente no sistema (n) tem-se que:

$$\partial(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (2.4)$$

Em um sistema fechado não há troca mássica, desta forma, sua composição é constante (SMITH *et al.*, 2011) e, conseqüentemente, pode-se estabelecer que:

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad (2.5)$$

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS \quad (2.6)$$

Nas equações (2.5) e (2.6) o subscrito n corresponde à composição do sistema constante, não havendo mudança do número de mols de qualquer componente presente no sistema.

Para o caso no qual o sistema é homogêneo e aberto (fase terpênica e fase solvente, por exemplo), presume-se que exista troca mássica entre si, sendo assim o argumento (nG) torna-se dependente da composição do sistema, além de ser relacionado à sua pressão e temperatura. Desta forma tem-se que:

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i) \quad (2.7)$$

Onde i corresponde ao número de componentes do sistema e n_i é o número de mols do componente i .

Considerando a função apresentada na equação (2.7) e a relação estabelecida na equação (2.4), o diferencial de nG pode ser escrito como:

$$d(nG) = \left[\frac{d(nG)}{dP} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{d(nG)}{dT} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{d(nG)}{dn_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (2.8)$$

Segundo Smith *et al.* (2011) o argumento no somatório, por definição, é conhecido como potencial químico do componente i , apresentado pelo símbolo μ_i segundo a equação (2.9):

$$\left[\frac{d(nG)}{dn_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (2.9)$$

Segundo descrito por Netz e Ortega (2002), “o potencial químico de uma substância em uma mistura mede a variação de energia livre do sistema devido à adição de 1 mol da substância ao sistema, a temperatura, a pressão e a composição constantes”.

Assim, substituindo as equações (2.5) e (2.6) e considerando a definição apresentada na equação (2.9), a equação (2.8) pode ser escrita como:

$$\partial(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.10)$$

No caso no qual um sistema fechado apresenta duas fases homogêneas (fase solvente e fase terpênica) as quais, por sua vez, apresentam-se como sistemas abertos, havendo troca mássica entre si, a equação (2.10) pode ser escrita para a fase solvente (FS) segundo a equação (2.11) e para a fase terpênica (FT) segundo a equação (2.12).

$$\partial(nG)^{FS} = (nV)^{FS}dP - (nS)^{FS}dT + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} \quad (2.11)$$

$$\partial(nG)^{FT} = (nV)^{FT} dP - (nS)^{FT} dT + \sum_i \mu_i^{FT} dn_i^{FT} \quad (2.12)$$

Para as equações (2.11) e (2.12) assume-se que os valores de T e P são iguais e constantes.

A somatória das equações (2.11) e (2.12) trata-se da variação na energia de Gibbs total do sistema bifásico, definida como:

$$\partial(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} + \sum_i \mu_i^{FT} dn_i^{FT} \quad (2.13)$$

Uma vez que o sistema bifásico é fechado, a equação (2.4) é válida. Desta forma para o caso no qual as fases solvente e terpênica estão em equilíbrio tem-se que:

$$\sum_i \mu_i^{FS} dn_i^{FS} + \sum_i \mu_i^{FT} dn_i^{FT} = 0 \quad (2.14)$$

As variações dn_i^{FS} e dn_i^{FT} resultam na transferência de massa entre as fases. No caso no qual as fases estão em equilíbrio, assume-se que:

$$dn_i^{FS} = dn_i^{FT} \quad (2.15)$$

$$\sum_i (\mu_i^{FS} - \mu_i^{FT}) dn_i^{FS} = 0 \quad (2.16)$$

Para que a equação (2.16) seja valida é necessário que:

$$(\mu_i^{FS} - \mu_i^{FT}) = 0 \quad (2.17)$$

Sendo assim, na condição de equilíbrio entre as fases, os potenciais químicos para cada componente nas fases se igualam (μ_i da fase terpênica é igual a μ_i da fase solvente), como mostrado na equação (2.18) (SMITH *et al.*, 2011).

$$\mu_{i,FS} = \mu_{i,FT} \quad (2.18)$$

Segundo Netz e Ortega (2002), o potencial químico do componente i é dependente da temperatura, pressão e composição da mistura (concentração do componente i presente na mistura). Para o caso mais simples de um gás ideal, o potencial químico é definido como:

$$\mu_i = \mu_i^{oid} + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2.19)$$

Na qual μ_i^{oid} é o potencial químico do gás ideal na condição padrão de pressão (P^0), igual a 1 bar.

Verifica-se que a equação (2.19) é válida apenas para gases ideais, sendo que, para generalizá-la é necessária a introdução da função fugacidade, f (PRAUNITZ *et al.*, 1999):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.20)$$

A fugacidade é uma “correção” da pressão devido a não idealidade do sistema. Sendo que 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 que o componente i exerce sobre o sistema (PRAUNITZ *et al.*, 1999).

A definição de fugacidade de um componente em uma solução é semelhante à definição de fugacidade do componente puro. Em se tratando de soluções líquidas, utiliza-se o padrão de solução ideal, na qual a fugacidade de cada um dos componentes presentes no sistema é proporcional à sua fração molar (SMITH *et al.*, 2011, PRAUSNITZ *et al.*, 1999). Para um dado componente i em uma solução ideal tem-se que:

$$f_i^{id} = x_i \cdot f_{i,puro} \quad (2.21)$$

Na qual: f_i^{id} é a fugacidade do componente i em uma solução ideal, x_i é a fração molar do componente i na mistura e $f_{i,puro}$ é a fugacidade do componente i puro.

Todavia, o sistema estudado (óleo essencial e solvente) trata-se de uma solução não ideal, uma vez que é composta por uma mistura de componentes de diferentes estruturas químicas (hidrocarboneto terpênico, oxigenado, etanol e água).

Os termos de correção que correlacionam as propriedades de correção (fugacidade) de um sistema real (não ideal) e de solução ideal são conhecidas como funções de excesso (PRAUNITZ *et al.*, 1999). Dentre as diversas funções de excesso, a chamada “Energia de Gibbs Parcial Molar em Excesso” apresenta vantagens para o sistema, pois a partir dela é possível definir os valores do coeficiente de atividade de cada componente presente no sistema (γ_i).

O potencial químico de um componente i em uma solução ideal é definido pela equação (2.22) e o potencial químico de uma solução real definido pela equação (2.23).

$$\mu_i = \mu_i^{oid} + RT \ln \frac{f_i^{id}}{f_i^{oid}} \quad (2.22)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.23)$$

A Energia de Gibbs Parcial Molar em Excesso ($\bar{G}_i^E$) é a diferença entre a energia de Gibbs de um sistema real e a energia de Gibbs de um sistema ideal (PRAUNITZ *et al.*, 1999):

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} \quad (2.24)$$

Ou seja:

$$\bar{G}_i^E = RT [\ln f_{i(real)} - \ln f_{i(ideal)}] \quad (2.25)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{f_{i(real)}}{f_{i(ideal)}} \quad (2.26)$$

Substituindo a equação (2.9) em (2.26):

$$\bar{G}_i^E = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \mu_i} \right)_{T,P,N_{i \neq j}} \quad (2.27)$$

No caso de uma solução líquida não ideal:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{id} = RT \cdot \ln \frac{f_i}{x_i f_{i,puro}} \quad (2.28)$$

O argumento em logaritmo natural na equação (2.28) é definido como coeficiente de atividade (γ_i), ou seja:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_{i,puro}} \quad (2.29)$$

Na condição de equilíbrio, onde $\mu_{i,FS} = \mu_{i,FT}$, temos que:

$$\mu_i^{0,FT} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{0,FT}} = \mu_i^{0,FS} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{0,FS}} \quad (2.30)$$

Considerando o mesmo estado de referência para ambas as fases:

$$\mu_i^{0,FT} = \mu_i^{0,FS} \quad (2.31)$$

$$f_i^{0,FT} = f_i^{0,FS} \quad (2.32)$$

Assim, na condição de equilíbrio tem-se que as fugacidades do componente i nas fases terpênica e solvente são iguais:

$$f_i^{FT} = f_i^{FS} \quad (2.33)$$

Substituindo (2.29) em (2.33):

$$\gamma_i^{FT} x_i^{FT} = \gamma_i^{FS} x_i^{FS} \quad (2.34)$$

Para que uma relação entre a composição e temperatura do sistema com o coeficiente de atividade dos componentes seja determinada, várias expressões semi-empíricas têm sido propostas. Estas expressões possuem parâmetros ajustáveis aos dados experimentais e dependem das propriedades do sistema, sendo que para o equilíbrio líquido-líquido as equações mais utilizadas são o modelo NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) e modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-chemical*) (KOSHIMA, 2011).

2.6. Extração Líquido-Líquido aplicada à Desterpenação de Óleos Essenciais

Os estudos de sistemas de interesse para o processo de desterpenação por extração líquido-líquido se iniciaram em 1973 com o trabalho de Massaldi e King (1973) acerca da determinação de dados de solubilidade e coeficiente de atividade do d-limoneno em água nas temperaturas de 0, 5 e 25 °C.

O primeiro estudo a respeito do comportamento termodinâmico de sistemas com solventes binários contendo etanol e água foi realizado por Gironi *et al.* (1995). Os autores determinaram dados ternários para os sistemas citral, etanol e água e limoneno, etanol e água a 25°C, sendo estes compostos orgânicos os principais representantes das classes de terpenos oxigenados e terpenos não oxigenados presentes no óleo essencial de limão.

O solvente misto constituído por metanol e água foi avaliado como um potencial solvente para a desterpenação de óleos essenciais por Tamura e Li (2005). O estudo desenvolvido determinou dados 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. Todavia a utilização de metanol não é recomendada para desterpenação de óleos essenciais destinados ao consumo humano, por se tratar de um composto tóxico.

No estudo de Cháfer *et al.* (2005) foram determinados dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo linalol, etanol e água em temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. Neste trabalho foi observado que a temperatura exerce pouca influência, tanto na extensão da região de separação bem como no coeficiente de distribuição dos compostos orgânicos estudados.

Os trabalhos de Arce *et al.* (2002, 2003, 2004a,b, 2005, 2006, 2007) apresentam abrangentes estudos acerca do tipo de solvente mais adequado para a desterpenação de óleos essenciais.

Os autores avaliaram o desempenho do dietileno glicol como solvente em sistemas compostos por limoneno e 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 (equação 2.1), 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 contendo limoneno/ linalol/ solvente, o desempenho dos solventes 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol. De uma maneira geral, o coeficiente de partição do linalol apresentou valores ao redor de 0,8 e 0,4 para 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol respectivamente, independentemente das temperaturas estudadas de 25, 35 e 45°C (ARCE *et al.*, 2003).

O solvente misto (etanol e água) foi avaliado por Arce *et al.* (2004a, 2005) como solvente em sistemas compostos por limoneno e linalol na temperatura de 25 °C. O solvente

etanol hidratado 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. Segundo Arce *et al.* (2005), valores de seletividade ($S_{Lol/Lim}$) (equação 2.2) ao redor de 1,0 foram obtidos para a condição experimental de baixo conteúdo de linalol no óleo essencial e baixo valor de 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 *et al.* (2006), os autores concluíram que o aumento da temperatura não influenciou a inclinação das linhas de amarração 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 (equação 2.2) foram extremamente desfavoráveis (ARCE *et al.*, 2006). Por fim no que se refere à influência da temperatura, os autores concluíram que menores valores de seletividade e coeficiente de partição estão relacionados às maiores temperaturas (ARCE *et al.*, 2007).

Romero *et al.* (2009a,b) determinaram dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por limoneno, octanal e 1,3-butanodiol (ROMERO *et al.*, 2009a) e limoneno, octanal e 1,2-propanediol em duas temperaturas distintas (25 e 40°C) (ROMERO *et al.*, 2009b). Os dados de equilíbrio determinados foram utilizados para ajustar os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL, através dos quais foi possível estudar o processo de desterpenação por simulação utilizando o *software* ASPEN PLUS®.

Doz *et al.* (2008) estudaram o equilíbrio líquido-líquido aplicado ao fracionamento da mistura ternária composta por limoneno, linalol e água em 3 diferentes temperaturas (25, 35 e 45 °C). Os dados de equilíbrio determinados foram utilizados para ajustar os parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Os autores observaram que as solubilidades entre linalol e água e entre limoneno e água foram muito baixas, porém os valores de

solubilidade entre linalol e água foram maiores que entre limoneno e água e aumentaram com o aumento da temperatura.

Estudos acerca da desterpenação de sistema modelo de óleo essencial de Bergamota e de limão Tahiti (a 25 °C) utilizando como solvente misturas de etanol com diferentes teores de água foram reportados em Chiyoda *et al.* (2011) e Koshima *et al.* (2012), respectivamente. Nos trabalhos citados, os autores determinaram que os valores dos coeficientes de partição dos compostos oxigenados foram sempre superiores aos valores dos coeficientes de partição dos terpenos. Observaram, também, que aumento do teor de água no solvente acarreta na diminuição dos coeficientes de partição e que o aumento do teor do composto oxigenado na mistura acarreta no aumento dos coeficientes de partição dos terpenos. Por fim, os autores correlacionaram os dados experimentais com os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC.

2.7. Equipamentos de Extração Líquido-Líquido

No processo de extração líquido-líquido, as duas fases, alimentação e solvente, devem ser colocadas em contato íntimo com um alto grau de turbulência, garantindo altas taxas de transferência de massa. Desta forma, um equipamento de extração deve apresentar as funções de colocar os líquidos em contato, criar gotas da fase dispersa, a fim de fornecer área interfacial para a transferência de massa, e separar os líquidos ao final da extração (CUSACK e FREMEAUX, 1991a,b).

Cusack e Fremeaux (1991a) citam dois tipos fundamentais de extratores: por estágio e diferencial. Os extratores por estágio consistem em unidades discretas, nas quais as fases são colocadas em contato, misturadas, separadas e mandadas para a próxima unidade, sendo que o equilíbrio ou uma aproximação deste é alcançado em cada estágio. Os extratores diferenciais fornecem contato contínuo e transferência de massa ao longo de todo o comprimento do aparelho, sendo que o equilíbrio não é estabelecido em nenhum ponto do caminho e as fases são separadas somente no final.

Segundo Coimbra (1991), existem equipamentos industriais disponíveis para a extração com solvente: os que utilizam um estágio de contato em uma unidade e os equipamentos contínuos. Nestes extratores, o escoamento em contracorrente é obtido através da diferença de

densidade dos líquidos, com a entrada do líquido leve pelo fundo e do pesado pelo topo da coluna.

Diferentes tipos de equipamentos são utilizados para sistemas aquosos bifásicos, tais como colunas *spray*, coluna empacotada (de recheio), coluna de agitação mecânica (*York-Scheibel*), extratores centrífugos, coluna de discos rotativos (*rotating disc contactor* – RDC) e de discos rotativos perfurados (*perforated rotating disc contactor* – PRDC) (CAVALCANTI *et al.*, 2008, SARUBBO *et al.*; 2003; COIMBRA, 1991), sendo este último o extrator utilizado para o estudo apresentado neste dissertação.

A seleção do tipo de coluna de contato mais apropriado para determinado processo de separação depende das propriedades biomoleculares (hidrofobicidade, tamanho da molécula, conformação molecular, etc) e do tipo do sistema a ser processado. Por exemplo, segundo Cavalcanti *et al.* (2008), a coluna de discos rotativos perfurados (*Perforated Rotating Disc Contactor* - PRDC) é a mais indicada para sistemas aquosos com baixa tensão interfacial. De fato, a PRDC é uma versão modificada da coluna de discos rotativos (*Rotating Disc Contactor* - RDC).

Segundo Sarubbo *et al.* (2003), Reman foi o primeiro a propor a conformação de uma RDC em 1951, a qual era composta por um tubo cilíndrico com discos estatores espaçados e discos rotativos planos, sendo que cada par é considerado um “estágio”. Os autores citam, também, que Reman constatou que as condições de enchimento da coluna são fortemente dependentes das propriedades do sistema líquido bifásico e que a eficiência de transferência de massa de cada etapa não se altera com o aumento da escala.

A RDC pertence à classe das torres agitadas, nas quais a dispersão necessária para produzir uma transferência de massa elevada é obtida pelo fornecimento de energia mecânica ao sistema. A agitação produz um tipo de circulação muito complexa. Há escoamento dos líquidos devido à diferença de densidade, ao fluxo radial (causado pela força centrífuga próxima ao eixo do motor) e à força centrípeta dos líquidos na vizinhança da parede da coluna. O grau de turbulência e o tamanho das gotas são ditados, principalmente, pela velocidade de rotação dos discos. A RDC original consiste em um cilindro vertical, com um eixo central onde estão conectados os discos sem perfurações. Na parede estão instalados anéis internos, que atuam como chicanas (COIMBRA, 1991).

Apesar de a RDC ser um equipamento bastante versátil, algumas limitações às suas aplicações devem ser notadas (BAIRD e HANSON, 1983):

- Quando o número de estágios de equilíbrio é pequeno (dois ou três) é mais econômico usar misturadores-decantadores, na maioria dos casos;
- Para sistemas com tensão interfacial muito baixa e pequena diferença de densidade entre as fases, a agitação na RDC pode ser muito intensa, levando assim à formação de emulsões estáveis e/ou baixa capacidade de processamento. Em tais casos, outros extratores devem ser considerados;
- O tempo de residência para os líquidos na RDC pode ser alto, especialmente quando um grande número de estágios de equilíbrio é necessário. Se um ou mais fluidos do processo não são completamente estáveis na temperatura de extração, pode ocorrer alta degradação. Em tal caso, deve-se selecionar um extrator com curto tempo de residência.

A agitação obtida pelos discos rotativos possui uma complexidade particular. Primeiro todo o conteúdo do líquido gira na mesma direção do rotor, além disto, vórtices horizontais são criados entre dois anéis adjacentes. Tal vórtice parte da ponta do disco do rotor fluindo para fora do anel e retornando ao eixo de rotação. A combinação da rotação horizontal e do vórtice resulta em um escoamento circular em cada compartimento (BAIRD e HANSON, 1983).

Os vórtices ocorridos entre os compartimentos são a principal causa da dispersão axial que tem um significativo efeito na eficiência da transferência de massa em uma RDC. Para eliminar tais vórtices e melhorar a eficiência da transferência de massa é proposta a utilização da RDC modificada. Neste equipamento existem discos perfurados, os quais foram adicionados nos níveis dos anéis. Resultados experimentais e calculados por simulação mostram que o vórtice entre os compartimentos pode ser efetivamente removido e a eficiência da transferência de massa aumenta em 25-40% (FEI *et al.*, 2000).

A RDC modificada, ou simplesmente coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), consiste em um cilindro vertical (coluna) equipado com discos perfurados presos a um eixo central ligado a um motor de velocidade variável, visando promover dispersão e o contato entre as fases. A alimentação é introduzida perpendicular à direção de escoamento. Para reduzir o efeito do movimento dos líquidos e garantir a separação das fases, duas “zonas mortas”, uma abaixo e outra acima da região de extração, fazem parte do equipamento (PINA, 2001). A retirada das amostras das fases refinado e extrato depende da densidade das mesmas.

Dados experimentais do estudo de Wang *et al.* (2002) indicam que as características de dispersão líquida-líquida são muito melhores em um sistema PRDC do que em um sistema simples RDC pelo efeito dos pratos perfurados.

A PRDC pode ser utilizada para diferentes sistemas. Sarubbo *et al.* (2005) avaliaram a performance da PRDC operando em processo contínuo para a extração de albumina de soro bovino (proteína modelo). Os autores determinaram que a vazão da fase dispersa, a velocidade de rotação dos discos e a composição do sistema são fatores muito importantes que afetam a transferência de massa. O *hold-up* da fase dispersa (quantidade de fase dispersa retida nos discos) e o coeficiente de transferência de massa total aumentou com o aumento da vazão da fase dispersa e de velocidade de rotação dos discos.

Cavalcanti *et al.* (2008) realizaram a extração de α -toxinas do caldo fermentado de *Clostridium perfringens* tipo A. Os autores observaram que a vazão do solvente (fase dispersa) influencia fortemente a performance da coluna PRDC, e que o aumento acarreta no aumento da transferência de massa entre as fases. Observaram também que melhores resultados foram obtidos com menores velocidades de rotação dos discos.

Porto (2008), que em sua tese de doutorado realizou o estudo da extração de ascorbato oxidase de *Cucurbita maxima* por processo descontínuo e contínuo na PRDC. Foi observado que o aumento da velocidade de rotação acarretou no aumento significativo dos coeficientes de partição e recuperação dos componentes.

Diversos trabalhos citam estudos acerca da influência da velocidade de rotação sobre a transferência de massa de ácidos graxos livres, em processos de desacidificação de óleos vegetais em PRDC, como Rodrigues (2004), que estudou em sua tese de doutorado a desacidificação do óleo de farelo de arroz, Reipert (2005), que estudou óleo de semente de babaçu e algodão e Sá (2007), óleo de soja. Nestes trabalhos foi observado que o aumento da velocidade de rotação dos discos acarreta no aumento da transferência de massa do soluto (ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal), porém este aumento tem um ponto ótimo, a partir do qual ocorre diminuição do coeficiente de transferência de ácido com o aumento da velocidade de rotação.

Arce *et al.* (2006) avaliaram o processo de desterpeação por simulação utilizando o software HYSYS[®] da Aspen Technology. Os autores avaliaram a porcentagem de linalol na corrente de extrato como função da razão solvente/alimentação e número de estágios da

coluna, e concluíram que a seleção do solvente deve ser otimizada com base na capacidade de extração e pureza do linalol na corrente de extrato.

Segundo Romero *et al.* (2009a,b), para o sistema limoneno, octanal e 1,3-butanodiol, o processamento em uma coluna com 10 estágios com uma razão solvente/alimentação igual a 1,0 é capaz de gerar um extrato com até 70 % de octanal e um refinado com até 95 % de limoneno. Já utilizando uma razão solvente/alimentação igual a 2,0, é possível se obter um refinado com fração molar de limoneno maior que 0,995. Para o sistema limoneno, octanal e 1,2-propanodiol, uma coluna contendo 10 estágios teóricos e uma razão solvente/alimentação igual a 2,0 torna possível a obtenção de uma corrente de extrato com até 60% de octanal e uma corrente de refinado com 97% de limoneno.

Com base no exposto, pode-se inferir que os estudos a respeito da desterpenação de óleos essenciais objetivam, em sua maioria, a determinação experimental e modelagem de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por representante da classe de terpenos e oxigenados. Porém, são raros ou mesmo inexistentes trabalhos que tragam informações sobre o comportamento do sistema e a viabilidade do processo em equipamentos de extração.

2.8. Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa

O conhecimento do coeficiente de transferência de massa de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis, ou parcialmente miscíveis, é um fator importante em processos de separação tal como os de extração, e possui numerosas aplicações industriais. Todavia, o conhecimento de seu comportamento em processos de troca mássica é muito complexo (LISA *et al.*, 2003; TUDOSE e APREOTESEI, 2001).

Alguns problemas envolvidos dizem respeito à difícil determinação do valor do coeficiente de transferência de massa para cada componente presente no sistema, do estabelecimento da direção que a transferência de massa ocorre, a influência dos coeficientes de partição dos componentes sobre o desempenho do processo e a resistência à transferência de massa nas diferentes regiões do equipamento de extração (LISA *et al.*, 2003).

Segundo descrito por Cusack *et al.* (1991b), no processo de transferência mássica do soluto da alimentação para o solvente, existe uma resistência imposta pelas fases, porém a resistência na interface é desprezível em comparação a esta. Os equipamentos de extração, por

sua vez, são configurados com o intuito de maximizar a área interfacial e minimizar o efeito da resistência, utilizando discos rotativos perfurados, por exemplo.

De fato, esta área interfacial está diretamente relacionada ao diâmetro da gotícula da fase dispersa (TANG *et al.*, 2004; SÁ *et al.*, 2010), sendo preferível a criação de gotículas com diâmetros reduzidos e a distribuição uniforme destas na fase contínua. Os coeficientes de transferência de massa entre as duas fases líquidas também são influenciadas por parâmetros como temperatura, viscosidade e turbulência (CUSACK *et al.*, 1991b).

Em colunas de extração, o coeficiente de transferência de massa também pode ser dependente da vazão das fases extrato e refinado, suas propriedades físicas (densidade, viscosidade, tensão superficial) e de aspectos construtivos do equipamento (PORTO *et al.*, 2000).

As equações mais utilizadas para a predição dos coeficientes de transferência de massa de um soluto da alimentação para a fase extrato baseiam-se nas teorias do filme e da penetração, considerando que a transferência é constante na interface, sendo assim, a resistência interfacial é considerada desprezível (TUDOSE e APREOTESEI, 2001).

As deduções das equações que predizem os coeficientes de transferência de massa de gotículas individuais normalmente se baseiam nas seguintes restrições (KORCHINSKY e CRUZ-PINTO, 1979):

- A fase contínua (solvente) possui composição uniforme;
- Inexistência de resistência à transferência de massa na fase contínua;
- Coeficientes de transferência de massa local calculados como uma média ao longo de todo o tempo de contato da gota com a fase contínua;
- Tempos de contato longos.

Através destas restrições, a dedução, a média e os coeficientes de transferência de massa da fase dispersa (óleo) são combinados com coeficientes de transferência de massa da fase contínua e, assumindo a teoria dos dois-filmes entre fases imiscíveis ou parcialmente miscíveis, pode-se obter o coeficiente de transferência de massa global, que se baseia em unidades de concentração da fase contínua ou dispersa (KORCHINSKY e CRUZ-PINTO, 1979).

Em sistemas líquidos, a difusão mássica é proporcionada por gradientes de potencial químico (existentes em casos nos quais as fases não estão em equilíbrio) que possibilitam a

transferência dos componentes entre as fases. A difusão turbulenta, por sua vez, caracteriza-se pela formação de turbilhões visíveis, cuja intensidade está relacionada às condições operacionais do equipamento, principalmente pela velocidade de rotação dos discos. Entretanto, a difusão molecular possui maior influência sobre os coeficientes de transferência de massa em regiões próximas às interfaces, uma vez que a difusão turbulenta é muito baixa (PRATT e BAIRD, 1983).

2.9. Cálculo do Número de Estágios Teóricos da Coluna de Extração Líquido-Líquido

O modo mais utilizado para o projeto de colunas de extração operando de modo contínuo e em contracorrente é pelo cálculo do número de estágios teóricos necessários para que se atinja certa concentração de componente extraído (TREYBAL, 1963).

Treybal (1963) estabeleceu as bases e desenvolveu equações necessárias para o cálculo do número de estágios teóricos em uma coluna de extração líquido-líquido operando de modo contínuo, em contracorrente e sem refluxo. Pelas equações apresentadas, observa-se que o coeficiente de transferência de massa possui grande importância e relaciona-se inversamente ao número de estágios teóricos, ou seja, quanto maior seu valor, menor é o número de estágios teóricos do equipamento e, conseqüentemente, menor é a altura equivalente da coluna.

Para um processo em contracorrente, a corrente de alimentação (F), que contém o componente que se deseja extrair (soluto), é bombeada por uma extremidade do equipamento e a corrente solvente (S) entra pela outra extremidade. As correntes extrato (E) e refinado (R) escoam em contracorrente entre os N estágios e as correntes de saída são: extrato E_1 proveniente do 1º estágio e refinado R_N proveniente do último estágio N (GEANKOPLIS, 2003), conforme mostrado na Figura 2.6.

Figura 2.6: Direção dos fluxos das correntes em uma coluna de N estágios teóricos em contracorrente.

Segundo descrito por Geankoplis (2003), o balanço global em todos os estágios da coluna fica:

$$F + S = R_N + E_1 = M \quad (2.35)$$

No qual:

M : vazão mássica total do sistema (g/min);

F : vazão mássica de alimentação (g/min);

S : vazão mássica de solvente (g/min);

R_N : vazão mássica da corrente refinado na saída da coluna (g/min);

E_1 : vazão mássica da corrente extrato na saída da coluna (g/min).

Fazendo o balanço global para o soluto (linalol – 2), a equação (2.35) fica:

$$F \cdot w_{2,F} + S \cdot w_{2,S} = R_N \cdot w_{2,RN} + E_1 \cdot w_{2,E1} = M \cdot w_{2,M} \quad (2.36)$$

Combinando as equações (2.35) e (2.36):

$$w_{2,M} = \frac{F \cdot w_{2,F} + S \cdot w_{2,S}}{F + S} = \frac{R_N \cdot w_{2,RN} + E_1 \cdot w_{2,E1}}{R_N + E_1} \quad (2.37)$$

Após o estabelecimento do balanço global, devem ser estabelecidos balanços em cada estágio da coluna para determinar as composições em cada estágio e o número de estágios necessários para atingir a composição de R_N (Figura 2.6).

Fazendo o balanço no estágio 1 temos:

$$F + E_2 = E_1 + R_1 \quad (2.38)$$

Balanço para o estágio n :

$$R_{n-1} + E_{n+1} = E_n + R_n \quad (2.39)$$

Rearranjando a equação (2.39) para obter a diferença de vazão mássica (Δ):

$$F - E_1 = R_1 - E_2 = \Delta \quad (2.40)$$

O valor de Δ é constante em todos os estágios, então:

$$\Delta = F - E_1 = R_n - E_{n+1} = R_{N-1} - E_N = \dots \quad (2.41)$$

O mesmo pode ser feito para o componente 2 (linalol):

$$\Delta w_{2,\Delta} = F w_{2,F} - E_1 w_{2,E1} = R_n w_{2,Rn} - E_{n+1} w_{2,En+1} = R_{N-1} w_{2,RN-1} - E_N w_{2,EN} = \dots \quad (2.42)$$

Colocando a equação (2.41) em (2.42):

$$w_{2,\Delta} = \frac{F w_{2,F} - E_1 w_{2,E1}}{F - E_1} = \frac{R_n w_{2,Rn} - E_{n+1} w_{2,En+1}}{R_n - E_{n+1}} = \frac{R_{N-1} w_{2,RN-1} - E_N w_{2,EN}}{R_{N-1} - E_N} \quad (2.43)$$

As equações (2.40) e (2.41) podem ser escritas como:

$$F = \Delta + E_1 \quad R_n = \Delta + E_{n+1} \quad R_{N-1} = \Delta + E_N \quad (2.44)$$

Pode-se perceber pelas equações (2.41) que Δ é um ponto comum entre as linhas que ligam as correntes F e E_1 ; R_n e E_{n+1} ; R_{N-1} e E_N ; e assim por diante. A composição do ponto Δ é dada por $w_{2\Delta}$ e $w_{3\Delta}$, onde 2 é soluto (linalol) e 3 é o solvente.

Uma vez que a composição das correntes nas extremidades da coluna (S , R_N , E_1 e F) podem ser determinadas, $w_{2\Delta}$ pode ser calculado.

A determinação do número de estágios teóricos de uma coluna pode ser feita por metodologia gráfica na qual o ponto Δ é localizado no diagrama de equilíbrio líquido-líquido do sistema e, a partir da composição da alimentação, retas são traçadas até que se atinja o valor da composição do refinado (R_N).

Geankoplis (2003) apresenta outra metodologia gráfica utilizada para a determinação do número de estágios em um sistema líquido-líquido, a mesma utilizada para sistemas líquido-vapor. Esta metodologia baseia-se no procedimento gráfico mostrado na Figura 2.7.

Figura 2.7: Metodologia gráfica para a determinação do número de estágios teóricos em uma coluna de extração líquido-líquido em contracorrente.

Na Figura 2.7 os pontos A e B correspondem às composições das correntes existentes nas extremidades da coluna (Ponto A: Alimentação e Extrato; ponto B: Solvente e Refinado). A linha tracejada ilustra o procedimento gráfico para contagem do número de estágios da

coluna e os números (1 a N) correspondem ao número de estágios. O procedimento de cálculo do número de estágios ilustrado na Figura 2.7 é, de fato, baseado nas concentrações de soluto na corrente de refinado referentes à linha de operação e de equilíbrio (GEANKOPLIS, 2003).

Este procedimento de estimativa de número de estágios é válido quando ambas as linhas de operação e equilíbrio, em base livre de soluto, são retas em um determinado intervalo de concentrações.

Segundo descrito por Geankoplis (2003), quando a vazão do solvente (S) é muito baixa, um caso limite é atingido, no qual a linha que liga a vazão da alimentação e a vazão do extrato é igual a uma linha de amarração no equilíbrio. Isto basicamente significa que a linha de operação cruzou com a linha de equilíbrio. Neste caso, um número infinito de estágios será necessário para se realizar a operação desejada. Sendo assim, denomina-se esta vazão de solvente como sendo a vazão mínima de solvente e devem-se utilizar vazões maiores de solvente para que o processo de extração seja factível em um número de estágios finito.

2.10. Propriedades Físicas

O conhecimento do comportamento das propriedades físicas dos óleos é necessário para a compreensão e avaliação de transporte e separação em processos de extração, entretanto trabalhos acerca do comportamento reológico de sistemas contendo óleos essenciais são muito escassos. Esta situação resulta, em parte, da falta de dados experimentais, o que tem incentivado a execução de trabalhos que objetivem medir novos dados experimentais para estes sistemas, na tentativa de relacionar o comportamento físico do sistema sob uma variedade de condições de processamento (CERIANI *et al.*, 2011).

A determinação das relações entre as propriedades físicas e a composição das fases é de crucial importância para a melhoria do projeto e escalonamento de extratores líquido-líquido, especialmente para sistemas parcialmente miscíveis (SANAIOTTI *et al.*, 2010).

De acordo com Godfrey e Slater (1994) a diferença de densidade entre as fases é um dos parâmetros mais relevantes para a escolha do tipo de equipamento de extração líquido-líquido. Diferenças de densidade entre as fases superiores a 80 kg.m^{-3} são desejáveis para a utilização de colunas mecanicamente agitadas, tornando o funcionamento mais seguro, proporcionando maiores capacidades e evitando os fenômenos de inundação. Para diferenças

de densidade entre as fases menores que 50 kg.m^{-3} , extratores centrífugos ou conjuntos de misturadores são recomendados (SANAIOTTI *et al.*, 2010).

Sanaiotti *et al.* (2010) estudaram o comportamentos das propriedades físicas no processo de desacidificação de óleo de soja utilizando como solvente solução de etanol hidratado. Os autores mencionaram que devido à grande diferença de viscosidade entre as fases, o uso da fase oleosa como a fase contínua não é recomendado para colunas mecanicamente agitadas, no caso a PRDC. Além de maior resistência à transferência de massa, uma maior dissipação de energia mecânica por unidade de massa e, consequentemente, maior exigência de energia seria necessária para alcançar uma área interfacial equivalente se esta fase fosse considerada a fase dispersa.

O conhecimento sobre as propriedades de transporte, tais como viscosidade e densidade é de extrema importância para a construção de tubulações, acessórios e equipamentos utilizados na indústria que trabalha com produtos líquidos, assim como para a simulação e otimização de processos. Isto devido ao fato de as propriedades físicas afetarem as características de fluxo, a perda de energia devido ao atrito, coeficientes de transferência de calor, entre outras variáveis importantes (CERIANI *et al.*, 2007).

É importante colocar que poucos são os trabalhos que estudam a relação entre as propriedades físicas das fases com as variáveis de processo. Até então, grande parte dos trabalhos trata de sistemas com óleo vegetal (soja, por exemplo) (SANAIOTTI *et al.*, 2010) e consistiram basicamente na determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido, não sendo encontradas estas informações em experimentos com equipamentos de extração (em PRDC, por exemplo). Uma vez que o conhecimento das propriedades de transporte é de extremo valor para o dimensionamento de equipamentos de extração, justifica-se a importância de se estudar o comportamento físico das fases formadas no processo de desterpeação de óleo essencial por meio da extração líquido-líquido.

3. OBJETIVOS

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo principal o estudo da viabilidade técnica da aplicação da extração líquido-líquido na desterpenação de óleos essenciais cítricos. A técnica de extração por solvente foi aplicada utilizando-se uma micro coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), tendo como alimentação misturas contendo hidrocarboneto terpênico e composto oxigenado (solução modelo representante do óleo essencial) e como solvente misturas binárias de etanol com diferentes teores de água, a 25° C.

Desta forma, para atingir os objetivos propostos, foram realizadas as seguintes atividades:

- (a) Estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo proposto para o óleo essencial de frutas cítricas composto por: limoneno (1)/ linalol (2)/ etanol (3)/ água (4), a 25 °C;
- (b) Avaliação da influência dos seguintes parâmetros sobre o processo de desterpenação do sistema modelo em processo contínuo e sobre o comportamento das propriedades físicas das fases:
 - ✓ Teor de água no solvente (teores nominais de 30 e 40 % de água, em massa);
 - ✓ Teor de linalol na alimentação (mistura modelo com teores nominais de 5, 10 e 15 %, em massa);
 - ✓ Velocidade de rotação dos discos (150, 200 e 250 rpm);
 - ✓ Razão entre a vazão mássica de solvente e alimentação (valores nominais de 0,5; 1,25; 2,5 e 3,0).
- (c) Estudo do processo de desterpenação de óleo essencial de laranja bruto utilizando solvente alcóolico hidratado (40 % de água em massa, valor nominal).

Quanto aos objetivos específicos, estes estão enunciados a seguir:

- Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, do sistema modelo de óleo essencial cítrico composto por limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4), com os seguintes teores de água no solvente: 30 e 40%, em massa (valores nominais);
- Determinação dos valores de densidade e viscosidade das fases terpênica e solvente provenientes dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido;
- Estudo do processo de fracionamento (desterpenação) do sistema modelo de óleo essencial cítrico em coluna de discos rotativos perfurados operando de modo contínuo, regime permanente e em contra-corrente.
- Determinação dos valores dos seguintes índices:
 - ✓ Porcentagem de extração de linalol;
 - ✓ Porcentagem de extração de limoneno;
 - ✓ Teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente;
 - ✓ Porcentagem de migração de solvente para o óleo (fase refinado).
- Determinação das diferenças de densidade e de viscosidade das fases extrato e refinado oriundas da micro coluna PRDC.
- Caracterização de óleo essencial de laranja bruto e estudo da desterpenação deste por extração líquido líquido em PRDC.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Reagentes

- R (+) Limoneno (Sigma-Aldrich, 97-98%, CAS 5989-27-5, EUA);
- (+/-) Linalol (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 78-70-6, EUA);
- Octanal (Fluka - Sigma-Aldrich, > 98,0 %, CAS 124-13-0, EUA);
- (+/-) Citronelal (Sigma-Aldrich, ≥ 85 %, CAS 106-23-0, EUA);
- R (-) Carvona (Sigma-Aldrich, > 98 %, CAS 6485-40-1, EUA);
- Citral (Neral e Geranial) (Sigma-Aldrich, 95 %, CAS 5392-40-5, EUA);
- Terpineol (Sigma-Aldrich, 95 %, CAS 99-55-5, EUA);
- Mistura padrão de alcanos C₁₀-C₄₀ (Sigma-Aldrich, EUA);
- Etanol absoluto (Merck, 97,8%, CAS 64-17-5, Alemanha);
- 1-Propanol *chromasolv* (Sigma-Aldrich, 99,9%, CAS 71-23-8, EUA);
- Solução Karl Fischer isenta de piridina Combi Tritant 5 (Merck, eficiência 5,0 mg H₂O/ mL, Alemanha);
- Metanol PA (Quemis, CAS 67-56-1, Brasil) para análise de água por Karl Fischer;
- Clorofórmio PA (Merck, CAS 67-66-3, Alemanha) para análise de água por Karl Fischer;
- Gases especiais para cromatografia gasosa (Linde, 99,995%, Brasil): ar sintético super seco, hélio, hidrogênio;
- Etanol hidratado (Synth, 95%, Brasil);
- Óleo Essencial de Laranja bruto (*Louis Dreyfus Commodities*, Brasil).

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 de precisão 0,0001 g (Adam, modelo PW 254, EUA);
- Balança analítica eletrônica de precisão 0,00001 g (Sartorius, modelo CPA225D, Alemanha)
- 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);
- Cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (CG-EM) (Shimadzu, modelo QP 2010 Plus, Japão) com injetor automático (modelo AOC-5000, 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).
- Micro Coluna de Discos Rotativos Perfurados;
- Bombas Peristálticas Digitais (Cole Parmer Masterflex L/S modelo 77200-60, EUA);
- Agitador Mecânico (IKA, modelo *Eurostar Power Control Visc P7*, EUA);
- Tacômetro Digital (Icel, modelo TC-5010, Brasil).

4.1.3. Diversos

- *Vials* para cromatografia gasosa;
- Vidrarias em geral (béqueres, baguetas de vidro, provetas);
- Frascos de vidro âmbar;
- Seringas descartáveis com agulhas para amostragem (BD);
- Grades de tubos;
- Tubo de centrífuga de polipropileno com tampa (15 mL) (Corning).

4.2. Métodos

4.2.1. Identificação e quantificação dos componentes do óleo essencial de laranja bruto por CG-EM

A composição do óleo essencial de laranja bruto (doador pela empresa *Louis Dreyfus Commodities*) foi determinada em cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas (Laboratório de Tecnologia de Alta pressão e Produtos Naturais da FZEA-USP) com as seguintes condições experimentais: coluna ZBFFAP 0,25 µm, 30 m x 0,32 mm d.i. (Phenomenex, EUA); gás de arraste: hélio com vazão 1,56 mL/min; razão de *split* de 1:50; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura da coluna de (100 a 240) °C (rampa de aquecimento com taxa de 8 °C/min); temperatura da fonte íons de 200 °C; temperatura da interface entre a coluna e a fonte de íons de 245 °C. A energia de ionização foi de 70 eV na fonte e a faixa de varredura de massas foi de 40 a 800 m/z.

Os compostos voláteis presentes na amostra foram identificados conforme os seguintes critérios: comparação dos espectros de massas obtidos com os dados presentes nas bibliotecas NIST 08 e NIST 08s, contidas no *software CGMS solutions* versão 2.5, comparação dos tempos de retenção de componentes puros injetados nas mesmas condições analíticas que o óleo e comparação com os Índices de Kovats (KI) reportados na literatura.

Para o cálculo do Índice de Kovats (KI) (equação 4.1) dos componentes presentes no óleo, a mistura padrão de alcanos C₁₀-C₄₀ foi analisada sob as mesmas condições experimentais da amostra.

$$KI(x) = 100P_z + 100 \left[\frac{\log RT(x) - \log RT(P_z)}{\log RT(P_{z+1}) - \log RT(P_z)} \right] \quad (4.1)$$

Onde P_z é o número de carbonos do alcano imediatamente anterior ao analito, RT (x) é o tempo de retenção do analito, RT (P_z) é o tempo de retenção do alcano imediatamente anterior ao analito e RT (P_{z+1}) é o tempo de retenção do alcano imediatamente posterior ao analito.

A quantificação de cada composto presente no óleo essencial foi realizada em cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG-DIC) com base na área do pico cromatográfico utilizando o procedimento de normalização interna sem correções para o fator de resposta.

4.2.2. Construção das Curvas de Calibração para quantificação dos componentes por CG-DIC

Para possibilitar a quantificação dos componentes limoneno, linalol e etanol presentes nas fases provenientes do estudo do equilíbrio ou extração em coluna, com exceção da água, foi necessária a construção de curvas de calibração, sendo que 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 0,00001 g) e analisadas no cromatógrafo gasoso.

As condições experimentais utilizadas foram: coluna DBFFAP 0,25 μm , 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 250 °C; temperatura da coluna de (100 a 240) °C (taxa de 8 °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.

4.2.3. Determinação dos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido

O estudo do equilíbrio de fases foi realizado de acordo com a metodologia descrita por CHIYODA *et al.* (2011) e KOSHIMA *et al.* (2012). Para a construção dos sistemas modelo de óleo essencial cítrico foram preparadas soluções de massas exatamente conhecidas do composto representante dos hidrocarbonetos terpênicos (limoneno) e do composto representante dos hidrocarbonetos oxigenados (linalol).

Foram preparadas, também, duas soluções alcoólicas contendo o teor desejado de água no solvente etanólico (30 e 40%, em massa, valores nominais). Esta preparação foi realizada por meio de adição de água deionizada ao etanol absoluto (99%) 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 (composto terpênico + composto oxigenado, solvente etanol + água) foi pesado em balança analítica (precisão 0,0001 g) 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 mecânico, centrifugados para a aceleração da separação de fases por 30 minutos a 5000 g e estabelecimento do equilíbrio mecânico, 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 por cerca de 20 horas em banho termostatzado, a $25,0 \pm 0,1$ °C para o estabelecimento do equilíbrio térmico. 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.

Os sistemas foram preparados na proporção 1:1 (mistura modelo de óleo essencial: solvente etanólico). Ambos os sistemas foram determinados em pelo menos duplicata.

4.2.4. Experimentos de extração em Micro Coluna de Discos Rotativos Perfurados

A Tabela 4.1 apresenta a quantidade de ensaios realizados em micro coluna de discos rotativos perfurados em relação às condições experimentais. Foram realizados 44 experimentos de fracionamento da mistura modelo variando-se a velocidade de rotação dos discos, teor de linalol na alimentação e razão entre as vazões mássicas das correntes de solvente e alimentação. Em relação aos experimentos de fracionamento do óleo essencial de laranja bruto, este foi realizado em duplicata.

Para os experimentos variando-se a velocidade de rotação dos discos utilizou-se alimentação com 5 % de linalol (valor nominal, em massa) e razão S/F igual a 1,25 (valor nominal). Para os experimentos nos quais foi avaliada a influência da composição da alimentação adotou-se velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm e razão S/F igual a 1,25 (valor nominal). Já para os experimentos variando-se a razão S/F, foi utilizado alimentação com 5 % de linalol (valor nominal, em massa) e velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm. Por fim, para o experimentos de fracionamento do óleo de laranja bruto adotou-se velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm e razão S/F = 1,25 (valor

nominal). Em todos os experimentos o solvente foi estabelecido como fase contínua e a alimentação (óleo essencial) foi estabelecida como fase dispersa.

Tabela 4.1: Quantidade de experimentos realizados em relação às condições experimentais.

Teor de Linalol na Alimentação ¹	Velocidade de Rotação dos Discos (rpm)	Razão S/F ²	Teor de Água no Solvente ³		Total
			30	40	
5	150	0,5	2	2	4
		1,25	4	2	6
		2,5	4	4	8
		3,0	2	3	5
	200	1,25	3	4	7
	250	1,25	2	3	5
10	150	1,25	2	2	4
15	150	1,25	3	2	5
Óleo Essencial de Laranja bruto	150	1,25	-	2	2
Total			22	24	46

¹Teor de linalol na alimentação em % (valores nominais);

²Razão entre as vazões mássicas das correntes solvente e alimentação;

³Teor de água no solvente em % (valores nominais).

De forma genérica, o processo de extração líquido-líquido em contracorrente está esquematizado na Figura 4.1.

Figura 4.1: Esquema de coluna de extração líquido-líquido em contracorrente.

Vale ressaltar que o sentido da alimentação, bem como da coleta das correntes de saída (extrato e refinado) depende das densidades das fases. Neste caso, como a alimentação é menos densa que o solvente, esta foi colocada na região inferior da coluna e a corrente de extrato (ou fase solvente), por sua vez, foi retirado na região inferior.

A Figura 4.2 trata-se de uma foto capturada do equipamento em operação no Laboratório de Engenharia de Separações (LES) da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA/USP.

Figura 4.2: Micro Coluna de Discos Rotativos Perfurados.

Figura 4.3: Discos com diferentes quantidades de perfurações: (a) 16; (b) 25 e (c) 33.

Como por ser visto na Figura 4.2, a micro coluna é encamisada, possibilitando o controle da temperatura de extração. O equipamento é escalonável, possuindo roscas sem fim entre suas porções, o que possibilita o acoplamento de mais peças centrais, aumentando assim seu comprimento e, conseqüentemente, aumentando a extensão da região de extração. Existe também a possibilidade de troca dos discos, com maior ou menor número de perfurações (Figura 4.3), bem como o controle da rotação dos discos. Pode-se também modificar o tamanho da região de separação superior e inferior, com a mudança das peças. Utilizaram-se discos com maior número de perfurações devido à maior área de escamento ($1,62 \text{ cm}^2$).

A Figura 4.4 apresenta os detalhes construtivos da micro coluna tipo PRDC utilizada nos experimentos de desterpenação.

Figura 4.4: Detalhes construtivos da coluna de extração líquido-líquido tipo PRDC onde: (1) eixo de rotação dos discos; (2) discos perfurados; (3) entrada da alimentação; (4) entrada do solvente; (5) distribuidor da corrente de alimentação; (6) saída da fase extrato; (7) saída de fase refinado; (8) interface entre fase extrato e refinado; (9) entrada e saída de água de refrigeração a 25°C ; (10) região de agitação das fases (região de troca mássica); (11) região superior de separação de fases; (12) região inferior de separação de fases; (13) roscas sem fim para união das peças; (14) camisa.

A micro coluna PRDC possui as seguintes características:

- Região de extração (Figura 4.4 – região nº 10):
 - altura = 15,5 cm;
 - diâmetro externo = 5,0 cm;
 - diâmetro interno = 2,8 cm;
 - volume da região de extração = 71,43 cm³.
- Região de separação superior (Figura 4.4 – região nº 11):
 - altura = 14,2 cm;
 - diâmetro externo = 5,0 cm;
 - diâmetro interno = 2,8 cm.
- Região de separação inferior (Figura 4.4 – região nº 12):
 - altura = 10,6 cm;
 - diâmetro externo = 5,0 cm;
 - diâmetro interno = 2,8 cm;
 - diâmetro da entrada da alimentação = 1,6 cm.
- Discos (Figura 4.4 – região nº 2):
 - diâmetro = 2,65 cm;
 - quantidade = 10;
 - número de perfurações = 33 (Figura 4.3c);
 - diâmetro da perfuração = 0,25 cm;
 - distância entre os discos = 1,31 cm;
 - espessura do disco = 0,15 cm;
 - diâmetro da perfuração do eixo = 0,35 cm;
 - área livre de escoamento (área total de perfuração) = 1,62 cm²;
 - área não perfurada = 3,80 cm².

Para todos os experimentos a micro coluna PRDC foi montada da seguinte forma:

- 1 região de extração (Figura 4.4 – região nº 10);
- 10 discos perfurados;
- Discos com maior número de perfurações (Figura 4.2c)
- Temperatura controlada em 25 °C;
- Pressão ambiente local (749 mmHg).

4.2.4.1. Experimentos de Extração – Sistema Modelo

Para a execução dos experimentos de extração foram utilizadas como alimentação do equipamento misturas modelo de óleo essencial cítrico, previamente preparadas através da adição de massas exatamente conhecidas de representante da classe de oxigenados (linalol) e representante da classe dos hidrocarbonetos terpênicos (limoneno). Foram utilizadas alimentações compostas por 5, 10 e 15 % de linalol (valores nominais, em massa).

Soluções de etanol hidratado com teores de 30 e 40 % (valores nominais, em massa) foram utilizadas como solvente para o processo de extração.

4.2.4.2. Experimentos de Extração – Sistema Real

Realizou-se um experimento (em duplicata) de desterpenação de óleo essencial de laranja bruto doado pela empresa *Louis Dreyfus Commodities*, unidade produtora de suco de laranja natural (*Not From Concentrate* – NFC) e concentrado (*Frozen Concentrate Orange Juice* – FCOJ). As metodologias utilizadas para o experimento, análise e interpretação dos dados foram as mesmas que as utilizadas para realização dos experimentos de desterpenação dos sistemas modelo em equipamento PRDC. A caracterização do óleo essencial de laranja bruto foi realizada conforme descrito no item 4.2.1 e a determinação da composição do óleo essencial e das correntes refinado e extrato foi feita utilizando as curvas de calibração obtidas para os componentes limoneno, linalol e etanol (item 4.2.2).

4.2.4.3. Operação do Equipamento PRDC

Primeiramente, a coluna foi preenchida pelo solvente (etanol com 30 ou 40 % de água, em massa) e, em seguida, o motor responsável pela rotação dos discos foi ligado, selecionando-se o valor de velocidade de rotação escolhido para a realização do experimento. A partir deste momento iniciou-se o bombeamento da alimentação (mistura modelo com 5, 10 ou 15 % de linalol - em massa; ou óleo essencial de laranja bruto) iniciando-se o processo de desterpenação. Vale mencionar que ambas as correntes foram introduzidas no equipamento por meio de bombas peristálticas digitais e a velocidade de rotação dos discos foi aferida com a utilização de tacômetro digital.

À medida que as fases dispersa (fase terpênica ou refinado) e contínua (fase solvente ou extrato) se misturavam ao longo da região de extração (entre os discos em rotação - Figura 4.5a), ocorria acumulação da fase terpênica na porção superior da coluna formando uma interface entre as fases. Aguardou-se o momento em que o acúmulo (interface) atingisse uma altura pré-estabelecida (Figura 4.5b) e, então, deu-se início à coleta das fases terpênica (refinado) e solvente (extrato). Neste momento a coluna atingiu seu regime estacionário, ou seja, as correntes de entrada e saída foram bombeadas constantemente, não havendo acúmulo no interior do equipamento. A coleta da fase extrato foi realizada na porção inferior da coluna (Figura 4.5c) e a fase refinado, por sua vez, na porção superior acima da entrada do solvente (Figura 4.5b).

A partir do momento em que o processo atingiu regime estacionário, iniciou-se a coleta de amostras das correntes de saída (extrato e refinado). As amostras da fase refinado e extrato foram retiradas nos tempos 15, 30, 45, 60, 75 e 105 minutos de operação (em regime permanente) e colocadas em frascos de vidro âmbar. Após a coleta, as amostras foram imediatamente pesadas e colocadas em seringas descartáveis. Em seguida certa quantidade da amostra foi pesada em *vial* de vidro e diluída com 1-propanol na proporção mássica 1:1 e submetidas à análise cromatográfica segundo descrito no item 4.2.5.1.

A razão entre as vazões mássicas (em g/min) da alimentação do solvente variou de 0,5 a 3,0 e a rotação dos discos variou de 150 a 250 rpm. A temperatura de execução dos experimentos foi estabelecida em 25 °C controlada por banho termoeletrificado e sob pressão atmosférica local igual a 749 mmHg.

Foram realizadas medidas de vazão mássica da alimentação e solvente no início e no final do processo por meio de pesagem da massa bombeada no intervalo de 1 min. As vazões de saída das correntes de refinado e extrato foram determinadas pela razão entre a massa coletada e o tempo de coleta de cada amostra. Todas as vazões foram expressas em g/min para facilitar os cálculos de balanço de massa apresentados no item 4.2.7.4.

(a)

(b)

(c)

Figura 4.5: Regiões da micro coluna PRDC: (a) Região de troca mássica. (b) Região de separação superior; (c) Região de separação inferior.

4.2.4.4. Determinação do Perfil de Componentes

As composições das fases refinado e extrato oriundas da micro coluna PRDC, bem como a composição da alimentação (mistura modelo - composta por limoneno e linalol – ou óleo essencial de laranja bruto), foram determinadas de acordo com a metodologia descrita no item 4.2.5.1 para determinação do teor de limoneno, linalol e etanol e item 4.2.5.2 para determinação do teor de água, em fração mássica.

4.2.5. Caracterização das fases extrato e refinado

4.2.5.1. Determinação do teor de etanol, limoneno e linalol por CG-DIC

As fases terpênica e solvente ou refinado e extrato, respectivamente, provenientes dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, bem como dos experimentos de extração na coluna PRDC, foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). A identificação dos compostos foi realizada por comparação dos tempos 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 4.2.2. As condições experimentais utilizadas foram semelhantes às descritas para a construção das curvas de calibração (vide item 4.2.2).

4.2.5.2. Determinação do Teor de água nas Fases por Titulação Karl Fischer

O teor de água no solvente etanólico, limoneno, linalol, óleo essencial de laranja bruto, bem como nas fases provenientes dos experimentos de equilíbrio e extração em micro coluna PRDC 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, é calculada através da expressão (4.2):

$$\text{Água (\%)} = \frac{(V_{KF} \times T) \times 100}{m_{amostra}} \quad (4.2)$$

Onde V_{KF} é o volume da solução Karl Fischer gasto para titulação (mL); T é o título da solução Karl Fischer (g/g) e $m_{amostra}$ é a massa de amostra (g).

Vale salientar que todas as análises foram realizadas pelo menos em triplicata.

4.2.6. Medição das Propriedades Físicas

Os valores de densidade dos materiais puros (linalol, limoneno, etanol e água) e misturas foram determinados em Densímetro digital de bancada. Amostras dos componentes ou das misturas foram injetadas diretamente no equipamento, que após estabilização da temperatura (25 °C) forneceu o resultado direto da densidade. Todas essas medidas foram realizadas em triplicata.

As viscosidades das matérias-primas puras (linalol, limoneno, etanol e água) bem como de suas misturas após o estabelecimento do equilíbrio de fases, no caso dos experimentos de equilíbrio ou das fases oriundas da coluna de extração, foram determinadas em 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.

4.2.7. Cálculos para verificação da qualidade dos dados experimentais

4.2.7.1. Cálculos de Balanço de Massa referentes aos experimentos de equilíbrio líquido-líquido

Com o objetivo de verificar a qualidade dos resultados experimentais, o procedimento descrito em Chiyoda *et al.* (2011) e Koshima *et al.* (2012), originalmente sugerido por Marcilla *et al.* (1995) foi utilizado. De acordo com esta metodologia, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema, como mostrado na equação (4.3), a seguir:

$$M^{PM}w_{i,PM} = M^{FS}w_{i,FS} + M^{FT}w_{i,FT} \quad (4.3)$$

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 M é a matriz formada pelos valores de $w_{i,PM} = M^{FS}$, B é a matriz transformação (composta pelos valores de $w_{i,FT}$ e $w_{i,FS}$) e P é a matriz formada pela massa de cada fase (M^{FT} e M^{FS}), o sistema pode ser escrito como:

$$M = B \cdot P \quad (4.4)$$

Cálculos matemáticos levam a seguinte expressão:

$$P = (B^T B)^{-1} B^T M \quad (4.5)$$

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

Desta forma, os valores de M^{FT} e M^{FS} (matriz P) que minimizam os erros do sistema podem ser calculados. Os desvios relativos do sistema (δ) entre a soma ($M^{FT} + M^{FS}$) e M^{PM} , foram calculados de acordo com a expressão da equação (4.6).

$$\delta = [|(M^{FT} + M^{FS}) - M^{PM}|/M^{PM}] \times 100 \quad (4.6)$$

Os desvios relativos para o balanço de massa de cada componente i do sistema (δ_i) podem ser calculados de acordo com a expressão (4.7):

$$\delta_i = [|(M^{FS}w_{i,FS} + M^{FT}w_{i,FT}) - M^{PM}w_{i,PM}|/M^{PM}w_{i,PM}] \times 100 \quad (4.7)$$

4.2.7.2. Equação de Othmer & Tobias para Verificação da Qualidade dos Dados Experimentais de Equilíbrio Líquido-Líquido

A correlação proposta por Othmer & Tobias (1942), matematicamente expressa pela equação linearizada (4.8), 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 $\ln\{(1-w_{\text{solvente,FS}})/(w_{\text{solvente,FS}})\}$ versus $\ln\{(1-w_{\text{limoneno,FT}})/(w_{\text{limoneno,FT}})\}$, onde $w_{\text{solvente,FS}}$ é a fração mássica do solvente (etanol e água) na fase solvente e $w_{\text{limoneno,FT}}$ é a fração mássica de limoneno na fase terpênica (OLIVEIRA, 2009; MADURO, 2009).

$$\ln \left[\frac{(1-w_{\text{solvente,FS}})}{w_{\text{solvente,FS}}} \right] = c_1 + c_2 \ln \left[\frac{(1-w_{\text{limoneno,FT}})}{w_{\text{limoneno,FT}}} \right] \quad (4.8)$$

No qual c_1 e c_2 são os coeficientes linear e angular respectivamente.

4.2.7.3. Estimativa das Incertezas Relacionadas aos Coeficientes de Distribuição e Seletividade por Propagação de Erros

Grande parte dos resultados de equilíbrio líquido-líquido referentes à esta dissertação de mestrado é apresentada em termos de coeficiente de distribuição (k_i) e seletividade ($S_{i/j}$). Tendo este fato em vista, utilizou-se a equação de propagação de erros definida por Cruz *et al.* (1997), a fim de se estimar Δk_i e $\Delta S_{i/j}$, incertezas relacionadas ao k_i e $S_{i/j}$ respectivamente. Os valores de Δk_i e $\Delta S_{i/j}$ são determinados pelas equações (4.9) e (4.10).

$$\Delta k_i = k_i \sqrt{\left(\frac{\Delta w_{i,FS}}{w_{i,FS}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta w_{i,FT}}{w_{i,FT}} \right)^2} \quad (4.9)$$

$$\Delta S_{i/j} = S_{i/j} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_i}{k_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_j}{k_j} \right)^2} \quad (4.10)$$

Onde k_i é o coeficiente de distribuição do componente i (equação 2.1), $\Delta w_{i,FS}$ é o desvio padrão da fração mássica do componente i na fase solvente, $\Delta w_{i,FT}$ 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 e $S_{i/j}$ é a seletividade do componente i em relação ao componente j (equação 2.2).

4.2.7.4. Cálculos de Balanços de Massa referentes aos experimentos de extração em micro coluna de Discos Rotativos Perfurados

Com o conhecimento das vazões mássicas (em g/min) e da composição das correntes de alimentação e solvente, bem como as composições e as vazões das correntes de saída (extrato e refinado), foram realizados cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos resultados experimentais. O balanço de massa global permite uma visão geral do processo em relação às massas de entrada e saída, não especificando os componentes, sendo assim são consideradas apenas as massas totais de entrada e de saída da coluna. O erro relativo ao balanço de massa global (E_{BMG}) foi determinado conforme mostrado na equação (4.11).

$$E_{BMG} = \frac{|(F+S)-(E+R)|}{(F+S)} \times 100 \quad (4.11)$$

Onde F é a vazão mássica de entrada da alimentação (g/min); E é a vazão mássica de saída do extrato (g/min); R é a vazão mássica de saída do refinado (g/min) e S é a vazão mássica de entrada do solvente.

O erro relativo do balanço de massa para cada componente i presente no sistema (E_{BMi}) foi calculado a partir da equação (4.12).

$$E_{BMi}(\%) = \frac{|(w_{i,F} \cdot F + w_{i,S} \cdot S) - (w_{i,E} \cdot E + w_{i,R} \cdot R)|}{(w_{i,F} \cdot F + w_{i,S} \cdot S)} \times 100 \quad (4.12)$$

Onde $w_{i,F}$ é a fração mássica do componente i na alimentação, F é a vazão mássica de entrada da alimentação (g/min); $w_{i,S}$ é a fração mássica do componente i no solvente; S é a vazão mássica de entrada do solvente (g/min); $w_{i,E}$ é a fração mássica do componente i na fase extrato; E é a vazão mássica de saída do extrato (g/min); $w_{i,R}$ é a fração mássica do componente i na fase refinado; R é a vazão mássica de saída do refinado (g/min).

4.2.8. Avaliação do processo de extração líquido-líquido através do cálculo dos Índices de Extração

Visando a melhor compreensão do processo de desterpenação por extração com solvente no equipamento do tipo PRDC, foram calculadas a porcentagem total de linalol extraído da mistura modelo (%Ext LOL) e a composição de linalol na fase extrato em base livre de solvente (%LE). Estes índices estão apresentados nas equações 4.13 e 4.14 respectivamente, conforme proposto por Arce *et al.* (2006) e Romero *et al.* (2010).

$$(\%Ext\ LOL) = \frac{E.w_{2,E}}{F.w_{2,F}} \times 100 \quad (4.13)$$

Na qual $E.w_{2,E}$ e $F.w_{2,F}$ tratam-se das vazões mássicas de linalol no extrato e na alimentação respectivamente (g/min).

$$(\%LE) = \frac{E.w'_{2,E}}{(E.w'_{2,E} + E.w'_{1,E})} \times 100 \quad (4.14)$$

Na qual $w'_{2,E}$ e $w'_{1,E}$ tratam-se das frações mássicas de linalol e limoneno no extrato, respectivamente, expressos em base livre de solvente.

Outros índices foram propostos neste trabalho para melhor interpretação dos dados, como a porcentagem total de limoneno extraído (%Ext LIM) e o índice de migração de solvente para a fase terpênica (%M solv), calculados segundo as equações 4.15 e 4.16.

$$(\%Ext\ LIM) = \frac{E.w_{1,E}}{F.w_{1,F}} \times 100 \quad (4.15)$$

Na qual $w_{1,E}$ e $w_{1,F}$ são frações mássicas de limoneno no extrato e na alimentação respectivamente.

$$(\%M\ Solv) = \frac{R.w_{3,R} + R.w_{4,R}}{S.w_{3,S} + S.w_{4,S}} \times 100 \quad (4.16)$$

Na qual $w_{3,R}$ e $w_{4,R}$ representam frações mássicas de etanol e água no refinado e $w_{3,S}$ e $w_{4,S}$ são as frações mássicas de etanol e água no solvente, respectivamente.

4.2.9. Cálculo do Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa

Para avaliar os experimentos de desterpeação em relação à transferência de massa do soluto (linalol), além do conhecimento dos coeficientes de partição, estimam-se coeficientes globais volumétricos de transferência de massa baseados em unidades de concentração da fase dispersa, no caso a fase refinado (RODRIGUES, 2004; PORTO *et al.*, 2000).

Os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa, calculados para todo o equipamento, foram determinados através da equação (4.17). Esta metodologia de cálculo foi utilizada por diversos autores e para diversas configurações de coluna, tais como coluna de discos rotativos perfurados (PINA e MEIRELLES, 2000; RODRIGUES, 2004; PORTO *et al.*, 2000; SARUBBO *et al.*, 2003, 2005; CAVALCANTI *et al.*, 2008; SÁ, 2007); coluna empacotada (IGARASHI *et al.*, 2004) e coluna *spray* (JAFARABAD *et al.*, 1992 e PAWAR *et al.*, 1997). Segundo Treybal (1980), o cálculo baseia-se no princípio que o soluto se transfere para a fase extrato de forma constante, ou seja, não depende de sua concentração nas fases e a curva de equilíbrio é uma reta.

$$R' \times (w'_{2,F} - w'_{2,R}) = K_R \times a \times V \times \Delta w'_{R,2M} \quad (4.17)$$

Na qual:

R' = vazão mássica da fase dispersa (refinado) em base livre de linalol [g/min];

$w'_{2,F}$ = fração mássica de linalol na alimentação em base livre de linalol;

$w'_{2,R}$ = fração mássica de linalol no refinado em base livre de linalol;

$K_R \times a$ = coeficiente global volumétrico de transferência de massa (s^{-1})

K_R = coeficiente global de transferência de massa [kg de linalol/ ($m^2.s.(kg \text{ de linalol/ kg de fase refinado}))$];

a = área de transferência de massa por unidade de volume da região de extração (m^2/m^3);

V = volume da região de extração (m^3);

$\Delta w'_{R,2M}$ = média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna, baseada nas unidades de concentração da fase refinado, em base livre de linalol.

O termo $\Delta w'_{R,2M}$ foi calculado através da relação entre as concentrações de equilíbrio após a elaboração da curva de equilíbrio (equação 4.18). Os termos $w'_{2,F}$ e $w'_{2,R}$ foram obtidos a partir das composições das correntes dos experimentos de extração PRDC.

$$\Delta w'_{R,2M} = \frac{\Delta w_A - \Delta w_B}{\ln\left(\frac{\Delta w_A}{\Delta w_B}\right)} \quad (4.18)$$

Na qual:

Δw_A = diferença absoluta entre $w'_{2,F}$ e $w'_{2,R}^*$;

Δw_B = diferença absoluta entre $w'_{2,R}$ e $w'_{2,S}$.

O termo $w'_{2,R}^*$ trata-se da fração mássica de linalol na fase refinado no equilíbrio correspondente à $w'_{2,E}$ (fração mássica de linalol na fase extrato). O termo $w'_{2,S}$ corresponde à fração mássica de linalol no solvente. Como o solvente foi composto por etanol e água, este valor é igual a zero.

O cálculo de $K_R a$ trata-se, de fato, de uma estimativa, uma vez que alguns efeitos, tais como dispersão axial e a própria transferência de massa de outros compostos não foram considerados no cálculo. Desta forma, os coeficientes calculados devem ser considerados como coeficientes globais aparentes de transferência de massa (SÁ, 2007), porém são extremamente úteis para o estudo simples da transferência de massa do componente de interesse (linalol).

4.2.10. Estimativa do Número de Estágios Teóricos da Coluna

O número de estágios teóricos da coluna de extração foi estimado com base nas concentrações de soluto (linalol) na corrente refinado referentes à linha de operação e curva de equilíbrio, como ilustrado na Figura 2.7 e equação (4.19).

$$N = \frac{\log[(w'_{2,R} - w'_{2,R}^*) / (w'_{2,F} - w'_{2,E}^*)]}{\log[(w'_{2,E}^* - w'_{2,R}^*) / (w'_{2,F} - w'_{2,R})]} \quad (4.19)$$

Na qual:

$w'_{2,R}$: fração mássica de linalol na corrente refinado em base livre de linalol;

$w'_{2,R}^*$: fração mássica de linalol na fase terpênica em base livre de linalol;

$w'_{2,F}$: fração mássica de linalol na alimentação em base livre de linalol;

$w'_{2,E}^*$: fração mássica de linalol na corrente extrato em base livre de linalol

As frações $w'_{2,R}^*$ e $w'_{2,E}^*$ são calculadas pelas relações de equilíbrio.

Conforme citado por Rodrigues (2004), a abordagem expressa na equação (4.19) faz com que a coluna diferencial seja transformada em uma coluna de múltiplos estágios.

4.2.11. Análise Estatística

Os valores médios dos resultados provenientes dos experimentos de desterpenação na micro coluna de discos rotativos perfurados (índices de extração, coeficientes globais volumétricos de transferência de massa, número de estágios teóricos e diferença das propriedades físicas entre as fases extrato e refinado) foram comparados por análise de variância utilizando o teste de Duncan ao nível de significância de 5%, com o auxílio do programa SAS® (Versão 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Óleo Essencial de Laranja Bruto por CG-EM

Conforme metodologia descrita no item 4.2.1, o óleo essencial de laranja bruto foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) a fim de se identificar e quantificar os componentes presentes. Os resultados obtidos da análise do óleo essencial de laranja são apresentados na Tabela 5.1, e as quantidades em % de área estão normalizadas, ou seja, foram desconsiderados os componentes em menor concentração.

Tabela 5.1: Composição química normalizada do óleo essencial de laranja bruto.

Componente	Tempo de retenção (min)	Índice de Kovats	Identificação	%
α -pineno	1,00	1094	Padrão	2,37
d-limoneno	1,06	1212	Padrão	96,31
Octanal	1,25	1250	Padrão	0,28
Nonanal	1,61	1406	NIST-MS	0,03
Citronelal	2,03	1446	Padrão	0,24
Linalol	2,40	1475	Padrão	0,43
Octanol	2,46	1479	NIST-MS	0,07
Germacreno	2,76	1499	NIST-MS	0,01
Cariofileno + Undecanal	2,83	1604	NIST-MS	0,05
Neral	3,52	1648	Padrão	0,04
α -terpineol	3,63	1654	Padrão	0,04
Dodecanal	3,70	1658	NIST-MS	0,03
Valenceno	3,80	1663	NIST-MS	0,04
Geranial	3,99	1673	Padrão	0,07

Para a identificação dos componentes foram utilizadas três abordagens: comparação dos espectros de massas obtidos com os dados presentes nas bibliotecas NIST 08 e NIST 08s; comparação dos tempos de retenção de componentes puros injetados nas mesmas condições analíticas que o óleo; e comparação com os Índices de Kovats (KI).

Conforme mostrado na Tabela 5.1, os compostos nonanal, octanol, germacreno, cariofileno, undecanal, dodecanal e valenceno foram identificados com base na comparação

dos espectros das bibliotecas NIST 08 e NIST 08s, e os demais foram identificados por comparação com tempo de retenção dos compostos puros (padrões).

Segundo descrito por Skoog (2002), a análise de espectrometria de massas baseia-se na ionização dos componentes presentes na amostra injetada. Os íons são separados em um analisador de massas conforme sua relação massa-carga (m/z) e detectados em um detector. A intensidade do sinal em função da razão m/z é convertida em dados, gerando o espectro de massas correspondente ao componente.

O espectro de massas apresenta a distribuição dos íons, dos fragmentos de íons e suas intensidades relativas. Cada composto presente na amostra é fragmentado de forma particular de acordo com sua estrutura química, formando um espectro característico do componente o qual permite sua identificação por comparação dos espectros presentes na biblioteca digital (OLIVEIRA, 2001).

As Figuras 5.1 a 5.7 apresentam a comparação entre os espectros obtidos para o componente analisado (nonanal, octanol, germacreno, cariofileno, undecanal, dodecanal e valenceno) e os da biblioteca NIST. Para estes compostos a similaridade entre os espectros do componente e da biblioteca foi de 97, 97, 86, 89, 92, 95, 90 %, respectivamente.

Não foi possível a utilização do índice de Kovats para a determinação dos componentes, pois não foram encontrados resultados referentes à coluna utilizada para comparação dos resultados.

Figura 5.1: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto nonanal da biblioteca NIST (b). Similaridade: 97 %.

Figura 5.2: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto octanol da biblioteca NIST (b). Similaridade: 97 %.

Figura 5.3: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto germacreno da biblioteca NIST (b). Similaridade: 86 %.

Figura 5.4: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto cariofileno da biblioteca NIST (b). Similaridade: 89 %.

Figura 5.5: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto undecanal da biblioteca NIST (b). Similaridade: 92 %.

Figura 5.6: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto dodecanal da biblioteca NIST (b). Similaridade: 95 %.

Figura 5.7: Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto valenceno da biblioteca NIST (b). Similaridade: 90 %.

5.2. Curvas de Calibração para a Quantificação dos Componentes por CG-DIC

De acordo com as condições experimentais descritas no item 4.2.2, foram construídas curvas de calibração em massa utilizando-se os componentes puros do óleo essencial cítrico modelo (limoneno e linalol) e etanol a fim de possibilitar a quantificação destes componentes nas fases oriundas do estudo de equilíbrio e do estudo do processo de desterpenação em PRDC. Os resultados obtidos para o limoneno, linalol e etanol estão mostrados nas Figuras 5.8 a 5.10, respectivamente.

Figura 5.8: Curva de calibração, em massa, para o componente limoneno.

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 (limoneno, linalol e etanol), bem como os coeficientes de determinação, estão mostradas nas equações (5.1), (5.2) e (5.3).

$$\text{lim}(\%) = 3,82 \cdot 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9997 \quad (5.1)$$

$$\text{lol}(\%) = 4,31 \cdot 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9991 \quad (5.2)$$

$$\text{et}(\%) = 9,13 \cdot 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9988 \quad (5.3)$$

Os gráficos apresentados nas Figuras 5.8 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, 5.2 e 5.3).

É possível verificar, a partir das curvas de calibração em massa, que os coeficientes de determinação apresentaram valores satisfatórios, próximos de 1,0.

Além disso, foram realizados testes de validação para as curvas de calibração nos quais misturas com composições com precisão de 0,0001 g foram submetidas às análises cromatográficas. Os desvios médios atingidos na validação das curvas foi de 6,45 % para a fase solvente e 0,76 % para a fase terpênica. De posse das curvas e das áreas obtidas por meio dos cromatogramas foi possível obter as composições calculadas para cada componente presente na mistura.

5.3. Estudo do Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas contendo limoneno, linalol, etanol e água, a 25 °C

5.3.1. Experimentos de Equilíbrio

O conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse se faz necessário para melhor compreensão dos fenômenos de transferência de massa dos componentes presentes no sistema entre as fases. Em processos de extração, informações acerca do equilíbrio de fases tornam-se cruciais (KOSHIMA, 2011).

Como mencionado no item 4.2.3, foram construídos sistemas modelo compostos por limoneno, linalol, etanol e água, com teores variados e conhecidos dos componentes da mistura. Os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos a $(25,0 \pm 0,1)$ °C expressos em fração mássica, bem como as propriedades físicas de algumas linhas de amarração, estão apresentados nas Tabelas 5.2 e 5.3. Observa-se que algumas linhas de amarração foram determinadas em duplicata e outras em triplicata.

Tabela 5.2: Dados de equilíbrio líquido-líquido e propriedades físicas das fases para o sistema limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4), a $(25 \pm 0,1)$ °C. Solvente com $31,77 \pm 0,39$ % de água, em massa.

Ponto de Mistura (PM)				Fase Terpênica (FT)						Fase Solvente (FS)					
w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	ρ ¹	η ²	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	ρ ¹	η ²
0,4995	0,0000	0,3415	0,1590	0,9731	0,0000	0,0251	0,0018	0,83731	0,8521	0,0295	0,0000	0,6553	0,3151	0,8647	1,9859
0,5000	0,0000	0,3411	0,1588	0,9719	0,0000	0,0253	0,0028			0,0152	0,0000	0,6615	0,3233		
0,4845	0,0158	0,3410	0,1588	0,9448	0,0164	0,0356	0,0031	-	-	0,0277	0,0147	0,6385	0,3191	-	-
0,4770	0,0148	0,3467	0,1615	0,9462	0,0151	0,0351	0,0036			0,0331	0,0137	0,6433	0,3099		
0,4847	0,0153	0,3497	0,1502	0,9401	0,0156	0,0410	0,0033			0,0328	0,0128	0,6551	0,2993		
0,4739	0,0252	0,3417	0,1591	0,9282	0,0260	0,0420	0,0038	-	-	0,0346	0,0216	0,6360	0,3078	-	-
0,4750	0,0252	0,3410	0,1588	0,9277	0,0262	0,0428	0,0033			0,0334	0,0206	0,6254	0,3207		
0,4750	0,0252	0,3496	0,1501	0,9211	0,0263	0,0493	0,0033			0,0357	0,0215	0,6416	0,3012		
0,4508	0,0503	0,3404	0,1585	0,8696	0,0574	0,0671	0,0059	0,83635	0,9171	0,0289	0,0395	0,6096	0,3219	0,8647	2,0686
0,4503	0,0505	0,3406	0,1586	0,8723	0,0568	0,0648	0,0061			0,0410	0,0398	0,6068	0,3124		
0,4474	0,0504	0,3513	0,1509	0,8629	0,0570	0,0740	0,0062			0,0385	0,0400	0,6306	0,2910		
0,3998	0,1001	0,3412	0,1589	0,7444	0,1233	0,1168	0,0156	0,83643	1,0621	0,0497	0,0712	0,5672	0,3120	0,8672	2,1792
0,4001	0,1006	0,3407	0,1586	0,7418	0,1250	0,1176	0,0156			0,0513	0,0694	0,5651	0,3142		
0,3490	0,1495	0,3422	0,1593	0,5816	0,1913	0,1910	0,0361	0,83771	1,3364	0,0525	0,0919	0,5383	0,3174	0,8705	2,3129
0,3493	0,1499	0,3417	0,1591	0,5765	0,1937	0,1914	0,0384			0,0510	0,0904	0,5373	0,3214		

¹Densidade (g.cm⁻³);

²Viscosidade (mPa.s).

Tabela 5.3: Dados de equilíbrio líquido-líquido e propriedades físicas das fases para o sistema limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4), a $(25 \pm 0,1)$ °C. Solvente com $42,84 \pm 0,93$ % de água, em massa.

Ponto de Mistura (PM)				Fase Terpênica (FT)						Fase Solvente (FS)					
w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	ρ^1	η^2	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	ρ^1	η^2
0,5000	0,0000	0,2858	0,2142	0,9788	0,0000	0,0188	0,0024	0,83768	0,8622	0,0077	0,0000	0,5488	0,4435	0,88823	2,1957
0,5002	0,0000	0,2857	0,2141	0,9789	0,0000	0,0196	0,0014			0,0098	0,0000	0,5835	0,4067		
0,4849	0,0150	0,2858	0,2142	0,9483	0,0198	0,0291	0,0028	-	-	0,0109	0,0090	0,5519	0,4281	-	-
0,4849	0,0151	0,2858	0,2142	0,9472	0,0198	0,0304	0,0026			0,0104	0,0092	0,5626	0,4178		
0,4849	0,0157	0,2943	0,2052	0,9436	0,0211	0,0333	0,0020			0,0105	0,0088	0,5771	0,4036		
0,4741	0,0258	0,2859	0,2143	0,9253	0,0343	0,0372	0,0033	-	-	0,0107	0,0136	0,5472	0,4285	-	-
0,4722	0,0253	0,2872	0,2153	0,9255	0,0346	0,0364	0,0035			0,0110	0,0142	0,5402	0,4346		
0,4699	0,0249	0,2977	0,2075	0,9224	0,0344	0,0407	0,0025			0,0101	0,0130	0,5676	0,4092		
0,4496	0,0505	0,2857	0,2142	0,8661	0,0720	0,0562	0,0057	0,83640	0,9171	0,0117	0,0243	0,5354	0,4286	-	-
0,4500	0,0501	0,2858	0,2142	0,8629	0,0725	0,0585	0,0061			0,0066	0,0239	0,5436	0,4258		
0,4500	0,0499	0,2947	0,2054	0,8590	0,0724	0,0625	0,0061			0,0100	0,0228	0,5570	0,4102		
0,3998	0,1005	0,2856	0,2141	0,7257	0,1511	0,1072	0,0160	0,83740	1,1107	0,0120	0,0375	0,5151	0,4354	0,89382	2,3546
0,3993	0,1000	0,2862	0,2145	0,7262	0,1517	0,1069	0,0152			0,0113	0,0365	0,5079	0,4443		
0,3979	0,1001	0,2953	0,2067	0,7266	0,1487	0,1107	0,0141			0,0116	0,0347	0,5183	0,4353		
0,3754	0,1253	0,2854	0,2139	0,6544	0,1912	0,1333	0,0211	-	-	0,0112	0,0410	0,4971	0,4507	-	-
0,3748	0,1254	0,2857	0,2141	0,6488	0,1916	0,1373	0,0223			0,0107	0,0416	0,5031	0,4446		
0,3746	0,1251	0,2943	0,2060	0,6555	0,1883	0,1363	0,0199			0,0097	0,0371	0,5118	0,4414		
0,3496	0,1504	0,2858	0,2142	0,5768	0,2264	0,1634	0,0335	0,83885	1,3602	0,0089	0,0386	0,4622	0,4903	0,90015	2,4123
0,3526	0,1494	0,2846	0,2133	0,5848	0,2256	0,1599	0,0296			0,0084	0,0395	0,4841	0,4680		
0,3504	0,1500	0,2939	0,2057	0,5812	0,2216	0,1699	0,0273			0,0072	0,0354	0,4790	0,4783		

¹Densidade (g.cm⁻³);

²Viscosidade (mPa.s).

Na Tabela 5.4 são apresentados os desvios relativos dos balanços de massa, em módulo, calculados por meio da equação (4.6).

Tabela 5.4: Desvios relativos (δ , em %) do balanço de massa das linhas de amarração.

Teor de Linalol no PM (% em massa)	Teor de Água no Solvente (%)	
	30	40
0,0	0,00	0,45
0,0	0,13	0,13
1,5	0,16	0,09
1,5	0,08	0,27
1,5	0,02	0,28
2,5	0,22	0,22
2,5	0,11	0,04
2,5	0,06	0,24
5,0	0,10	0,24
5,0	0,07	0,27
5,0	0,31	0,31
10,0	0,03	0,16
10,0	0,00	0,30
10,0	-	0,30
12,5	-	0,12
12,5	-	0,18
12,5	-	0,29
15,0	0,04	0,12
15,0	0,12	0,09
15,0	-	0,13

Com base nos dados apresentados na Tabela 5.4 é possível observar que os desvios relativos (em %) estão na faixa de 0,00 a 0,31 para os diagramas preparados com solvente alcoólico com 30% de água em massa (valor nominal) e entre 0,04 a 0,45 para o solvente com 40% de água em massa (valor nominal). De maneira geral, pode-se perceber que os desvios relativos são, em sua maioria, maiores para os sistemas com solvente 40% atingindo o desvio máximo de 0,45 %.

De toda forma, os dados apresentados indicam que os desvios relativos dos sistemas são aceitáveis, uma vez que todos os resultados estão abaixo de 0,5 %.

A Tabela 5.5 apresenta os desvios relativos para cada componente presente no sistema limoneno/ linalol/ etanol/ água, calculados de acordo com a equação (4.7). Os números (1) e

(2) correspondem ao experimento (realizados em duplicata) para cada teor de linalol no ponto de mistura.

Tabela 5.5: Desvios relativos (δ_i , em %) do balanço de massa para os componentes dos sistemas.

Teor de Linalol no PM (%, em massa)	Componente (i)	Teor de Água no Solvente (%)					
		30			40		
		δ_i	δ_i (duplicata)	δ_i (triplicata)	δ_i	δ_i (duplicata)	δ_i (triplicata)
0	Etanol	0,01	0,36	-	3,48	1,76	-
	Limoneno	0,00	0,00	-	0,04	0,02	-
	Linalol	-	-	-	-	-	-
	Água	0,04	1,57	-	6,66	2,90	-
1,5	Etanol	0,51	0,10	0,20	0,43	2,03	1,62
	Limoneno	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,03
	Linalol	1,31	2,72	7,54	3,50	3,35	4,09
	Água	2,18	0,44	1,06	0,73	3,64	3,31
2,5	Etanol	0,22	0,81	0,45	0,60	0,47	1,04
	Limoneno	0,00	0,03	0,02	0,00	0,02	0,02
	Linalol	5,95	7,22	5,15	6,88	3,13	4,74
	Água	0,93	3,44	2,26	0,99	0,80	2,05
5	Etanol	0,75	0,36	0,32	0,96	1,87	1,49
	Limoneno	0,06	0,05	0,01	0,00	0,05	0,03
	Linalol	3,45	4,62	4,31	3,55	2,06	2,94
	Água	3,19	1,68	1,43	1,56	3,15	2,86
10	Etanol	0,46	0,63	-	1,16	2,29	0,28
	Limoneno	0,16	0,19	-	0,05	0,13	0,17
	Linalol	2,68	3,05	-	1,03	1,41	3,86
	Água	2,12	2,78	-	1,73	3,55	0,33
12,5	Etanol	-	-	-	1,99	3,09	1,28
	Limoneno	-	-	-	0,29	0,51	0,03
	Linalol	-	-	-	0,39	1,04	2,14
	Água	-	-	-	2,94	4,70	2,02
15	Etanol	0,24	0,13	-	2,18	0,89	0,37
	Limoneno	0,12	0,14	-	0,47	0,06	0,38
	Linalol	0,51	1,28	-	0,48	0,62	1,90
	Água	0,97	0,17	-	3,03	1,08	0,62

Pode-se observar na Tabela 5.5 que os desvios relativos dos componentes presentes no sistema apresentam, em sua maioria, valores baixos. Menores valores estão relacionados ao limoneno, pois trata-se do componente majoritário do sistema. Pode-se observar que os

desvios relativos referentes ao limoneno aumentam à medida que a quantidade de limoneno presente no sistema diminui. Maiores valores de desvios relativos estão relacionados ao componente linalol. Tal ocorrência é esperada e deve-se ao fato do linalol ser o componente minoritário do sistema, sendo assim, seus desvios relativos tendem a valores maiores em relação aos outros componentes presentes no sistema em maior quantidade. Os desvios elevados para a água são explicados pela maior dificuldade de determinação deste componente, principalmente na fase solvente. De uma maneira geral, as linhas de amarração apresentaram desvios relativos baixos para os componentes, variando entre (0,01 a 3,48) % para o etanol, entre (0,00 a 0,51) % para o limoneno. O linalol e a água apresentaram desvios mais elevados, sendo que para o linalol os desvios variaram de (0,39 a 7,54) % e para a água de (0,04 a 6,66) %.

5.3.2. Validação dos dados de Equilíbrio Líquido-Líquido utilizando a equação de Othmer & Tobias

A equação de Othmer & Tobias (1942) (item 4.2.7.2) também foi utilizada a fim de avaliar a qualidade dos dados de equilíbrio. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.11 onde os índices FT e FS se referem, respectivamente, às fases terpênica e solvente.

Figura 5.11: Dados de equilíbrio líquido-líquido correlacionados por Othmer & Tobias para o sistema limoneno + linalol + solvente misto: (a) etanol contendo $31,77 \pm 0,39$ % de água (em massa) e (b) etanol contendo $42,84 \pm 0,93$ % de água (em massa).

Pode-se observar que o coeficiente de correlação (R) para o sistema com solvente alcoólico com teor nominal de 40% de água, em massa (Figura 5.11b) é menor que o coeficiente de correlação para o sistema com solvente alcoólico com teor nominal de 30% de água, em massa (Figura 5.11a). Este fato provavelmente é decorrente dos maiores desvios relativos relacionados ao solvente mais hidratado, conforme mostrado e discutido no item 5.3.1. De maneira geral, pode-se inferir sobre a qualidade satisfatória dos dados de equilíbrio, uma vez que os coeficientes de correlação obtidos apresentaram valores próximos a 1,0 (OTHMER e TOBIAS, 1942; OLIVEIRA, 2009).

5.3.3. Diagramas de Fases

Com o objetivo específico de facilitar a visualização do comportamento das fases, pode-se considerar a mistura solvente como um composto simples, o que torna possível a construção de diagramas de fases em coordenadas retangulares. Sendo assim, as Figuras 5.12 e 5.13 apresentam os diagramas de equilíbrio líquido-líquido (diagramas de fases) constituídos pelo representante da classe terpênica – limoneno (diluente), pelo representante da classe dos oxigenados – linalol (soluto) e pela solução alcoólica - etanol e água (solvente). Os diagramas de fases apresentados nesta dissertação tratam-se de sistema pseudoternários, uma vez que a mistura solvente (etanol e água) foi considerada um componente (pseudocomponente).

Os diagramas de fases relacionam a fração mássica de solvente (fração mássica de etanol – w_3 e fração mássica de água w_4) com a fração mássica de linalol (w_2) e são compostos por um par de componentes parcialmente miscíveis (diluente/ solvente) e dois pares miscíveis (solvente/ soluto e diluente/soluto) apresentando, então, uma região de duas fases líquidas em equilíbrio, dependente da concentração do soluto – linalol (interior da curva binodal). De fato, as curvas binodais mostradas nos diagramas de fases foram obtidas por regressão polinomial de quarto grau.

Figura 5.12: Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Modelo composto por limoneno (1), linalol (2) e solvente hidratado $31,77 \pm 0,39$ % em massa [etanol (3) e água (4)], a $25,0 \pm 0,1$ °C: (■) linha de base; (●) 1,5% de linalol; (◇) 2,5% de linalol; (□) 5,0% de linalol; (○) 10,0% de linalol; (Δ) 15,0% de linalol em massa.

Figura 5.13: Diagrama de Equilíbrio Líquido-Líquido do Sistema Modelo composto por limoneno (1), linalol (2) e solvente hidratado $42,84 \pm 0,93$ % em massa [etanol (3) e água (4)], a $25,0 \pm 0,1$ °C: (■) linha de base; (●) 1,5% de linalol; (◇) 2,5% de linalol; (□) 5,0% de linalol; (○) 10,0% de linalol; (▽) 12,5% de linalol; (Δ) 15,0% de linalol em massa.

Nas Figuras 5.12 e 5.13, os pontos correspondem às composições determinadas experimentalmente, no ponto de mistura e nas fases, terpênica e solvente. A curva, como comentado anteriormente, foi obtida por meio de regressão polinomial dos dados experimentais, não se tratando de ajuste termodinâmico. De fato, as curvas mostradas nas Figuras 5.12 e 5.13 ilustram qualitativamente a fronteira entre as regiões onde duas fases coexistem em equilíbrio (interior da curva) e região onde não se observa separação de fases (solução homogênea, exterior da curva). É importante observar que para que exista o equilíbrio líquido-líquido entre as fases do sistema, a composição do ponto de mistura (óleo + solvente) deve obrigatoriamente estar dentro da região bifásica.

Os pontos experimentais presentes no lado direito da curva correspondem à fase solvente (rica em solvente e pobre em terpenos), os pontos presentes no lado esquerdo correspondem à fase terpênica (rica em terpenos e pobre em solvente); já os pontos centrais correspondem à composição do ponto de mistura.

As retas que ligam os pontos da direita com os pontos da esquerda, passando pelos pontos centrais, são denominadas linhas de amarração. Dentro da curva binodal existem infinitas linhas de amarração, decorrentes de inúmeras misturas possíveis. As linhas de amarração exemplificadas nas Figuras 5.12 e 5.13 foram obtidas por regressão linear dos pontos correspondentes às composições dos pontos de mistura e das fases terpênica e solvente.

Verifica-se o bom alinhamento dos pontos nos quais as linhas de amarração se ajustam (composição da fase terpênica, ponto de mistura e composição da fase solvente). De fato, o bom ajuste das linhas pode ser observado pelos baixos valores de desvios relativos dos balanços de massa das linhas de amarração apresentados na Tabela 5.4.

Pode-se perceber, por meio dos diagramas de fases apresentados nas Figuras 5.12 e 5.13 que o aumento da quantidade de soluto (linalol, componente 2) no sistema acarreta em um aumento da solubilidade dos componentes, aproximando cada vez mais as composições das duas fases (terpênica e solvente) até o ponto crítico no topo da binodal onde não ocorre mais separação (*plait point*, não mostrado nos diagramas) (GEANKOPLIS, 2003).

É interessante observar que o aumento de água no solvente ocasionou um aumento na extensão da região de separação das fases, além do que para o solvente com maior teor de hidratação ($42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa), é perceptível que o soluto (linalol) se

concentra preferencialmente na fase terpênica, havendo pouca transferência mássica para a fase solvente (vide Figura 5.13).

5.3.4. Diagramas de Distribuição

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

As Figuras 5.14 a 5.17 são referentes aos diagramas de distribuição dos componentes limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4), respectivamente, em fração mássica em base total (w_i) nas fases terpênica (FT) e solvente (FS).

Figura 5.14: Diagrama de distribuição de limoneno (1) para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

A Figura 5.14 corresponde à distribuição do limoneno entre as fases solvente e terpênica. Pode-se notar que, para os dois teores de água estudados, há uma grande concentração do componente limoneno na fase terpênica (maior que 50%, em fração

mássica), o que é desejável para o processo de extração uma vez que o objetivo é separar compostos terpênicos e oxigenados. A concentração elevada do hidrocarboneto terpênico na fase terpênica mostra que há pouca afinidade entre o limoneno e o solvente, uma vez que os pontos experimentais se encontram distantes da reta $x = y$ ($w_{i,FT} = w_{i,FS}$) no diagrama apresentado na Figura 5.14.

Figura 5.15: Diagrama de distribuição do linalol (2), para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

No que se refere ao componente oxigenado – linalol (2) (Figura 5.15), independentemente do teor de água, este também se concentra preferencialmente na fase terpênica, uma vez que os pontos experimentais estão situados, no diagrama, abaixo da reta de 45°. Porém, quando comparado ao composto terpênico – limoneno (1), o linalol apresenta maior afinidade pelo solvente o que pode ser verificado através da maior proximidade dos pontos experimentais em relação à reta na qual ($w_{i,FT} = w_{i,FS}$).

Figura 5.16: Diagrama de distribuição do etanol (3) para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com 31,77 ± 0,39% de água, em massa; (●) solvente com 42,84 ± 0,93% de água, em massa.

Figura 5.17: Diagrama de distribuição da água (4) para os dois solventes alcoólicos estudados – fração mássica em base total: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

Por meio dos diagramas apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17, pode-se verificar que a água e o etanol se concentram preferencialmente na fase solvente, como era esperado uma vez que a fase solvente é aquela rica no solvente etanólico [etanol (3) e água (4)]. 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. A diminuição do teor de etanol nas fases é esperada, uma vez que ao adicionar água no solvente, há uma diminuição proporcional do etanol. Além disso, toda a água adicionada no ponto de mistura, após a separação de fases e o estabelecimento do equilíbrio, se encontra praticamente na fase solvente, pois nota-se que o teor de água presente no solvente é semelhante à massa de água na fase solvente.

Através da observação dos dados experimentais apresentados nas Figuras 5.14 e 5.15, pode-se perceber que o aumento de água no solvente aumenta a concentração dos compostos limoneno (1) e linalol (2) na fase terpênica, pois a presença da água acarreta uma mudança de polaridade do solvente, o que leva a uma diminuição da solubilidade mútua, proporcionando

uma menor extração para ambas as classes de compostos. Pode-se inferir, desta forma, que o aumento do teor de água no solvente ocasiona a ampliação da região bifásica, como comentado anteriormente (vide Figuras 5.12 e 5.13).

Pode-se, também, realizar a análise termodinâmica do processo de extração com base nos coeficientes de partição e seletividade do solvente. Os coeficientes de partição dos componentes presentes no sistema e a seletividade dos solventes estão apresentados nos itens 5.3.5 e 5.3.6, respectivamente.

5.3.5. Coeficientes de Distribuição (ou Partição)

A razão entre as composições (fração mássica) de cada um dos componentes na fase solvente e na fase terpênica representa o coeficiente de distribuição (k_i) o qual, matematicamente, é representado pela equação (2.1).

A Figura 5.18 apresenta os coeficientes de distribuição do limoneno (1) e linalol (2) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica para os dois solventes alcoólicos estudados.

Figura 5.18: Coeficientes de distribuição dos compostos do óleo essencial em função da fração mássica de linalol na fase terpênica, para os dois solventes alcoólicos estudados: (a) limoneno - 1; (b) linalol - 2. (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

Por meio dos dados apresentados na Figura 5.18 pode-se observar que os coeficientes de distribuição do limoneno (k_1) e linalol (k_2) 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 para os dois componentes, acarretando em uma diminuição da capacidade de extração do solvente, isso devido ao fato da água possivelmente diminuir a solubilidade entre as fases.

Pode-se observar, também, que os valores de k_2 são significativamente maiores que os valores de k_1 , sendo cerca de 10 vezes maiores. Tal fato é muito importante, pois uma vez que se deseja extrair o composto oxigenado – linalol (2) e separá-lo dos terpenos – limoneno (1), é interessante que o coeficiente de distribuição do linalol (k_2) seja maior que o coeficiente de distribuição do limoneno (k_1), ou seja, é preferível que haja maior migração mássica de linalol para fase solvente e menor migração do limoneno.

Estudos acerca da separação da mistura modelo composta por limoneno e linalol estão reportados nos trabalhos de Romero *et al.* (2010), Arce *et al.* (2002, 2003, 2004b, 2005 e 2006) e Sevgili *et al.* (2008), nos quais os autores avaliaram o comportamento dos sistemas compostos por limoneno, linalol e diferentes solventes. A Tabela 5.6 apresenta os valores de k_1 e k_2 encontrados nesta dissertação e valores reportados na literatura para diferentes solventes.

Tabela 5.6: Valores de coeficientes de partição (k) de limoneno (1) e linalol (2) determinados nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido em comparação com os reportados na literatura.

Solvente	k_1	k_2	Referência
Etanol + 30% Água	0,02 a 0,09	0,47 a 0,89	Esta dissertação
Etanol + 40 % Água	0,01	0,17 a 0,45	
1,3-butanodiol	0,04 a 0,20	0,2 a 0,4	Romero <i>et al.</i> (2010)
Etilenoglicol (EG)	0,01	0,06 a 0,11	Sevgili <i>et al.</i> (2008)
Dietilenoglicol (DEG)	0,03 a 0,05	0,54 a 0,64	
Trietilenoglicol (TEG)	0,01 a 0,07	0,49 a 0,62	
1,2-propilenoglicol (12PG)	0,02 a 0,05	0,39 a 0,43	
1-etil-3-metilimidazólio metanossulfonato (EMMS)	0,00 a 0,53	0,25 a 1,30	Arce <i>et al.</i> (2006)
Etilenoglicol (EG)	0,00 a 0,01	0,00 a 0,50	
2-buten-1,4-diol (2BD)	0,01 a 0,43	0,65 a 0,85	Arce <i>et al.</i> (2004b)
2-animoetanol (2AE)	0,05 a 0,09	0,50 a 0,78	
1,2-propanodiol (12PD)	0,01 a 0,44	0,62 a 0,78	Arce <i>et al.</i> (2003)
1,3-propanodiol (13PD)	0,01 a 0,14	0,38 a 0,47	
Dietilenoglicol (DEG)	0,01 a 0,13	0,62 a 0,67	Arce <i>et al.</i> (2002)

Conforme pode ser observado na Tabela 5.6, em relação aos valores de k_1 para os dois sistemas com solvente hidratado são iguais ou muito próximos aos valores reportados por grande parte dos autores, com exceção dos valores determinados por Arce *et al.* (2006) com solvente EMMS e 2BD e por Arce *et al.* (2003) com solvente 12PD, os quais atingiram valores maiores (valores em negrito).

Em relação aos valores de k_2 , observa-se que se encontram na faixa de 0,2 a 0,8, sendo que valores menores foram determinados por Arce *et al.* (2006) e Sevgili *et al.* (2008) com solvente EG e valores maiores foram reportados por Arce *et al.* (2006) com solvente EMMS. É interessante colocar que para o solvente hidratado 30 %, foram obtidos valores de k_2 maiores que a maioria dos valores reportados na literatura.

A Figura 5.19 apresenta os valores dos coeficientes de distribuição do etanol (3) e água (4) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica, em base total, para os dois solventes alcoólicos estudados.

Figura 5.19: Coeficientes de distribuição de etanol e água em função da fração mássica de linalol na fase terpênica, para os dois solventes alcoólicos estudados: (a) etanol - 3; (b) água - 4. (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

Pode-se perceber por meio dos dados experimentais apresentados na Figura 5.19, que os coeficientes de distribuição do etanol (k_3) e da água (k_4) são maiores que a unidade, mostrando que há maior migração dos componentes para fase solvente, o que é esperado, uma vez que a fase solvente é caracterizada por ser rica em etanol e água. Observa-se que os valores de k_4 são praticamente 10 vezes maiores que os valores de k_3 , o que mostra que há uma preferência muito maior da água permanecer na fase solvente que o etanol. Sendo assim, quase toda a água presente no sistema no ponto de mistura fica na fase solvente, enquanto uma pequena fração do etanol migra para a fase terpênica.

Observa-se que o aumento de água no solvente acarretou em um aumento sutil da concentração do etanol e da água na fase solvente, e que o teor de água no solvente não interfere de forma expressiva nos valores de k_3 e k_4 como interfere nos valores de k_1 e k_2 .

Verificou-se que, de fato, o aumento do teor de linalol na mistura acarretou na diminuição do seu coeficiente de partição e diminuição do coeficiente de partição do solvente, porém provocou aumento no coeficiente de partição do limoneno. Este fenômeno também foi observado em alguns sistemas estudados nos trabalhos reportados na Tabela 5.6 e deve-se ao fato do linalol aumentar a solubilidade dos componentes.

Em alguns trabalhos, observou-se que o coeficiente de partição do linalol apresentou comportamento parabólico, ou seja, até certa quantidade de linalol na mistura houve diminuição do valor de k_2 , porém valores maiores acarretaram no aumento de k_2 (Arce *et al.*, 2006, 2004b, 2003). Este fato deve-se, provavelmente, às diversas interações entre os componentes presentes nos sistemas com diferentes solventes.

5.3.6. Seletividade do Solvente

A Seletividade do solvente ($S_{i/j}$) foi calculada segundo a equação (2.2). Para o caso onde i é o componente 2 (linalol) e j é o componente 1 (limoneno), a Figura 5.20 apresenta as seletividades em função da fração mássica de linalol na fase terpênica.

Figura 5.20: Seletividade em função da fração mássica de linalol na fase terpênica para ambos os solventes alcoólicos estudados: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

Através dos valores de seletividade apresentados na Figura 5.20, pode-se perceber que as seletividades de ambos os solventes estudados apresentaram valores maiores que a unidade, o que indica que o processo de extração é possível. De fato, quanto maior o valor de $S_{i/j}$ mais efetiva será a operação de separação da mistura limoneno + linalol.

Observa-se, também, que o aumento de água no solvente ocasiona o aumento da sua seletividade. Isso porque a presença de água no sistema possivelmente diminui a solubilidade do limoneno no solvente, causando menor arraste deste composto para a fase solvente e diminuindo o teor de solvente na fase terpênica. Assim, mesmo que o aumento de água ocasione a diminuição dos valores de k_1 e k_2 (Figura 5.18), ocorre uma diminuição maior para o limoneno (1) do que para o linalol (2), acarretando no aumento da seletividade.

Por outro lado, observa-se que o aumento do teor do soluto (linalol) no ponto de mistura acarreta a diminuição das seletividades dos solventes. Isto devido ao fato da presença do linalol na mistura, ao contrário da água, ocasionar o aumento da solubilidade dos componentes, como pode ser observado nos diagramas de fases nas Figuras 5.12 e 5.13. Desta forma, ocorre maior migração do limoneno (1) para a fase extrato, ou seja, o solvente se torna menos seletivo ao linalol (2).

A Tabela 5.7 apresenta os valores de seletividade encontrados nesta dissertação e valores reportados na literatura para diferentes solventes.

Tabela 5.7: Valores de seletividade determinados nos experimentos de equilíbrio líquido-líquido e reportados na literatura.

Solvente	S_{2/1}	Referência
Etanol + 30% Água	5 a 27	Esta dissertação
Etanol + 40 % Água	12 a 40	
1,3-butanodiol (13BD)	4 a 22	Romero <i>et al.</i> (2010)
Etilenoglicol (EG)	5 a 20	Sevgili <i>et al.</i> (2008)
Dietilenoglicol (DEG)	10 a 25	
Trietilenoglicol (TEG)	9 a 51	
1,2-propilenoglicol (12PG)	9 a 24	
1-etil-3-metilimidazólio metanossulfonato (EMMS)	3 a 180	Arce <i>et al.</i> (2006)
Etilenoglicol (EG)	3 a 24	
2-buten-1,4-diol (2BD)	2 a 38	
2-animoetanol (2AE)	4,5 a 65	Arce <i>et al.</i> (2004b)
1,2-propanodiol (12PD)	2 a 28	Arce <i>et al.</i> (2003)
1,3-propanodiol (13PD)	3,5 a 47	
Dietilenoglicol (DEG)	5 a 45	Arce <i>et al.</i> (2002)

Observa-se pela Tabela 5.7 que as seletividades dos solventes utilizados nesta dissertação são maiores que algumas reportadas na literatura como 13BD (ROMERO *et al.*, 2010) e EG (SEVGILI *et al.*, 2008; ARCE *et al.*, 2006). Entretanto, alguns solventes apresentaram seletividades mais elevadas, tais como TEG (SEVGILI *et al.*, 2008), EMMS (ARCE *et al.*, 2006) e 2AE (ARCE *et al.*, 2004b). Nota-se que a maioria dos valores das seletividades dos solventes de mesma natureza química que o solvente utilizado nesta dissertação (álcool), tais como DEG (SEVGILI *et al.*, 2008 e ARCE *et al.*, 2002), 12PD e 13PD (ARCE *et al.*, 2003), 2BD (ARCE *et al.*, 2006) são próximas.

5.3.7. Propriedades Físicas

Os valores de densidade e viscosidade de algumas linhas de amarração foram determinados com o objetivo de conhecer a relação entre a composição das fases e suas propriedades físicas. Os valores de densidade e viscosidade dos componentes puros estão mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Densidade e Viscosidade dos componentes puros a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$

Componente	$\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}$	$\eta \text{ (mPa.s)}$
Limoneno	$0,83859 \pm 0,00000$	$0,8599 \pm 0,0021$
Linalol	$0,85727 \pm 0,00000$	$4,3493 \pm 0,0339$
Etanol Absoluto	$0,78507 \pm 0,00000^a$	$1,1866 \pm 0,0012^a$
Água	$0,99703 \pm 0,00000$	$0,8996 \pm 0,0015$
Solvente 30 % de água (em massa)	$0,84763 \pm 0,00000$	$1,7991 \pm 0,0049$
Solvente 40 % de água (em massa)	$0,88687 \pm 0,00000$	$2,1804 \pm 0,0076$

^aKOSHIMA (2011).

Os valores das densidades e viscosidades das fases de algumas linhas de amarração, mostradas nas Tabelas 5.2 e 5.3, estão relacionadas com a fração mássica de linalol na fase terpênica na Figura 5.21.

Figura 5.21: Valores das propriedades físicas das fases: (a) densidades (g.cm^{-3}); (b) viscosidades (mPa.s); ($\triangle/\blacktriangle$) fase terpênica; ($\nabla/\blacktriangledown$) fase solvente. (símbolo vazio) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (símbolo cheio) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

De maneira geral, os dados apresentados na Figura 5.21 possibilitam inferir que, para a fase solvente e um mesmo teor de linalol na fase terpênica, os maiores valores de propriedades físicas (densidade e viscosidade) estão associados ao solvente mais hidratado (40 % de água, em massa). Já os valores de densidade e viscosidade da fase terpênica, aparentemente não são fortemente influenciados pelo teor de água no solvente.

A influência do nível de hidratação do etanol sobre a densidade da fase solvente (Figura 5.21a) pode estar associada à composição da mesma, a qual é rica em etanol e água. A fase terpênica, por sua vez, sofre pouca influência da água o que pode ser devido ao baixo teor de água presente na fase, uma vez que o referido composto se concentra preferencialmente na fase solvente.

Conforme mostrado na Figura 5.21b, no que se refere aos valores de viscosidade das fases em equilíbrio, a fase solvente foi mais fortemente influenciada pelo nível de hidratação do solvente do que a fase terpênica.

Ainda de acordo com a Figura 5.21b, para um mesmo solvente, o aumento da composição de linalol na fase terpênica foi responsável pelo aumento da viscosidade em ambas as fases.

Estes resultados estão de acordo com os dados obtidos por Koshima (2011) para sistemas modelo de óleo essencial de bergamota e óleo essencial de limão (lima ácida) e, também, de acordo com Umeda et al. (2012), para sistemas contendo limoneno, citronelal, etanol e água.

5.4. Estudo do processo de desterpenação em Coluna de Discos Rotativos Perfurados

5.4.1. Experimentos de extração com sistema modelo composto por limoneno, linalol e solvente

Misturas modelo de óleo essencial cítrico com diferentes teores de linalol, previamente preparadas (5, 10 e 15 %, valores nominais em massa), foram submetidas ao processo de desterpenação em micro coluna de extração líquido-líquido do tipo PRDC operando em modo contínuo e em contra-corrente, na qual variou-se a velocidade de rotação dos discos (150, 200 e 250 rpm), razão entre as vazões mássicas do solvente e alimentação (0,5; 1,25; 2,5 e 3,0; valores nominais) e teor de hidratação do solvente (etanol com 30 e 40 % de água, valores nominais em massa) (vide Tabela 4.1).

A Figura 5.22 apresenta um exemplo dos perfis de composição das correntes de saída da coluna referentes a um experimento de desterpenação da mistura modelo. Os pontos tratam-se das médias das composições das correntes em cada tempo de coleta (5, 20, 35, 50, 70, 85 e 115 minutos, após o estabelecimento da interface). A linha contínua representa o início do regime permanente, ou seja, o momento no qual houve pouca variação da composição das correntes de saída (refinado e extrato).

As condições utilizadas neste experimento foram: alimentação composta por $4,81 \pm 0,02$ % de linalol (em massa), velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm, solvente composto por etanol e $30,44 \pm 0,16$ % de água (em massa) e razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação igual a 1,18.

Figura 5.22: Perfis de composição (em porcentagem mássica) das correntes de saída da coluna PRDC no fracionamento de óleo essencial cítrico modelo: (a) limoneno; (b) linalol; (c) etanol; (d) água. (▲) fase terpênica (refinado); (▼) fase solvente (extrato); (—) perfil de composição das fases.

Pode-se observar por meio dos perfis apresentados na Figura 5.22, que o sistema entrou em regime permanente após cerca de 50 minutos de operação, ou seja, a partir deste momento as composições das fases permaneceram estabilizadas. Anteriormente aos 50 minutos de operação, o sistema encontrava-se em regime transiente, uma vez que a composição das fases variaram.

Nota-se que, de fato, praticamente quase todo limoneno presente na alimentação (mistura modelo) permaneceu na corrente refinado (fase terpênica), havendo pouca migração do mesmo para a corrente extrato (fase solvente) e que o etanol e a água permaneceram no extrato, havendo pouca migração dos mesmos para o refinado, sendo que praticamente quase toda a água presente no solvente permaneceu na corrente extrato. Por fim verifica-se que grande parte do linalol presente na alimentação migrou para a corrente extrato.

A Tabela 5.9 apresenta os erros dos balanços de massa globais calculados pela equação (4.11) para os experimentos de desterpeação da mistura modelo em coluna PRDC.

Tabela 5.9: Erros dos balanços globais de massa (%) dos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC.

Condição		Solvente 30 %			Solvente 40 %			
		exp 1	exp 2	exp 3	exp 1	exp 2	exp 3	exp 4
Velocidade de rotação dos discos (rpm)	150	0,82	4,17	0,91	1,13	1,47	-	-
	200	0,33	0,59	0,55	2,27	1,91	2,09	1,59
	250	0,94	2,57	-	2,04	0,88	0,67	-
Teor de Linalol na Alimentação (%)	5,0	0,82	4,17	0,91	1,13	1,47	-	-
	10,0	0,67	0,32	-	0,06	1,07	-	-
	15,0	2,15	1,24	2,55	0,63	1,52	-	-
Razão S/F	0,50	0,56	1,58	1,94	1,94	0,77	-	-
	1,25	0,82	4,17	0,91	1,13	1,47	-	-
	2,50	0,77	0,01	0,76	1,30	3,58	-	-
	3,00	0,02	0,48	-	1,12	0,83	0,22	-

Os erros dos balanços de massa para cada componente do sistema, calculados pela equação (4.12), estão apresentados nas Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12.

Tabela 5.10: Erros dos balanços de massa (%) para os componentes nos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC variando-se a velocidade de rotação dos discos.

Velocidade de rotação dos discos (rpm)	Componente	Solvente 30 %			Solvente 40 %			
		exp 1	exp 2	exp 3	exp 1	exp 2	exp 3	exp 4
150	Limoneno	0,97	3,94	1,42	1,13	4,59	-	-
	Linalol	4,89	4,11	7,47	5,47	0,02	-	-
	Etanol	4,45	3,91	0,49	5,47	1,17	-	-
	Água	1,96	6,55	0,34	1,75	0,74	-	-
	Solvente	2,50	4,71	0,24	2,74	1,00	-	-
200	Limoneno	2,03	7,36	5,72	6,83	0,49	1,80	1,08
	Linalol	1,02	7,17	4,74	8,32	5,24	5,18	2,99
	Etanol	1,41	6,80	4,89	1,15	3,27	3,89	4,24
	Água	4,25	5,11	6,31	2,71	4,28	7,94	2,45
	Solvente	2,25	6,30	5,32	1,76	3,67	5,48	3,53
250	Limoneno	1,44	1,67	-	3,88	1,55	6,76	-
	Linalol	3,44	3,45	-	6,48	1,01	7,35	-
	Etanol	0,72	2,93	-	0,20	0,11	3,51	-
	Água	7,48	3,99	-	0,60	0,69	3,38	-
	Solvente	2,76	3,25	-	0,35	0,35	3,46	-

Tabela 5.11: Erros dos balanços de massa (%) para os componentes nos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC para alimentações com diferentes teores de linalol.

Teor de linalol na alimentação (% , em massa)	Componente	Solvente 30 %			Solvente 40 %	
		exp 1	exp 2	exp 3	exp 1	exp 2
5	Limoneno	0,97	3,94	1,42	1,13	4,59
	Linalol	4,89	4,11	7,47	5,47	0,02
	Etanol	4,45	3,91	0,49	5,47	1,17
	Água	1,96	6,55	0,34	1,75	0,74
	Solvente	2,50	4,71	0,24	2,74	1,00
10	Limoneno	6,36	0,68	-	6,60	3,18
	Linalol	1,26	3,56	-	12,94	2,02
	Etanol	4,87	2,07	-	4,24	1,59
	Água	9,04	9,79	-	4,00	1,34
	Solvente	6,11	1,44	-	4,15	0,44
15	Limoneno	1,15	0,67	6,15	1,76	2,62
	Linalol	0,82	0,59	4,90	1,16	1,54
	Etanol	3,40	1,42	8,17	0,42	4,86
	Água	7,63	2,46	8,48	0,13	4,20
	Solvente	4,66	1,73	8,27	0,20	4,60

Tabela 5.12: Erros dos balanços de massa (%) para os componentes nos experimentos de desterpenação de mistura modelo em micro coluna PRDC variando-se a razão entre as vazões mássicas do solvente e alimentação.

Razão S/F	Componente	Solvente 30 %			Solvente 40 %		
		exp 1	exp 2	exp 3	exp 1	exp 2	exp 3
0,5	Limoneno	0,07	0,66	-	4,60	1,39	-
	Linalol	3,05	0,18	-	4,90	0,83	-
	Etanol	2,56	4,40	-	2,93	2,83	-
	Água	1,53	6,82	-	2,48	6,26	-
	Solvente	1,32	5,12	-	2,75	4,21	-
1,25	Limoneno	0,97	3,94	1,42	1,13	4,59	-
	Linalol	4,89	4,11	7,47	5,47	0,02	-
	Etanol	4,45	3,91	0,49	5,47	1,17	-
	Água	1,96	6,55	0,34	1,75	0,74	-
	Solvente	2,50	4,71	0,24	2,74	1,00	-
2,5	Limoneno	4,72	0,54	8,17	4,09	3,00	-
	Linalol	6,06	2,43	6,85	4,38	4,09	-
	Etanol	1,73	1,33	4,21	1,07	3,89	-
	Água	6,66	3,83	4,14	2,49	3,67	-
	Solvente	3,19	0,25	4,19	0,32	3,80	-
3,0	Limoneno	3,66	0,77	-	1,52	3,17	0,46
	Linalol	2,67	0,45	-	0,50	18,62	9,07
	Etanol	0,43	1,46	-	0,10	0,69	2,78
	Água	4,85	2,11	-	2,72	0,60	3,55
	Solvente	1,14	0,40	-	1,00	0,17	0,29

Verifica-se que os erros dos balanços globais de massa se apresentaram na faixa entre (0,01 a 4,17) %, sendo aceitáveis. Em relação aos erros dos balanços de massa dos componentes, estes variaram nas seguintes faixas: limoneno – (0,07 a 8,17) %; linalol – (0,02 a 12,94) %; etanol – (0,10 a 8,17) %; água – (0,13 a 9,79) %; solvente (etanol e água) – (0,17 a 8,27) %. Observa-se que maiores erros estão relacionados ao componente linalol, uma vez que trata-se do componente minoritário do sistema e para os balanços de água, devido à dificuldade de sua determinação nas fases.

De forma geral, os erros dos balanços globais e dos componentes se encontram abaixo de 10 %, o que é satisfatório para processos contínuos.

Os itens a seguir, relacionam os índices de extração e propriedades físicas das fases (refinado e extrato) com as condições aplicadas nos experimentos de desterpenação da mistura modelo de óleo essencial cítrico composta por limoneno e linalol.

5.4.1.1. Efeito da Velocidade de Rotação dos Discos

O efeito da velocidade de rotação dos discos perfurados sobre os índices de extração foi estudado em três condições: 150, 200 e 250 rpm. Os índices de extração de limoneno (% Ext LIM – equação 4.15) e linalol (% Ext LOL – equação 4.13) estão mostrados na Figura 5.23, o teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente (% LE – equação 4.14) e o índice de migração do solvente para a fase refinado (%M Solv – equação 4.16) estão mostrados na Figura 5.24. Em todas as condições a alimentação foi composta por 95 % de limoneno e 5% de linalol, em massa (valores nominais) e a razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação (em g/min) foi estabelecida em 1,25 (valor nominal).

Figura 5.23: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre os índices de: (○/●) % Ext LOL e (▷/◀) % Ext LIM; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Figura 5.24: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre: (△/▲) % LE e (◇/◆) % M Solv; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

A Figura 5.25 apresenta os valores das diferenças entre as densidades e entre as viscosidades das fases extrato e refinado oriundas da coluna de extração

Figura 5.25: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre as diferenças das propriedades físicas das fases extrato e refinado: (▽/▼) diferença entre as viscosidades ($\Delta\eta$ em mPa.s) e (□/■) diferença entre as densidades ($\Delta\rho$ em g.cm⁻³). (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Os valores dos índices e das propriedades físicas bem como os resultados da análise estatística estão mostrados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Valores e análise estatística dos índices em função da velocidade de rotação dos discos

		Velocidade de rotação dos Discos (rpm)		
		150	200	250
%Ext LOL ²	30%	74,92 ± 3,67 ^{A,a}	62,02 ± 3,66 ^{A,b}	65,50 ± 1,60 ^{A,b}
	40%	46,36 ± 3,39 ^{B,a}	43,32 ± 3,25 ^{B,a}	43,03 ± 1,14 ^{B,a}
%Ext LIM ³	30%	5,68 ± 0,49 ^{A,a}	5,01 ± 0,29 ^{A,a}	5,05 ± 0,02 ^{A,a}
	40%	1,78 ± 0,20 ^{B,a}	1,82 ± 0,18 ^{B,a}	1,59 ± 0,00 ^{B,a}
%LE ⁴	30%	41,65 ± 3,45 ^{A,a}	40,10 ± 4,09 ^{A,a}	40,66 ± 0,18 ^{A,a}
	40%	57,29 ± 1,56 ^{B,a}	56,07 ± 2,73 ^{B,a}	58,89 ± 0,69 ^{B,a}
%M Solv ⁵	30%	2,74 ± 0,13 ^{A,a}	3,07 ± 0,23 ^{A,a}	3,03 ± 0,07 ^{A,a}
	40%	2,93 ± 0,07 ^{A,a}	2,85 ± 0,13 ^{A,a}	2,89 ± 0,09 ^{B,a}
$\Delta\rho$ ⁵	30%	0,02551 ± 0,00030 ^{A,a}	0,02752 ± 0,00235 ^{A,a}	0,02720 ± 0,00082 ^{A,a}
	40%	0,05185 ± 0,00094 ^{B,a}	0,04992 ± 0,00033 ^{B,a}	0,05009 ± 0,00028 ^{B,a}
$\Delta\eta$ ⁶	30%	1,1450 ± 0,0018 ^{A,a}	1,1613 ± 0,0072 ^{A,ab}	1,1668 ± 0,0072 ^{A,b}
	40%	1,3678 ± 0,0202 ^{B,a}	1,3775 ± 0,0307 ^{B,a}	1,3729 ± 0,0307 ^{B,a}

Média seguidas de uma mesma letra maiúscula em uma mesma coluna e médias seguidas de uma mesma letra minúscula em uma mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan.

¹Teor mássico de água no solvente, valores nominais.

²Índice de extração de linalol;

³Índice de extração de limoneno;

⁴Teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente;

⁵Índice de migração de solvente para a fase refinado;

⁶Diferença de densidade entre as fases extrato e refinado (g/cm³);

⁷Diferença de viscosidade entre as fases extrato e refinado (mPa.s);

Segundo descrito por diversos autores, o aumento da velocidade de rotação dos discos promove diminuição do tamanho das gotículas da fase dispersa e, consequentemente, aumento da troca mássica e aumento da eficiência de extração devido à maior área de troca mássica (SARUBBO *et al.*, 2003, 2005; PINA e MEIRELLES, 2000; WANG *et al.*, 2002).

Entretanto, por meio da análise estatística apresentada na Tabela 5.13, observa-se que, em geral, a velocidade de rotação dos discos exerceu baixa influência nos índices de extração e nas diferenças de propriedades físicas entre as fases. Pode-se perceber que houve uma sutil diminuição estatisticamente significativa do índice de extração do linalol (% Ext LOL) com o aumento da velocidade de rotação dos discos utilizando-se o solvente 30% de água. Este fato pode ser devido à ocorrência de dispersão axial, ou seja, a alta rotação dos discos pode ter

causado a formação de turbilhões, ocasionando cisões no escoamento das fases (mudança na direção dos fluxos) e consequente diminuição da transferência de massa (PINA, 2000; PINA e MEIRELLES, 2000; KUMAR e HARTLAND, 1994).

De fato, o teor de água no solvente afeta de forma significativa os índices de extração e as propriedades físicas das fases. Conforme discutido nos itens 5.3.5 e 5.3.6, o teor de água no solvente influencia a distribuição dos componentes entre as fases e, consequentemente, a seletividade do solvente. Para o solvente com maior teor de água (solvente 40% de água, em massa), os coeficientes de distribuição do limoneno e linalol são menores que para o solvente 30 % (Figura 5.18), sendo assim, os índices de extração destes componentes diminuem. Porém, a seletividade do solvente 40 % é maior que do solvente 30%, portanto os valores de linalol na fase extrato (em base livre de solvente) para o solvente 40 % também são maiores.

A importância de se analisar dados de extração através do índice %LE (equação 4.14) é devido ao fato que, desta forma, pode-se comparar a composição de linalol antes do processo de desterpenação (composição da alimentação) com a composição de linalol após o fracionamento (fase extrato) em termos apenas dos componentes de interesse (limoneno e linalol), não considerando a presença de solvente na fase. No caso, o processo foi capaz de concentrar o valor da mistura de 5 % de linalol para cerca de 40 % com o solvente 30 % e cerca de 57 % com o solvente 40 %, ou seja, de fato houve fracionamento da mistura.

Conforme discutido no item 4.2.6, o aumento do teor de água no solvente acarreta no aumento dos valores das propriedades físicas da fase solvente, principalmente no que diz respeito à densidade. Desta forma, através dos dados apresentados na Figura 5.25, nota-se que os valores das diferenças entre as densidades ($\Delta\rho$) e entre as viscosidades ($\Delta\eta$) das fases extrato e refinado, também são maiores para os sistemas onde o solvente mais hidratado foi utilizado.

Com especial atenção em relação à propriedade física densidade, nota-se (Figura 5.25) que as diferenças ($\Delta\rho$) foram aproximadamente 25 e 50 kg.m⁻³ para os solventes com 30 % e 40 % de água, respectivamente. Como comentado anteriormente, Godfrey e Slater (1994) sugerem que colunas mecanicamente agitadas (tipo PRDC, por exemplo) são particularmente indicadas para diferenças de densidades entre as fases ao redor de 80 kg.m⁻³. Embora nesta dissertação de mestrado os valores de $\Delta\rho$ tenham sido menores, não foram observadas tendências a inundação ou emulsificação nos diferentes experimentos realizados.

Com relação a influência da velocidade de rotação dos discos perfurados sobre $\Delta\rho$ e $\Delta\eta$, de acordo com a Figura 5.25 e a análise estatística apresentada na Tabela 5.13, pode-se inferir que as propriedades físicas não foram afetadas pelo aumento da turbulência no sistema.

De fato, como os índices de extração não foram afetados pela alteração da velocidade de rotação dos discos, as propriedades físicas, que são dependentes da composição das fases, também não sofreram influência estatisticamente significativa.

Observa-se que, diferentemente dos demais índices, o índice de migração de solvente para a fase refinado não varia significativamente ou varia muito pouco com o aumento de água no solvente. Este fato pode ser explicado pelos diagramas de fases (Figuras 5.12 e 5.13), nos quais pode-se notar que o teor de solvente na fase terpênica não varia de forma expressiva nas linhas de base dos dois sistemas (mistura modelo e solvente com 30 % e 40 % de água, em massa).

5.4.1.2. Efeito do teor de Linalol na Alimentação

O efeito do teor de linalol na alimentação sobre os índices de extração foi estudado em três condições: 5, 10 e 15 % (valores nominais, em massa). Os índices de extração de limoneno (% Ext LIM – equação 4.15) e linalol (% Ext LOL – equação 4.13) estão mostrados na Figura 5.26, o teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente (% LE – equação 4.14) e o índice de migração do solvente para a fase refinado (%M Solv – 4.16) estão mostrados na Figura 5.27, Nestes experimentos a velocidade de rotação dos discos foi mantida em 150 rpm e a razão entre as vazões mássicas do solvente e da alimentação (em g/min) foi estabelecido em 1,25 (valor nominal).

Figura 5.26: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre os índices: (○/●) % Ext LOL e (▷/▹) % Ext LIM; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Figura 5.27: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre: (△/▲) % LE e (◇/◆) % M Solv; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

A Figura 5.28 apresenta os valores das diferenças entre as densidades e entre as viscosidades das fases extrato e refinado, oriundas da coluna de extração.

Figura 5.28: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre as diferenças das propriedades físicas das fases extrato e refinado: ($\nabla/\blacktriangledown$) diferença entre as viscosidades ($\Delta\eta$ em mPa.s) e ($\square/\blacksquare$) diferença entre as densidades ($\Delta\rho$ em g.cm⁻³): (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Os valores dos índices e das propriedades físicas bem como os resultados da análise estatística estão mostrados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Valores e análise estatística dos índices em função do teor de linalol na alimentação.

	Água no Solvente ¹	Linalol na Alimentação (%) ²		
		5,0	10,0	15,0
%Ext LOL ³	30%	74,92 ± 3,67 ^{A,a}	73,01 ± 4,36 ^{A,a}	78,06 ± 4,46 ^{A,a}
	40%	46,36 ± 3,39 ^{B,a}	47,81 ± 4,33 ^{B,a}	37,79 ± 2,04 ^{B,a}
%Ext LIM ⁴	30%	5,68 ± 0,49 ^{A,a}	7,11 ± 0,17 ^{A,a}	12,05 ± 0,84 ^{A,b}
	40%	1,78 ± 0,20 ^{B,a}	2,45 ± 0,11 ^{B,ab}	2,84 ± 0,35 ^{B,b}
%LE ⁵	30%	41,65 ± 3,45 ^{A,a}	53,03 ± 0,03 ^{A,b}	55,15 ± 0,50 ^{A,b}
	40%	57,29 ± 1,56 ^{B,a}	66,78 ± 0,22 ^{B,b}	71,04 ± 0,30 ^{B,c}
%M Solv ⁶	30%	2,74 ± 0,13 ^{A,a}	3,79 ± 0,23 ^{A,ab}	4,45 ± 0,13 ^{A,b}
	40%	2,93 ± 0,15 ^{A,a}	4,25 ± 0,03 ^{A,b}	6,29 ± 0,11 ^{B,c}
$\Delta\rho$ ⁷	30%	0,02551 ± 0,00030 ^{A,a}	0,02760 ± 0,00112 ^{A,a}	0,02583 ± 0,00076 ^{A,a}
	40%	0,05185 ± 0,00094 ^{B,a}	0,05119 ± 0,00099 ^{B,a}	0,05317 ± 0,00057 ^{B,a}
$\Delta\eta$ ⁸	30%	1,1450 ± 0,0009 ^{A,a}	1,1948 ± 0,0154 ^{A,b}	1,2248 ± 0,0214 ^{A,b}
	40%	1,3678 ± 0,0202 ^{B,a}	1,3783 ± 0,0222 ^{B,a}	1,3845 ± 0,0161 ^{B,a}

Média seguidas de uma mesma letra maiúscula em uma mesma coluna e médias seguidas de uma mesma letra minúscula em uma mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan.

¹Teor mássico de água no solvente, valores nominais;

²Teor mássico de linalol na alimentação, valores nominais.

³Índice de extração de linalol;

⁴Índice de extração de limoneno;

⁵Teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente;

⁶Índice de migração de solvente para a fase refinado;

⁷Diferença de densidade entre as fases extrato e refinado (g/cm³);

⁸Diferença de viscosidade entre as fases extrato e refinado (mPa.s).

Através dos dados apresentados na Figura 5.26 e pela análise estatística dos resultados mostrada na Tabela 5.14, verifica-se que o aumento do teor do soluto (linalol) na alimentação (mistura modelo) influencia de forma significativa o índice de extração do componente limoneno. Para ambos os solventes, o aumento do teor de linalol na alimentação acarreta no aumento do índice de extração do limoneno (% Ext LIM), porém não afeta de forma significativa o índice de extração de linalol (% Ext LOL). De fato, o aumento de linalol no sistema ocasiona aumento da solubilidade dos componentes e, consequentemente, diminuição da seletividade do solvente, como previamente observado na Figura 5.20, acarretando no aumento da migração de limoneno para a fase extrato (vide Figura 5.18a). O aumento do índice de extração de limoneno é mais expressivo para o solvente com menor teor de água (30 % de água, em massa), sendo que esta observação está de acordo com o anteriormente apresentado na Figura 5.18a. Nesta figura é possível observar a maior influência do teor de

linalol na fase terpênica sobre o coeficiente de distribuição do limoneno no sistema com solvente com 30 % de água (em massa).

Pode-se perceber que, mesmo com o aumento do índice de extração de limoneno, o teor de linalol na fase extrato, em base livre de solvente (% LE) aumenta com o aumento do teor de linalol na alimentação. Seu aumento deve-se à maior quantidade de linalol presente na alimentação, e consequentemente, menor quantidade de limoneno. Sendo assim, mesmo com o aumento do índice de extração de limoneno, a porcentagem de extração de linalol permaneceu constante e, uma vez que o teor de linalol na alimentação aumenta, a fase extrato terá maior quantidade de linalol que limoneno, para a grande maioria dos ensaios realizados.

Devido ao aumento da solubilidade das fases com o aumento do teor de linalol na alimentação, a migração de solvente para a fase refinado (%M Solv) também aumenta. Este fenômeno pode ser observado nos diagramas de fases para os dois solventes utilizados (Solvente 30% - Figura 5.12 e solvente 40% - Figura 5.13). Observa-se que na região esquerda dos diagramas, a linha binodal se afasta do eixo y à medida que a quantidade de linalol na mistura aumenta. Este afastamento da binodal indica maior migração de solvente para a fase refinado.

Da mesma forma, pode-se perceber que existe uma inclinação das binodais na região direita do diagrama, indicando que ocorre aumento da migração de limoneno para a fase extrato com o aumento do teor de linalol no ponto de mistura. O comportamento dos sistemas mostrados nos diagramas de equilíbrio de fases nas Figuras 5.12 e 5.13 explicam o fato do solvente migrar para a fase refinado com o aumento do teor de linalol na mistura.

Em relação às diferenças entre as propriedades físicas das fases, verifica-se que o teor de linalol na alimentação afeta de forma pouco significativa. Como apresentado na Figura 5.21, o linalol e a água (presente no solvente) possuem maior influência sobre as propriedades físicas das fases, sendo o linalol maior responsável por mudanças na viscosidade e a água pela densidade. Observa-se que com o aumento de linalol na alimentação, existe maior quantidade de linalol na fase extrato, contudo ocorre maior migração de solvente para a fase refinado, fazendo com que as propriedades físicas do refinado tenham seus valores aumentados. Devido a este fato, é possível que tenha ocorrido uma “compensação” entre os componentes, fazendo com que as diferenças entre as propriedades físicas das fases não variem de forma expressiva com o aumento de linalol na alimentação.

5.4.1.3. Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação

O efeito da razão entre as vazões mássicas do solvente e da alimentação (em g/min) sobre os índices de extração foi estudado em quatro condições: 0,5; 1,25; 2,5 e 3,0 (valores nominais). Os índices de extração de limoneno (% Ext LIM – equação 4.15) e linalol (% Ext LOL – 4.13) estão mostrados na Figura 5.29, o teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente (% LE – 4.14) e o índice de migração do solvente para a fase refinado (%M Solv – equação 4.16) estão apresentados na Figura 5.30. Em todos os experimentos, os valores da velocidade de rotação dos discos foi mantido em 150 rpm e a alimentação foi composta por 95 % de limoneno e 5 % de linalol, em massa (valores nominais).

Figura 5.29: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação sobre: (○/●) % Ext LOL e (▷/◀) % Ext LIM; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Figura 5.30: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente a alimentação sobre: (△/▲) % LE e (◇/◆) %M Solv; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

A Figura 5.31 apresenta os valores das diferenças entre as propriedades físicas das fases extrato e refinado.

Figura 5.31: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente a alimentação sobre as diferenças das propriedades físicas entre a fase extrato e refinado: (▽/▼) diferença entre as viscosidades ($\Delta\eta$ em mPa.s) e (□/■) diferença entre as densidades ($\Delta\rho$ em g.cm⁻³): (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Os valores dos índices e das propriedades físicas bem como os resultados da análise estatística estão mostrados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Valores e análise estatística dos índices em função da razão solvente/alimentação.

		Água no Solvente ¹	Razão S/F ²			
			0,5	1,0	2,0	2,5
%Ext LOL ³	30%	48,68 ± 1,91 ^{A,a}	74,92 ± 3,67 ^{A,b}	89,78 ± 6,42 ^{A,c}	98,58 ± 2,04 ^{A,c}	
	40%	21,81 ± 0,68 ^{B,a}	46,36 ± 3,39 ^{B,b}	68,51 ± 0,29 ^{B,c}	77,29 ± 5,73 ^{B,c}	
%Ext LIM ⁴	30%	2,69 ± 0,05 ^{A,a}	5,68 ± 0,49 ^{A,a}	9,80 ± 0,97 ^{A,b}	11,24 ± 0,60 ^{A,b}	
	40%	0,78 ± 0,00 ^{B,a}	1,78 ± 0,20 ^{B,b}	2,96 ± 0,13 ^{B,c}	4,35 ± 0,14 ^{B,d}	
%LE ⁵	30%	48,92 ± 0,80 ^{A,a}	42,95 ± 3,70 ^{A,b}	32,69 ± 1,68 ^{A,c}	31,89 ± 2,20 ^{A,c}	
	40%	61,88 ± 2,11 ^{B,a}	57,29 ± 1,56 ^{B,b}	54,74 ± 0,92 ^{B,b}	48,99 ± 0,59 ^{B,c}	
%M Solv ⁶	30%	7,75 ± 0,19 ^{A,a}	2,74 ± 0,13 ^{A,b}	1,08 ± 0,11 ^{A,c}	0,72 ± 0,05 ^{A,d}	
	40%	7,56 ± 0,38 ^{A,a}	2,93 ± 0,15 ^{A,b}	1,08 ± 0,07 ^{A,c}	0,77 ± 0,01 ^{A,c}	
Δρ ⁷	30%	0,02938 ± 0,00021 ^{A,a}	0,02551 ± 0,00030 ^{A,b}	0,02571 ± 0,00097 ^{A,b}	0,02702 ± 0,00216 ^{A,ab}	
	40%	0,05505 ± 0,00187 ^{B,a}	0,05185 ± 0,00094 ^{B,ab}	0,05021 ± 0,00195 ^{B,b}	0,04861 ± 0,00051 ^{B,b}	
Δη ⁸	30%	1,1857 ± 0,0037 ^{A,a}	1,1450 ± 0,0009 ^{A,a}	1,1418 ± 0,0190 ^{A,a}	1,1437 ± 0,0394 ^{A,a}	
	40%	1,4059 ± 0,0248 ^{B,a}	1,3678 ± 0,0202 ^{B,a}	1,3588 ± 0,0339 ^{B,a}	1,3625 ± 0,0002 ^{B,a}	

Médias seguidas de uma mesma letra maiúscula em uma mesma coluna e médias seguidas de uma mesma letra minúscula em uma mesma linha não diferem entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan.

¹Teor mássico de água no solvente, valores nominais;

²Razão entre vazão mássica de solvente (S) e alimentação (F);

³Índice de extração de linalol;

⁴Índice de extração de limoneno;

⁵Teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente;

⁶Índice de migração de solvente para a fase refinado;

⁷Diferença de densidade entre as fases extrato e refinado (g/cm³);

⁸Diferença de viscosidade entre as fases extrato e refinado (mPa.s).

Com base nos resultados da análise estatística mostrados na Tabela 5.15, verifica-se que o aumento da razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação (S/F) acarreta no aumento dos índices de extração do linalol (% Ext LOL) e limoneno (% Ext LIM), atingindo um máximo de aproximadamente 100% de extração de linalol utilizando solvente 30% e razão S/F = 3,0. Este fenômeno foi observado em estudo computacional realizado por Romero *et al.* (2010). Neste trabalho os autores reportaram que foi possível atingir um valor máximo de aproximadamente 100 % de extração de linalol utilizando a razão S/F = 1,8 e solvente 1,2-butanodiol. Arce *et al.* (2006) também estudaram o processo de separação da mistura limoneno e linalol e relacionaram os índices de extração de linalol com a razão S/F para três solventes diferentes (buteno-1,4-diol, etileno-glicol e líquido iônico 1-etil-3-metilimidazolio metanossulfonato) e verificaram que, de fato, o aumento da razão S/F acarreta no aumento da porcentagem de extração do linalol.

Certamente, o aumento da quantidade de solvente no processo afeta de forma significativa a porcentagem de extração dos componentes presentes no óleo essencial, sendo assim, ocorre aumento da extração de linalol e limoneno. Uma vez que o limoneno apresenta-se como o componente majoritário do sistema, o aumento de sua extração, mesmo que pequena, acarreta no aumento significativo de sua concentração na fase extrato. Devido à isso, pode-se observar que o aumento da razão S/F implica na diminuição da porcentagem de concentração de linalol na fase extrato, em base livre de solvente (% LE, vide Figura 5.30). Arce *et al.* (2006), através do estudo computacional, avaliaram a relação entre % LE e S/F e verificaram que o aumento de S/F ocasiona a diminuição de % LE.

Ao contrário do que ocorreu com o aumento de linalol na alimentação, o índice de migração de solvente para a fase terpênica (%M Solv) apresentou uma queda expressiva com o aumento da razão S/F, como mostrado na Figura 5.30. Pode-se observar que a quantidade de solvente na fase refinado, para a razão S/F = 1,25, para ambos os solventes com 30 e 40 % de água (em massa), está de acordo com o teor apresentado nos diagramas de fases (Figuras 5.12 e 5.13) e tabelas de dados de equilíbrio (Tabelas 5.2 e 5.3).

No caso da razão S/F = 0,5, nota-se, entretanto, um valor elevado para o índice de migração de solvente para a fase refinado (%M Solv). Esta maior perda de solvente para a fase refinado pode ser consequência de arraste mecânico da corrente de solvente pela corrente refinado na região de separação superior da coluna (região onde ocorre entrada da corrente solvente e saída da corrente refinado).

Em adição, pode-se observar na Figura 5.30 e Tabela 5.15, que o aumento do teor de água no solvente não influenciou o teor de solvente na fase refinado.

Assim como com as demais variáveis, as diferenças entre as propriedades físicas das fases não sofreram grande influência da razão S/F. Em todos os experimentos, as propriedades físicas dos extratos foram próximas dos valores de densidade e viscosidade do solvente puro (etanol + água) e as propriedades físicas dos refinados assumiram valores próximos dos valores referentes ao limoneno, apresentados na Tabela 5.8. De fato, o aumento da razão S/F resultou no aumento da diluição dos componentes na fase extrato, portanto mesmo com o aumento da extração dos componentes (limoneno e linalol), houve o aumento da concentração de solvente e, conseqüentemente, baixa variação nas propriedades físicas das fases.

5.4.1.4. Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa e Número de Estágios Teóricos da Micro Coluna de Extração Líquido-Líquido

Os diagramas de distribuição do soluto (linalol) são apresentados em base livre de soluto na Figura 5.32. O cálculo da composição mássica de linalol em base livre de linalol foi feito segundo a equação (5.4):

$$w'_2 = \frac{w_2}{1-w_2} \quad (5.4)$$

Figura 5.32: Diagrama de distribuição do Linalol (2) para os dois solventes etanólicos – fração mássica em base livre de linalol: (○) solvente com $31,77 \pm 0,39\%$ de água, em massa; (●) solvente com $42,84 \pm 0,93\%$ de água, em massa.

As curvas de equilíbrio foram obtidas a partir dos dados de equilíbrio para os sistemas determinados nesta dissertação (Tabelas 5.2 e 5.3). Os ajustes lineares para as curvas de equilíbrio para ambos os solventes estão apresentadas nas equações 5.5 (etanol com 31,77 % de água) e 5.6 (etanol com 42,84 % de água, em massa), para as quais os coeficientes de correlação foram de 1,00 e 0,99, respectivamente.

$$w'_{2,FS} = 0,7137 \times w'_{2,FT} \quad R = 1,00 \quad (5.5)$$

$$w'_{2,FS} = 0,3308 \times w'_{2,FT} \quad R = 0,99 \quad (5.6)$$

Nota-se que o coeficiente de distribuição (ou coeficiente angular da reta ajustada), que corresponde à divisão entre a fração mássica de linalol, em base livre de linalol, na fase solvente ($w'_{2,FS}$) pela fração mássica de linalol, em base livre de linalol, na fase terpênica ($w'_{2,FT}$), diminui com o aumento do teor de água no solvente. As linhas de equilíbrio ajustadas para ambos os solventes correspondem a retas, sendo assim assume-se que o soluto se transfere entre as fases de forma constante, ou seja, a transferência do soluto não depende da composição das fases.

O valores dos coeficientes de distribuição determinados neste ajuste foram utilizados para o cálculo do coeficiente global volumétrico de transferência de massa (K_{Ra}), em [kg de linalol/m³.s.(kg de linalol/ kg de refinado)] e número de estágios teóricos (N), segundo as equações (4.17) e (4.19), respectivamente.

As Figuras 5.33 a 5.35 apresentam os valores calculados de K_{Ra} e N em relação à velocidade de rotação dos discos, teor de linalol na alimentação e razão S/F, respectivamente.

Figura 5.33: Efeito da velocidade de rotação dos discos sobre: ($\circ/\bullet$) Coeficiente global volumétrico de transferência de massa e ($\square$) Número de estágios teóricos. (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Figura 5.34: Efeito do teor de linalol na alimentação sobre: ($\circ/\bullet$) Coeficiente global volumétrico de transferência de massa e ($\square$) Número de estágios teóricos. (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Figura 5.35: Efeito da razão entre as vazões mássicas de solvente/ alimentação sobre: (○/●) Coeficiente global volumétrico de transferência de massa e (□/■) Número de estágios teóricos. (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

As Tabelas 5.16 a 5.18 apresentam os valores de K_{Ra} e N e a análise estatística em relação à velocidade de rotação dos discos, ao teor de linalol na alimentação e à razão S/F, respectivamente.

Tabela 5.16: Valores e análise estatística de K_{Ra} e N em função da velocidade de rotação dos discos.

Água no Solvente ¹		Velocidade de Rotação dos Discos (rpm)		
		150	200	250
K_{Ra} ²	30%	$0,85 \pm 0,07^{A,a}$	$0,77 \pm 0,04^{A,a}$	$0,71 \pm 0,02^{A,a}$
	40%	$0,87 \pm 0,63^{A,a}$	$0,35 \pm 0,11^{B,a}$	$0,37 \pm 0,04^{B,a}$
N ³	30%	$5,4 \pm 0,4^a$	$3,8 \pm 0,8^b$	$3,5 \pm 0,2^b$
	40%	nd ⁴	nd ⁴	nd ⁴

Linhas seguidas de uma mesma letra maiúscula e colunas seguidas de uma mesma letra minúscula não diferenciam entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan.

¹Teor mássico de água no solvente, valores nominais;

²Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa (kg linalol/s.(kg linalol/kg fase terpênica));

³Número de estágios teóricos;

⁴Não determinado.

Tabela 5.17: Valores e análise estatística de K_{Ra} e N em função do teor de linalol na alimentação.

Água no Solvente ¹		Linalol na Alimentação (%) ²		
		5,0	10,0	15,0
K_{Ra} ³	30%	$0,85 \pm 0,07^{A,a}$	$1,06 \pm 0,47^{A,a}$	$0,54 \pm 0,10^{A,a}$
	40%	$1,56 \pm 0,87^{A,a}$	$0,22 \pm 0,25^{A,a}$	$0,30 \pm 0,23^{B,a}$
N ⁴	30%	$5,4 \pm 0,43^a$	$4,4 \pm 0,5^b$	$3,8 \pm 0,4^b$
	40%	nd ⁵	nd ⁵	nd ⁵

Linhas seguidas de uma mesma letra maiúscula e colunas seguidas de uma mesma letra minúscula não diferenciam entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan.

¹Teor mássico de água no solvente, valores nominais;

²Teor mássico de linalol na alimentação, valores nominais;

³Coeficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa (kg linalol/s.(kg linalol/kg fase terpênica));

⁴Número de estágios teóricos;

⁵Não determinado.

Tabela 5.18: Valores e análise estatística de K_{RA} e N em função da razão solvente/alimentação.

Água no Solvente ¹		Razão S/F ²			
		0,5	1,25	2,5	3,0
K_{RA} ³	30%	$1,15 \pm 0,02^{A,a}$	$0,85 \pm 0,075^{A,b}$	$1,12 \pm 0,12^{A,a}$	$1,12 \pm 0,058^{A,a}$
	40%	$1,01 \pm 0,49^{A,a}$	$0,88 \pm 0,63^{A,a}$	$1,53 \pm 0,03^{B,a}$	$0,97 \pm 0,01^{A,a}$
N ⁴	30%	nd ⁵	$5,4 \pm 0,4^a$	$3,5 \pm 0,2^{A,b}$	$3,7 \pm 0,1^{A,b}$
	40%	nd ⁵	nd ⁵	$5,6 \pm 0,4^{B,a}$	$5,6 \pm 0,4^{B,a}$

Linhas seguidas de uma mesma letra maiúscula e colunas seguidas de uma mesma letra minúscula não diferenciam entre si ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan.

¹Teor mássico de água no solvente, valores nominais;

²Razão entre vazão mássica de solvente (S) e alimentação (F);

³Coefficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa (kg linalol/s.(kg linalol/kg fase terpênica));

⁴Número de estágios teóricos;

⁵Não determinado.

Como pode ser observado nas Figuras 5.33 a 5.35 e nas Tabelas 5.16 a 5.18, em geral, os valores de K_{RA} não variaram de forma significativa com as condições trabalhadas (velocidade de rotação dos discos, teor de linalol na alimentação e razão entre as vazões mássica de solvente e alimentação), ocorrendo apenas uma mudança sutil para a razão S/F = 1,25. Conforme já discutido, o aumento da velocidade de rotação dos discos não exerceu influência significativa no índice de extração de linalol e pouca influência sobre o índice de extração de limoneno e o aumento do teor de linalol na mistura acarreta no aumento da solubilidade dos componentes e consequente diminuição de seu índice de migração para a fase extrato (Figura 5.26), sendo assim, estas condições não apresentaram influência significativa sobre a transferência do soluto para os dois solventes estudados.

Uma vez que o aumento do teor de água no solvente ocasiona diminuição dos valores de K_{RA} , consequentemente acarreta no aumento do número de estágios teóricos (Figura 5.35), sendo necessário maior quantidade de estágios para que se atinja determinada composição das correntes de saída da coluna de extração.

Segundo descrito por Zuniga *et al.* (2006), o aumento da vazão do solvente em relação à vazão da alimentação favorece a troca mássica, uma vez que seu aumento acarreta na maior quantidade de linalol extraído (Figura 5.29). Entretanto, como também mostrado na figura, o aumento da quantidade de solvente em relação à alimentação também causa aumento da extração de limoneno. Este fato faz com que as composições das fases extrato e refinado (utilizadas para o cálculo de K_{RA} – equação 4.17) sejam próximas, ocasionando,

consequentemente, em valores de K_{RA} próximos não havendo, então, mudanças significativas com o aumento da razão S/F.

Por meio das Tabelas 5.16, 5.17 e 5.18 apresentadas, observa-se que em praticamente todas as condições, os valores de K_{RA} não variam de forma estatisticamente significativa. Verifica-se apenas uma pequena variação do valor na condição S/F = 1,25, no qual o valor foi menor que os demais. Devido ao fato do K_{RA} tratar-se de uma estimativa e que foi considerado que o soluto se transfere de forma constante, independente de sua concentração na fase refinado, alguns erros estão atribuídos aos cálculos, além de erros experimentais. Desta forma, espera-se que maiores desvios estejam relacionados aos valores de K_{RA} , o que pode ser observado nas Figuras 5.33, 5.34 e 5.35.

Em relação ao teor de água no solvente, verifica-se que, em geral, seu aumento acarreta na diminuição dos valores de K_{RA} , isto devido ao fato do aumento da água ocasionar diminuição dos índices de extração de linalol (vide Figura 5.29).

Nota-se que o número de estágios teóricos da coluna de extração líquido-líquido (N) apresenta uma queda com o aumento da velocidade de rotação dos discos, aumento do teor de linalol na alimentação e aumento da razão S/F; o que é esperado, uma vez que, teoricamente, o aumento das variáveis de processo (velocidade dos discos e razão S/F) acarretam no aumento da transferência de massa do linalol e consequente diminuição do número de estágios teóricos da coluna de extração. Porém, conforme já colocado, observa-se pouca variação dos valores de K_{RA} em relação às condições monitoradas.

Possivelmente, as divergências no comportamento dos valores de K_{RA} e de N se devem à metodologia utilizada para suas determinações, as quais são baseadas em estimativas, resultando, portanto, em valores aproximados.

Por fim, verifica-se que foi possível o cálculo do número de estágios da micro coluna para os experimentos com solvente 40 % de água (em massa) somente a partir da razão S/F = 2,5 e para o solvente 30 % de água (em massa) a partir da razão S/F = 1,25 (Figura 5.35). Segundo descrito por Geankoplis (2003), quando a vazão do solvente (S) é muito baixa, um caso limite é atingido. Neste caso, um número infinito de estágios será necessário para se realizar a operação desejada, tornando impossível seu cálculo. Sendo assim, denomina-se esta vazão de solvente como sendo a vazão mínima de solvente, sendo que vazões menores tornam o cálculo de N indeterminado.

Desta forma, pode-se sugerir que a razão S/F mínima utilizando o solvente 40 % de água (em massa) para que ocorra troca mássica no equipamento é de 2,5, e que a razão S/F mínima utilizando o solvente 30 % de água (em massa) é igual a 1,25 (valores nominais).

A Figura 5.36 mostra um exemplo de experimento no qual foi possível o cálculo de N (solvente 30 %, velocidade de rotação dos discos = 150 rpm e alimentação com 5 % de linalol, em massa), no qual o resultado foi de 5 estágios teóricos; já a Figura 5.37 exemplifica uma condição na qual não foi possível sua determinação (solvente 40 %, velocidade de rotação dos discos = 150 rpm e alimentação com 5 % de linalol, em massa). Conforme já foi citado, a linha de operação é determinada pelo par de composições de linalol (alimentação; extrato) e (solvente; refinado) e a linha de equilíbrio é determinada através de experimentos de equilíbrio de fases (Figura 5.32).

Figura 5.36: Exemplo de condição na qual o número de estágios da coluna é determinável.

Figura 5.37: Exemplo de condição na qual o número de estágios da coluna é indeterminável.

5.4.2. Experimentos de extração utilizando o Sistema Real composto por óleo essencial de laranja bruto e solvente

O experimento em questão consistiu no fracionamento (desterpenação) de óleo essencial de laranja bruto na coluna PRDC. O experimento foi realizado em duplicata e as condições utilizadas foram:

- Velocidade de rotação dos discos: 150 rpm;
- Razão vazão mássica Solvente/ Alimentação: 1,25 (valor nominal);
- Solvente: Etanol hidratado com 40% de água, em massa (valor nominal).

Neste experimento optou-se por utilizar o solvente com maior teor de água devido à maior seletividade do mesmo ao linalol, como mostrado na Figura 5.20. A velocidade de rotação dos discos foi mantida em 150 rpm para minimizar o possível fenômeno de dispersão axial, além do que através dos experimentos com sistema modelo foi observado que a velocidade de rotação dos discos tem baixo impacto sobre os índices de extração (Tabela 5.13). A razão S/F foi estabelecida em torno de 1,25 por ter sido a mais utilizada nos experimentos com o sistema modelo e, para fins de comparação com os dados de equilíbrio.

A composição da alimentação (óleo essencial de laranja bruto, mostrada na Tabela 5.1) foi determinada por CG-EM, segundo descrito no item 4.2.1.

Porém, para fins de comparação com os experimentos utilizando sistema modelo, apenas dois componentes presentes no óleo essencial de laranja bruto foram monitorados: limoneno e linalol. Desta forma, a composição do óleo foi normalizada levando em consideração apenas os dois componentes em questão. A composição do óleo essencial de laranja bruto normalizado apresentou: 99,5 % de limoneno e 0,5 % de linalol.

Nos experimentos com óleo essencial de laranja bruto, o equipamento de extração (micro coluna de discos rotativos perfurados) foi utilizado nas mesmas condições que os experimentos com sistema modelo. Os detalhes construtivos utilizados estão apresentados no item 4.2.4.

A Figura 5.38 apresenta os perfis de composição das correntes de saída da coluna. Os pontos tratam-se das médias das composições das correntes em cada tempo de coleta (15, 30, 45, 60, 75 e 105 minutos, após o estabelecimento da interface). A linha contínua representa o início do regime permanente, ou seja, o momento no qual houve pouca variação da composição das correntes de saída (refinado e extrato).

Figura 5.38: Perfis de composição das correntes de saída da coluna PRDC no fracionamento de óleo essencial de laranja bruto: (a) limoneno; (b) linalol; (c) etanol; (d) água. (▲) fase terpênica (refinado); (▼) fase solvente (extrato); (—) perfil de composição das fases.

É possível observar que maiores desvios estão relacionados ao soluto (linalol), isto devido ao fato do linalol ser o componente minoritário do sistema (0,50% do óleo em massa). Na Figura 5.38 é possível observar, ainda, que com as condições utilizadas no experimento em questão foi possível estabelecer o regime permanente e que, de fato, ocorreu desterpenação do óleo essencial de laranja, uma vez que a fase extrato foi enriquecida do soluto (linalol), enquanto a corrente refinado foi empobrecida. Observa-se também que mesmo o limoneno sendo o componente em grande concentração no óleo (99,50 % em massa) houve uma migração muito pequena deste componente para a fase solvente, mostrando que o solvente é altamente seletivo ao linalol e possui baixa solubilidade de limoneno. A baixa concentração de compostos oxigenados no óleo implica na baixa solubilidade dos componentes, o que faz a seletividade do solvente ao linalol ser alta, além do fato do solvente possuir alta afinidade ao linalol por se tratar de um composto de mesma natureza química (álcool).

Segundo descrito em Brud (1995), mono e sesquiterpenos são muito menos solúveis em álcool do que os compostos oxigenados, os quais possuem solubilidade crescente na seguinte ordem: éter e óxidos < ésteres < cetonas < aldeídos < álcoois. Como resultado, a extração com álcool (etanol) pode ser aplicada para remover os compostos oxigenados de um óleo essencial. A alta afinidade do solvente (principalmente do etanol) com o linalol e baixa solubilidade do limoneno pode ser observada por meio dos cromatogramas apresentados na Figura 5.38. Nesta figura são apresentados qualitativamente os cromatogramas relativos ao óleo essencial de laranja bruto (a), fase refinado (b) e fase extrato (c).

Pode-se observar que a fase refinado (Figura 5.39b) caracteriza-se por ser rica em limoneno e outros componentes do óleo (outros picos) e uma quantidade de linalol menor que a alimentação (óleo essencial de laranja - Figura 5.39a), além de uma pequena quantidade de etanol que migrou para a fase. Já na fase extrato (Figura 5.39c), constituída majoritariamente por solvente, pode-se perceber que houve extração significativa do linalol. De fato, uma pequena porção de limoneno migrou para a fase extrato, porém este componente se concentrou principalmente na fase refinado.

Figura 5.39: Cromatogramas (a) Óleo Essencial de Laranja; (b) Fase Refinado; (c) Fase Extrato.

Certamente o desempenho do processo de desterpenação na coluna pode ser mais bem interpretado por meio dos valores dos índices de extração, os quais estão apresentados na Tabela 5.19. Segundo mostrado na tabela, cerca de 45 % do linalol presente no óleo essencial migrou para a fase solvente, enquanto apenas cerca de 1,44 % de limoneno foi extraído. Devido à esta significativa diferença de extração, a fase extrato ficou composta por cerca de 13,57 % de linalol e 86,43 % de limoneno, isto desconsiderando o solvente e outros componentes presentes na fase, ou seja, são valores de composição em base livre de solvente e, também, em base livre dos demais componentes.

Segundo citado por Melo *et al.* (1997), um óleo essencial de laranja é comercialmente considerado desterpenado quando a fração oxigenada atinge uma concentração de 5 a 10

vezes do valor de sua concentração no óleo inicial. De fato, este valor foi ultrapassado, uma vez que nas condições empregadas nos experimentos de desterpenação do óleo essencial de laranja bruto, o processo resultou em uma concentração de cerca de 27 vezes a quantidade de linalol presente no óleo inicial.

Tabela 5.19: Índices de extração dos experimentos de desterpenação de óleo essencial de laranja bruto em micro coluna PRDC.

Índice	Experimento 1	Experimento 2	Média (%)	Desvio (%)	Covariância (%)
%Ext Lol ¹	45,96	43,98	44,97	1,40	3,11
%Ext LIM ²	1,49	1,39	1,44	0,07	4,95
%LE ³	13,08	14,06	13,57	0,69	5,10
%M Solv ⁴	2,10	2,29	2,20	0,14	6,17
K _{Ra} ⁵	0,43	0,44	0,43	0,01	1,48

¹Índice de extração de linalol (%);

²Índice de extração de limoneno (%);

³Teor de linalol na fase extrato em base livre de solvente (%);

⁴Índice de migração de solvente para a fase refinado (%);

⁵Coefficiente Global Volumétrico de Transferência de Massa [kg de linalol/m³.s. (kd de linalol/ kg de refinado)].

Pelos baixos valores dos desvios e covariâncias apresentados na Tabela 5.19, observa-se boa repetibilidade dos dados experimentais relacionados aos experimentos de fracionamento do óleo essencial de laranja bruto.

Por fim, as composições das fases formadas no processo de desterpenação do óleo essencial de laranja na coluna PRDC (refinado e extrato) podem ser verificadas pelo diagrama de equilíbrio líquido-líquido para o sistema com solvente 40 % de água, em massa (Figura 5.13). No diagrama, a linha de amarração que representa a condição do experimento em questão trata-se do ponto de mistura com teor de linalol aproximadamente 0,22. Uma vez que a composição da linha de amarração de cerca de 0,22 % de linalol no ponto de mistura está muito próxima de 0 %, esta pode ser comparada com a linha de base do diagrama.

A Tabela 5.20 compara os valores entre as composições da linha de base (proveniente dos experimentos de equilíbrio de fases) com a composição das correntes de saída da coluna do experimento de fracionamento do óleo essencial de laranja bruto. Pela tabela pode-se perceber que, em geral, as composições estão muito semelhantes devido aos baixos valores de desvios e covariâncias, apenas com exceção da concentração de etanol na fase terpênica

(refinado). Porém, como o etanol é um componente com baixa concentração na fase, pode-se atribuir este desvio às incertezas experimentais.

Tabela 5.20: Comparação entre as composições (% em massa) da linha de base dos diagramas de fases e das correntes de saída dos experimentos com o sistema real.

	Fase Terpênica (Refinado)				Fase Solvente (Extrato)			
	Linha de Base	Exp.	Desvio (%)	Covariância (%)	Linha de Base	Exp.	Desvio (%)	Covariância (%)
Limoneno	97,89	97,05	0,59	0,61	0,98	1,04	0,04	3,99
Linalol	-	0,25	-	-	-	0,17	-	-
Etanol	1,96	2,56	0,42	18,69	58,35	57,26	0,77	1,33
Água	0,14	0,14	0,01	3,82	40,67	41,54	0,61	1,49

6. CONCLUSÕES

De acordo com os dados apresentados nesta dissertação de mestrado, pode-se inferir que o fracionamento de misturas modelo de óleos essenciais cítricos utilizando como solvente etanol hidratado, por meio da tecnologia de extração líquido-líquido, é viável sendo possível a obtenção de frações enriquecidas no composto oxigenado (linalol).

Os dados experimentais de equilíbrio de fases apresentaram valores aceitáveis, com desvios relativos variando de (0,00 a 0,22) % para os diagramas preparados com solvente alcoólico com 30% de água (em massa) e de (0,04 a 0,45) % para o solvente com 40% de água (em massa). Observa-se que os desvios relativos são, em sua maioria, maiores para os sistemas com solvente 40%.

O aumento do teor de linalol na mistura e a utilização de maiores valores da razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação ocasionaram aumento dos índices de extração dos componentes, porém não exerceram forte influência sobre as propriedades físicas das fases. Por fim, o teor de água no solvente afetou de forma significativa os índices de extração e propriedades físicas, sendo que em todos os casos o aumento da água no solvente acarretou na diminuição do índice de extração do limoneno e linalol, aumento do teor de linalol na fase extrato (em base livre de solvente) e aumento nos valores das diferenças entre as densidades e entre as viscosidades das fases extrato e refinado.

Os índices de migração de solvente para a fase extrato foram significativamente afetados pelo aumento da razão solvente/ alimentação e pelo aumento do teor de linalol na alimentação.

Os valores dos coeficientes globais volumétricos de transferência de massa de linalol não foram significativamente afetados pelas condições monitoradas nos experimentos; em contrapartida o número de estágios teóricos da micro coluna de extração sofreu diminuição com o aumento dos valores das condições (velocidade de rotação dos discos, teor de linalol na alimentação e razão solvente/alimentação). De fato, pode-se observar que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa diminuiu com o aumento da hidratação do solvente e, em contra partida, o número de estágios requerido para a operação de extração em PRDC aumentou para os sistemas com solvente mais hidratado.

Assim como para o sistema modelo, de fato, o processo de fracionamento do óleo essencial na micro coluna de discos rotativos perfurados com solvente alcoólico foi factível para o óleo essencial de laranja bruto. Foi observada alta afinidade do solvente pelo linalol

presente no óleo e pouca solubilidade em relação ao limoneno, sendo possível concentrar cerca de 27 vezes a porcentagem mássica de linalol presente na alimentação.

Por fim, pode-se inferir que os diagramas de equilíbrio líquido-líquido pseudoternários podem ser utilizados para compreensão e como ferramenta de interpretação dos fenômenos ocorridos no processo de fracionamento de óleo essencial na micro coluna de discos rotativos perfurados.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos nesta dissertação de mestrado (sistemas modelo compostos por limoneno (1), linalol (2), etanol (3) e água (4)) para a correlação de parâmetros de modelos termodinâmicos moleculares, tais como NRTL e UNIQUAC e/ou testar conjuntos de parâmetros binários já existentes na literatura na predição da composição das fases;
- Realizar estudos mais aprofundados acerca da hidrodinâmica da micro coluna de discos rotativos perfurados em processos de desterpenação de óleos essenciais;
- Utilizar metodologias mais precisas para estimar o coeficiente global volumétrico de transferência de massa, bem como o número de estágios teóricos da micro coluna de discos rotativos perfurados;
- Realizar estudos mais aprofundados acerca das propriedades físicas das fases formadas no equipamento;
- Realizar estudos acerca das variáveis de processo (velocidade de rotação dos discos perfurados, teor de hidratação do solvente, razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação) sobre a eficiência de desterpenação de outros tipos de óleos essenciais brutos (laranja, limão, por exemplo) em micro coluna de discos rotativos perfurados.

8. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. M. A.; FARIAS, A. P. F. S. 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.23:2, p.112-115, 2003.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O. e SOTO, A. *Liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + diethylene glycol system at different temperatures*, **Chemical Engineering Journal**, v.89, p.223-227, 2002.
- 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.; SOTO, A. *Liquid-liquid equilibria of linalool + Ethanol + Water, Water + Ethanol + Limonene, and Limonene + Linalool + Water Systems*, **Journal of Solution Chemistry**, v. 33:5, p. 561-569, 2004a.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A. e SOTO, A. Phase stability of the system limonene + linalool + 2-aminoethanol, **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p. 121-127, 2004b.
- 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.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. *Essential Oil Terpenless by Extraction using Organic Solvents or Ionic Liquids*, **AIChE Journal**, v.52:6, p.2089-2097, 2006.
- 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.
- BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. **Handbook of Solvent Extraction**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, p. 199-247 e 391-405, 1983.

BHAT, K. K. S. Cap. 2: *Agrotechnology of Aromatic Plants*. In: SILVA, K.T. ***A Manual on the Essential Oil Industry***. United Nations Industrial Development Organization, Vienna, Austria, 1995.

BIPARVA, P.; EHSANI, M. e HADJMOHAMMADI, M.R. *Dispersive liquid-liquid microextraction using extraction solvents lighter than water combined with high performance liquid chromatography for determination of synthetic antioxidants in fruit juice samples*. ***Journal of Food Composition and Analysis***, v. 27 , p. 87–94, 2012.

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

BOVIL, H. Cap. 20: *Trade of Essential Oils*. In: BASER, K.H.C e BUCHBAUER, G. ***Handbook of Essential Oils – Science, Technology and Applications***. Editora CRC Press. Estados Unidos, 2010.

BRUD, W.S. Cap. 5: *Formulation and Evaluation of Fragrance for Perfumery Cosmetics and Related Products*. In: SILVA, K.T. ***A Manual on the Essential Oil Industry***. United Nations Industrial Development Organization, VIENNA, AUSTRIA, 1995.

BRUD, W.S. Cap. 16: *Industrial Uses of Essential Oils*. In: BASER, K.H.C. e BUCHBAUER, G. ***HandBook of Essential Oils***, CRC Press, Boca Raton – Flórida, Estados Unidos, 2010.

CAVALCANTI, M. T. H.; CARNEIRO-DA-CUNHA, M. G.; BRANDI, I. V.; PORTO, T. S.; CONVERTI, A.; LIMA FILHO, J. L.; PORTO, A. L. F. e PESSOA, A.. *Continuous extraction of α -toxin from a fermented broth of Clostridium perfringens Type A in perforated rotating disc contactor using aqueous two-phase PEG–phosphate system*. ***Chemical Engineering and Processing***. v. 47, p. 1771–1776, 2008.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B.; RABELO,J.; CARUSO, M.; CUNHA, A.C.C.; CAVALERI, F.W.; BATISTA, E.A.C. e MEIRELLES, A.J.A. *Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds*. ***Journal of Chemical and Engineering Data***, v. 52, p. 965-972, 2007.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B. e COUTINHO, J.A.P. *Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. Energy Fuels*, v. 25, p. 3712–3717, 2011.

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

CHIYODA, C.; CAPELLINI, M.C.; GEREMIAS, I.M.; CARVALHO, F.H.; ARACAVA, K.K.; BUENO R.S., GONÇALVES, C.B. e RODRIGUES, C.E.C. *Deterpenation of Bergamot Essential Oil Using Liquid-Liquid Extraction: Equilibrium Data of Model Systems at 298.2 K. Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 56, p. 2362–2370, 2011.

CHUMPITAZ, L. D. A. **Separação de proteínas de soro de queijo com sistema aquoso bifásico em uma coluna de discos rotativos.** 112p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2002.

CitrusBR. *Brazilian Association of Citrus Exporters*. Disponível em <http://www.citrusbr.com/en/citric-exporters/orange-juice/inside-an-orange-212996-1.asp>. Acessado dia 02 de fevereiro de 2013.

COIMBRA, J. S. R. **Análise da Eficiência de Extração em Colunas de Discos Rotativos na Purificação do Ácido Lático.** Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 1991.

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/SP: IFTGW, 1997.

CUSACK, R.W.; FREMEAUX, P. e GLATZ, D. *A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 1: Extraction Systems. Chemical Engineering*, v. 98, p. 66-76, 1991a.

CUSACK, R. W. e FREMEAUX, P. *A Fresh Look at Liquid-Liquid Extraction Part 2: Inside the Extractor. Chemical Engineering*, v. 98, p. 132-138, 1991b.

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.; DIAZ, P.A.; SÓLIMO, H. (Liquid + Liquid) Equilibria for Water + Ethanol + Citral Multicomponent System at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 52:5. p. 1710-1714, 2007.

DOZ, M.B.G.; CASES, A.M. e SOLIMO, H. (Liquid + liquid) equilibria of (water + linalool + limonene) ternary system at $T = (298.15, 308.15, \text{ and } 318.15) \text{ K}$. *Journal Chemistry Thermodynamics*, v. 40, p. 1575–1579, 2008.

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.

FEI, W. Y.; WANG, Y. D. e WAN, Y. K. Physical Modeling and Numerical Simulation of Velocity Fields in Rotating Disc Contactor Via CFD Simulation and LDV Measurement. *Chemical Engineering Journal*, v. 78, p. 131-139, 2000.

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.

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.

FRANCISCO, M.; LAGO, S.; SOTO, A. E ARCE, A. Essential oil deterpenation by solvent extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, v. 296, p. 149–153, 2010.

GEANKOPLIS, C.J. *Transport Processes and Separation Process Principles*. 4^a ed. Prentice Hall, Nova jersey, 2003.

GIRONI, F.; FARIAS, I. G. e 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. E 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.

GODFREY, J. C. e SLATER, M. J. *Liquid-liquid extraction equipment*; John Wiley & Sons: Chichester, 1994.

GOULART, S.M, ALVES, R.D., PAULA, W.X., QUEIROZ, J.H., NEVES, A.A. e QUEIROZ, M.E.L.R. *Determination of Carbamates in Beverages by Liquid-Liquid Extraction with Low Temperature Partitioning and Liquid Chromatography. Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 23, No. 6, p. 1154-1165, 2012.

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.17:4-7, p.705-712, 2000.

IGARASHI, L.; KIECKBUSCH, T.G. E FRANCO, T.T. *Mass transfer in aqueous two-phases system packed column. Journal of Chromatography B*, v. 807, p. 75–80, 2004.

JAFARABAD, K.R.; SAWANT, S.B. e JOSHI, J.B. *Enzyme and protein mass transfer coefficient in aqueous two-phase systems – I. Spray extraction columns. Chemical and Engineering Science*, v. 47, p. 57 – 68, 1992.

KORCHINSKY, W. J. e CRUZ-PINTO, J. J. C. *Mass Transfer Coefficients – Calculation for Oscillating Drops in Extraction Columns. Chemical Engineering Science*, v. 34 (4), p. 551-561, 1979.

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.** 110p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo, Pirassununga/SP, 2011.

KOSHIMA, C.C.; CAPELLINI, M.C.; GEREMIAS, I.M.; ARACAVA, K.K.; GONÇALVES, C.B.; RODRIGUES, C.E.C. *Fractionation of lemon essential oil by solvent extraction: Phase equilibrium for model systems at $T = 298.2$ K. Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 54, pág 316–321, 2012.

KUBECZKA, K.H. Cap. 2: *History and Sources of Essential Oil Research*. In: BASER, K.H.C. e BUCHBAUER, G. ***HandBook of Essential Oils***, CRC Press, Boca Raton – Flórida, Estados Unidos, 2010.

KUMAR, A. e HARTLAND, S. *Empirical Prediction of Operating Variables*. In: GODFREY, J. C.; SLATER, M. J. ***Liquid-Liquid Extraction Equipment***. Chichester: John Wiley & Sons, p. 363-409, 1994.

LAGO, J.J.G.; OLIVEIRA, A.; GUIMARÃES, E.F. e KATO, M.J. *3-Ishwarone and 3 Ishwarol, Rare Sesquiterpenes in Essential Oil from Leaves of Peperomia oreophila Hensch.* ***Journal of Brazilian Chemistry Society.***, v. 18, No. 3, p. 638-642, 2007.

LAGO, S.; RODRÍGUEZ, H.; SOTO, A. E ARCE, A. *Deterpenation of Citrus Essential Oil by Liquid-Liquid Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids.* ***Journal of Chemical and Engineering Data***, v. 56, p. 1273-1281, 2011.

LAGO, S.; RODRÍGUEZ, H.; SOTO, A. E ARCE, A. *Alkylpyridinium Alkylsulfate Ionic Liquids as Solvents for the Deterpenation of Citrus Essential Oil.* ***Separation Science and Technology***, v. 47, p. 292–299, 2012.

LAWRENCE, B.M. Cap. 3: *The Isolation of Aromatic Materials from Natural Plant Products*. In: SILVA, K.T. ***A Manual on the Essential Oil Industry***. United Nations Industrial Development Organization, VIENNA, AUSTRIA, 1995.

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.

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.; ZHANG, T.; FU, W.; e TAMURA, K. *Liquid-Liquid Phase Behaviors of Geraniol in Aqueous Alcohol Mixtures*. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 57, p. 148–154, 2011a.

LI, Y.; DONG, F.; LIU, X.; XU, J.; & LI, J.; LU, C.; WANG, Y. e ZHENG, Y. *Miniaturized liquid-liquid extraction coupled with ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry for determination of topramezone in soil, corn, wheat, and water*. **Anal Bioanal Chemistry**, v. 400, p. 3097–3107, 2011b.

LISA, G.A.; TUDOSE, R.Z. e KADI, H. *Mass transfer resistance in liquid-liquid extraction with individual phase mixing*. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, p. 909-916, 2003.

LONG, C.; MAI, Z.; YANG, X.; ZHU, B.; XU, X.; HUANG, X. E ZOU, X. *A new liquid-liquid extraction method for determination of 6 azo-dyes in chilli products by high-performance liquid chromatography*. **Food Chemistry**, v. 126, p. 1324–1329, 2011.

MADURO, R. M. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos Aromáticos + hidrocarbonetos alifáticos + líquidos iônicos**. 135 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2009.

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. e 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.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 3ª ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.

MELO, S. A. B. V; ULLER, A. M. C.; PESSOA, F. L. P. Modelagem e Simulação da Desterpeação do Óleo da Casca de Laranja com CO₂ Supercrítico em Modo Semi-Contínuo. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 17:4, p. 475-480, 1997.

NAGY, S.; SHAW, P. E.; VELDHUIS, M. K. *Citrus Science and Technology*. Editora The Avi Publishing Company, Westport, Connecticut . v. 2. p 290-304, 1977a.

NAGY, S.; SHAW, P. E.; VELDHUIS, M. K. *Citrus Science and Technology*. Editora The Avi Publishing Company, Westport, Connecticut . v. 1. p. 428-437, 1977b.

NETZ, P.A. e ORTEGA, G.G. **Fundamentos de Físico-Química: Uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas**. 2ª ed. Editora Artmed. Porto Alegre – RS, Brasil, 2002.

OLIVEIRA, A. L. **Extração supercrítica de óleo aromático de café torrado**. 431 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2001.

OLIVEIRA, L. H. **Estudo termodinâmico do equilíbrio líquido-líquido visando a remoção do enxofre do óleo diesel utilizando líquidos iônicos**. 133 p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 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.

Patentesimages. Disponível em <http://patentimages.storage.googleapis.com/EP2039256B1/imgf0002.png>. Acessado dia 02 de fevereiro de 2013.

PAVIANI, L.; PERGHER, S. B.C. E DARIVA, C. *Application of Molecular Sieves in the Fractionation of Lemongrass Oil from High-Pressure Carbon Dioxide Extraction*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, No. 02, p. 219 - 225, 2006.

PAWAR, P.A; VEERA, U.P., SAWANT, S.B. e JOSHI, J.B. *Enzyme Transfer Coefficient in Aqueous Two-Phase Systems: Modified Spray Extraction Columns. The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 75, p. 752 – 758, 1997.

PEREIRA, M.A.A. **Estudo da Atividade Antimicrobiana de Óleos Essenciais extraídos por Destilação por Arraste a Vapor e por Extração Supercrítica.** Dissertação de Mestrado, Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia - Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PINA, C. G. **Desempenho de uma Coluna de Discos Rotativos na Desacidificação do Óleo de Milho.** 115 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2001.

PINA, C.G. E MEIRELLES, A.J.A. *Deacidification of Corn Oil by Solvent Extraction in a Perforated Rotating Disc Column. Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, p. 553 – 559, 2000.

PINTO, A. J. D, YALIKU, H. Y.; BARROS, C B. **Apostila: 1º Simpósio de Óleos Essenciais.** Fundação Cargill, Campinas/SP, 1986.

PORTO, A.L.F.; SARUBBO, L.A.; LIMA-FILHO, J.L.; AIRES-BARROS, M.R.; CABRAL, J.M.S. e TAMBOURGI, E.B. *Hydrodynamics and mass transfer in aqueous two-phase protein extraction using a continuous perforated rotating disc contactor. Bioprocess Engineering*, v. 22 , p. 215 – 218, 2000.

PORTO, T.S. **Extração da ascorbato oxidase de Cucurbita máxima por processo descontínuo e contínuo em coluna de discos rotativos perfurados utilizando sistemas de duas fases aquosas.** 126 p. Tese de Doutorado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2008.

PRATT, H. R. C. e BAIRD, M. H. I. *Axial Dispersion. In: LO, T. C.; BAIRD, M. H. I.; HANSON, C. Handbook of Solvent Extraction. John Wiley & Sons, Nova Iorque, Estados Unidos, 1983.*

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

PRINS, C.L.; VIEIRA, I.J.C. E FREITAS, S.P. *Growth regulators and essential oil production. Brazilian Journal of Plant Physiology*, v. 22 (2), p. 91-102, 2010.

RODRIGUES, C.E.C. **Desacidificação do Óleo de Farelo de Arroz por Extração Líquido-Líquido**. 221 p. Tese de Doutorado Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2004.

REIPERT, E.C. **Desacidificação de Óleos de Babaçu e de Algodão por Extração Líquido-Líquido**. 147 p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2005.

ROMERO, D.; DÍEZ, E., DÍAZ, I. *Feasibility of 1,3-butanediol as solvent for limonene and linalool separation. Chemical Engineering and Processing*, v. 49, p. 1183–1187, 2010.

ROMERO, M. D.; GÓMEZ, J. M.; DÍEZ, E.; ESCUDERO, M. J. e DÍAZ, I. *Liquid-liquid equilibrium data of limonene + octanal + solvent systems. Chemical Engineering Transactions*. v. 17, p. 1473-1478, 2009a.

ROMERO, M. D.; DÍEZ, E.; VELASCO, P.; DÍAZ, I. e GÓMEZ, J. M. *Liquid-liquid equilibrium data of limonene + octanal + solvent systems In: VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design, 2009, Portimão, Portugal. Anais do VIII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design*, 2009b.

ROSSI, P. C.; WILLNECKER, A. A.; BERTI, J.A.; BORGARELLO, V.; MEZZA, G. N. e PRAMPARO, M. C. *D-Limonene and Geranial Fractionation from Lemon Essential Oil by Molecular Distillation. Latin American Applied Research*, v. 41, p. 81-85, 2011.

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.

SÁ, L.A. **Desacidificação de Óleo de Soja por Extração Líquido-Líquido**. 96 p. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2007.

SÁ, R.M.; GÓIS L.M.N. e CAVALCANTI, C.F. *Dispersed phase Holdup in A Liquid-Liquid Extraction Column. Latin American Applied Research*, v. 40, p. 373-376, 2010.

SANAIOTTI, G. **Balances populacionais de gotas e transferência de massa em colunas de discos rotativos aplicados à desacidificação de óleos vegetais.** Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 2010.

SANAIOTTI, G.; SILVA, C.A.S.; PARREIRA, A.G.; TÓTOLA, M.R.; MEIRELLES, A.J.A. e BATISTA, E.A.C. *Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. Journal of Chemical Engineering Data*, v. 55, p. 5237–5245, 2010.

SARUBBO, L. A.; OLIVEIRA, L. A.; PORTO, A. L. F; TAKAKI, G. M. C. e TAMBOURGI, E. B. *Performance of a perforated rotating disc contactor in the continuous extraction of a protein using the PEG–cashew-nut tree gum aqueous two-phase system. Biochemical Engineering Journal*. v 16, p. 221-227, 2003.

SARUBBO, L.A.; OLIVEIRA, L.A.; PORTO, A.L.F.; CAMPOS-TAKAKI, G.M. E TAMBOURGI, E.B. *Studies of Efficiency in a Perforated Rotating Disc Contactor Using a Polymer-Polymer Aqueous Two-Phase Systems. Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 489 - 493, 2005.

SCHMIDT, E. Cap. 4: *Production of Essential Oils*. In: BASER, K.H.C. e BUCHBAUER, G. **HandBook of Essential Oils**, CRC Press, Boca Raton – Flórida, Estados Unidos, 2010.

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. 53:3, p. 737–741, 2008.

Sigma-Aldrich Brazil. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acessado dia 02 de fevereiro de 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7ª ed. Editora LTC, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2011.

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.

TAMBOURGI, E. B.; PORTO, A. L. F.; SARUBBO, L. A.; OLIVEIRA, L. A.; VIEIRA, L. F. D. F.; LIMA-FILHO, J. L. *Behaviour of Proteins in Continuous Extraction with Aqueous two-phase system. IcheaP-4, The Fourth Italian Conference on Chemical and Process Engineering, Florence-Italy, 2-5 May*, p.507-510, 1999.

TAMURA, K. e 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.

TANG, X.; LUO, G. e WANG, J. A dynamic forward mixing model for evaluating the mass transfer performances of an extraction column. *Chemical Engineering Science*, v.59, p. 4457-4466, 2004.

TEIXEIRA, B.; MARQUES, A.; RAMOS, C.; NENG, N.R.; NOGUEIRA, J.M.F.; SARAIVA, J.A. E NUNES, M.L. *Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. Industrial Crops and Products*, v. 43, p. 587– 595, 2013.

TIPS e AusAID. *Trade Information Brief Essential Oils*. Disponível em: <http://www.sadctrade.org/files/Essentials%20Oils%20TIB.pdf>. Acessado dia 14 de fevereiro de 2013.

TREYBAL, R.E. *Liquid Extraction*. 2ª ed. McGraw-Hill Book Company, Nova Iorque, Estados Unidos, 1963.

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

TUDOSE, R.Z. e APREOTESEI, G. *Mass transfer coefficients in liquid-liquid extraction. Chemical Engineering and Processing*, v. 40, p. 477-485, 2001.

UMEDA, T.K.; NAKAMOTO, K.T.; GONÇALVES, D.; KOSHIMA, C.C.; ARACAVA, K.K. e RODRIGUES, C.E.C. Equilíbrio de Fases para o Sistema Modelo Limoneno, Citronelal, Etanol e Água. In: **Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Campinas, 2012.

UNcomtrade. *United Nations Commodity Trade Statistics Database*. Disponível em <http://comtrade.un.org/db>. Acessado dia 10 de janeiro de 2013.

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

WANG, Y. D.; FEI, W. Y.; SUN, J. H. e WAN, Y. K. *Hydrodynamics and mass transfer performance of a modified rotating disc contactor (MRDC). Institution of Chemical Engineers. Trans IChemE*, v. 80, Part A, 2002.

ZUNIGA, A.D.G.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A. e ROJAS, E.E.G. *Dispersed phase hold-up in a Graesser raining bucket contactor using aqueous two-phase systems. Journal of Food Engineering*, v. 72, p. 302–309, 2006.

ANEXO A

Perfis de Composição das fases oriundas dos experimentos de desterpenação de óleo essencial cítrico modelo em micro coluna de discos rotativos perfurados, operando em processo contínuo e contra-corrente. Influência da velocidade de rotação dos discos perfurados.

Figura A.1: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de limoneno nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.2: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de linalol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.3: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de etanol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.4: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de água nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.5: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de limoneno nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.6: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de linalol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.7: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de etanol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura A.8: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de água nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à variação da velocidade de rotação dos discos: (a) 150 rpm; (b) 200 rpm; (c) 250 rpm. Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

ANEXO B

Perfis de Composição das fases oriundas dos experimentos de desterpeação de óleo essencial cítrico modelo em micro coluna de discos rotativos perfurados, operando em processo contínuo e contra-corrente. Influência do teor de linalol na alimentação.

Figura B.1: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de limoneno nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.2: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de linalol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.3: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de etanol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.4: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de água nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.5: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de limoneno nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.6: (—) Perfil de composição em percentagem mássica de linalol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.7: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de etanol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura B.8: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de água nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação ao teor de linalol na alimentação: (a) 5 %; (b) 10 %; (c) 15 % (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

ANEXO C

Perfis de Composição das fases oriundas dos experimentos de desterpeação de óleo essencial cítrico modelo em micro coluna de discos rotativos perfurados, operando em processo contínuo e contra-corrente. Influência da razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação (S/F).

Figura C.1: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de limoneno nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.2: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de linalol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.3: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de etanol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.4: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de água nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 30 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.5: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de limoneno nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.6: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de linalol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.7: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de etanol nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).

Figura C.8: (—) Perfil de composição em porcentagem mássica de água nas fases: (▲) refinado e (▼) extrato em relação à razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação: (a) 0,5; (b) 1,25; (c) 2,5; (d) 3,0 (valores nominais, em massa). Solvente etanol com 40 % de água, em massa (valor nominal).