UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CRISTINA CHİYODA KOSHIMA

Fracionamento de óleos essenciais por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados: estudo experimental e simulação do processo

Pirassununga

2015

CRISTINA CHİYODA KOSHIMA

Fracionamento de óleos essenciais por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados: estudo experimental e simulação do processo

“Versão Corrigida”

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

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

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

Pirassununga

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

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

K86f	Koshima, Cristina Chiyoda Fracionamento de óleos essenciais por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados: estudo experimental e simulação do processo / Cristina Chiyoda Koshima. -- Pirassununga, 2015. 218 f. Tese (Doutorado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Alimentos. Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos. Orientadora: Profa. Dra. Christianne Elisabete da Costa Rodrigues. 1. Desterpenação 2. Óleo de bergamota 3. Equipamento de extração 4. Equilíbrio líquido-líquido 4. Etanol 5. NRTL 6. UNIQUAC. I. Título.
------	--

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – o autor”

FOLHA DE APROVAÇÃO

Este exemplar corresponde à redação da tese intitulada "Fracionamento de óleos essenciais por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados: estudo experimental e simulação do processo", defendida por Cristina Chiyoda Koshima para a obtenção do título de Doutora em Ciências, Área de Concentração de "Ciências da Engenharia de Alimentos".

A presente tese, submetida à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, foi aprovada pela Comissão Julgadora em 11 / 12 / 2015.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Christianne E. C. Rodrigues (FZEA/ USP)
(Orientadora)

DEDICATÓRIAS

“Entregue o seu caminho ao Senhor; confie nele, e ele agirá.” (Salmos 37:5)

A Deus, minha eterna fé e gratidão.

Milton e Karina,

Dedico esta conquista a vocês!

“O verdadeiro heroísmo do homem não é medido por louros, medalhas ou condecorações, e sim, pela coragem e perseverança com as quais ele enfrenta cada dia.” (Augusto Branco)

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

A minha querida Karina por me mostrar um mundo tão cheio de amor e alegria, pela compreensão e por ser minha maior motivação e companheira de todas as horas.

Ao Milton pelo amor, apoio, compreensão e imenso sacrifício em abrir mãos de muitos momentos importantes para que este trabalho fosse concluído.

Aos meus pais, Luiz e Neide, pela ajuda, força, amor incondicional e pelos muitos esforços realizados para que este dia finalmente chegasse.

Aos meus irmãos, Camila e Luiz Fernando, por toda ajuda, preocupação e companheirismo em todos os momentos de nossas vidas.

A madrinha Rosa pela fé depositada em mim e pelas palavras e gestos de apoio e conforto.

Aos meus avós Hiroki (*in memoriam*) e Setsuko por, desde a primeira infância, me motivarem nos estudos por meio da fé depositada em mim.

Aos meus sogros Hiroshi e Shizuka pela confiança, compreensão e por toda ajuda e cuidado dispensados a nossa família.

A amiga Edna por cuidar com tanto amor e zelo de minha família, principalmente de nossa Karina, sendo uma segunda mãe pra ela e um ente da família pra mim. Minha eterna gratidão.

À Prof^a. Dr^a. Christianne E. C. Rodrigues, pela orientação, ensinamentos e por toda a confiança durante esses mais de sete anos de convivência. Juntas vivenciamos muitos momentos, ora bons, ora difíceis, mas com certeza, que contribuíram de maneira importante para minha formação profissional e pessoal. Meus sinceros agradecimentos.

À Prof^a. Dr^a. Cintia B. Gonçalves, pela valiosa amizade, ajuda e prontidão. Muito obrigada por sempre me acolher.

Ao Prof. Dr. Gelson J. A. Conceição, pela inestimável amizade e carinho. Por me conceder a primeira oportunidade de trilhar neste caminho e por todos os inúmeros incentivos durante esta jornada. Obrigada por fazer parte da minha vida.

Aos Prof. Dr. Walter F. Velloso Jr., Prof. Dr. Rogers Ribeiro e Prof^a. Dr^a. Samantha C. Pinho, pelo apoio, incentivo, carinho e amizade.

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

Aos queridos amigos Maria Carolina, Daniel e Diane pelo companheirismo em todas as horas e por tudo terminar em risadas e comilanças.

A todos os colegas do Laboratório de Engenharia de Separações (LES), em especial Thayla e Larissa pela oportunidade de ensinar e aprender. À companheira de experimentos Karina T. Nakamoto pela oportunidade de trabalharmos juntas e posteriormente, de ver seu sucesso.

À Prof^a. Dr^a. Alessandra L. Oliveira pela valiosa ajuda e contribuição nas análises de CG-EM.

Aos Profs. Drs. Antonio José de Almeida Meirelles e Eduardo Augusto Caldas Batista pela ajuda nas simulações computacionais.

Aos técnicos Keila e Nilson pela valiosa ajuda nas análises de CG-EM e CG-DIC.

Ao querido amigo Prof. Dr. Fábio R. M. Batista por toda ajuda nas simulações computacionais, preocupação e inestimável amizade. Por todos os momentos de trabalho e de descontração também!

Às queridas e eternas amigas Mariana, Renata e Marici, por compartilharem os momentos mais importantes de nossas vidas e sempre estarem presentes, incluindo os momentos online.

À Mirian, a irmã que o coração escolheu, por todos os momentos que passamos juntas e por todos os outros que ainda vamos passar! Não tenho nem palavras para agradecer e nem mensurar o quanto sua amizade é importante para mim e minha família!

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

A toda a comunidade da FZEA/USP, em especial ao Serviço de Pós Graduação, pela oportunidade da realização deste trabalho.

À FAPESP pela concessão da bolsa de doutorado (2010/20789-0) e fomento à pesquisa (2011/02476-7).

“Agradecer o bem que recebemos é retribuir um pouco do bem que nos foi feito.” (Augusto Branco)

RESUMO

KOSHIMA, C. C. **Fracionamento de óleos essenciais por extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados: estudo experimental e simulação do processo.** 2015. 218 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

A fim de possibilitar o emprego industrial dos óleos essenciais como agentes aromatizantes, é interessante que estes sejam submetidos à desterpenação, obtendo-se uma fração mais enriquecida em oxiterpenos, que é mais solúvel em água, estável, além de manter o aroma característico do óleo bruto. Este fracionamento pode ser realizado por extração líquida utilizando etanol como solvente. Neste contexto, o processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota em coluna de discos rotativos perfurados (PRDC), utilizando como solventes soluções etanólicas com diferentes teores de água foi estudado por meio da obtenção de dados experimentais e de simulação computacional do processo. Em adição, o equilíbrio de fases, a 25 °C, de sistemas modelo de óleo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica e de sistemas contendo óleos essenciais brutos de bergamota e lavandim também foram estudados nesta tese. Observou-se que, no estudo do equilíbrio de fases, dentre os sistemas monitorados, o composto oxigenado eugenol e o hidrocarboneto sesquiterpênico cariofileno, presentes nos óleos de cravo e pimenta da Jamaica apresentaram, respectivamente, o maior e menor valores de coeficiente de distribuição. Para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim verificou-se que os parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC, ajustados previamente para o sistema modelo de óleo de bergamota, são capazes de descrever o equilíbrio de fases dos sistemas mais complexos. Ademais, com relação ao estudo do processo de desterpenação de óleo essencial em PRDC, pode-se inferir que a obtenção de frações enriquecidas nos compostos oxigenados é viável e factível para óleos que apresentem baixos teores de linalol em sua composição.

Palavras-chave: Desterpenação – Óleo de bergamota – Equipamento de extração – Equilíbrio líquido-líquido - Etanol - NRTL – UNIQUAC

ABSTRACT

KOSHIMA, C. C. **Essential oil fractionation by liquid-liquid extraction: experimental study and process simulation.** 2015. 218 f. Ph. D. Thesis –Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2015.

In order to enable the industrial use of essential oils as flavoring agents, they should be fractionated by means of deterpenation, yielding a fraction enriched in oxiterpenes, which is more soluble in water and more stable, besides keeping the characteristic aroma of the crude oil. This fractionation can be performed by liquid extraction using ethanol as solvent. In this context, the deterpenation process of bergamot essential oil was investigated in a perforated rotating disc column (PRDC) using ethanol solutions with different percentages of water as the solvent. The separation process was studied here by experimental data and computer simulations. Additionally, the phase equilibrium at 25 °C of systems containing eucalyptus, clove, and allspice, and systems containing crude essential oils of bergamot and lavandin were also analyzed. In the phase equilibrium analysis, it was observed that, among the evaluated components, the oxygenated compound eugenol and the terpenic hydrocarbon caryophyllene, found in the clove and allspice oil, showed, respectively, the highest and lowest values of distribution coefficient. For systems containing bergamot and lavandin crude essential oils, it was observed that the NRTL and UNIQUAC binary parameters, previously adjusted to the bergamot essential oil model system, were able to describe the phase equilibrium of more complex systems. Besides, in relation to the study of the deterpenation process of crude essential oils in PRDC, it could be inferred that enriched fractions in oxygenated compounds are viable and feasible to be obtained in oils that show low levels of linalol in their composition.

Keywords: Deterpenation - Bergamot oil – Extraction equipment – Liquid-liquid equilibria - Ethanol - NRTL – UNIQUAC

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de coluna de discos rotativos (RDC).	43
Figura 2.2 - Esquema de coluna de discos rotativos perfurados (PRDC).	44
Figura 4.1 – Coluna de discos rotativos perfurados. (a) Região de separação superior; (b) Região de extração; (c) Região de separação inferior.....	61
Figura 4.2 - Disco rotativo perfurado utilizado na coluna.	61
Figura 4.3 - Esquema da operação da coluna de discos rotativos perfurados.....	62
Figura 4.4 - Esquema do processo de desterpenação de óleo de bergamota: coluna extract e correntes de entrada e saída.....	68
Figura 5.1 - Coeficientes de distribuição do limoneno (k_1 , ■) e citronelal (k_2 , ○) e seletividade ($S_{2/1}$, ▲) em função da fração mássica de citronelal na fase terpênica (w_2^{FT}) para o sistema composto por limoneno (1) + citronelal (2) + etanol (3) + água (4), a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,235 \pm 0,002$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,327 \pm 0,004$	85
Figura 5.2 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1 , ■) e eugenol (k_3 , ○) e seletividade ($S_{3/1}$, ▲) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema composto por cariofileno (1) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,125 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,166 \pm 0,003$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,236 \pm 0,003$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,280 \pm 0,004$	86
Figura 5.3 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1 , ■), metil eugenol (k_2 , △), eugenol (k_3 , ○), seletividade do eugenol em relação ao metil eugenol ($S_{3/2}$, ●), do metil eugenol em relação ao cariofileno ($S_{2/1}$, □), do eugenol em relação ao cariofileno ($S_{3/1}$, ▲) em função da fração mássica de metil eugenol e eugenol na fase terpênica $[(w_2+w_3)^{FT}]$ para o sistema composto por cariofileno (1) + metil eugenol (2) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,175 \pm 0,001$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,231 \pm 0,007$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$	86
Figura 5.4 - Estruturas químicas dos compostos oxigenados e sesquiterpeno. (a) β-cariofileno, (b) eugenol, (c) metil eugenol.	88

Figura 5.5 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1 , ■, □), metil eugenol (k_2 , △) e eugenol (k_3 , ●, ○) em função do teor de compostos oxigenados na fase terpênica para os sistemas compostos por óleo modelo de cravo [cariofileno + eugenol] + etanol + água e óleo modelo de pimenta da Jamaica [cariofileno + metil eugenol + eugenol] + etanol + água, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Sistema de óleo de cravo: símbolos cheios (●, ■). Sistema de óleo de pimenta: símbolos vazios (○, □, △). (a) etanol com cerca de 17 % de água, em massa; (b) etanol com cerca de 23 % de água, em massa; (c) etanol com cerca de 27 % de água, em massa. 92

Figura 5.6 - Estruturas químicas dos compostos presentes no óleo modelo de eucalipto. (a) limoneno, (b) citronelal. 92

Figura 5.7 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1) e eugenol (k_3) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema modelo de óleo de cravo, a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,125 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,166 \pm 0,003$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,236 \pm 0,003$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,280 \pm 0,004$. Experimental: (■) k_1 e (○) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC..... 95

Figura 5.8 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1), metil eugenol (k_2) e eugenol (k_3) em função da fração mássica de metil eugenol + eugenol na fase terpênica ($w_2 + w_3$)^{FT} para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,124 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,175 \pm 0,001$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,231 \pm 0,007$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$. Experimental: (■) k_1 (▲) k_2 e (○) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. 95

Figura 5.9 - Seletividade do eugenol em relação ao cariofileno ($S_{3/1}$) para o sistema modelo de óleo de cravo. Experimental: (●) etanol com fração mássica de água igual a $0,125 \pm 0,003$; (○) etanol com fração mássica de água igual a $0,166 \pm 0,003$; (□) etanol com fração mássica de água igual a $0,236 \pm 0,003$ e (■) etanol com fração mássica de água igual a $0,280 \pm 0,004$. Calculado: (---) NRTL e (...) UNIQUAC..... 96

Figura 5.10 - Seletividade do eugenol em relação ao cariofileno ($S_{3/1}$), metil eugenol em relação ao cariofileno ($S_{2/1}$) e eugenol em relação ao metil eugenol ($S_{3/2}$) para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,124 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,175 \pm$

0,001; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,231 \pm 0,007$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$. Experimental: ($\circ$) $S_{3/1}$, ($\blacksquare$) $S_{2/1}$, e (Δ) $S_{3/2}$. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC.	96
Figura 5.11 - Densidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de citronelal na fase terpênica (w_2^{FT}) para o sistema modelo de óleo de eucalipto, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,235 \pm 0,002$; (b) $0,27 \pm 0,01$; (c) $0,327 \pm 0,004$	99
Figura 5.12 - Densidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema modelo de óleo de cravo, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,125 \pm 0,003$; (b) $0,166 \pm 0,003$; (c) $0,236 \pm 0,003$; (d) $0,280 \pm 0,004$	100
Figura 5.13 - Densidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de metil eugenol e eugenol na fase terpênica ($w_2 + w_3$) ^{FT} para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,124 \pm 0,003$; (b) $0,175 \pm 0,001$; (c) $0,231 \pm 0,007$; (d) $0,27 \pm 0,01$	100
Figura 5.14 - Viscosidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de citronelal na fase terpênica (w_2^{FT}) para o sistema modelo de óleo de eucalipto, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,235 \pm 0,002$; (b) $0,27 \pm 0,01$; (c) $0,327 \pm 0,004$	101
Figura 5.15 - Viscosidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema modelo de óleo de cravo, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,125 \pm 0,003$; (b) $0,166 \pm 0,003$; (c) $0,236 \pm 0,003$; (d) $0,280 \pm 0,004$	101
Figura 5.16 - Viscosidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de metil eugenol e eugenol na fase terpênica ($w_2 + w_3$) ^{FT} para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,124 \pm 0,003$; (b) $0,175 \pm 0,001$; (c) $0,231 \pm 0,007$; (d) $0,27 \pm 0,01$	102
Figura 5.17 - Diagramas de equilíbrio do sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C: ($\blacksquare$) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; ($\bullet$) S/O = 1,5; ($\blacktriangle$) S/O = 2; ($\blacklozenge$) S/O = 3. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,321 \pm 0,008$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,394 \pm 0,009$; (c) etanol com fração mássica de	

água igual a $0,51 \pm 0,02$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,62 \pm 0,02$.

..... 114

Figura 5.18 - Diagramas de equilíbrio do sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C: (►) Razão solvente/ óleo (S/O) = 0,67; (■) S/O = 1; (●) S/O = 1,5; (▲) S/O = 2; (◆) S/O = 3. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$ 115

Figura 5.19 - Diagrama de equilíbrio do sistema modelo composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + 0,3357 de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C (KOSHIMA, 2011). 115

Figura 5.20 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,321 \pm 0,008$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3. 117

Figura 5.21 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,394 \pm 0,009$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3. 118

Figura 5.22 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,51 \pm 0,02$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3. 118

Figura 5.23 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,62 \pm 0,02$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3. 119

Figura 5.24 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) +

etanol (4) + 0,43 ± 0,01 de fração mássica de água (5), a 25,0 ± 0,1 °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3..... 119

Figura 5.25 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + 0,50 ± 0,01 de fração mássica de água (5), a 25,0 ± 0,1 °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3..... 120

Figura 5.26 - Coeficientes de distribuição médios do limoneno (k_1), acetato de linalila (k_2) e linalol (k_3) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C. Experimental: (■) k_1 , (○) k_2 , (▲) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a 0,321 ± 0,008; (b) etanol com fração mássica de água igual a 0,394 ± 0,009; (c) etanol com fração mássica de água igual a 0,51 ± 0,02; (d) etanol com fração mássica de água igual a 0,62 ± 0,02..... 123

Figura 5.27 - Coeficientes de distribuição médios dos hidrocarbonetos terpênicos (k_1), acetato de linalila (k_2) e linalol (k_3) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C. Experimental: (■) k_1 , (○) k_2 , (▲) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a 0,35 ± 0,01; (b) etanol com fração mássica de água igual a 0,43 ± 0,01; (c) etanol com fração mássica de água igual a 0,50 ± 0,01..... 124

Figura 5.28 - Coeficientes de distribuição médios do etanol (k_4) e água (k_5) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C. Experimental: (□) k_4 , (●) k_5 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a 0,321 ± 0,008; (b) etanol com fração mássica de água igual a 0,394 ± 0,009; (c) etanol com fração mássica de água igual a 0,51 ± 0,02; (d) etanol com fração mássica de água igual a 0,62 ± 0,02. 126

Figura 5.29 - Coeficientes de distribuição médios do etanol (k_4) e água (k_5) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ($\square$) k_4 , ($\bullet$) k_5 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$ 127

Figura 5.30 - Seletividades do linalol/ limoneno ($S_{3/1}$), linalol/ acetato de linalila ($S_{3/2}$) e acetato de linalila/ limoneno ($S_{2/1}$) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ($\bullet$) $S_{3/1}$, ($\triangle$) $S_{3/2}$, ($\square$) $S_{2/1}$. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,321 \pm 0,008$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,394 \pm 0,009$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,51 \pm 0,02$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,62 \pm 0,02$ 129

Figura 5.31 - Seletividades médias do linalol/ hidrocarbonetos terpênicos ($S_{3/1}$), linalol/ acetato de linalila ($S_{3/2}$) e acetato de linalila/ hidrocarbonetos terpênicos ($S_{2/1}$) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ($\bullet$) $S_{3/1}$, ($\triangle$) $S_{3/2}$, ($\square$) $S_{2/1}$. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$ 130

Figura 5.32 - Densidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$ 132

Figura 5.33 - Densidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$ 133

Figura 5.34 - Densidades das fases terpênica (FT, $\circ$) e solvente (FS, $\square$) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm$

0,1 °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$	133
Figura 5.35 - Densidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$	134
Figura 5.36 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$	135
Figura 5.37 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$. Calculado: (.....) Modelo Grunberg-Nissan para FS e (----) Regra de mistura simples usando fração mássica para FT.	135
Figura 5.38 – Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$. Calculado: (.....) Modelo Grunberg-Nissan para FS e (----) Regra de mistura simples usando fração mássica para FT.	136
Figura 5.39 – Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$. Calculado: (.....) Modelo Grunberg-Nissan para FS e (----) Regra de mistura simples usando fração mássica para FT.	136
Figura 5.40 - Ilustração da coluna de extração em condição de inundação. Experimento 2 sob as condições de processo: etanol hidratado a $39,3 \pm 0,4$ % de água, em massa; 40 rpm de velocidade de rotação dos discos; razão solvente/ alimentação igual a 1; $25,0 \pm 0,1$ °C de temperatura da água da camisa.	143

Figura 5.41 - Perfil de composição dos compostos na fases extrato (Δ) e refinado ($\square$) em função do tempo de processo para o experimento 1 (Razão 2, 40 rpm). (a) Limoneno; (b) Acetato de linalila; (c) Linalol; (d) Etanol; (e) Água.	144
Figura 5.42- Diagrama de distribuição do linalol para os solventes contendo cerca de 30 ($\circ, \bullet$) e 40 % ($\square, \blacksquare$) de água, em massa. (a) base total (BT); (b) base livre de linalol (BL).	149
Figura 5.43 - Perfil de composição dos compostos na fases extrato (Δ) e refinado ($\square$) em função do tempo de processo para o experimento 6 (Razão 2, 100 rpm e solvente hidratado a 30 %, em massa). (a) Limoneno; (b) Acetato de linalila; (c) Linalol; (d) Etanol; (e) Água.	151
Figura 5.44 - Perfil de composição dos compostos na fases extrato (Δ) e refinado ($\square$) em função do tempo de processo para o experimento 8 (Razão 2, 100 rpm e solvente hidratado a 40 %, em massa). (a) Limoneno; (b) Acetato de linalila; (c) Linalol; (d) Etanol; (e) Água.	151
Figura 5.45 - Perfil de concentração do linalol (3) nas fases extrato (E, $\blacksquare$) e refinado (R, $\square$) em função do tempo de processo para solvente hidratado a 30 %, em massa. (a) Experimento 5 (Razão 2, 80 rpm); (b) Experimento 6 (Razão 2, 100 rpm); (c) Experimento 7 (Razão 3, 80 rpm).	152
Figura 5.46- Perfil de concentração do linalol (3) nas fases extrato (E, $\blacksquare$) e refinado (R, $\square$) em função do tempo de processo para solvente hidratado a 40 %, em massa. (a) Experimento 8 (Razão 2, 100 rpm); (b) Experimento 9 (Razão 3, 100 rpm); (c) Experimento 10 (Razão 3, 150 rpm); (d) Experimento 11 (Razão 3, 80 rpm).	152
Figura 5.47 - Comparação dos índices de extração dos compostos terpênicos para a fase solvente ou extrato. (a) Efeito da razão para solvente 30 % e 80 rpm; (b) Efeito da razão para solvente 40 % e 100 rpm; (c) Efeito da velocidade de rotação dos discos para solvente 30 % e razão 2; (d) Efeito da velocidade de rotação dos discos para solvente 40 % e razão 3; (e) Efeito da hidratação do solvente para 100 rpm e razão 2; (f) Efeito da hidratação do solvente para 80 rpm e razão 3.	159
Figura 5.48 - Valores de índice de extração (IE) dos compostos do óleo essencial obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) limoneno; (b) acetato de linalila; (c) linalol.	176
Figura 5.49 - Magnitude do processo (Conc.) em termos de valores de concentração de compostos oxigenados obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) acetato de linalila; (b) linalol.	176

Figura 5.50 - Composição da fase extrato em base livre de solvente (w_i') dos compostos do óleo essencial obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) limoneno; (b) acetato de linalila; (c) linalol.	177
Figura 5.51 - Comparação da magnitude do processo em relação a concentração de linalol. (a) Efeito da razão solvente/ alimentação de 2 (experimento 5) para 3 (experimento 7). Variáveis mantidas fixas: teor de água no solvente = 30 %, velocidade de rotação dos discos = 80 rpm. (b) Efeito da razão solvente/ alimentação de 2 (experimento 8) para 3 (experimento 9). Variáveis mantidas fixas: teor de água no solvente = 40 %, velocidade de rotação dos discos = 100 rpm.	177
Figura 5.52 - Comparação da magnitude do processo em relação a concentração de linalol. (a) Efeito do teor de água no solvente de 30 (experimento 6) para 40 % (experimento 8). Variáveis mantidas fixas: razão solvente/ alimentação = 2; velocidade de rotação dos discos = 100 rpm. (b) Efeito do teor de água no solvente de 30 (experimento 7) para 40 % (experimento 11). Variáveis mantidas fixas: razão solvente/ alimentação = 3; velocidade de rotação dos discos = 80 rpm.	178
Figura 5.53 - Impacto do número de estágios sobre a magnitude do processo para acetato de linalila ($\square, \blacksquare$), linalol ($\circ, \bullet$) e compostos oxigenados ($\triangle, \blacktriangle$), acetato de linalila + linalol. Razão solvente/ alimentação igual a 2. Óleos modelo com 1 (símbolos vazios) e 10 (símbolos cheios) % de linalol. Solvente etanol com 30 % de água, em massa.	179
Figura 5.54 - Impacto do número de estágios sobre a magnitude do processo para acetato de linalila ($\square, \blacksquare$), linalol ($\circ, \bullet$) e compostos oxigenados ($\triangle, \blacktriangle$), acetato de linalila + linalol. Razão solvente/ alimentação igual a 2. Óleos modelo com 1 (símbolos vazios) e 10 (símbolos cheios) % de linalol. Solvente etanol com 40 % de água, em massa.	180
Figura 5.55 - Impacto da razão solvente/ alimentação sobre a magnitude do processo para acetato de linalila ($\square$), linalol ($\circ$) e compostos oxigenados ($\triangle$), acetato de linalila + linalol. Óleo modelo com 1 % de linalol e número de estágios igual a 9. Solvente etanol com 30 % de água, em massa.	181
Figura 5.56 - Impacto da razão solvente/ alimentação sobre a magnitude do processo para acetato de linalila ($\square$), linalol ($\circ$) e compostos oxigenados ($\triangle$), acetato de linalila + linalol. Óleo modelo com 1 % de linalol e número de estágios igual a 9. Solvente etanol com 40 % de água, em massa.	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Teores dos compostos majoritários do óleo essencial de bergamota. ...	34
Tabela 2.2 - Teores dos compostos majoritários do óleo essencial de cravo.	36
Tabela 2.3 - Teores dos compostos majoritários do óleo essencial de eucalipto.....	36
Tabela 4.1 - Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4), água (5), $25,0 \pm 0,1$ °C (CHIYODA et al., 2011).	59
Tabela 4.2 - Velocidades de rotação dos discos e razões solvente/ alimentação para experimentos com óleo de bergamota bruto.	63
Tabela 4.3 - Condições experimentais utilizadas nos experimentos de desterpenação de óleo modelo de bergamota.....	64
Tabela 5.1 - Pureza experimental, massa molar e parâmetros de área e volume, q_i e r_i'	70
Tabela 5.2 - Composição química normalizada do óleo essencial de bergamota.....	72
Tabela 5.3 - Composição química normalizada do óleo essencial de lavandim.	73
Tabela 5.4 - Desvios relativos entre a composição das misturas que simulam as fases terpênica e solvente e a composição calculada pela curva de calibração.....	78
Tabela 5.5 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de eucalipto composto por limoneno (1) + citronelal (2) + etanol (3) + água (4), a $25,0 \pm 0,1$ °C.....	82
Tabela 5.6 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de cravo composto por cariofileno (1) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C.	83
Tabela 5.7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica composto por cariofileno (1) + metil eugenol (2) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C.	84
Tabela 5.8 - Parâmetros de interação binários para os sistemas compostos por cariofileno (1), metil eugenol (2), eugenol (3), etanol (4) e água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C.	94
Tabela 5.9 - Desvios médios entre as composições experimental e calculada das fases terpênica e solvente para os sistemas modelo de óleo de cravo e de pimenta da Jamaica.....	94

Tabela 5.10 - Densidades (ρ / g.cm ⁻³) e viscosidades dinâmicas (η / mPa.s) dos compostos puros, a 25,0 ± 0,1 °C.	98
Tabela 5.11 - Desvios relativos médios (DRM) entre as propriedades físicas obtidas experimentalmente e calculadas via modelos empíricos.	106
Tabela 5.12 - Parâmetros Grunberg-Nissan ajustados para os sistemas modelo de óleo de eucalipto e pimenta da Jamaica.	107
Tabela 5.13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo óleo essencial de bergamota bruto composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C.	111
Tabela 5.14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo óleo essencial de lavandim bruto composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C.	112
Tabela 5.15 - Desvios médios entre as composições experimentais e calculadas para as fases terpênic e solvente.	113
Tabela 5.16 - Densidades (ρ / g.cm ⁻³) e viscosidades dinâmicas (η / mPa.s) dos compostos puros e solventes, a 25,0 ± 0,1 °C.	131
Tabela 5.17 - Desvio relativo médio (DRM) entre as propriedades físicas obtidas experimentalmente e calculadas via modelos empíricos.	139
Tabela 5.18 - Parâmetros Grunberg-Nissan ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota.	141
Tabela 5.19 - Vazões mássicas médias (g/min) das correntes alimentação, solvente, refinado e extrato.	145
Tabela 5.20 - Composição média (%) e propriedades físicas das correntes refinado (raf) e extrato (ext) compostas por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).	145
Tabela 5.21 - Valores de índices de extração de compostos terpênicos para a fase solvente ou extrato.	146
Tabela 5.22 - Composição média (%), em base livre de solvente, dos componentes limoneno (1), acetato de linalila (2) e linalol (3) presentes nas correntes refinado (raf.) e extrato (ext.) nos experimentos de desterpenação de óleo bruto.	147
Tabela 5.23 - Valores de concentração de compostos oxigenados no óleo desterpenado em relação ao óleo bruto.	148
Tabela 5.24 - Valores de erro do balanço de massa global (E_{BMG}) para cada experimento de desterpenação de óleo modelo de bergamota.	150

Tabela 5.25 - Composição média (%) e propriedades físicas das correntes refinado (raf) e extrato (ext) compostas por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).....	154
Tabela 5.26 - Composição média (%), em base livre de solvente, dos componentes limoneno (1), acetato de linalila (2) e linalol (3) presentes nas correntes refinado (raf.) e extrato (ext.) dos experimentos de desterpenação de óleo modelo.....	155
Tabela 5.27 - Valores e análise estatística dos índices de extração de compostos terpênicos para a fase solvente.	156
Tabela 5.28 - Valores de concentração de compostos oxigenados (em termos de número de vezes que os compostos oxigenados foram concentrados) no óleo desterpenado em relação ao óleo modelo inicial.....	163
Tabela 5.29 - Valores para o número unidades de transferência ($N_{tOE}^{oxig\ calc}$) e para os coeficientes globais de transferência de massa ($K_{Ea}^{oxig\ calc}$)	169
Tabela 5.30- Valores de desvios absolutos (DA), relativos (DR) e médios quadráticos (DQ) obtidos utilizando-se a equação NRTL.	174

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG-DIC: Cromatografia gasosa utilizando-se detector de ionização em chama

CG-EM: Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Conc_i: Magnitude do processo de desterpenação

DA: Desvio absoluto entre os índices de extração calculados via dados experimentais e dados de simulação

DQ: Desvio médio quadrático entre as composições em base livre de solvente obtidas experimentalmente e via simulação computacional

DR: Desvio relativo médio entre os índices de extração calculados via dados experimentais e dados de simulação

FO: Função objetivo

ID: Tipo de identificação do composto presente na amostra de óleo bruto

IE: Índice de extração (%)

KF: Karl Fischer

KI: Índice de Kovats

P_z: Número de carbonos do alcano imediatamente anterior ao analito

RT(P_z): Tempo de retenção do alcano imediatamente anterior ao analito

RT (P_{z+1}): Tempo de retenção do alcano imediatamente posterior ao analito

RT(x): Tempo de retenção do analito

LISTA DE SÍMBOLOS

a : Área de transferência de massa por unidade de volume da região de extração (m^2/m^3)

A_{ij} e A_{ji} : Parâmetros binários de interação do modelo UNIQUAC (K)

B_{ij} e B_{ji} : Parâmetros binários de interação do modelo NRTL (K)

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

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

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

C : Número de componentes presentes no sistema

c_i : Composição do componente i expressa em fração mássica (w) ou molar (x)

c_p : Concentração molar do componente que apresenta a maior polaridade (mol.L^{-1})

c^* : Parâmetro da equação 4.3 específico para a mistura binária em estudo

D : Número de grupos de dados

d_i : Momento de dipolo do grupo i

E_{BMG} : Erro para o balanço de massa global

$E_T(30)$: Parâmetro empírico da polaridade do solvente (Kcal/mol)

E_T^N : Parâmetro $E_T(30)$ normalizado

$E_T(30)^\circ$: Valor de $E_T(30)$ referente ao composto de menor polaridade

E_D : Parâmetro da equação 4.3 específico para a mistura binária em estudo

E : Vazão mássica de saída do extrato (g/min)

F : Vazão mássica de entrada da alimentação (g/min)

G : Parâmetro de interação binário do modelo Grunberg-Nissan

K_{EA} : Coeficiente global volumétrico de transferência de massa (kg oxigenados/(kg oxigenados/kg fase solvente))

K_E : Coeficiente global de transferência de massa (kg oxigenados/ $\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg oxigenados/kg fase solvente})$)

k_i : Coeficiente de distribuição do componente i

k_j : Coeficiente de distribuição do componente j

Δk_i : Incerteza relacionada ao coeficiente de distribuição do componente i

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

M_i : Massa molar do componente i

M_j, M_k : Massa molar do componente j ou k

M^{FS} : Massa da fase solvente

M^{FT} : Massa da fase terpênica

M^{PM} : Massa da mistura inicial

m/z: Relação carga massa

N : Número de linhas de amarração

N_{IOE} : Número de unidades de transferência na base extrato

n_i : Número total de grupos i presentes na molécula

P: Matriz formada por M^{FS} e M^{FT}

q_i^* : Parâmetro de área do componente i

Q_k : Área de van der Waals do grupo k (MAGNUSSEN et al., 1981)

r_i^* : Parâmetro de volume do componente i

R_k : Volume de van der Waals do grupo k (MAGNUSSEN et al., 1981)

R^2 : Coeficiente de determinação

R : constante dos gases

R : Vazão mássica de saída do refinado (g/min)

S : Vazão mássica de entrada do solvente (g/min)

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

ΔS_{ij} : Incerteza relacionada a seletividade do componente i em relação ao componente j

T : Temperatura absoluta (K)

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

V_m : Volume molar do composto no estado líquido ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

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

v : Volume da região de extração (m^3)

w : Fração mássica

w' : Fração mássica em base livre de solvente

Δw_i^{FS} : Desvio padrão da fração mássica do componente i na fase solvente

Δw_i^{FT} : Desvio padrão da fração mássica do componente i na fase terpênica

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

$\Delta w_{E,3M}$: Média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna baseada nas unidades de concentração da fase extrato

Y: Número total de experimentos realizados

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

γ_i : Coeficiente de atividade

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

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

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

δ_i : Desvio relativo de cada componente i

η : Viscosidade dinâmica (mPa.s)

η_i : Viscosidade dinâmica do composto puro i (mPa.s)

θ_i^A : Fração de área do componente i

μ : Momento de dipolo de uma molécula (D)

ρ : Densidade (g.cm⁻³)

ρ_i : Densidade do composto puro i (g.cm⁻³)

$\sigma_{w_{nm}}^{FT}$ e $\sigma_{w_{nm}}^{FS}$: valores dos desvios padrão observados nas composições das duas

fases líquidas

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

ϕ_i^A : Fração de volume do componente i

Subscritos:

i: Espécie presente no sistema

s: solvente

Sobrescritos:

E: Corrente extrato

F: Corrente alimentação

FT: Fase Terpênica

FS: Fase Solvente

PM: Ponto de Mistura

ex: Valor experimental

calc: Valor calculado

sim: Valor calculado via simulação

Componentes do sistema modelo de óleo essencial de eucalipto

Limoneno (1)

Citronelal (2)

Etanol (3)

Água (4)

Componentes do sistema modelo de óleo essencial de cravo

Cariofileno (1)

Eugenol (3)

Etanol (4)

Água (5)

Componentes do sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica

Cariofileno (1)

Metil eugenol (2)

Eugenol (3)

Etanol (4)

Água (5)

Componentes do sistema contendo óleo essencial de bergamota bruto:

Limoneno (1)

Acetato de linalila (2)

Linalol (3)

Etanol (4)

Água (5)

Componentes do sistema contendo óleo essencial de lavandim bruto:

Hidrocarbonetos terpênicos (1)

Acetato de linalila (2)

Linalol (3)

Etanol (4)

Água (5)

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	30
2.	Revisão da Literatura	32
2.1	Óleos essenciais	32
2.1.1	Óleos essenciais de bergamota e lavandim	33
2.1.2	Óleos essenciais de cravo, pimenta da Jamaica e eucalipto.....	35
2.2	Fracionamento de óleos essenciais	37
2.2.1	Extração líquido-líquido	39
2.2.2	Equipamentos para a extração líquido-líquido	41
2.2.2.1	Coluna de discos rotativos perfurados	43
3.	Objetivos.....	45
4.	Material e Métodos	47
4.1	Material	47
4.1.1	Reagentes	47
4.1.2	Equipamentos.....	48
4.1.3	Diversos.....	48
4.2	Métodos	49
4.2.1	Caracterização dos reagentes utilizados.....	49
4.2.2	Identificação e quantificação dos componentes presentes nos óleos brutos de bergamota e lavandim por CG-EM	50
4.2.3	Construção das curvas de calibração para quantificação dos componentes por CG-DIC	51
4.2.4	Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido.....	52
4.2.5	Determinação do teor de solvente, compostos terpênicos e oxigenados por CG-DIC	53
4.2.6	Determinação de água nas fases.....	53
4.2.7	Estimativa dos índices de polaridade do solvente etanol hidratado.....	54
4.2.8	Cálculo do momento de dipolo dos compostos de óleos essenciais: estimativa da polaridade da molécula	54
4.2.9	Determinação das propriedades físicas	55
4.2.10	Cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido.....	55

4.2.11 Estimativa das incertezas relacionadas aos coeficientes de distribuição e seletividade por propagação de erros	56
4.2.12 Metodologia para a modelagem dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas modelo de óleo essencial de cravo e pimenta da Jamaica	56
4.2.13 Metodologia para a descrição das composições das fases em equilíbrio dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim.....	58
4.2.14 Modelos empíricos para a descrição das propriedades físicas das fases em equilíbrio	59
4.2.15 Estudo do processo de desterpenação em coluna de extração líquido-líquido	60
4.2.15.1 Descrição da coluna de discos rotativos perfurados.....	60
4.2.15.2 Operação da coluna de extração	61
4.2.16 Cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos dados provenientes dos experimentos em coluna	64
4.2.17 Cálculos de índices de extração	65
4.2.18 Composição em base livre de solvente e avaliação da magnitude do processo de desterpenação	65
4.2.19 Estimativa do número de unidades de transferência e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa	66
4.2.20 Análise estatística	67
4.2.21 Simulação computacional do processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota	68
5. Resultados e Discussão	70
5.1 Caracterização dos reagentes.....	70
5.2 Identificação e quantificação dos componentes presentes no óleos brutos de bergamota e lavandim	71
5.3 Curvas de calibração	75
5.4 Sistemas modelo de óleos essenciais de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica	81
5.4.1 Dados de equilíbrio líquido-líquido	81
5.4.2 Modelagem termodinâmica dos sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica	93
5.4.3 Propriedades físicas	97
5.4.3.1 Estudo experimental	97

5.4.3.2	Modelagem matemática	105
5.5	Sistemas reais contendo óleos essenciais brutos de bergamota e lavandim 108	
5.5.1	Dados de equilíbrio líquido-líquido	108
5.5.2	Propriedades físicas	131
5.5.2.1	Estudo experimental	131
5.5.2.2	Modelagem matemática	138
5.6	Extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados	142
5.6.1	Desterpenação de óleo bruto de bergamota	142
5.6.2	Desterpenação de óleo modelo de bergamota.....	148
5.7	Análise computacional do processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota	172
6.	Conclusões.....	183
7.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	187
8.	Memória da Pós-Graduação	188
9.	Referências Bibliográficas	191
	Apêndice I: Quebras das moléculas de óleos essenciais utilizadas no cálculo dos parâmetros de área e volume, q_i e r_i	202
	Apêndice II: Espectros de massa	203
	Apêndice III: Desempenho dos modelos matemáticos na descrição dos dados experimentais de densidade e viscosidade dos sistemas estudados	204
	Apêndice IV: Cálculos para a estimativa do número de unidades de transferência e dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa.....	207
	Apêndice V: Comparação dos parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC na simulação do processo de desterpenação	215

1. Introdução

Os óleos essenciais são produtos obtidos a partir de matérias-primas vegetais e apresentam notoriedade na economia devido, principalmente, a ampla variedade de aplicações em diversas indústrias como as de alimentos e química, atuando como agentes aromatizantes na indústria farmacêutica e como ingredientes de fragrâncias em sabões, detergentes, cremes, loções e perfumes (CHÁFER et al., 2005; ARCE et al., 2005).

No que se refere a composição química, os óleos essenciais são compostos basicamente por uma mistura de hidrocarbonetos terpênicos e seus derivados oxigenados, os quais são responsáveis pelas principais características aromatizantes (STUART et al., 2001) e geralmente apresentam as melhores propriedades sensoriais (ARCE et al., 2006) sendo, portanto, os preferidos pela indústria. Os hidrocarbonetos terpênicos tendem a se decompor na presença de calor e oxigênio, gerando odores desagradáveis os quais contribuem para a perda de qualidade do óleo (GIRONI e MASCHIETTI, 2012).

Desta maneira, a redução do teor de hidrocarbonetos terpênicos e, conseqüentemente, a concentração do óleo em compostos oxigenados, prática industrial conhecida como desterpenação, pode ser realizada a fim de se melhorar a qualidade do óleo essencial bem como seu valor agregado (SEVGILI et al., 2008).

Na literatura são propostos diversos métodos para o fracionamento de óleos essenciais em termos de frações enriquecidas em hidrocarbonetos e em compostos oxigenados. Processos como extração com fluido supercrítico, separação por membranas, adsorção, destilação sob vácuo, conversão enzimática, inclusão seletiva, cromatografia de alta performance de partição centrífuga e extração com solventes têm sido estudados para a aplicação em desterpenação de óleos essenciais (GIRONI e MASCHIETTI, 2012; FIGOLI et al., 2006; CORNÉLIO et al., 2004; TORRES et al., 2012; PAROUL et al., 2010; FANTIN et al., 2010; DANG et al., 2010, KOSHIMA et al., 2012).

As operações que envolvem aquecimento, como a destilação, são susceptíveis a efeitos negativos sobre as propriedades do óleo essencial. Assim, a extração líquido-líquido conduzida a temperatura ambiente pode ser interessante ao processo de desterpenação de óleos essenciais (LAGO et al., 2012).

Inúmeras substâncias têm sido estudadas como solventes para a extração líquido-líquido. Algumas delas são enunciadas a seguir: líquidos iônicos, glicóis, água, aminoetanol, acetonitrila, nitrometano, dimetilformamida, acetona, álcoois de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol e butanol (ARCE et al., 2002, 2003, 2004a,b, 2005, 2006, 2007; SEVGILI et al., 2008; DOZ et al., 2007, 2008; ANTOSIK e STRYJEK, 1992; CHIYODA et al., 2011; KOSHIMA et al., 2012; TAMURA e LI, 2005; TAMURA et al., 2008, 2009; CHÁFER et al., 2004, 2005; GIRONI et al., 1995; LI e TAMURA, 2006, 2008, 2010; LI et al., 2011; ZHANG et al., 2012; CHEN et al., 2012).

O uso de soluções alcoólicas contendo etanol e água como solvente é de grande interesse, pois estes extratos apresentam elevado poder aromático e maior estabilidade devido ao fato das reações de oxidação serem reduzidas na presença de etanol (LI e TAMURA, 2008).

É importante ressaltar que os trabalhos existentes na literatura concentram-se na determinação do equilíbrio de fases para sistemas modelo contendo representantes das classes hidrocarboneto terpênicos e compostos oxigenados. Nestas pesquisas, monoterpenos como o limoneno e pineno e composto oxigenado representado pelo linalol são os principais componentes utilizados. Desta maneira, estudos que reportem informações sobre o comportamento de sistemas modelo contendo componentes como sesquiterpenos, sistemas contendo óleos essenciais brutos bem como a viabilidade do processo em equipamentos de extração são raros ou mesmo inexistentes.

Assim, com base nas considerações supramencionadas, esta tese de doutorado teve como objetivo realizar o estudo experimental, bem como a simulação computacional do processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota em coluna de discos rotativos perfurados, utilizando como solvente etanol hidratado com dois diferentes teores de água. A coluna foi operada em modo contínuo e contracorrente, sob condição controlada de temperatura, a 25 °C, e pressão ambiente local.

Em adição, o equilíbrio de fases, a 25 °C, de sistemas modelo de óleos de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica e de sistemas contendo óleos essenciais brutos de bergamota e lavandim também foi estudado neste trabalho.

É importante mencionar que este estudo visa agregar valor aos óleos essenciais com a utilização de um solvente biorrenovável, o etanol, o qual contribui para a proteção ambiental, uma vez que é produzido por via biotecnológica, não gera resíduos tóxicos e é seguro para a saúde humana. Adicionalmente, através do presente trabalho, pode-se aliar duas *commodities* produzidas em larga escala no Brasil, as frutas cítricas e o etanol, o que é muito vantajoso para o país do ponto de vista econômico.

2. Revisão da Literatura

2.1 Óleos essenciais

Óleos essenciais são misturas líquidas de aparência oleosa que apresentam alta volatilidade e características aromatizantes pronunciadas (KOSHIMA et al. 2012). Podem ser sintetizados em diferentes partes da planta como brotos, flores, folhas, caules, galhos, sementes, frutos, raízes, madeira ou casca, sendo armazenados em células secretoras, cavidades, dutos, células epidérmicas ou tricomas glandulares (TEIXEIRA et al., 2013).

Para a planta, os compostos voláteis presentes nos óleos essenciais desempenham funções ecológicas atuando como agentes protetores contra predadores e atraindo os polinizadores que auxiliam a proliferação do vegetal (TEIXEIRA et al., 2013).

No que diz respeito à utilização humana destes metabólitos vegetais, devido ao aumento da demanda por produtos com elevada quantidade de ingredientes naturais, visando a prática de uma vida mais saudável aliada a preservação do meio ambiente, os óleos essenciais têm sido amplamente utilizados em alimentos, fármacos e cosméticos para substituir muitos ingredientes sintéticos (DIMA et al., 2014; PRAKASH et al., 2015).

Os óleos essenciais apresentam em sua composição diversos compostos de baixa massa molecular, geralmente menor do que 500 daltons, os quais podem ser extraídos pelas técnicas de destilação, hidrodestilação, extração com solventes e extração supercrítica (RAUT et al., 2014).

Os compostos voláteis dos óleos essenciais podem ser subdivididos basicamente em hidrocarbonetos terpênicos e seus derivados oxigenados. Os

hidrocarbonetos terpênicos são constituídos por várias unidades de isopreno (PRAKASH et al., 2015) e apresentam a fórmula molecular geral $(C_5H_8)_n$, sendo classificados em compostos monoterpênicos os que apresentarem n igual 2, sesquiterpenos quando n for igual 3, diterpenos, quando n for igual a 4 (COLECIO-JUÁREZ et al., 2012).

Segundo Prakash et al. (2015), os terpenóides são hidrocarbonetos terpênicos que sofreram modificações bioquímicas através de enzimas que adicionam átomos de oxigênio na molécula e movem ou removem o grupo metil. Estes compostos são os principais responsáveis pelo aroma característico do óleo essencial podendo pertencer a diferentes classes químicas como álcoois, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, lactonas e fenóis (ARCE et al., 2005; CAPELLINI et al., 2015).

2.1.1 Óleos essenciais de bergamota e lavandim

A bergamota (*Citrus bergamia*) pertence à família Rutaceae. A planta apresenta folhas grandes semelhantes às de limão, flores brancas e frutas arredondadas de coloração amarela. A casca é lisa e fina, enquanto que a polpa é amarela esverdeada e apresenta um gosto ácido e amargo (COSTA et al., 2010).

O cultivo deste fruto está concentrado no sul da Itália, mas presente também na África (Costa do Marfim) e América do Sul (Argentina e Brasil) (COSTA et al., 2010).

Quando comparado com outros óleos cítricos, o óleo essencial de bergamota contém menor teor de hidrocarbonetos terpênicos e maiores quantidades de compostos oxigenados, sendo que a elevada concentração de oxiterpenos torna este óleo único no que se refere ao aroma e frescor (POIANA et al., 2003). Desta forma, durante muitos anos, o óleo de bergamota foi altamente requerido pela indústria cosmética, pois era a base para muitos perfumes conceituados e valorizados (GATTUSO et al., 2007).

Lavandim (*Lavandula hybrida*) pertence à família Lamiaceae e é um híbrido feito pelo cruzamento da verdadeira lavanda (*Lavandula angustifolia*) com a variedade *Lavandula latifolia* (KAMALI et al., 2012).

De acordo com Lesage-Meessen et al. (2015), as mais de 20 espécies de lavandas existentes são cultivadas, principalmente, para se obter seu óleo essencial.

Em relação ao mercado de óleo essencial de lavanda, os países que se destacam são a Bulgária, Reino Unido, França, China, Ucrânia, Espanha e Marrocos.

Segundo Périno-Issartier et al. (2013) o óleo essencial de lavandim pode ser empregado como fragrância de lavanda em cosméticos, perfumes, xampus, produtos de limpeza e detergentes. Em alimentos, este óleo pode ser usado como aromatizante em bebidas, sorvetes, produtos de panificação e gomas de mascar.

Os principais componentes presentes nos óleos essenciais de bergamota e lavandim são linalol e acetato de linalila.

A composição do óleo de bergamota foi reportada por Fang et al. (2004) que identificaram o acetato de linalila (30,69 %), limoneno (24,58 %), linalol (14,20 %), carvona (6,21 %), β -pineno (5,31 %) e α -terpineol (5,26 %) como os componentes majoritários.

Na composição do óleo essencial de bergamota estudada por Sawamura et al. (2006), Franceschi et al. (2004) e Poiana et al. (2003) os componentes majoritários foram limoneno, acetato de linalila, linalol, γ -terpineno e β -pineno. Os teores de tais compostos estão enunciados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Teores dos compostos majoritários do óleo essencial de bergamota.

Componente	Composição (%)		
	Sawamura et al. (2006)	Franceschi et al. (2004)	Poiana et al. (2003)
Limoneno	37,20	38,20	32,10
Acetato de Linalila	30,10	34,70	29,70
Linalol	8,80	15,30	12,10
γ -terpineno	6,80	4,10	8,50
β -pineno	6,20	3,10	7,00

Périno-Issartier et al. (2013) determinaram a composição do óleo essencial de lavandim, sendo linalol (47,51 %), acetato de linalila (16,42 %), canfora (6,13 %), lavandulol (4,80 %) e eucaliptol (3,50) os cinco componentes majoritários.

Linalol (32,80 %), acetato de linalila (29,90 %), citronelol (6,70 %), canfora (5,30 %) e terpineol (2,80 %) foram os compostos encontrados em maior quantidade no óleo de lavandim estudado por Andogan et al. (2002).

2.1.2 Óleos essenciais de cravo, pimenta da Jamaica e eucalipto

Pimenta da Jamaica (*Pimenta dioica* Lindl), cravo (*Eugenia caryophyllus*) e eucalipto (*Eucalyptus citriodora*) pertencem à família Mirtaceae (MONTEIRO et al., 2011; CHAIEB et al., 2007; ALI et al., 2014).

O cravo é uma planta nativa da Indonésia que se espalhou por outras regiões tropicais do planeta (HATAMI et al., 2010). A Jamaica é o maior produtor e exportador da *Pimenta dioica* Lindl sendo responsável por 70 % do comércio mundial. Os outros 30 % da produção desta especiaria são produzidos por países como México, Guatemala, Honduras, Belize e Brasil (SÁNCHEZ-SÁENZ et al., 2011). O eucalipto é nativo da Austrália, mas devido à intervenção humana é encontrado em quase todas as partes do mundo. O gênero *Eucalyptus* apresenta cerca de 900 espécies e subespécies (SINGH et al., 2012).

Atualmente, na indústria alimentícia verifica-se uma tendência de substituição das especiarias naturais por seus óleos essenciais ou extratos os quais apresentam algumas vantagens como a possibilidade de serem padronizados com mais facilidade, maior estabilidade e menor suscetibilidade a contaminação pela microflora e por apresentarem as mesmas propriedades organolépticas e atividades biológicas das especiarias de origem (MISHARINA et al., 2015).

Assim, os óleos essenciais de cravo e pimenta da Jamaica apresentam grande aplicação em alimentos, atuando principalmente como agentes aromatizantes e conservantes. Ademais, estes óleos também apresentam propriedades medicinais e inúmeras atividades biológicas, dentre as quais destacam-se a antimicrobiana e inseticida (MONTEIRO et al., 2011; SEBAALY et al., 2015).

Segundo Terada et al. (2010), em decorrência das propriedades medicinais, aromáticas e antimicrobianas apresentada pelo óleo essencial de eucalipto, este tem sido amplamente utilizado nas indústrias farmacêutica, de alimentos, cosméticos e químicos.

Eugenol, β -cariofileno, acetato de eugenila e humuleno foram os quatro principais compostos encontrados no óleo essencial de cravo estudado por Misharina et al. (2015), Chaieb et al. (2007), Jirovetz et al. (2006). As quantidades destes compostos encontram-se descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Teores dos compostos majoritários do óleo essencial de cravo.

Componente	Composição (%)		
	Misharina et al. (2015)	Chaieb et al. (2007)	Jirovetz et al. (2006)
Eugenol	73,08	88,58	76,80
β -cariofileno	10,39	1,38	17,4
Acetato de Eugenila	5,30	5,62	1,20
Humuleno	3,07	0,19	2,10

O óleo essencial de Pimenta da Jamaica estudado por Misharina et al. (2015) apresentou os seguintes componentes majoritários: eugenol (35,42 %), metil eugenol (28,02 %), β -cariofileno (8,66 %), eucaliptol (5,62 %) e limoneno (2,12 %).

No estudo de Dima et al. (2014), a composição em compostos majoritários do óleo de pimenta da Jamaica foi: eugenol (68,06 %), metil eugenol (9,37 %), β -cariofileno (8,73 %), felandreno (6,67 %) e p-cimeno (2,67 %).

Sánchez-Sáenz et al. (2011) verificaram os compostos eugenol (48,70 %), metil eugenol (16,30 %) e mirceno (17,10 %) como os três majoritários no óleo de pimenta da Jamaica.

O óleo essencial de eucalipto é composto majoritariamente por compostos oxigenados sendo o principal representante o citronelal. Poaty et al. (2015) e Singh et al. (2012) determinaram os seguintes componentes como sendo os majoritários: citronelal, citronelol, isopulegol, β -pineno, α -pineno e limoneno. As porcentagens destes compostos encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Teores dos compostos majoritários do óleo essencial de eucalipto.

Componente	Composição (%)	
	Poaty et al. (2015)	Singh et al. (2012)
Citronelal	69,30	60,66
Citronelol	8,10	12,58
Isopulegol	7,90	8,19
β -pineno	0,80	0,87
α -pineno	0,50	0,86
Limoneno	0,30	0,47

2.2 Fracionamento de óleos essenciais

Segundo Lago et al. (2012), os compostos oxigenados são os principais responsáveis pelo aroma do óleo essencial sendo que seu teor se tornou um indicador da qualidade do óleo essencial, bem como um parâmetro para o estabelecimento do preço.

De acordo com Bizzo et al. (2009), nos anos compreendidos entre 2005 e 2008, o quilograma do óleo essencial de laranja, um típico óleo cítrico que apresenta cerca de 95 % de hidrocarbonetos terpênicos, foi comercializado a US\$ 2,00, enquanto que o quilograma de um óleo essencial que apresenta em torno de 90 % de compostos oxigenados em sua composição, o óleo de pau rosa por exemplo, foi vendido entre US\$ 50,00 e US\$ 100,00, ou seja, de 25 a 50 vezes mais custoso do que o óleo da laranja.

De maneira geral, os hidrocarbonetos terpênicos, além de não apresentarem elevado poder aromático, podem ser decompostos por ação do calor ou oxigênio, produzindo odores desagradáveis os quais contribuem para a perda da qualidade sensorial do óleo (GIRONI e MASCHIETTI, 2012).

Embora o óleo essencial de bergamota apresente naturalmente um grande teor de oxiterpenos em sua composição, o fracionamento do óleo em termos de correntes enriquecidas em hidrocarbonetos e em compostos oxigenados ainda se faz necessário para aumentar a qualidade sensorial e preço deste ativo natural.

No processo denominado desterpenação, a remoção parcial de hidrocarbonetos terpênicos é realizada a fim de se obter, basicamente, duas frações do óleo essencial, uma delas rica em hidrocarbonetos terpênicos e a outra em compostos oxigenados.

Para a utilização industrial como agente aromático, é interessante que o óleo essencial seja submetido à desterpenação, uma vez que esta prática permite a obtenção de uma fração enriquecida em oxiterpenos a qual é mais estável e mais solúvel em água e mantém, ao mesmo tempo, o aroma característico e fragrância do óleo bruto (GIRONI e MASCHIETTI, 2008).

Processos como extração com fluido supercrítico, separação por membranas, adsorção, destilação sob vácuo, conversão enzimática, inclusão seletiva, cromatografia de alta performance de partição centrífuga e extração com solventes têm sido estudados para a aplicação em desterpenação de óleos essenciais

(GIRONI e MASCHIETTI, 2012; FIGOLI et al., 2006; CORNÉLIO et al., 2004; TORRES et al., 2012; PAROUL et al., 2010; FANTIN et al., 2010; DANG et al., 2010, KOSHIMA et al., 2012).

Neste sentido, Gironi e Maschietti (2012) avaliaram o equilíbrio gás-líquido de sistemas contendo CO₂ no estado de fluido supercrítico e óleo essencial de limão. Dados de equilíbrio foram determinados a 50 e 70 °C e pressões nos intervalos entre 8,6 e 10,1 MPa e 9,7 e 13,5 MPa, respectivamente. Figoli et al. (2006) estudaram o fracionamento de óleo de bergamota por pervaporação utilizando membranas comerciais de polidimetilsiloxano (PDMS). As condições operacionais foram temperaturas de 25 a 40 °C e vácuo de 4 a 10 mbar.

A influência dos solventes etanol, propanol e acetato de etila na isoterma de adsorção de uma solução modelo de óleo essencial de laranja composta por linalol, decanal e limoneno em sílica gel foi investigada a 298,15 K por Cornélio et al. (2004). A desterpenação de óleos essenciais de citronela e aroeira salsa foi proposta por Torres et al. (2012) através da metodologia de destilação a vácuo utilizando pressões constantes e valores de temperatura variando entre 25 e 125 °C para o óleo de citronela e 25 e 50 °C para o óleo de aroeira salsa.

Paroul et al. (2010) estudaram a produção enzimática de acetato de linalila através da lipase comercial Novozym 435 e linalol e diferentes ácidos como substrato. Neste estudo, as variáveis temperatura (30, 50 e 70 °C), concentração de enzima, proporção entre os substratos e presença ou não de solventes orgânicos foram estudadas. Fantin et al. (2010) avaliaram a remoção de monoterpenos do óleo de bergamota por inclusão seletiva em ácido deoxicólico.

A purificação de compostos voláteis do óleo essencial de cúrcuma por cromatografia de alta performance de partição centrífuga foi estudada por Dang et al. (2010). Este trabalho foi conduzido a temperatura ambiente sendo 200 rpm a máxima velocidade de rotação utilizada. Koshima et al. (2012) estudaram a desterpenação de óleo essencial modelo de limão através da obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, de sistemas compostos por limoneno, γ -terpineno, β -pineno, citral (neral + geranial), etanol e água. Solventes etanólicos com diferentes teores de água foram estudados.

Os métodos que envolvem aquecimento, como os de destilação, tornam o óleo essencial susceptível à degradação (LAGO et al., 2012) enquanto os processos de

adsorção apresentam baixa recuperação dos compostos oxigenados adsorvidos (CORNÉLIO et al., 2004). Já na extração com solventes, uma etapa adicional de dessolventização das frações geradas poderá ser necessária (FRANCESCHI et al. 2004).

No que se refere às desvantagens das técnicas de extração com fluido supercrítico e separação por membranas, estas apresentam, respectivamente, alto custo de implantação/ manutenção da linha de operação (ROSA e MEIRELES, 2009) e dificuldades na adequação do material que compõe a membrana (DUPUY et al., 2011).

2.2.1 Extração líquido-líquido

Apesar da extração líquido-líquido comumente requerer a etapa posterior de dessolventização, esta pode ser uma metodologia interessante ao processo de desterpenação de óleos essenciais, uma vez que demanda menor quantidade de energia em relação à destilação e extração supercrítica, pois pode ser conduzida a temperatura ambiente e pressão atmosférica (ARCE et al., 2006), sendo as condições brandas de operação essenciais para a manutenção das propriedades sensoriais dos óleos (HAYPEK et al., 2000).

A extração por solvente ou líquido-líquido está fundamentada nas diferentes miscibilidades apresentadas entre os compostos presentes em uma mistura líquida (alimentação) em um dado solvente, também na fase líquida (TREYBAL, 1980).

Assim, a separação dos constituintes da alimentação se deve ao contato íntimo desta com um solvente que possua a capacidade de extrair preferencialmente um ou mais componentes desejados, os solutos. Os dois líquidos em contato, alimentação e solvente, precisam ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis para que extração dos constituintes e, posteriormente, a separação física das duas fases formadas, extrato e refinado, ocorra (TREYBAL, 1980).

O refinado é a solução remanescente da alimentação, enriquecida nos compostos não transferidos e pobre em solvente. A solução rica em solvente e que contém o soluto ou solutos extraídos, é denominada extrato (TREYBAL, 1980).

Inúmeras substâncias têm sido estudadas como solventes para a extração líquido-líquido. Algumas delas são enunciadas a seguir: líquidos iônicos, glicóis, água, aminoetanol, acetonitrila, nitrometano, dimetilformamida, acetona, álcoois de

cadeia curta como o metanol, etanol, propanol e butanol (ARCE et al., 2002, 2003, 2004a,b, 2005, 2006, 2007; SEVGILI et al., 2008; DOZ et al., 2007, 2008; ANTOSIK e STRYJEK, 1992; CHIYODA et al., 2011; KOSHIMA et al., 2012; TAMURA e LI, 2005; TAMURA et al., 2008, 2009; CHÁFER et al., 2004, 2005; GIRONI et al., 1995; LI e TAMURA, 2006, 2008, 2010; LI et al., 2011; ZHANG et al., 2012; CHEN et al., 2012).

Adicionalmente, o uso de soluções alcoólicas contendo etanol e água como solvente é de grande interesse, pois a etapa de dessolventização, dependendo da aplicação, pode não ser necessária. De fato, extratos alcoólicos de óleos essenciais são altamente solicitados pelas indústrias devido à alta solubilidade apresentada em soluções aquosas podendo, assim, ser facilmente adicionados a bebidas e perfumes. Além disso, estes extratos apresentam grande poder aromático e maior estabilidade devido ao fato de as reações de oxidação serem reduzidas na presença de etanol (LI e TAMURA, 2008).

Os trabalhos existentes na literatura sobre desterpenação de óleos essenciais por extração líquido – líquido são limitados e, em sua maioria, se concentram na determinação experimental e modelagem de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo compostos por representante das classes de terpenos e de oxigenados (MASSALDI e KING, 1973; ANTOSIK e STRYJEK, 1992; GIRONI et al., 1995; TAMURA e LI, 2005, 2008; CHÁFER et al., 2004, 2005; ARCE et al. 2002, 2003, 2004 a,b, 2005, 2006, 2007; DOZ et al., 2007, 2008; TAMURA et al., 2008, 2009; CHIYODA et al., 2011; KOSHIMA et al., 2012; CHEN et al., 2012; ZHANG et al., 2012; LI et al., 2012; GÖK et al., 2011; GONÇALVES et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013).

Trabalhos que reportem informações sobre o comportamento do sistema e a viabilidade do processo em equipamentos de extração são raros ou mesmo inexistentes.

Arce et al. (2006) estudaram a desterpenação de sistemas modelo de óleo cítrico compostos por linalol e limoneno através da obtenção de dados de equilíbrio e a simulação do processo utilizando o software HYSYS® (*Aspen Technology*) no qual a função *liquid extractor* foi a selecionada. Assim, para uma alimentação contendo 35 % de linalol em massa e vazão mássica de $100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, o tipo de solvente (2-buten-1,4-diol, 1,2-propanodiol e 1-etil-3-metilimidazolium

metanosulfonato), a razão solvente/alimentação (0,25 a 1,5) e o número de estágios da coluna (1 a 15) foram avaliados em relação à pureza de linalol na corrente de extrato. Os autores concluíram que a maior capacidade de extração de soluto foi obtida para o solvente 1,2-propanodiol, entretanto a maior pureza do linalol na corrente de extrato foi atingida com a utilização do solvente 1-etil-3-metilimidazolium metanosulfonato.

Dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo compostos por limoneno, octanal e solvente, 1,3-butanodiol (ROMERO et al., 2009a) ou 1,2-propanodiol (ROMERO et al., 2009b) nas temperaturas de 25 e 40 °C foram obtidos. O processo de separação na coluna de extração foi simulado utilizando o software ASPEN PLUS[®] para determinar a influência de diversas variáveis sobre a quantidade e pureza de limoneno e octanal recuperados, respectivamente, no refinado e no extrato. Vale mencionar que a corrente alimentação estudada na simulação computacional apresentava valor de vazão molar igual a 1000 kmol·h⁻¹ e fração molar de limoneno e octanal iguais a 0,95 e 0,05, respectivamente. O processo de fracionamento foi simulado sob as condições de 30 °C e pressão atmosférica.

Segundo os autores, com a utilização do solvente 1,3-butanodiol, número de estágios da coluna igual a 10 e uma razão solvente/alimentação igual a 1,0, foi possível obter um extrato com 70 % de octanal e um refinado com 95 % de limoneno, sendo que a mudança da razão solvente/alimentação de 1,0 para 2,0 foi responsável por um refinado com fração molar de limoneno maior que 0,995 (ROMERO et al., 2009a).

Em outro trabalho, Romero et al. (2009b) reportam que um extrato contendo 60 % de octanal e um refinado com 97 % de limoneno foram obtidos com o 1,2-propanodiol como solvente. Este resultado foi possível utilizando-se uma coluna com 10 estágios teóricos e uma razão solvente/alimentação igual a 2,0.

2.2.2 Equipamentos para a extração líquido-líquido

Os equipamentos para a extração líquido-líquido devem, basicamente, promover o contato íntimo das fases do sistema, sendo que um elevado grau de turbulência contribui para a obtenção de altas taxas de transferência de massa.

Após este contato, o equipamento deve, também, promover a adequada separação das fases (GEANKOPLIS, 2003).

Assim, um contato adequado entre as fases é requerido para garantir um processo eficaz. Com base nas características físico-químicas do sistema a ser trabalhado, diferentes tipos de equipamentos podem ser empregados, a saber: misturadores-decantadores, extratores centrífugos e colunas de extração (AGUILAR e CORTINA, 2008).

Os misturadores-decantadores são equipamentos simples que apresentam relativamente baixo custo (AGUILAR e CORTINA, 2008). Geralmente uma fase é dispersa na outra na forma de pequenas gotículas. Um tempo suficiente para que a extração ocorra deve ser fornecido antes da separação das fases. Gotas pequenas apresentam grandes áreas interfaciais e rápida extração, entretanto não devem ser tão pequenas ao ponto de dificultar a separação de fases no decantador. Este tipo de equipamento pode ser usado em série para a extração contra-corrente ou múltiplos estágios, obtendo-se em cada estágio eficiências de 75 a 100 % (GEANKOPLIS, 2003).

De maneira geral, os extratores centrífugos envolvem a combinação de um misturador de alta velocidade e um separador centrífugo em um único equipamento. Um dos grandes benefícios deste aparato é a rápida cinética de extração e os baixos tempos de residência das soluções. Entretanto, os extratores centrífugos não são apropriados para sistemas nos quais elevados tempos de residência são requeridos ou para baixas vazões (AGUILAR e CORTINA, 2008).

As colunas de extração permitem que o contato entre as duas fases líquidas seja contínuo. São úteis para processos que apresentem baixas vazões e para sistemas que possuam tendência de formar emulsões (AGUILAR e CORTINA, 2008). Uma vantagem deste equipamento consiste no amplo número de estágios teóricos que uma só coluna pode apresentar, representando economia de espaço, por exemplo.

No que se refere à agitação, as colunas podem ser mecanicamente agitadas ou não. As colunas sem agitação incluem colunas *spray*, empacotadas ou com pratos perfurados. As colunas com agitação incluem as pulsantes, pratos rotativos, pratos rotativos perfurados, Scheibel, Karr, entre outras (GEANKOPLIS, 2003).

2.2.2.1 Coluna de discos rotativos perfurados

Segundo citado por Sarubbo et al. (2003), em 1951, Reman foi o primeiro autor a propor a utilização de uma coluna de discos rotativos (*Rotating disc contactor*, RDC), um tubo cilíndrico com discos estáticos, fixos a coluna, espaçados de maneira a formar compartimentos. Uma série de discos acoplada a um eixo rotativo é localizada ao centro na coluna (Figura 2.1).

A coluna de discos rotativos perfurados (*Perforated rotating disc contactor*, PRDC), Figura 2.2, é uma adaptação da RDC e consiste em um cilindro vertical 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 (GONÇALVES, 2004).

Adaptado de Martunus et al. (2010).

Figura 2.1 - Esquema de coluna de discos rotativos (RDC).

Adaptado de Springerimages (2013).

Figura 2.2 - Esquema de coluna de discos rotativos perfurados (PRDC).

Quando comparada com outros tipos de equipamentos para a extração líquido-líquido, como colunas empacotadas, *spray*, pulsantes, a PRDC apresenta vantagens em relação à simplicidade de construção, consumo de energia relativamente baixo e alta eficiência proporcionada pelo movimento circular dos discos rotativos, os quais aumentam a turbulência do sistema (PORTO et al., 2010). Com relação à RDC, a principal vantagem da PRDC consiste no aumento da taxa e eficiência de transferência de massa que as perfurações proporcionam (SARUBBO et al., 2003).

Nos estudos relacionados à área alimentícia, a PRDC apresenta muitas utilizações como a extração de enzimas e proteína, desacidificação de óleos vegetais, entre outras (PORTO et al., 2010; SARUBBO et al., 2003; PINA e MEIRELLES, 2000; RODRIGUES et al., 2014).

3. Objetivos

O objetivo geral desta tese de doutorado foi estudar o processo de fracionamento de óleos essenciais por meio da determinação de dados de equilíbrio bem como de extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados.

Para se atingir o objetivo geral, os objetivos específicos enunciados a seguir foram estipulados:

- i. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema modelo de óleo essencial de eucalipto composto por: limoneno (1)/ citronelal (2)/ etanol (3)/ água (4);
- ii. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema modelo de óleo essencial de cravo composto por: cariofileno (1)/ eugenol (2)/ etanol (3)/ água (4);
- iii. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica composto por: cariofileno (1)/ metil eugenol (2)/ eugenol (3)/ etanol (4)/ água (5);
- iv. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema contendo óleo essencial de bergamota bruto e solvente misto, etanol e água;
- v. Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-líquido, a 25 °C, para o sistema contendo óleo essencial de lavandim bruto e solvente misto, etanol e água;
- vi. Determinação experimental de dados de propriedades físicas, densidade e viscosidade, de cada uma das fases, assim como as propriedades dos componentes puros;
- vii. Modelagem dos dados experimentais de equilíbrio obtidos para os sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica;
- viii. Descrição, por meio de cálculos *flash* utilizando parâmetros binários de interação dos modelos termodinâmicos moleculares NRTL e UNIQUAC, das composições das fases em equilíbrio dos sistemas compostos por óleos essenciais brutos de bergamota e de lavandim;

- ix. Obtenção de dados experimentais do processo de desterpenação por extração líquido-líquido de óleos essenciais bruto e modelo de bergamota em coluna de discos rotativos perfurados;
- x. Obtenção de dados computacionais do processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota bruto e modelo em coluna de extração líquido-líquido.

4. Material e Métodos

4.1 Material

4.1.1 Reagentes

- Limoneno (Sigma-Aldrich, 97-98 %, CAS 5989-27-5);
- γ -Terpineno (Sigma-Aldrich, 97 %, CAS 99-85-4);
- p-Cimeno (Acros Organics, 99 %, CAS 99-87-6);
- Citral (Sigma-Aldrich, 95 %, CAS 5392-40-5);
- Terpineol (Sigma-Aldrich, 95 %, CAS 99-55-5);
- ($\pm$) Citronelal (Sigma-Aldrich, 85 %, CAS 106-23-0);
- β - Cariofileno (Sigma-Aldrich, 80%, CAS 87-44-5);
- Terpinen-4-ol (Sigma-Aldrich, 95%, CAS 20126-76-5);
- Geraniol (Sigma-Aldrich, 98%, CAS 106-24-1);
- Acetato de Linalina (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 115-95-7);
- Linalol (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 78-70-6);
- β - Pineno (Sigma-Aldrich, 99%, CAS 18172-67-3);
- Eucaliptol (Sigma-Aldrich, 99%, CAS 470-82-6);
- Metil eugenol (Sigma-Aldrich, $\geq$ 98%, CAS 93-15-2);
- Eugenol (Sigma-Aldrich, $\geq$ 98%, CAS 97-53-0);
- Etanol absoluto (Merck, 97,8 %, CAS 64-17-5)
- Óleo essencial de bergamota bruto lote 133 (Ferquima);
- Óleo essencial de lavandim bruto lotes 142 e 143 (Ferquima);
- Mistura padrão de alcanos (C₁₀-C₄₀) (Sigma-Aldrich);
- 1- Propanol *chromasolv for HPLC* (Sigma-Aldrich, 99,9 %, CAS 71-23-8);
- Solução Karl Fischer isenta de piridina Combi Tritant 5 (Merck, eficiência 5,0 mg H₂O/ mL);
- Metanol (Sigma-Aldrich, CAS 67-56-1) para Karl Fischer;
- Clorofórmio PA (Merck, CAS 67-66-3) para Karl Fischer;
- Gases especiais para cromatografia gasosa (Linde, 99,995 %): ar sintético super seco, hélio, hidrogênio.

4.1.2 Equipamentos

- Centrífuga de bancada com refrigeração (Thermo Electron Corporation, modelo CR3i, França);
- Banho termoeletrônico digital (Marconi, modelo MA-184, Brasil);
- Balança analítica eletrônica de 4 casas decimais (Adam, modelo PW 254, EUA);
- Balança analítica eletrônica de 5 casas decimais (Sartorius, modelo CPA 225D, Alemanha);
- Titulador Karl Fischer (Metrohm, modelo 787 KF Titrino, Suíça);
- Cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (CG-DIC) (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 (Millipore, modelo Milli-Q, EUA);
- Densímetro (Anton Paar, modelo DMA 4500, Áustria);
- Viscosímetro (Anton Paar, modelo AMVn, Áustria);
- Agitador de tubos (IKA, modelo Lab dancer, Alemanha);
- Coluna de discos rotativos perfurados;
- Bombas peristálticas digitais (Cole Parmer, modelo 77200-60, EUA);
- Agitador mecânico (IKA, modelo Eurostar *power control visc* P7, EUA);
- Tacômetro digital (Icel Manaus, modelo TC-5010, Brasil).

4.1.3 Diversos

- *Vials* para cromatografia gasosa;
- Vidrarias em geral (béqueres, frascos de vidro);
- Seringas descartáveis com agulhas para amostragem (BD);
- Grades de tubos;
- Tubo de centrífuga de polipropileno com tampa (15 ou 50 mL) (Corning);
- Pipetas automáticas (HTL).

4.2 Métodos

4.2.1 Caracterização dos reagentes utilizados

Visando a caracterização dos componentes puros estudados, todos os reagentes utilizados neste trabalho foram submetidos à análise de cromatografia gasosa para a obtenção dos valores de pureza experimental e tempo de retenção. Desta forma, as condições experimentais utilizadas no cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (CG-DIC) foram: coluna DBFFAP 0,25 μ m, 30 m x 0,25 mm d.i. (Agilent, EUA); hélio como gás de arraste na taxa de 1,13 mL/min; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura da coluna de (100 a 240) °C (taxa de 8 °C/min); temperatura do detector de 280 °C.

Em adição, as impurezas contidas no reagente β -cariofileno foram identificadas através da análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). As condições experimentais utilizadas foram: coluna DBFFAP 0,25 μ m, 30 m x 0,25 mm d.i. (Phenomenex, EUA); hélio como gás de arraste na taxa de 1,56 mL/min; razão de *split* de 1:50; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura da coluna de (100 a 240) °C (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 e volume de injeção de 1,0 μ L. A energia de ionização utilizada na fonte foi de 70 eV, sendo os espectros de massas adquiridos na faixa de varredura de 40 a 800 m/z.

Os espectros de massas obtidos para cada impureza presente no reagente β -cariofileno foram identificados por similaridade por meio do *software CGMS solutions* versão 2.5, o qual apresenta as bibliotecas NIST 08 e NIST 08s.

A quantificação das impurezas presentes no reagente β -cariofileno, previamente identificados via CG-EM, foi realizada utilizando-se o cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (CG-DIC). As condições experimentais utilizadas foram às mesmas utilizadas para a caracterização dos componentes puros, descrita anteriormente. Desta forma, a quantificação se deu com base na área do pico cromatográfico utilizando o procedimento de normalização interna sem correções para o fator de resposta.

É importante mencionar que, após a determinação das impurezas presentes no reagente β -cariofileno, verificou-se que um isômero do composto β -cariofileno foi a principal impureza determinada no reagente. Assim, optou-se por quantificar tal impureza juntamente com o β -cariofileno. Desta forma, neste trabalho, os dados

referentes ao composto cariofileno estão associados à mistura dos isômeros. Maiores detalhes serão apresentados no item 5.1.

Vale ressaltar que os reagentes empregados neste trabalho apresentam grau cromatográfico e foram utilizados sem purificação prévia. Ademais, o solvente utilizado nas análises cromatográficas foi o 1-propanol.

4.2.2 Identificação e quantificação dos componentes presentes nos óleos brutos de bergamota e lavandim por CG-EM

Os componentes presentes nos óleos essenciais brutos de bergamota (lote 133, Ferquima) e de lavandim (lotes 142 e 143, Ferquima) foram primeiramente identificados por meio de um cromatógrafo gasoso acoplado a espectrômetro de massas. As condições experimentais utilizadas foram similares as descritas no item 4.2.1.

Com o objetivo de se obter uma identificação mais precisa e confiável dos componentes, os hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados presentes nos óleos também foram identificados através da comparação com os tempos de retenção dos padrões analíticos puros injetados usando as mesmas condições cromatográficas.

O Índice Kovats (KI) (equação 4.1) pode também ajudar na identificação dos compostos presentes nas amostras de óleo. O mesmo composto analisado em duas ou mais condições experimentais semelhantes geralmente apresentam valores de KI similares (ADAMS, 2009).

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

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.

Os tempos de retenção dos alcanos ($RT(P_z)$ e $RT(P_{z+1})$) foram determinados usando uma mistura padrão de uma série homóloga de n-alcanos (C_{10} - C_{40}), que proporcionou o cálculo do Índice Kovats sob as mesmas condições cromatográficas utilizadas na análise dos compostos das amostras de óleo.

A quantificação de cada um dos compostos presentes nos óleos essenciais brutos, previamente identificados via CG-EM, foi realizada de maneira similar as descritas no item 4.2.1.

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

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

Esta metodologia consiste no preparo de misturas contendo massas conhecidas dos componentes de interesse, pesadas em balança analítica (precisão 0,00001g) e analisadas no CG.

Para os sistemas referentes aos óleos modelo de eucalipto, cravo, pimenta da Jamaica e bergamota foram preparadas, respectivamente, misturas de diferentes composições mássicas contendo limoneno/ citrônella/ etanol, cariofileno/ eugenol/ etanol, cariofileno/ metil eugenol/ eugenol/ etanol e limoneno/ acetato de linalila/ linalol/ etanol. Já para os sistemas contendo óleos brutos, misturas de diferentes composições mássicas do óleo e etanol foram preparadas.

As condições experimentais utilizadas nas análises de CG-DIC foram similares as descritas no item 4.2.1. 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 no mínimo em duplicata e que soluções simulando as fases terpênica e solvente, com massas conhecidas dos componentes presentes nos sistemas, foram utilizadas para validar as curvas de calibração obtidas.

Desta maneira, as misturas com composições conhecidas foram submetidas às análises cromatográficas. De posse das curvas e das áreas obtidas por meio dos cromatogramas foi possível obter as composições calculadas para cada componente presente na mistura e, assim, validar as curvas de calibração.

4.2.4 Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido

Para a construção dos sistemas modelo de interesse (eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica), a uma massa conhecida de hidrocarboneto terpênico ou sesquiterpênico (limoneno, para o sistema de óleo de eucalipto e cariofileno, para os sistemas de óleos de cravo e Pimenta da Jamaica) foi adicionada uma massa conhecida do composto oxigenado (citronelal, para o sistema de óleo de eucalipto; eugenol, para o sistema de óleo de cravo e metil eugenol e eugenol, na proporção 1/1 em massa, para o sistema de óleo de pimenta da Jamaica).

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

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

Para a aquisição de todos os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas modelo, a razão utilizada entre o solvente (etanol + água) e os componentes do óleo (hidrocarboneto + oxigenado (s)) foi de 1/1 em massa.

No que se refere à aquisição dos dados de equilíbrio dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, diferentes massas de óleo bruto e solvente foram pesadas em balança analítica (precisão 0,0001g) diretamente em tubo de polipropileno com tampa (capacidade 15 mL ou 50 mL) a fim de se obter diferentes razões mássicas de solvente/óleo, a saber, 1/1; 1,5/1; 2/1; 3/1 (para o óleo de bergamota) e, 1/1,5; 1/1; 1,5/1; 2/1; 3/1 (para o óleo de lavandim) e, assim, diferentes linhas de amarração foram obtidas.

Os tubos foram vedados com *parafilm* e agitados vigorosamente por 10 minutos com auxílio de agitador, centrifugados para a aceleração da separação de fases por 30 minutos a 5000 x g, na temperatura de 25 °C em centrífuga com

controle de temperatura. Após a centrifugação, as fases terpênica e solvente apresentaram-se totalmente límpidas e os tubos foram deixados em repouso durante 24 horas em banho termostatzado, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Após o tratamento, amostras das fases foram retiradas com o auxílio de seringas descartáveis e imediatamente submetidas às análises as quais serão descritas nos itens a seguir.

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

As fases terpênica e solvente, provenientes dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido, bem como as correntes refinado e extrato oriundas dos ensaios de desterpenação de óleos essenciais em coluna de extração foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (CG-DIC). A identificação dos compostos foi realizada por comparação do tempo de retenção com os tempos de retenção de padrões e a quantificação dos mesmos foi obtida por meio das curvas de calibração descritas no item 4.2.3.

4.2.6 Determinação de água nas fases

O teor de água no solvente etanólico, nos componentes terpênicos e oxigenados puros, nos óleos de bergamota e lavandim brutos, nas fases terpênica e solvente e nas correntes refinado e extrato 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:

$$\text{Água}(\%) = \frac{(\text{vol. KF utilizado} \times \text{Título KF}) \times 100}{M_{\text{amostra}}} \quad (4.2)$$

Todas as análises foram realizadas pelo menos em triplicata.

4.2.7 Estimativa dos índices de polaridade do solvente etanol hidratado

A fim de se estimar o impacto dos diferentes teores de água na polaridade dos solventes mistos utilizados no estudo do equilíbrio de fases de sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, os índices $E_T(30)$ (REICHARDT, 2003 e LANGHALS, 1991) e E_T^N (LANGHALS, 1991) foram calculados de acordo com as equações 4.3 e 4.4.

$$E_T(30)^{solv} (Kcal / mol) = E_D(c_p / c^* + 1) + E_T(30)^0 \quad (4.3)$$

Onde o valor de $E_T(30)^0$ para o etanol, o composto de maior polaridade dentre os componentes do solvente estudado, é igual a 51,9 Kcal/ mol (REICHARDT, 1994). E_D e c^* , neste trabalho, apresentam valores iguais a 2,04 Kcal/mol e 5,47 mol/L, respectivamente (LANGHALS, 1991).

$$E_T^{N_{solv}} = \frac{E_T(30)^{solv} - 30,7}{32,4} \quad (4.4)$$

Vale ressaltar que o valor de E_T^N varia de 0,000 para tetrametilsilano (TMS), o solvente menos polar a 1,000 para a água, o solvente mais polar.

4.2.8 Cálculo do momento de dipolo dos compostos de óleos essenciais: estimativa da polaridade da molécula

Segundo Sheldon et al. (2005), a polaridade das moléculas pode ser mensurada por meio da estimativa do momento de dipolo (μ) calculado através da equação 4.5 utilizando o método baseado na contribuição de grupos.

$$\mu(D) = 0.11 \left(\sum n_i d_i \right)^{0.29} V_m^{-0.16} \quad (4.5)$$

Os valores de momento de dipolo do grupo i são tabelados e podem ser obtidos no trabalho de Sheldon et al. (2005).

Vale mencionar que Sheldon et al. (2005) considera o valor do momento de dipolo para moléculas constituídas apenas de átomos de carbono e hidrogênio próximo a zero. Neste estudo, esta informação é relevante para os compostos cariofileno e limoneno.

4.2.9 Determinação das propriedades físicas

Os valores de densidade e viscosidade dos reagentes e matérias-primas (limoneno, citronelal, cariofileno, eugenol, óleo de bergamota, óleo de lavandim, etanol e água) bem como de suas misturas após o estabelecimento do equilíbrio de fases, foram determinados.

A densidade foi mensurada por meio do Densímetro Digital de bancada, o qual, conforme sugerido pelo fabricante foi submetido a calibrações periódicas com ar e água deionizada. Amostras dos componentes ou das misturas foram injetadas diretamente no equipamento, que após a estabilização da temperatura, em 25 °C forneceu o resultado direto da densidade.

Os valores de viscosidade foram determinados em um Micro Viscosímetro Automático de queda de esfera. As amostras foram injetadas em um capilar de vidro (diâmetro interno de 1,6 mm) calibrado com água, que por sua vez foi alocado no equipamento, fornecendo os valores de viscosidade a 25 °C.

Todas as medidas das propriedades físicas estudadas foram realizadas em triplicata.

4.2.10 Cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido

Com o objetivo de checar a validade dos resultados experimentais obtidos, o procedimento desenvolvido por Marcilla et al. (1995) foi seguido. De acordo com esta metodologia, podem ser escritos i balanços independentes por componente do sistema, como mostrado na equação 4.6, a seguir:

$$M^{PM} w_i^{PM} = M^{FS} w_i^{FS} + M^{FT} w_i^{FT} \quad (4.6)$$

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

$$\mathbf{M} = \mathbf{B.P} \quad (4.7)$$

Cálculos matemáticos levam a seguinte expressão,

$$\mathbf{P} = (\mathbf{B}^T \mathbf{B})^{-1} \mathbf{B}^T \mathbf{M} \quad (4.8)$$

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

$$\delta = \left(\left(M^{FT} + M^{FS} \right) - M^{PM} \right) / M^{PM} \times 100 \quad (4.9)$$

Os desvios relativos para o balanço de massa de cada componente i do sistema (δ_i) podem ser calculados de acordo com a expressão 4.10.

$$\delta_i = \left(\left(M^{FS} w_i^{FS} + M^{FT} w_i^{FT} \right) - M^{PM} w_i^{PM} \right) / M^{PM} w_i^{PM} \times 100 \quad (4.10)$$

4.2.11 Estimativa das incertezas relacionadas aos coeficientes de distribuição e seletividade por propagação de erros

Nesta tese muitos resultados são apresentados em termos de coeficiente de distribuição (k_i), equação 4.11, e seletividade (S_{ij}), equação 4.13. Sendo assim, a equação para a propagação de erros, proposta por Cruz et al. (1997) foi utilizada a fim de estimar as incertezas relacionadas a k_i e S_{ij} , Δk_i e ΔS_{ij} , respectivamente.

$$k_i = \frac{w_i^{FS}}{w_i^{FT}} \quad (4.11)$$

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

$$S_{i/j} = \frac{k_i}{k_j} \quad (4.13)$$

$$\Delta S_{i/j} = S_{i/j} \sqrt{\left(\frac{\Delta k_i}{k_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta k_j}{k_j} \right)^2} \quad (4.14)$$

4.2.12 Metodologia para a modelagem dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas modelo de óleo essencial de cravo e pimenta da Jamaica

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo de óleo essencial de cravo composto por cariofileno/ eugenol/ etanol/ água e sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica composto por cariofileno/ metil eugenol/

eugenol/ etanol/ água foram utilizados para ajustar parâmetros de interação binários dos modelos NRTL e UNIQUAC.

No modelo NRTL (RENON e PRAUSNITZ, 1968), o coeficiente de atividade, utilizando fração mássica como unidade de concentração, tem a seguinte forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \frac{\tau_{ji} G_{ji} w_j}{M_j}}{\sum_j \frac{G_{ji} w_j}{M_j}} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{w_j G_{ji}}{M_j \sum_k \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \frac{\tau_{kj} G_{kj} w_k}{M_k}}{\sum_k \frac{G_{kj} w_k}{M_k}} \right) \right] \quad (4.15)$$

$$\text{onde:} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (4.16)$$

$$\tau_{ij} = B_{ij} / T \quad (4.17)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} \quad (4.18)$$

O modelo UNIQUAC (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975), utilizando fração mássica como unidade de concentração, adquire a forma apresentada abaixo no cálculo dos coeficientes de atividade:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (4.19)$$

$$\ln \gamma_i^C = \frac{\ln \phi_i'}{\ln(w_i / \zeta M_i)} + 1 - \frac{\zeta M_i \phi_i'}{w_i} + \frac{z}{2} M_i q_i' \ln \frac{\theta_i'}{\phi_i'} - \frac{z}{2} M_i q_i' \left(1 - \frac{\phi_i'}{\theta_i'} \right) \quad (4.20)$$

$$\text{Onde:} \quad \zeta = \sum_{j=1}^n \frac{w_j}{M_j} \quad (4.21)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' w_i}{\sum_j q_j' w_j}; \quad \phi_i' = \frac{r_i' w_i}{\sum_j r_j' w_j} \quad (4.22)$$

$$\text{e} \quad r_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k \nu_k^{(i)} R_k; \quad q_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \quad (4.23)$$

$$\ln \gamma_i^R = M_i q_i' \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j' \tau_{ji} \right) - \sum_j \left(\theta_j' \tau_{ij} / \sum_k \theta_k' \tau_{kj} \right) \right] \quad (4.24)$$

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

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{T}\right) \quad (4.25)$$

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{ji}}{T}\right) \quad (4.26)$$

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

A estimativa dos valores dos parâmetros de interação foi baseada na minimização da função objetivo de composição (equação 4.27), de acordo com o procedimento desenvolvido por Stragevitch e d'Ávila (1997).

$$FO = \sum_m^D \sum_n^N \sum_i^{C-1} \left[\left(\frac{w_{inn}^{FT,ex} - w_{inn}^{FT,calc}}{\sigma_{w_{inn}^{FT}}} \right)^2 + \left(\frac{w_{inn}^{FS,ex} - w_{inn}^{FS,calc}}{\sigma_{w_{inn}^{FS}}} \right)^2 \right] \quad (4.27)$$

Os desvios entre os valores das composições experimentais e calculadas foram estimados de acordo com a equação 4.28.

$$\Delta w = 100 \sqrt{\frac{\sum_n^N \sum_i^C \left[\left(w_{i,n}^{FT,ex} - w_{i,n}^{FT,calc} \right)^2 + \left(w_{i,n}^{FS,ex} - w_{i,n}^{FS,calc} \right)^2 \right]}{2NC}} \quad (4.28)$$

4.2.13 Metodologia para a descrição das composições das fases em equilíbrio dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim

As composições das linhas de amarração referentes aos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, obtidas segundo metodologia descrita no item 4.2.4, foram calculadas utilizando-se os parâmetros ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota, durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado de Koshima (2011) (CHIYODA et al., 2011), para os modelos termodinâmicos moleculares NRTL e UNIQUAC (vide Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Parâmetros binários ajustados para o sistema composto por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4), água (5), $25,0 \pm 0,1$ °C (CHIYODA et al., 2011).

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

Vale ressaltar que para o sistema contendo óleo de lavandim bruto, os parâmetros do componente limoneno foram utilizados para descrever a composição total dos terpenos presentes nas fases terpênica e solvente.

Para a estimativa das composições das fases, solvente e terpênica, foram realizados cálculos *flash* líquido-líquido (STRAGEVITCH e d'AVILA, 1997) utilizando os parâmetros de interação propostos por Chiyoda et al. (2011).

Os desvios médios entre as composições experimentais e calculadas em ambas as fases foram calculados através da equação 4.28.

4.2.14 Modelos empíricos para a descrição das propriedades físicas das fases em equilíbrio

A fim de descrever o comportamento experimental determinado para as densidades das fases terpênica e solvente dos sistemas estudados nesta tese, a regra de mistura simples (equação 4.29) foi utilizada.

$$\rho(kg.m^{-3}) = \sum_{i=1}^C c_i \rho_i \quad (4.29)$$

O comportamento experimental das viscosidades das fases em equilíbrio foi estimado por meio da regra de mistura simples (equação 4.30), regra de Kay modificada (equação 4.31) (AZIAN et al., 2001), modelo de Kendall e Monroe (equação 4.32) (KENDALL e MONROE, 1917) e correlacionado pelo modelo de Grunberg-Nissan (equação 4.33) (GRUNBERG e NISSAN, 1949).

$$\eta / mPa.s = \sum_{i=1}^C c_i \eta_i \quad (4.30)$$

$$\ln(\eta / mPa.s) = \sum_{i=1}^C c_i \ln(\eta_i) \quad (4.31)$$

$$(\eta / mPa.s)^{\frac{1}{3}} = \sum_{i=1}^C c_i (\eta_i)^{\frac{1}{3}} \quad (4.32)$$

$$\ln(\eta / mPa.s) = \sum_{i=1}^C x_i \ln(\eta_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j G_{ij} \quad (4.33)$$

Vale ressaltar que j e i são componentes diferentes e que c_i é a composição do componente i expressa em fração mássica (w) ou molar (x).

O desvio relativo médio, matematicamente expresso pela equação 4.34 foi utilizado para avaliar a capacidade dos modelos na descrição dos dados experimentais.

$$DRM(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^N \frac{|y_i^{\exp} - y_i^{calc}|}{y_i^{\exp}} \quad (4.34)$$

Onde y pode ser o valor de densidade (ρ) ou viscosidade (η).

4.2.15 Estudo do processo de desterpenação em coluna de extração líquido-líquido

4.2.15.1 Descrição da coluna de discos rotativos perfurados

Para o estudo do processo de extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados foi utilizada uma coluna composta por três partes, a região de extração, de separação superior e inferior (Figura 4.1).

A região de separação superior (Figura 4.1a) apresenta altura de 14 cm, diâmetro externo e interno iguais a 5,00 e 2,80, respectivamente. A região de

extração (Figura 4.1b) apresenta as seguintes dimensões: altura de 16 cm e 2,8 cm de diâmetro interno.

A região de separação inferior (Figura 4.1c) contém um cilindro 1,60 cm de diâmetro para a entrada de alimentação. Esta peça da coluna apresenta altura de 10,50 cm, diâmetro externo e interno iguais a 5,00 e 2,80, respectivamente.

Figura 4.1 – Coluna de discos rotativos perfurados. (a) Região de separação superior; (b) Região de extração; (c) Região de separação inferior.

A coluna de extração utilizada é encamisada permitindo o controle de temperatura. Apresenta 10 discos perfurados na região de extração, com 1,31 cm de distância entre os discos. Cada disco (Figura 4.2) apresenta 2,65 cm de diâmetro externo, 0,35 cm de diâmetro interno, espessura de 0,15 cm e 33 perfurações de 0,25 cm de diâmetro.

Figura 4.2 - Disco rotativo perfurado utilizado na coluna.

4.2.15.2 Operação da coluna de extração

A Figura 4.3 apresenta de maneira esquemática a operação da coluna de discos rotativos perfurados.

A fase contínua (solvente alcoólico) foi introduzida na região superior da coluna e seu fluxo foi mantido constante em valor pré-estabelecido. O agitador foi ligado e a velocidade de rotação pré-estipulada foi selecionada e medida através do tacômetro digital. Em seguida, o equipamento foi alimentado com a fase dispersa

(óleo essencial de bergamota, bruto ou mistura modelo) no fundo da coluna e seu fluxo foi mantido constante em valor pré-estabelecido durante todo experimento. Ambas as entradas foram introduzidas na coluna com o auxílio de bombas peristálticas digitais. Nos experimentos realizados, a retirada de amostras da fase refinado é feita no compartimento superior da coluna de extração e a da fase extrato, no inferior.

Adaptado de Rodrigues et al. (2014).

Figura 4.3 - Esquema da operação da coluna de discos rotativos perfurados.

Vale salientar que a configuração das entradas e saídas das correntes depende das propriedades físicas das fases, principalmente da densidade, sendo necessário que haja diferença entre elas para que se defina a região de repouso, com consequente formação da interface.

O início da retirada das amostras se deu após o estabelecimento da interface na região de separação superior. Foram retiradas cinco amostras das correntes de saída, as duas primeiras de 15 em 15 minutos, a terceira e a quarta de 20 em 20 minutos e quinta amostra coletada após 35 minutos da retirada da quarta amostra.

As amostras das fases extrato e refinado coletadas foram pesadas para a determinação das vazões das correntes de saída e submetidas às análises de CG-DIC e titulação Karl Fischer para a obtenção das composições das fases.

Para o óleo essencial de bergamota bruto, foram realizados quatro experimentos utilizando etanol hidratado com 40 % de água, em massa, temperatura da água da camisa igual a $25,0 \pm 0,1$ °C e pressão atmosférica local (727 mmHg).

Na Tabela 4.2 estão descritos os valores de velocidade de rotação dos discos e as razões solvente/ alimentação investigadas nos experimentos de desterpenação de óleo bruto de bergamota.

Tabela 4.2 - Velocidades de rotação dos discos e razões solvente/ alimentação para experimentos com óleo de bergamota bruto.

Experimento	Velocidade de rotação dos discos (rpm)	Razão solvente/ alimentação
1	40	2
2	40	1
3	20	2
4	20	1

Com relação aos experimentos de desterpenação de óleo de bergamota modelo, 16 experimentos foram realizados: 6 experimentos em duplicata, 1 experimento em triplicata e 1 experimento no qual a duplicata não foi obtida pois ocorreu inundação do equipamento. Todos os ensaios foram conduzidos a pressão atmosférica local (727 mmHg) e utilizando a temperatura da água da camisa igual a $25,0 \pm 0,1$ °C. As demais condições experimentais usadas em cada um dos experimentos podem ser verificadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Condições experimentais utilizadas nos experimentos de desterpenação de óleo modelo de bergamota.

Experimento	Teor mássico de água no solvente etanólico (%)	Velocidade de rotação dos discos (rpm)	Razão solvente/alimentação	Número de repetições
5	30	80	2	3
6	30	100	3	2
7	30	80	2	2
8	40	100	2	2
9	40	100	3	2
10	40	150	3	2
11	40	80	3	2

4.2.16 Cálculos de balanço de massa para verificação da qualidade dos dados provenientes dos experimentos em coluna

De posse dos resultados das análises de composição das fases extrato e refinado, em termos de compostos terpênicos, oxigenados e teor de solvente (etanol e água), bem como das medidas das vazões mássicas das correntes de entrada e saída da coluna, o balanço de massa global e por componente de cada experimento foi avaliado, a fim de se monitorar as transferências mássicas dos compostos e a qualidade dos experimentos realizados.

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. No regime permanente, o balanço de massa global pode ser enunciado conforme a equação 4.35.

$$F + S = E + R \quad (4.35)$$

As vazões mássicas das correntes de entrada (alimentação, F ; e solvente, S) foram determinadas pesando-se a massa do fluido bombeado no intervalo de 1 minuto. Este procedimento foi realizado cinco vezes antes e depois do experimento.

As vazões mássicas das correntes de saída (extrato e refinado) foram determinadas através da relação entre a massa de amostra coletada (g) e o tempo de coleta (min).

Desta maneira, o erro para o balanço de massa global foi calculado segundo a equação 4.36.

$$E_{BMG}(\%) = \left(\left| (F + S) - (E + R) \right| / (F + S) \right) \times 100 \quad (4.36)$$

4.2.17 Cálculos de índices de extração

Com a finalidade de avaliar a transferência dos compostos presentes no óleo para o solvente, índices de extração dos compostos terpênicos foram calculados de acordo com a equação 4.37.

$$IE(\%) = \frac{E w_i^E}{F w_i^F} \times 100 \quad (4.37)$$

4.2.18 Composição em base livre de solvente e avaliação da magnitude do processo de desterpenação

A composição do extrato e refinado em base livre de solvente pode ser calculada por meio da equação 4.38.

$$100 w_i' = \frac{w_i}{1 - w_{4+5}} \times 100 \quad (4.38)$$

Onde w_{4+5} é a fração mássica de solvente etanol (4) + água (5).

A magnitude do processo de desterpenação pode ser avaliada através da equação 4.39 na qual a relação da fração mássica dos compostos oxigenados presentes no extrato e da fração mássica destes mesmos compostos na alimentação é calculada. Desta maneira, de acordo com Gironi e Maschietti (2008), pode-se mensurar o quanto os compostos oxigenados foram concentrados após o processo de extração.

$$Conc_i = \frac{w_i^E}{w_i^F} \quad (4.39)$$

4.2.19 Estimativa do número de unidades de transferência e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa

O processo de transferência de massa também pode ser avaliado por meio da estimativa dos valores de número de unidades de transferência e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa, calculados de acordo com as equações 4.40 e 4.42, conforme sugerido por Treybal (1955).

$$N_{tOE_{2+3}} = \int_{w_{2+3,S}}^{w_{2+3,E}} \frac{dw_{2+3}}{w_{2+3,E} - w_{2+3,E}^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 - w_{2+3,E}}{1 - w_{2+3,S}} + \frac{1}{2} \ln \frac{w_{2+3,E}(r-1) + 1}{w_{2+3,S}(r-1) + 1} \quad (4.40)$$

e

$$r = \frac{M_1}{M_{2+3}} \quad (4.41)$$

Onde $w_{2+3,E}$ é a fração molar dos compostos oxigenados acetato de linalila (2) e linalol (3) na fase extrato ou fase solvente, $w_{2+3,E}^*$ é a fração molar dos compostos oxigenados na fase extrato se esta se encontrasse na situação de equilíbrio, M_1 é a massa molar (g/mol) do limoneno e M_{2+3} é o valor da massa molar média dos compostos linalol e acetato de linalila.

$$E(w_{2+3,S} - w_{2+3,E}) = K_E av \Delta w_{E,2+3M} \quad (4.42)$$

sendo

$$\Delta w_{E,2+3M} = \frac{(w_{2+3,E}^* - w_{2+3,S}) - (w_{2+3,F} - w_{2+3,E})}{\ln \left[\frac{(w_{2+3,E}^* - w_{2+3,S})}{(w_{2+3,F} - w_{2+3,E})} \right]} \quad (4.43)$$

Onde w_{2+3} é a fração mássica de oxigenados (acetato de linalila + linalol) em base total.

Vale ressaltar que para a utilização das equações 4.40 e 4.43, estimativa do número de unidades de transferência e cálculo da média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna ($\Delta w_{E,2+3M}$), a composição de oxigenados na fase extrato ou solvente em equilíbrio com a fase refinado no topo da coluna de extração ($w_{2+3,E}^*$) é necessária.

Desta forma, por meio dos parâmetros binários de interação ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota, durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado de Koshima (2011) (CHIYODA et al., 2011), para o modelo termodinâmico molecular NRTL (vide Tabela 3.1) foi possível obter as relações de equilíbrio para os sistemas contendo 30 e 40 % de água, em massa, no etanol para os compostos oxigenados (acetato de linalila + linalol).

Para isso foram realizados cálculos *flash* líquido-líquido (STRAGEVITCH e d'AVILA, 1997) utilizando os parâmetros de interação NRTL propostos por Chiyoda et al. (2011) e a função objetivo de composição descrita na equação 4.27 com a finalidade de descrever a composição das fases para linhas de amarração contendo frações mássicas de compostos oxigenados no ponto de mistura (w_{2+3}^{PM}) iguais a 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125. Vale ressaltar que a proporção mássica utilizada entre acetato de linalila e linalol nestes foi de 1:1.

As equações 4.44 e 4.45 apresentam as relações de equilíbrio para os compostos oxigenados obtidas, com o uso dos parâmetros NRTL, para os sistemas contendo 30 e 40 % de água, em massa, respectivamente.

$$w_{2+3,E}^* = 0,2580 w_{2+3,R}^* \quad (4.44)$$

$$w_{2+3,E}^* = 0,0973 w_{2+3,R}^* \quad (4.45)$$

4.2.20 Análise estatística

De posse dos resultados obtidos para as duplicatas dos experimentos de desterpenação de óleo modelo de bergamota em coluna de extração líquido-líquido, os índices de extração, concentração dos compostos oxigenados, número de unidades de transferência e coeficiente global volumétrico de transferência de massa foram calculados, respectivamente, utilizando-se as equações 4.37, 4.39, 4.40 e

4.42. As médias obtidas foram comparadas, então, por análise de variância utilizando-se o teste de Duncan ao nível de 5% de significância, com o auxílio do programa SAS® (Versão 9.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, EUA).

4.2.21 Simulação computacional do processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota

O processo de fracionamento de óleo essencial de bergamota bruto e modelo utilizando a metodologia de extração líquida e etanol hidratado como solvente foi simulado com o auxílio do software comercial Aspen Plus® (versão 8.4, Aspen Technology, Inc).

Neste programa, foi utilizada a coluna do tipo Extract com a configuração apresentada na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Esquema do processo de desterpenação de óleo de bergamota: coluna extract e correntes de entrada e saída.

As condições operacionais informadas para as correntes de entrada, óleo de bergamota e solvente etanol hidratado, no que diz respeito à temperatura, pressão, vazões mássicas e composição foram as utilizadas experimentalmente (vide Tabelas 4.2 e 4.3). As condições das correntes de saídas, fase terpênica ou refinado e fase solvente ou extrato foram determinadas automaticamente pelo simulador por balanço de massa.

Com relação aos modelos termodinâmicos, as equações NRTL e UNIQUAC foram utilizadas sendo informados os valores dos parâmetros binários de interação

ajustados previamente (CHIYODA et al., 2011) para o sistema modelo de óleo de bergamota (vide Tabela 4.1).

Referente ao número de estágios de equilíbrio, os valores estimados para cada ensaio, de acordo com a equação 4.40, foram inseridos no programa. As correntes de saída, fase terpênica ou refinado e fase solvente ou extrato, foram determinadas automaticamente pelo simulador por balanço de massa.

Por meio das composições e vazões mássicas das correntes de saída, fase terpênica ou refinado e fase solvente ou extrato, pode-se calcular os valores dos índices de extração e da magnitude do processo conforme as equações 4.37 e 4.39, respectivamente.

Com o objetivo de avaliar o desempenho da simulação computacional, os desvios relativos e absolutos (%), entre os valores dos índices de extração e migração e da magnitude do processo obtidos via dados experimentais (exp) e estimados pelo simulador comercial (sim) foram quantificados de acordo com as equações 4.46 e 4.47.

$$DR = 100 \left(\left| \frac{IE^{exp} - IE^{sim}}{IE^{exp}} \right| \right) \quad (4.46)$$

$$DA = |IE^{exp} - IE^{sim}| \quad (4.47)$$

O desvio médio quadrático, equação 4.48, também foi calculado a fim de se avaliar os resultados computacionais obtidos.

$$DQ = 100 \sqrt{\sum_{j=1}^Y \sum_{i=1}^N (w'_{i,E}{}^{exp} - w'_{i,E}{}^{sim})^2 / Y} \quad (4.48)$$

Onde $w_{i,E}'$ é a composição do componente i na fase extrato ou solvente em base livre de solvente.

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização dos reagentes

Os resultados da caracterização dos principais reagentes usados nesta tese são apresentados na Tabela 5.1. Com relação aos parâmetros de área e volume, q_i' e r_i' , detalhes a respeito do cálculo destes parâmetros no que se refere à quebra das moléculas podem ser consultados no Apêndice I (Tabela A.1).

Vale ressaltar que o óleo modelo de eucalipto foi composto por limoneno e citronelal enquanto que o óleo modelo de cravo foi composto por cariofileno e eugenol.

Neste sentido, o óleo modelo de pimenta da Jamaica foi composto por cariofileno, metil eugenol e eugenol sendo limoneno, acetato de linalila e linalol utilizados para representar o óleo modelo de bergamota, utilizado nos experimentos de desterpenação em coluna.

Ademais, diferentes misturas dos compostos etanol e água foram empregadas como solvente para a extração líquido-líquido de óleos essenciais.

Tabela 5.1 - Pureza experimental, massa molar e parâmetros de área e volume, q_i' e r_i' .

Componente	Pureza ^a	Massa molar (g.mol ⁻¹)	q_i' ^b	r_i' ^c
Limoneno	0,9995	136,23	0,0382	0,0461
Citronelal	0,9900	154,24	0,0390	0,0426
Cariofileno	0,9887 ^d	204,35	0,0360	0,0450
Metil eugenol	0,9946	178,23	0,0306	0,0393
Eugenol	0,9882	164,20	0,0300	0,0389
Acetato de linalila	0,9888	196,29	0,0367	0,0428
Linalol	0,9977	154,24	0,0433	0,0487
Etanol	0,9981	46,07	0,0562	0,0560
Água	-	18,01	0,0778	0,0511

^a Experimentalmente determinada por cromatografia gasosa (CG-DIC), valores em fração mássica;

^{b, c} Calculados via equação 4.23;

^d O valor de pureza igual a 0,9887 se refere a pureza experimental do composto cariofileno que corresponde a mistura dos isômeros α - cariofileno e β - cariofileno, os quais apresentam purezas iguais a 0,0843 e 0,9044, respectivamente.

Conforme mencionado no item 4.1, as impurezas do reagente sesquiterpênico β -cariofileno foram identificadas por CG-EM e quantificadas por CG-DIC sendo encontrados os compostos cubeno (0,05 %), copaeno (0,57 %), isocariofileno (0,51 %), e α -cariofileno (ou humuleno) (8,43 %) em adição ao componente β -cariofileno (90,44 %).

Através da identificação das impurezas do reagente β -cariofileno pode-se observar que, juntos, os compostos α e β -cariofileno perfazem aproximadamente 99 % da composição total do reagente.

Como α -cariofileno e β -cariofileno são isômeros e apresentam uma partição muito semelhante entre as fases líquidas, as composições destes dois componentes foram somadas neste estudo e os dados apresentados referem-se ao composto cariofileno (uma mistura de isômeros).

5.2 Identificação e quantificação dos componentes presentes no óleos brutos de bergamota e lavandim

Conforme metodologia descrita no item 4.2.2, os óleos brutos de bergamota e lavandim foram analisados por CG-EM a fim de se identificar os componentes presentes e possibilitar a quantificação por CG-DIC. Os resultados obtidos, expressos em componentes majoritários do óleo, são apresentados nas Tabelas 5.2 (óleo de bergamota bruto) e 5.3 (óleo de lavandim bruto), sendo as quantidades reportadas normalizadas.

É importante mencionar que os componentes cujas composições apresentavam valores inferiores a 0,10 % não foram considerados na composição do óleo de bergamota bruto apresentada na Tabela 5.2. Para o óleo de lavandim, valores inferiores a 0,04 % não foram considerados na composição apresentada na Tabela 5.3.

Vale ressaltar que, inicialmente, três critérios para a identificação dos compostos foram utilizados, a saber: 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 do que o óleo; comparação com os Índices de Kovats (KI) reportados na literatura.

Com relação ao óleo de bergamota bruto, como pode ser verificado na Tabela 5.2, os compostos óxido de linalol, α -bergamoteno, β -bisaboleno, acetato de nerila, acetato de geranila e nerol foram identificados com base na comparação dos espectros das bibliotecas, sendo os demais identificados por comparação com os tempos de retenção dos compostos puros (padrões).

Tabela 5.2 - Composição química normalizada do óleo essencial de bergamota.

Componente	TR (min)	KI	ID	%
Limoneno	2,80	1602	Padrão	37,07
γ - Terpineno	3,01	1616	Padrão	3,81
p- Cimenol	3,17	1626	Padrão	0,41
Óxido de linalol	3,23	1630	NIST-MS	0,19
Linalol	5,30	1839	Padrão	29,22
Acetato de linalila	5,50	1849	Padrão	27,09
α - Bergamoteno	5,84	1864	NIST-MS	0,28
β - Cariofileno	6,09	1875	Padrão	0,41
Neral	7,04	2016	Padrão	0,11
α - Terpeneol	7,12	2020	Padrão	0,10
β - Bisaboleno + Acetato de nerila	7,47	2037	NIST-MS	0,73
Geranial	7,63	2045	Padrão	0,20
Acetato de geranila	7,80	2053	NIST-MS	0,24
Nerol	8,23	2072	NIST-MS	0,14

TR: tempo de retenção, KI: índice de Kovats, ID: tipo de identificação.

Na identificação dos componentes do óleo essencial de lavandim (vide Tabela 5.3), os compostos limoneno, γ -terpineno, p-cimeno, citral, terpineol, citronelal, eucaliptol, β -cariofileno, terpinen-4-ol, geraniol, acetato de linalina, linalol e β -pineno foram identificados com base na comparação com tempo de retenção dos padrões. Os outros componentes presentes foram identificados por comparação dos espectros das bibliotecas.

A título de exemplo, no Apêndice II, pode-se verificar a comparação entre os espectros de massas presentes na biblioteca do *software* e os obtidos para os compostos α -bergamoteno e borneol, presentes, respectivamente nos óleos de

bergamota e lavandim. Para os demais componentes identificados por similaridade de espectros de massa, o mesmo procedimento foi adotado.

Tabela 5.3 - Composição química normalizada do óleo essencial de lavandim.

Componente	TR (min)	KI	ID	% (1° lote)	% (2° lote)
β -Pineno	2,47	1541	Padrão	0,55	0,58
Limoneno	2,79	1600	Padrão	0,71	1,04
Eucaliptol	2,86	1603	Padrão	8,51	9,46
β -Ocimeno	2,96	1613	NIST-MS	1,97	2,42
Careno	3,22	1630	NIST-MS	0,22	0,28
Ác. Propanóico	3,50	1647	NIST-MS	0,30	0,28
Acetato de Octenila	3,74	1660	NIST-MS	0,48	0,73
Ác. Butanóico	4,07	1677	NIST-MS	0,26	0,27
3-Octenol	4,28	1688	NIST-MS	0,51	0,46
Canfora	4,90	1819	NIST-MS	0,11	0,10
Linalol	5,28	1838	Padrão	43,48	45,44
Acetato de Linalina	5,48	1848	Padrão	28,30	27,37
Santaleno	5,71	1858	NIST-MS	0,37	0,46
α -Bergamoteno	5,82	1863	NIST-MS	0,24	0,22
β -Cariofileno* + Terpinen-4-ol* + Acetato de Lavandulol	6,04	1872	Padrão*/ NIST-MS	6,06	4,38
β -Farneseno	6,65	1898	NIST-MS	0,18	0,15
Lavandulol	6,79	2004	NIST-MS	0,79	0,51
Terpineol	7,10	2020	Padrão	0,84	0,92
Borneol	7,19	2024	NIST-MS	1,05	1,37
Germacreno	7,36	2032	NIST-MS	2,57	1,84
β -Bisaboleno	7,65	2046	NIST-MS	0,84	0,55
Acetato de Nerila	7,78	2052	NIST-MS	0,22	0,16
Nerol	8,30	2075	NIST-MS	0,70	0,53
Geraniol	8,86	2098	Padrão	0,19	0,15
Bisabolol	13,32	2618	NIST-MS	0,42	0,25

TR: tempo de retenção, KI: índice de Kovats, ID: tipo de identificação.

A análise de espectrometria de massas está baseada na ionização dos componentes presentes na amostra. Os íons gerados são separados em um analisador de massas conforme sua relação massa-carga (m/z) e detectados por um detector. A magnitude do sinal elétrico em função da razão m/z é convertida por um processador de dados, o qual gera o espectro de massas correspondente (SKOOG, 2002).

Desta maneira, o espectro de massas apresenta a distribuição dos íons, dos fragmentos de íons e suas abundâncias relativas. Cada composto presente na amostra, de acordo com sua estrutura química, é fragmentado de forma particular, originando, assim, um espectro característico o qual permite a identificação dos compostos por comparação dos espectros presentes na biblioteca do sistema computacional do equipamento (OLIVEIRA, 2001).

O cálculo do Índice de Kovats (KI) é outra ferramenta que pode auxiliar na identificação dos compostos presentes na amostra. Um mesmo composto analisado em duas ou mais condições experimentais próximas, normalmente, apresenta valores de KI similares.

Nesta tese os valores de KI foram calculados, porém não foi possível a utilização destes, uma vez que na literatura não foram encontrados dados referentes à coluna utilizada ou até mesmo a colunas polares inviabilizando, assim, a comparação. Desta maneira, os valores obtidos poderão corroborar para aumentar o banco de dados disponível na literatura.

A composição do óleo bruto de bergamota está de acordo com as reportadas na literatura, apresentando, respectivamente, 65 e 71 % de similaridade no que se refere aos compostos encontrados nos óleos de bergamota estudados por Francheschi et al. (2004) e Fang et al. (2004).

Andogan et al. (2002) e Rojo et al. (2013) analisaram a composição do óleo essencial de lavandim. Em relação a estes estudos, a composição obtida para o óleo de lavandim utilizado neste trabalho apresenta 80 e 75 % de similaridade no que se refere aos compostos encontrados.

5.3 Curvas de calibração

Segundo as condições experimentais descritas no item 4.2.3, a fim de possibilitar a quantificação dos compostos presentes nas fases oriundas do estudo de equilíbrio, foram construídas curvas de calibração em massa utilizando-se misturas contendo etanol e os componentes puros dos óleos essenciais modelo de eucalipto ou cravo ou pimenta da Jamaica, e misturas contendo etanol e óleos brutos de bergamota ou lavandim.

Desta maneira, por meio da metodologia de padronização externa, curvas de calibração, que relacionam as áreas obtidas com as composições em massa dos compostos avaliados, são utilizadas para a quantificação de cada componente presente na amostra por meio das equações lineares a eles relacionadas.

Para os sistemas referentes aos óleos modelo de eucalipto, cravo, pimenta da Jamaica e bergamota foram preparadas, respectivamente, misturas de diferentes composições mássicas contendo limoneno/ citronelal/ etanol, cariofileno/ eugenol/ etanol, cariofileno/ metil eugenol/ eugenol/ etanol e limoneno/ acetato de linalila/ linalol/ etanol. Já para os sistemas contendo óleos brutos, misturas de diferentes composições mássicas do óleo e etanol foram preparadas.

Para o sistema modelo de óleo essencial de eucalipto, as equações obtidas para cada componente (limoneno, citronelal e etanol), bem como os coeficientes de determinação, estão mostradas nas equações 5.1 a 5.3.

$$Lim(\%) = 3,70 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9995 \quad (5.1)$$

$$Cit(\%) = 4,60 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9996 \quad (5.2)$$

$$Et(\%) = 8,72 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9985 \quad (5.3)$$

As equações obtidas para os compostos cariofileno, eugenol e etanol, presentes no estudo do equilíbrio do sistema modelo de óleo essencial de cravo, bem como os coeficientes de determinação, estão apresentadas nas equações 5.4 a 5.6.

$$Car(\%) = 3,33 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9986 \quad (5.4)$$

$$Eug(\%) = 4,57 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9996 \quad (5.5)$$

$$Et(\%) = 8,15 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9979 \quad (5.6)$$

Com relação ao sistema modelo de óleo essencial de Pimenta da Jamaica, as equações obtidas para cada componente (cariofileno, metil eugenol, eugenol e etanol), bem como os coeficientes de determinação, estão apresentados nas equações 5.7 a 5.10.

$$Car(\%) = 3,48 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9983 \quad (5.7)$$

$$Met(\%) = 4,52 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9991 \quad (5.8)$$

$$Eug(\%) = 4,49 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9989 \quad (5.9)$$

$$Et(\%) = 8,58 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9967 \quad (5.10)$$

O óleo modelo de bergamota foi utilizado nos experimentos de desterpenação em coluna de extração líquido-líquido. As equações obtidas para o limoneno, acetato de linalila, linalol e etanol, presentes nas correntes extrato e refinado, bem como os coeficientes de determinação, estão apresentadas nas equações 5.11 a 5.14.

$$Lim(\%) = 3,58 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9973 \quad (5.11)$$

$$Acet(\%) = 5,01 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9994 \quad (5.12)$$

$$Lol(\%) = 4,17 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9996 \quad (5.13)$$

$$Et(\%) = 8,35 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9979 \quad (5.14)$$

Para a construção das curvas de calibração dos óleos brutos de bergamota e lavandim, diferentes massas do óleo bruto foram pesadas e diluídas em solvente a fim de se obter diferentes concentrações dos componentes presentes.

No presente trabalho, para o óleo de bergamota bruto foram monitorados apenas os componentes majoritários, limoneno, linalol e acetato de linalila. No que se refere ao óleo de lavandim, em decorrência da pequena quantidade de limoneno presente, optou-se por monitorar todos os hidrocarbonetos terpênicos, além do linalol e do acetato de linalila.

Os componentes limoneno, linalol e acetato de linalila, presentes em ambos os óleos, entretanto, em diferentes concentrações, já foram previamente estudados na forma de sistema modelo durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado de

Koshima (2011). Nesta tese de doutorado, objetivou-se avaliar o comportamento destes mesmos compostos no óleo bruto e validar o estudo do sistema modelo. As equações obtidas para cada componente, além do etanol, assim como os coeficientes de determinação correspondentes, estão mostradas nas equações 5.15 a 5.18 (óleo de bergamota) e 5.19 a 5.22 (óleo de lavandim).

No que se refere ao óleo essencial de bergamota bruto, através da comparação das curvas de calibração obtidas para o sistema modelo, equações 5.11 a 5.14, e das curvas obtidas para o sistema de óleo bruto, equações 5.15 a 5.18, observa-se que os componentes limoneno, linalol e etanol se comportam de maneira diferente quando presentes no óleo real e no sistema modelo, uma vez que, para o mesmo componente, os coeficientes angulares das retas apresentam valores diferentes. Esta diferença de comportamento, possivelmente, pode estar associada a interações entre os compostos presentes no óleo bruto.

$$Lim(\%) = 4,95 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9993 \quad (5.15)$$

$$Ace(\%) = 5,01 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9994 \quad (5.16)$$

$$Lol(\%) = 4,96 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9992 \quad (5.17)$$

$$Et(\%) = 9,32 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9993 \quad (5.18)$$

$$Terp(\%) = 4,02 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9813 \quad (5.19)$$

$$Ace(\%) = 5,01 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9994 \quad (5.20)$$

$$Lol(\%) = 4,79 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9995 \quad (5.21)$$

$$Et(\%) = 8,67 \times 10^{-7} \times \text{Área} \quad R^2 = 0,9983 \quad (5.22)$$

É possível verificar, a partir das curvas de calibração em massa (equações 5.1 a 5.18), que os coeficientes de determinação apresentaram valores satisfatórios, uma vez seus valores são próximos a unidade.

Além disso, foram realizados testes de validação para as curvas de calibração nos quais misturas com composições exatamente conhecidas foram submetidas às análises cromatográficas. De posse das curvas e das áreas obtidas por meio dos cromatogramas foi possível obter as composições calculadas para cada componente presente na mistura. Para cada sistema estudado, os desvios obtidos entre a composição real e a calculada com base na curva de calibração são apresentados na Tabela 5.4.

Como pode ser observado na Tabela 5.4, por meio da utilização das curvas de calibração foi possível se obter baixos valores de desvios entre a composição real e a calculada por meio da metodologia de padronização externa.

É importante mencionar que, com relação aos sistemas contendo óleos brutos e etanol hidratado, duas questões foram suscitadas quanto a validade da metodologia de padronização externa, a primeira com relação a uma possível interação entre os componentes de interesse e os demais presentes no óleo bruto e a segunda se referia a presença de etanol nos sistemas.

Tabela 5.4 - Desvios relativos entre a composição das misturas que simulam as fases terpênica e solvente e a composição calculada pela curva de calibração.

Sistema		Desvio relativo (%)	
		Fase Terpênica	Fase Solvente
Óleo modelo	Eucalipto	8,94	6,74
	Cravo	4,73	4,16
	Pimenta da Jamaica	1,47	2,26
	Bergamota	3,24	2,91
Óleo bruto	Bergamota	1,68	1,78
	Lavandim	6,42	7,50

Com relação à primeira dúvida, as composições obtidas para os óleos essenciais brutos podem ser verificadas nas Tabelas 5.2 e 5.3, por meio das quais pode-se inferir que os óleos essenciais brutos apresentam uma quantidade muito superior de compostos quando comparado aos óleos modelo estudados. Desta forma, uma possível interação entre os compostos de interesse e os demais componentes presentes poderia ocorrer nestes sistemas, podendo ocasionar uma quantificação errônea destes nas fases em equilíbrio.

No que se refere à presença de etanol nos sistemas, segundo Li e Tamura (2008) extratos alcoólicos de óleos essenciais apresentam um maior poder aromatizante. Sendo assim, a presença de etanol nos sistemas também poderia levar a quantificações equivocadas utilizando o método da padronização externa.

Neste sentido, para elucidar estas dúvidas, possivelmente dentre os três métodos sugeridos por Skoog (2002) para a quantificação de compostos por

cromatografia gasosa, padronização interna, padronização externa e método da adição de padrão, a metodologia de padronização interna seria a mais adequada para se avaliar uma possível interação entre os componentes presentes nos sistemas contendo óleo bruto e etanol hidratado.

Na metodologia de padronização interna, curvas analíticas dos compostos presentes na amostra são obtidas por meio do emprego de diferentes soluções de composições variadas e conhecidas de analito, porém contendo a mesma composição conhecida de padrão interno.

De posse dos resultados cromatográficos obtidos (áreas do analito relacionadas às diferentes composições e a área do padrão interno) e das composições de analito e padrão, constrói-se um gráfico o qual relaciona a razão entre as áreas e a razão entre as composições.

Para a quantificação do analito na amostra, prepara-se uma solução contendo a amostra e o padrão interno, sendo que este deve apresentar a mesma composição utilizada para a construção da curva analítica.

Com a equação de reta obtida do gráfico razão entre as áreas vs razão entre as composições e os resultados da solução contendo a amostra e o padrão interno, determina-se a composição do analito na amostra.

Neste método, o padrão interno encontra-se junto com a amostra, sendo assim, as intercorrências que possivelmente poderiam acontecer na amostra afetariam, na mesma proporção, as áreas cromatográficas de ambos, fornecendo, desta maneira, um resultado mais confiável.

Após definido o tipo de metodologia a ser adotada, uma extensa busca na literatura sobre a padronização interna para a quantificação de compostos em óleos essenciais foi realizada.

Dentre os poucos trabalhos encontrados, podem ser mencionados os estudos de Ligiero et al. (2009) e Dupuy et al. (2011), os quais merecem destaque, respectivamente, por comparar as metodologias de padronização externa e interna para a quantificação de eugenol em óleo essencial de cravo e estudar a extração líquido-líquido combinada ao processo de separação por membranas do citral presente no óleo essencial de limão usando etanol e água como solvente.

No estudo de Ligiero et al. (2009), o composto carvona foi utilizado como padrão interno. Os desvios relativos entre a composição real de eugenol no óleo em

relação à calculada por ambas as metodologias foi de 6,27 e 0,67, respectivamente, para a padronização externa e interna.

Desta maneira, com base no trabalho de Ligiero et al. (2009), pode-se observar que a utilização da metodologia de padronização interna foi mais adequada para a quantificação do composto eugenol no óleo de cravo. Entretanto, para os sistemas em estudo neste trabalho, além dos óleos essenciais estão presentes também no sistema compostos como etanol e água, diferentemente do estudo apresentado por Ligiero et al. (2009).

Neste sentido, o artigo de autoria de Dupuy et al. (2011) apresenta a utilização da metodologia do padrão interno (empregando-se o composto 2-nonanol) aplicada a quantificação de compostos presentes em sistemas contendo óleos essenciais brutos e etanol hidratado, sistemas estes semelhantes aos estudados neste trabalho.

Em suma, tendo em vista o menor valor de desvio obtido com a técnica do padrão interno no estudo de Ligiero et al. (2009) e o tipo de sistema quantificado (óleo essencial + etanol + água) por Dupuy et al. (2011), a metodologia de padronização interna empregando o composto 2-nonanol como padrão interno foi testada, como sugerido por Dupuy et al. (2011), na quantificação dos compostos majoritários presentes nos sistemas contendo óleo de bergamota bruto.

Entretanto, foram encontradas dificuldades relacionadas à utilização de uma única composição do padrão interno em todas as soluções utilizadas para se obter as curvas analíticas. De fato, não foi possível determinar uma composição fixa que fosse adequada para todo o intervalo de composições dos analitos estudados.

Diante deste obstáculo muitas estratégias foram estudadas, porém em nenhuma delas foi obtido um resultado mais próximo do real do que aqueles quantificados pelo método de padronização externa e apresentados na Tabela 5.4.

Desta maneira, tendo em vista todas as considerações realizadas sobre a aplicação da metodologia de padronização interna bem como os resultados obtidos, verifica-se que, possivelmente, para os casos estudados, a metodologia de padronização externa mostrou-se mais eficaz na quantificação dos compostos presentes nas fases líquidas.

5.4 Sistemas modelo de óleos essenciais de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica

5.4.1 Dados de equilíbrio líquido-líquido

Neste trabalho foram determinados dados de equilíbrio de fases de três sistemas modelo, o de óleo essencial de eucalipto, o de óleo essencial de cravo e o de óleo essencial de pimenta da Jamaica. Todos os sistemas foram compostos por um representante da classe hidrocarboneto, limoneno para o óleo de eucalipto e cariofileno para os óleos de cravo e pimenta da Jamaica, e representante da classe de compostos oxigenados, citronelal para o óleo de eucalipto, eugenol para o óleo de cravo e metil eugenol e eugenol para o óleo de pimenta da Jamaica.

Desta maneira, dados de equilíbrio líquido-líquido de monoterpenos (limoneno, citronelal, eugenol e metil eugenol), sesquiterpeno (cariofileno), etanol e água foram obtidos.

Nas Tabelas 5.5 a 5.7 os dados de equilíbrio de fases e os valores de desvios relativos, calculados por meio da equação 4.9, são apresentados para os sistemas modelo de óleo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica, respectivamente.

Verifica-se, com base nas Tabelas 5.5 a 5.7, que o maior valor obtido para o desvio relativo foi de 1,20 % e que apenas oito linhas de amarração apresentaram valores de desvios superiores a 0,50 %. Essas observações indicam a boa qualidade dos dados experimentais.

A visualização do processo de extração foi realizada, principalmente, por meio da análise do coeficiente de partição (k_i), equação 4.11, e da seletividade do solvente ($S_{i/j}$), equação 4.13.

O coeficiente de partição, matematicamente expresso como a razão entre as composições (fração mássica) de um dado componente na fase solvente (FS) e na fase terpênica (FT), remete a migração do composto até o estabelecimento do equilíbrio. A seletividade, por sua vez, indica como um determinado solvente diferencia os compostos oxigenados e os hidrocarbonetos terpênicos no processo de extração.

Tabela 5.5 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de eucalipto composto por limoneno (1) + citrônella (2)
+ etanol (3) + água (4), a 25,0 ± 0,1 °C.

w _{4S}	Ponto de Mistura (PM)				Fase Terpênica (FT)				Fase Solvente (FS)				δ (%)	ρ ^{FT} (Kg/m ³)	ρ ^{FS} (Kg/m ³)	η ^{FT} (mPa.s)	η ^{FS} (mPa.s)
	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄					
0,235 ± 0,002	0,5006	0,0000	0,3820	0,1174	0,9630	0,0000	0,0344	0,0026	0,0601	0,0000	0,7066	0,2333	0,27	837,39	847,98	0,8571	1,7718
	0,4739	0,0257	0,3828	0,1176	0,9133	0,0316	0,0515	0,0036	0,0645	0,0167	0,6844	0,2344	0,22	836,94	849,21	0,8872	1,8173
	0,4491	0,0506	0,3828	0,1175	0,8570	0,0662	0,0707	0,0061	0,0731	0,0356	0,6935	0,1978	1,20	837,08	850,20	0,9508	1,8741
	0,4234	0,0754	0,3834	0,1178	0,8032	0,0961	0,0930	0,0077	0,0765	0,0505	0,6393	0,2337	0,32	837,29	850,85	0,9686	1,9002
	0,4017	0,1011	0,3803	0,1169	0,7318	0,1311	0,1241	0,0130	0,0821	0,0658	0,6153	0,2368	0,49	837,81	852,47	1,0490	1,9475
0,27 ± 0,01	0,3746	0,1248	0,3734	0,1272	0,6599	0,1637	0,1576	0,0188	0,0817	0,0803	0,6014	0,2366	0,51	838,31	853,58	1,1354	2,0075
	0,3496	0,1497	0,3830	0,1177	0,5835	0,1958	0,1953	0,0254	0,0867	0,0944	0,5823	0,2366	0,45	839,30	855,33	1,2534	2,0715
	0,5009	0,0000	0,3621	0,1370	0,9672	0,0000	0,0307	0,0021	0,0399	0,0000	0,6793	0,2808	0,38	837,04	856,74	0,8467	1,8779
	0,4739	0,0261	0,3627	0,1373	0,9141	0,0351	0,0465	0,0043	0,0413	0,0146	0,6652	0,2789	0,25	837,51	858,06	0,8929	1,9230
	0,4466	0,0502	0,3651	0,1381	0,8621	0,0684	0,0641	0,0054	0,0483	0,0274	0,6452	0,2791	0,21	837,97	858,76	0,9210	1,9570
0,327 ± 0,004	0,4245	0,0752	0,3630	0,1373	0,8039	0,1037	0,0852	0,0072	0,0494	0,0396	0,6402	0,2708	0,21	838,28	861,96	0,9613	2,0137
	0,4000	0,1010	0,3621	0,1369	0,7365	0,1403	0,1118	0,0114	0,0526	0,0510	0,6168	0,2796	0,02	838,54	862,16	1,0364	2,0665
	0,3738	0,1245	0,3640	0,1377	0,6675	0,1763	0,1405	0,0157	0,0515	0,0633	0,6138	0,2714	0,19	839,85	863,45	1,1399	2,1174
	0,3504	0,1511	0,3568	0,1417	0,5906	0,2115	0,1762	0,0217	0,0511	0,0720	0,5990	0,2779	0,61	840,43	866,01	1,2343	2,1640
	0,5010	0,0000	0,3360	0,1630	0,9727	0,0000	0,0242	0,0031	0,0243	0,0000	0,6537	0,3220	0,08	837,45	869,76	0,8529	2,0379
0,327 ± 0,004	0,4752	0,0252	0,3364	0,1632	0,9216	0,0370	0,0383	0,0031	0,0260	0,0104	0,6369	0,3267	0,11	837,85	870,44	0,8775	2,0561
	0,4485	0,0499	0,3378	0,1638	0,8662	0,0742	0,0558	0,0038	0,0254	0,0191	0,6262	0,3293	0,24	838,42	871,76	0,9210	2,0933
	0,4245	0,0755	0,3367	0,1633	0,8046	0,1128	0,0761	0,0065	0,0270	0,0288	0,6167	0,3275	0,39	839,09	873,15	0,9737	2,1589
	0,4000	0,1009	0,3357	0,1634	0,7393	0,1506	0,1007	0,0094	0,0287	0,0366	0,6058	0,3289	0,56	839,38	873,13	1,1008	2,1770
	0,3751	0,1253	0,3364	0,1632	0,6727	0,1874	0,1266	0,0133	0,0278	0,0425	0,5894	0,3403	0,36	840,46	875,57	1,1180	2,2188
	0,3498	0,1512	0,3360	0,1630	0,6027	0,2230	0,1561	0,0182	0,0251	0,0460	0,5768	0,3521	0,36	841,31	880,32	1,2035	2,2738

Incertezas padrão, calculadas pelo desvio padrão, (u): $u(w) \leq 0,009$; $u(\rho) \leq 3 \text{ Kg/m}^3$; $u(\eta) \leq 0,09 \text{ mPa.s}$.

Tabela 5.6 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de cravo composto por cariofileno (1) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C.

w_{4S}	Ponto de Mistura				Fase Terpénica				Fase Solvente				δ (%)	ρ^{FT} (Kg/m ³)	ρ^{FS} (Kg/m ³)	η^{FT} (mPa.s)	η^{FS} (mPa.s)
	w_1	w_3	w_4	w_5	w_1	w_3	w_4	w_5	w_1	w_3	w_4	w_5					
0,0567 ± 0,0001	0,4903	0,0000	0,4808	0,0289	0,9235	0,0000	0,0739	0,0026	0,2414	0,0000	0,7044	0,0542	0,54	887,13	821,17	1,51	4,858
0,125 ± 0,003	0,4924	0,0000	0,4443	0,0633	0,9633	0,0000	0,0350	0,0017	0,0967	0,0000	0,7904	0,1129	0,82	892,14	825,59	1,56	5,825
	0,4673	0,0259	0,4436	0,0632	0,9496	0,0096	0,0386	0,0022	0,1145	0,0366	0,7420	0,1069	0,38	893,08	834,27	1,66	5,728
	0,4418	0,0554	0,4401	0,0627	0,9260	0,0235	0,0477	0,0028	0,1228	0,0779	0,6928	0,1065	1,04	894,13	843,75	1,74	5,732
0,166 ± 0,003	0,4941	0,0000	0,4217	0,0842	0,9761	0,0000	0,0226	0,0013	0,0527	0,0000	0,7842	0,1631	0,13	893,59	835,79	1,68	6,109
	0,4464	0,0266	0,4366	0,0904	0,9608	0,0105	0,0273	0,0014	0,0582	0,0360	0,7377	0,1681	0,06	894,55	843,81	1,76	6,223
	0,4420	0,0514	0,4223	0,0843	0,9457	0,0208	0,0316	0,0019	0,0702	0,0711	0,7037	0,1550	0,39	895,58	852,14	1,84	5,954
0,236 ± 0,003	0,6677	0,0765	0,2132	0,0426	0,9031	0,0501	0,0439	0,0029	0,0807	0,1409	0,6354	0,1430	0,06	897,31	862,85	1,99	5,787
	0,4922	0,0000	0,3880	0,1198	0,9826	0,0000	0,0161	0,0013	0,0244	0,0000	0,7405	0,2351	0,20	894,46	852,36	1,87	6,342
	0,4542	0,0276	0,3959	0,1223	0,9658	0,0121	0,0200	0,0021	0,0297	0,0363	0,7012	0,2328	0,25	895,91	858,58	1,93	6,301
0,280 ± 0,004	0,4439	0,0523	0,3849	0,1189	0,9504	0,0243	0,0228	0,0025	0,0360	0,0699	0,6731	0,2210	0,15	897,96	865,05	2,01	6,308
	0,4173	0,0756	0,3855	0,1216	0,9415	0,0333	0,0234	0,0018	0,0424	0,0994	0,6402	0,2180	0,17	898,78	870,59	2,09	6,092
	0,6394	0,1021	0,1975	0,0610	0,8924	0,0683	0,0359	0,0034	0,0562	0,1697	0,5648	0,2093	0,32	902,49	887,84	2,36	5,830
0,280 ± 0,004	0,4935	0,0000	0,3647	0,1418	0,9819	0,0000	0,0145	0,0036	0,0162	0,0000	0,7073	0,2765	0,03	894,70	859,03	1,95	6,549
	0,4665	0,0282	0,3639	0,1414	0,9651	0,0142	0,0182	0,0025	0,0236	0,0406	0,6772	0,2586	0,22	896,38	866,35	2,03	6,438
	0,4539	0,0476	0,3594	0,1391	0,9582	0,0230	0,0174	0,0014	0,0224	0,0673	0,6536	0,2567	0,39	897,86	872,98	2,11	6,197
0,280 ± 0,004	0,4171	0,0775	0,3644	0,1410	0,9279	0,0434	0,0270	0,0017	0,0311	0,1004	0,6218	0,2467	0,35	899,05	877,77	2,18	6,064
	0,3917	0,1005	0,3661	0,1417	0,9106	0,0566	0,0307	0,0021	0,0376	0,1313	0,5974	0,2337	0,25	900,42	883,01	2,27	6,058
	0,3680	0,1263	0,3646	0,1411	0,8889	0,0721	0,0361	0,0029	0,0445	0,1611	0,5682	0,2262	0,48	902,05	888,89	2,38	5,822

Incertezas padrão, calculadas pelo desvio padrão, (u): $u(w) \leq 0,02$; $u(\rho) \leq 8 \text{ kg/m}^3$ and $(\eta) \leq 0,2 \text{ mPa.s}$.

Tabela 5.7 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica composto por cariofileno (1) + metil eugenol (2) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C.

w_{SS}	Ponto de Mistura					Fase Terpênica					Fase Solvente					δ (%)	ρ^T (Kg/m ³)	ρ^{FS} (Kg/m ³)	η^T (mPa.s)	η^{FS} (mPa.s)
	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5					
0,061 ± 0,002	0,4988	0,0000	0,0000	0,4713	0,0299	0,9184	0,0000	0,0000	0,0793	0,0023	0,2087	0,0000	0,0000	0,7396	0,0517	0,16	888,18	820,80	1,455	5,359
	0,4747	0,0125	0,0125	0,4704	0,0299	0,8842	0,0108	0,0053	0,0968	0,0029	0,2297	0,0128	0,0154	0,6941	0,0480	0,05	887,95	829,39	1,562	4,926
	0,4968	0,0000	0,0000	0,4406	0,0626	0,9629	0,0000	0,0000	0,0352	0,0019	0,0831	0,0000	0,0000	0,7986	0,1183	0,14	892,46	826,10	1,531	6,119
0,124 ± 0,003	0,4734	0,0125	0,0127	0,4391	0,0623	0,9413	0,0112	0,0047	0,0408	0,0020	0,0945	0,0123	0,0171	0,7625	0,1136	0,07	893,61	832,82	1,577	5,806
	0,4494	0,0250	0,0251	0,4383	0,0622	0,9163	0,0224	0,0100	0,0489	0,0024	0,1108	0,0258	0,0337	0,7222	0,1075	0,11	894,66	839,63	1,647	5,625
	0,4248	0,0375	0,0375	0,4392	0,0610	0,8872	0,0341	0,0164	0,0595	0,0028	0,1161	0,0378	0,0479	0,6938	0,1044	0,2	896,19	846,35	1,681	5,400
	0,5001	0,0000	0,0000	0,4125	0,0874	0,9735	0,0000	0,0000	0,0254	0,0011	0,0476	0,0000	0,0000	0,7834	0,1690	0,13	893,61	835,98	1,650	6,390
0,175 ± 0,001	0,4749	0,0125	0,0125	0,4121	0,0880	0,9497	0,0123	0,0053	0,0309	0,0018	0,0561	0,0121	0,0175	0,7528	0,1615	0,25	895,12	842,34	1,740	6,062
	0,4506	0,0253	0,0251	0,4119	0,0871	0,9273	0,0249	0,0111	0,0348	0,0019	0,0588	0,0242	0,0337	0,7236	0,1597	0,16	896,93	849,75	1,807	5,875
	0,4373	0,0313	0,0313	0,4121	0,0880	0,9140	0,0308	0,0141	0,0392	0,0019	0,0669	0,0310	0,0421	0,7099	0,1501	0,47	897,44	851,30	1,819	5,752
	0,5003	0,0000	0,0000	0,3841	0,1156	0,9799	0,0000	0,0000	0,0190	0,0011	0,0246	0,0000	0,0000	0,7402	0,2352	0,26	894,50	849,59	1,811	6,485
0,231 ± 0,007	0,4745	0,0128	0,0127	0,3843	0,1157	0,9556	0,0139	0,0061	0,0233	0,0011	0,0296	0,0113	0,0179	0,7207	0,2205	0,14	896,39	854,89	1,853	6,252
	0,4495	0,0250	0,0252	0,3865	0,1138	0,9293	0,0273	0,0129	0,0288	0,0017	0,0336	0,0214	0,0324	0,6943	0,2183	0,23	898,07	859,52	1,914	5,938
	0,4245	0,0375	0,0375	0,3847	0,1158	0,9033	0,0410	0,0201	0,0337	0,0019	0,0389	0,0340	0,0491	0,6652	0,2128	0,26	900,06	865,11	1,825	5,761
	0,3998	0,0500	0,0504	0,3817	0,1181	0,8758	0,0541	0,0276	0,0400	0,0025	0,0446	0,0451	0,0631	0,6456	0,2016	0,56	901,94	869,65	1,961	5,604
	0,4994	0,0000	0,0000	0,3634	0,1372	0,9822	0,0000	0,0000	0,0165	0,0013	0,0156	0,0000	0,0000	0,7105	0,2739	0,33	894,71	859,08	1,909	6,581
0,27 ± 0,01	0,4727	0,0126	0,0125	0,3646	0,1376	0,9587	0,0145	0,0066	0,0185	0,0017	0,0172	0,0091	0,0157	0,6798	0,2782	0,25	896,91	864,36	1,930	6,346
	0,4750	0,0238	0,0239	0,3463	0,1310	0,9316	0,0288	0,0136	0,0239	0,0021	0,0209	0,0187	0,0299	0,6637	0,2668	0,28	898,89	868,44	1,988	6,042
	0,4249	0,0376	0,0376	0,3593	0,1406	0,9008	0,0443	0,0223	0,0304	0,0022	0,0256	0,0304	0,0466	0,6455	0,2519	0,67	901,13	873,16	2,006	5,768

Incertezas padrão, calculadas pelo desvio padrão, (u): $u(w) \leq 0,01$; $u(\rho) \leq 2 \text{ kg/m}^{-3}$ and $(\eta) \leq 0,2 \text{ mPa.s}$.

Na escolha do solvente para a extração líquido-líquido devem ser estudados, entre outros parâmetros importantes para o processo, o coeficiente de partição (k) do soluto entre as duas fases líquidas (fase solvente e terpênica), bem como a seletividade (S) do solvente em relação aos componentes.

Valores elevados de coeficiente de partição são desejáveis, uma vez que uma quantidade menor de solvente será necessária para extração, porém segundo citado por Gonçalves e Meirelles (2004), desde que o processo não exija uma quantidade muito grande de solvente ou exija um número muito elevado de estágios teóricos, estes valores não necessitam ser maiores que a unidade. Para a seletividade, é necessário obter valores superiores a unidade, indicando que a separação com o uso do solvente é possível, sendo que, quanto maior a seletividade, mais efetiva será a operação.

As Figuras 5.1 a 5.3 apresentam os valores de coeficiente de partição dos compostos oxigenados e hidrocarbonetos terpênicos bem como a seletividade em função do teor de composto(s) oxigenado(s) na fase terpênica (FT) para os sistemas modelo de óleo essencial de eucalipto, de cravo e de pimenta da Jamaica, respectivamente.

Figura 5.1 - Coeficientes de distribuição do limoneno (k_1 , ■) e citronelal (k_2 , ○) e seletividade ($S_{2/1}$, ▲) em função da fração mássica de citronelal na fase terpênica (w_2^{FT}) para o sistema composto por limoneno (1) + citronelal (2) + etanol (3) + água (4), a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,235 \pm 0,002$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,327 \pm 0,004$.

Figura 5.2 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1 , ■) e eugenol (k_3 , ○) e seletividade ($S_{3/1}$, ▲) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema composto por cariofileno (1) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,125 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,166 \pm 0,003$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,236 \pm 0,003$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,280 \pm 0,004$.

Figura 5.3 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1 , ■), metil eugenol (k_2 , △), eugenol (k_3 , ○), seletividade do eugenol em relação ao metil eugenol ($S_{3/2}$, ●), do metil eugenol em relação ao cariofileno ($S_{2/1}$, □), do eugenol em relação ao cariofileno ($S_{3/1}$, ▲) em função da fração mássica de metil eugenol e eugenol na fase terpênica $[(w_2 + w_3)^{FT}]$ para o sistema composto por cariofileno (1) + metil eugenol (2) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,175 \pm 0,001$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,231 \pm 0,007$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$.

Por meio da análise das Figuras 5.1 a 5.3 é possível observar que os coeficientes de distribuição dos compostos oxigenados, citrônial (k_2) no sistema modelo de óleo de eucalipto, eugenol (k_3) no sistema modelo de óleo de cravo e metil eugenol (k_2) e eugenol (k_3) no sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, apresentaram valores maiores do que os referentes aos hidrocarbonetos monoterpênico e sesquiterpênico, limoneno (k_1 , eucalipto) e cariofileno (k_1 , cravo e pimenta da Jamaica), respectivamente.

Os valores de coeficientes de partição denotam a afinidade do solvente pelos componentes presentes na mistura, demonstrando maiores valores para as substâncias de maior polaridade (oxigenados) e menores valores para as menos polares (hidrocarbonetos monoterpênico e sesquiterpênico).

Desta maneira, pode-se inferir que, devido à maior afinidade pelo solvente, os compostos oxigenados migram mais para a fase solvente do que os hidrocarbonetos terpênicos apresentando, assim, maiores valores de k . Este fato é extremamente interessante para o processo de desterpenação, uma vez que seu objetivo é fracionar o óleo bruto em extratos enriquecidos em compostos oxigenados e refinados ricos em hidrocarbonetos terpênicos.

Com base nas figuras apresentadas verifica-se que, para os três sistemas estudados, o aumento do teor de oxigenados na fase terpênica proporciona, sutilmente, a maior extração de hidrocarbonetos terpênicos e de maneira mais relevante, a menor extração de oxigenados, independentemente do teor de água no solvente. Desta maneira, por consequência, a seletividade do solvente diminui com o aumento de oxigenados.

Adicionalmente, pode-se inferir que o aumento do teor de água no etanol impacta negativamente na extração de todos os compostos, entretanto aumenta a seletividade do solvente.

Segundo Reipert (2005) a extração líquido-líquido está baseada na diferença de polaridade entre o solvente e os componentes presentes no óleo. Entretanto, de acordo com Treybal (1980), para que esta operação ocorra é necessário que os dois líquidos em contato sejam imiscíveis ou parcialmente miscíveis, possibilitando, desta forma, a transferência dos constituintes de um líquido para outro, seguido da separação física das duas fases formadas.

Para os sistemas em estudo, o etanol e os compostos do óleo essencial apresentam-se completamente miscíveis, sendo fundamental a adição de água ao

solvente para garantir a formação das duas fases líquidas e possibilitar o processo de extração. A água promove um aumento da polaridade do solvente diminuindo, assim, a solubilidade mútua dos componentes presentes na mistura e, por consequência, a extração dos mesmos.

Devido à presença de grupos polares e apolares em sua molécula, o composto oxigenado é completamente miscível nos hidrocarbonetos terpênicos bem como no solvente (etanol + água). Assim, o aumento do teor de oxigenados na fase terpênica aumenta a solubilidade mútua entre os componentes do sistema, ou seja, a solubilidade entre os hidrocarbonetos terpênicos e o solvente é aumentada proporcionando, desta forma, a maior extração dos hidrocarbonetos terpênicos e, por consequência, a diminuição dos valores de k dos compostos oxigenados com o aumento do teor destes na fase terpênica. Com relação ao sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica, Figura 5.3, pode-se verificar a presença de dois compostos oxigenados, metil eugenol e eugenol, sendo o eugenol o composto que apresenta os maiores valores de k , ou seja, a maior afinidade pelo solvente, em relação ao metil eugenol.

A Figura 5.4 apresenta as estruturas químicas dos compostos β -cariofileno (Figura 5.4a) (componente majoritário do composto cariofileno, como apresentado na Tabela 5.1 do item 5.1), eugenol (Figura 5.4b) e metil eugenol (Figura 5.4c). Pode-se observar a presença do grupo hidroxila na molécula de eugenol, do grupo carboxila no metil eugenol e que o β -cariofileno, por se tratar de um hidrocarboneto, é composto apenas de átomos de carbono e hidrogênio.

Figura 5.4 - Estruturas químicas dos compostos oxigenados e sesquiterpeno. (a) β -cariofileno, (b) eugenol, (c) metil eugenol.

Provavelmente devido a maior polaridade do grupo hidroxila, o eugenol poderia ser classificado como o composto mais polar dentre os componentes terpênicos presentes no sistema, sendo assim, pode apresentar a maior afinidade pelo solvente e, portanto, os maiores valores de coeficiente de distribuição.

A polaridade de uma molécula é definida pela somatória dos vetores das forças de polarização exercidas pelos grupos funcionais da mesma, denominada de momento de dipolo. Desta forma, a polaridade de uma molécula é dependente dos grupos funcionais que a compõem, bem como da geometria da mesma (CARVALHO et al., 2003; MÜLLER et al., 2012; SIDDLINGESHWAR et al., 2011).

A fim de se exemplificar numericamente as observações realizadas a respeito da polaridade das moléculas presentes no sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a metodologia de cálculo do momento de dipolo descrita por Sheldon et al. (2005) foi utilizada.

Desta forma, valores iguais a 1,37; 1,02 e 0 D foram obtidos, respectivamente, para o eugenol, metil eugenol e cariofileno. Por meio do cálculo do momento de dipolo observa-se que, de fato, o composto eugenol apresenta o maior valor e, portanto, a maior polaridade, o que poderia justificar a maior afinidade pelo solvente e coeficientes de distribuição mais elevados.

O comportamento dos coeficientes de distribuição dos compostos terpênicos e oxigenados bem como das seletividades no estudo dos sistemas modelo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica estão de acordo, qualitativamente, com os resultados obtidos por Gonçalves et al. (2015); Capellini et al. (2015); Oliveira et al. (2013), Koshima et al. (2012), Chiyoda et al. (2011) e Arce et al. (2004, 2005). Nestes estudos, utilizando etanol hidratado como solvente, os autores também verificaram a maior partição dos compostos oxigenados em relação aos terpênicos. Em adição, os autores observaram que o aumento do teor de água no solvente impacta negativamente na extração de todos os compostos, mas em contrapartida, aumenta a seletividade do mesmo.

Com base nas considerações supramencionadas, pode-se inferir que existem muitas semelhanças entre os sistemas modelo de óleo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica, entretanto, algumas diferenças marcantes também foram observadas.

No que se refere à composição dos sistemas, os sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica, diferentemente do óleo de eucalipto e dos demais sistemas modelo estudados pelo grupo de pesquisa (limão, bergamota, hortelã,

orégano e laranja) (KOSHIMA et al., 2012; CHIYODA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013; CAPELLINI et al., 2015, GONÇALVES et al., 2015) apresentam um sesquiterpeno como hidrocarboneto terpênico.

Para os sistemas modelo de óleo essencial de cravo e pimenta da Jamaica verificou-se que o eugenol, em relação ao citronelal e aos outros compostos oxigenados estudados até o momento pelo grupo de pesquisa (citrал, linalol, acetato de linalila, carvona, timol, terpinen-4-ol, terpineol) (KOSHIMA et al., 2012; CHIYODA et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013; CAPELLINI et al., 2015, GONÇALVES et al., 2015), se particiona mais entre as fases, uma vez que os valores de coeficiente de partição do eugenol são superiores ao do citronelal. Já o cariofileno apresenta valores de k menores do que os do limoneno.

Ademais, com base na comparação dos valores de coeficiente de distribuição dos compostos terpênicos presentes nos sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica, Figura 5.5, nota-se que a adição de mais um composto oxigenado no sistema, o metil eugenol, parece não impactar de maneira significativa nos coeficientes de distribuição dos demais compostos, eugenol e cariofileno, uma vez que, para ambos os sistemas estudados, k_1 e k_3 parecem apresentar valores muito similares, independente da presença ou não de metil eugenol.

Assim, para os solventes contendo 23 e 27 % de água em massa, os valores de k do eugenol são em média, respectivamente, 4,9 e 6,6 vezes maiores do que os do citronelal. Já os valores de coeficiente de distribuição do limoneno são, em média, respectivamente, 2,3 e 2 vezes maiores do que os do cariofileno. Com relação às seletividades obtidas para o óleo de cravo, estas são aproximadamente 11,1 e 12,4 vezes superiores às do óleo de eucalipto.

A Figura 5.6 apresenta as estruturas químicas dos compostos limoneno e citronelal, presentes no óleo modelo de eucalipto.

Possivelmente, a menor partição do cariofileno em relação ao limoneno está associada à menor afinidade pelo solvente devido ao maior caráter apolar apresentado pelo sesquiterpeno, o qual possui uma unidade a mais de isopreno do que os monoterpenos, ou seja, cinco carbonos extras (vide Figuras 5.4 a e 5.6 a).

A maior partição do eugenol em relação ao citronelal pode ser decorrente das diferentes estruturas químicas destes compostos, uma vez que o eugenol apresenta em sua molécula duas hidroxilas e o citronelal apenas uma carbonila (Figura 5.4 b e

5.6 b). Assim, o eugenol apresentaria maior polaridade, o que poderia ter ocasionado a maior partição, em relação ao citrônolal.

Neste sentido, vale mencionar que, em relação à polaridade do citrônolal, a metodologia de cálculo do momento de dipolo descrita por Sheldon et al. (2005) também foi utilizada sendo o valor estimado igual a 2,15 D.

Como mencionado anteriormente, o eugenol, possivelmente devido a sua maior polaridade, apresenta a maior partição entre as fases em comparação ao citrônolal e aos demais compostos oxigenados estudados pelo grupo de pesquisa até o momento. Entretanto, de posse dos valores calculados para o momento de dipolo verifica-se um comportamento contrário do esperado, uma vez que o valor estimado para o citrônolal (2,15 D) é maior do que o calculado para o eugenol (1,37 D).

De acordo com os dados reportados no trabalho prévio do grupo de pesquisa (CHIYODA et al., 2011), o momento de dipolo para os componentes oxigenados, linalol e acetato de linalila, também foi estimado. De maneira similar ao citrônolal, os valores de momento de dipolo destes compostos também apresentaram-se maiores do que o do eugenol (1,67 D para linalol e 1,88 D para acetato de linalila).

Ademais, segundo os dados publicados por Chiyoda et al. (2011), o linalol apresenta o maior coeficiente de distribuição quando comparado ao acetato de linalila, entretanto, verifica-se que para este último composto, ao contrário do esperado, foi obtido um valor para a estimativa do momento de dipolo maior do que o do linalol.

Desta forma, com base nos resultados observados entre os comportamentos dos coeficientes de distribuição e estimativas dos momentos de dipolo, pode-se inferir que, possivelmente, a metodologia proposta por Sheldon et al. (2005) possibilitaria a correlação de forma mais adequada entre a polaridade do composto e sua partição entre as fases para o caso de moléculas como eugenol e metil eugenol, as quais são similares e apresentam em sua estrutura anéis aromáticos.

Figura 5.5 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1 , ■, □), metil eugenol (k_2 , △) e eugenol (k_3 , ●, ○) em função do teor de compostos oxigenados na fase terpênica para os sistemas compostos por óleo modelo de cravo [cariofileno + eugenol] + etanol + água e óleo modelo de pimenta da Jamaica [cariofileno + metil eugenol + eugenol] + etanol + água, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Sistema de óleo de cravo: símbolos cheios (●, ■). Sistema de óleo de pimenta: símbolos vazios (○, □, △). (a) etanol com cerca de 17 % de água, em massa; (b) etanol com cerca de 23 % de água, em massa; (c) etanol com cerca de 27 % de água, em massa.

Figura 5.6 - Estruturas químicas dos compostos presentes no óleo modelo de eucalipto. (a) limoneno, (b) citrônella.

Adicionalmente, para o sistema de óleo de eucalipto verificou-se que, para todos os níveis de hidratação do etanol, a fase terpênica apresentou-se como a fase superior e a solvente como a inferior. No que diz respeito aos sistemas de óleo de cravo e de pimenta da Jamaica, foi observado um comportamento inverso, ou seja, para todos os solventes estudados a fase terpênica apresentou-se como a inferior enquanto a solvente apresentou-se como a fase superior.

Considerações adicionais referentes às diferenças com relação à posição das fases líquidas serão discutidas com base nas propriedades físicas dos componentes puros, dos solventes estudados e das fases no item 5.4.3.

5.4.2 Modelagem termodinâmica dos sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica

Como mencionado anteriormente, os dados experimentais de equilíbrio obtidos na temperatura de $25,0 \pm 0,1$ °C, para os sistemas modelo de óleo de cravo e de pimenta da Jamaica foram utilizados para ajustar os parâmetros de interação binários dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC.

Como estratégia de modelagem, primeiramente, apenas as composições relativas ao sistema modelo de óleo de cravo foram utilizadas para obtenção dos parâmetros das equações termodinâmicas.

Desta forma, os parâmetros de interação binários dos modelos NRTL e UNIQUAC previamente obtidos para o sistema modelo de óleo de cravo foram utilizados como ponto de partida para o processo de correlação referente aos dados de composição dos sistemas modelo de óleo de pimenta da Jamaica e de cravo.

Os parâmetros binários de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC, bem como os desvios obtidos entre as composições experimentais e calculadas são apresentados nas Tabelas 5.8 e 5.9, respectivamente.

Vale destacar que os compostos metil eugenol e eugenol pertencem a diferentes classes químicas, sendo o primeiro um éter e o segundo um álcool. Desta forma, durante a estratégia de modelagem destes sistemas os parâmetros relativos à interação binária dos compostos metil eugenol (2) e eugenol (3) não puderam ser anulados, como pode ser observado na Tabela 5.8.

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os valores experimentais e calculados para os coeficientes de partição dos componentes do óleo (k_1 , cariofileno, k_2 , metil eugenol e k_3 , eugenol) em função da fração mássica de eugenol (w_3^{FT}) ou metil eugenol + eugenol na fase terpênica (w_{2+3}^{FT}), para os sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica, respectivamente.

Os valores de seletividade obtidos no estudo dos sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica são mostrados nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

Tabela 5.8 - Parâmetros de interação binários para os sistemas compostos por cariofileno (1), metil eugenol (2), eugenol (3), etanol (4) e água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C.

Pares ij	Modelo NRTL			Modelo UNIQUAC	
	B_{ij}^a / K	B_{ji} / K	α_{ij}	A_{ij}^b / K	A_{ji} / K
12	-4864,60	209,90	0,11	187,99	46,65
13	-290,53	-2,15	0,10	19,32	23,32
14	277,75	525,91	0,32	322,85	-81,00
15	229,38	5573,30	0,11	1506,30	1475,20
23	-1973,70	-4423,80	0,18	260,15	-256,36
24	-1367,90	-805,51	0,10	58,17	172,26
25	2247,70	-3830,40	0,27	135,83	155,31
34	-927,59	552,42	0,10	-178,85	63,77
35	-779,61	4771,10	0,16	-131,90	259,77
45	462,41	-704,95	0,10	271,15	-383,18

$$^a B_{ij} = \Delta g_{ij} / R;$$

$$^b A_{ij} = \Delta u_{ij} / R.$$

Tabela 5.9 - Desvios médios entre as composições experimental e calculada das fases terpênica e solvente para os sistemas modelo de óleo de cravo e de pimenta da Jamaica.

	Fração mássica de água no	Δw (%) ^a	Δw (%) ^a
	solvente	NRTL	UNIQUAC
Sistema modelo de óleo essencial de cravo	$0,0567 \pm 0,0001$	1,10	2,08
	$0,125 \pm 0,003$	0,69	0,50
	$0,166 \pm 0,003$	0,46	0,40
	$0,236 \pm 0,003$	0,47	0,46
	$0,280 \pm 0,004$	0,40	0,38
	Desvio global	0,54	0,63
Sistema modelo de óleo essencial de pimenta da Jamaica	$0,061 \pm 0,002$	0,98	1,37
	$0,124 \pm 0,003$	0,63	0,44
	$0,175 \pm 0,001$	0,45	0,39
	$0,231 \pm 0,007$	0,32	0,34
	$0,27 \pm 0,01$	0,19	0,30
	Desvio global	0,51	0,57

^a Calculado via equação 4.28.

Figura 5.7 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1) e eugenol (k_3) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema modelo de óleo de cravo, a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,125 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,166 \pm 0,003$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,236 \pm 0,003$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,280 \pm 0,004$. Experimental: (■) k_1 e (○) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC.

Figura 5.8 - Coeficientes de distribuição do cariofileno (k_1), metil eugenol (k_2) e eugenol (k_3) em função da fração mássica de metil eugenol + eugenol na fase terpênica $(w_2 + w_3)^{FT}$ para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a $25,0 \pm 0,1$ °C. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,124 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,175 \pm 0,001$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,231 \pm 0,007$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$. Experimental: (■) k_1 (▲) k_2 e (○) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC.

Figura 5.9 - Seletividade do eugenol em relação ao cariofileno ($S_{3/1}$) para o sistema modelo de óleo de cravo. Experimental: (●) etanol com fração mássica de água igual a $0,125 \pm 0,003$; (○) etanol com fração mássica de água igual a $0,166 \pm 0,003$; (□) etanol com fração mássica de água igual a $0,236 \pm 0,003$ e (■) etanol com fração mássica de água igual a $0,280 \pm 0,004$. Calculado: (---) NRTL e (...) UNIQUAC.

Figura 5.10 - Seletividade do eugenol em relação ao cariofileno ($S_{3/1}$), metil eugenol em relação ao cariofileno ($S_{2/1}$) e eugenol em relação ao metil eugenol ($S_{3/2}$) para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,124 \pm 0,003$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,175 \pm 0,001$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,231 \pm 0,007$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,27 \pm 0,01$. Experimental: (○) $S_{3/1}$, (■) $S_{2/1}$, e (Δ) $S_{3/2}$. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC.

Com base nas Figuras 5.7 a 5.10, as quais possibilitam confrontar os valores experimentais determinados com os calculados pelos modelos NRTL e UNIQUAC, é possível inferir que ambos os modelos proporcionam uma descrição similar e satisfatória dos dados experimentais de coeficiente de partição e de seletividade. Estes comentários estão de acordo com os baixos valores de desvio global obtidos para os modelos termodinâmicos (vide Tabela 5.9).

5.4.3 Propriedades físicas

5.4.3.1 Estudo experimental

De acordo com Treybal (1980) o estudo do comportamento das propriedades físicas das fases em equilíbrio é essencial para o melhor entendimento do processo de transferência de massa e sua correta avaliação. Neste sentido, o referido estudo também é importante para o desenvolvimento e otimização dos equipamentos envolvidos no processo de separação, uma vez que as taxas de transferência de massa dos componentes são influenciadas por estas propriedades.

Como mencionado previamente, o equilíbrio de fases e as propriedades físicas de sistemas modelo compostos por limoneno + citronelal + etanol + água (óleo de eucalipto), cariofileno + eugenol + etanol + água (óleo de cravo) e cariofileno + metil eugenol + eugenol + etanol + água (óleo de pimenta da Jamaica) foram estudados.

A Tabela 5.10 apresenta os valores médios de densidade e viscosidade, a $25,0 \pm 0,1$ °C, determinados para os compostos puros presentes nos sistemas modelo. Observe-se que os resultados obtidos estão de acordo com os dados existentes na literatura. Entretanto, verifica-se a falta de dados disponíveis no que se refere aos compostos cariofileno, metil eugenol e citronelal.

Quanto aos desvios padrões das medidas, como pode ser verificado na Tabela 5.10, não foram obtidos valores maiores do que $0,00001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para as densidades e $0,04 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ para as viscosidades, indicando boa reprodutibilidade dos dados.

Na Tabela 5.10 observa-se que o etanol absoluto apresenta o menor valor de densidade, enquanto que o eugenol, o maior. O eugenol possui a maior viscosidade e o limoneno a menor.

No que se refere aos compostos de óleo essencial, os componentes dos sistemas de óleo de cravo e pimenta da Jamaica são os que apresentam os maiores valores de densidade e viscosidade, como pode ser notado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Densidades (ρ / g.cm⁻³) e viscosidades dinâmicas (η / mPa.s) dos compostos puros, a 25,0 $\pm$ 0,1 °C.

Composto	ρ (g.cm ⁻³)		η (mPa.s)	
	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Limoneno	0,83910 $\pm$ 0,00001	0,84100 ^a	0,860 $\pm$ 0,002	0,897 ^a
Citronelal	0,85003 $\pm$ 0,00001	n.d.	1,585 $\pm$ 0,006	n.d.
Cariofileno	0,89710 $\pm$ 0,00001	n.d.	5,87 $\pm$ 0,02	n.d.
Metil eugenol	1,03121 $\pm$ 0,00001	n.d.	4,24 $\pm$ 0,02	n.d.
Eugenol	1,06162 $\pm$ 0,00001	1,0633 ^b	6,98 $\pm$ 0,04	n.d.
Etanol	0,78507 $\pm$ 0,00001	0,78560 ^c	1,187 $\pm$ 0,001	1,136 ^e
Água	0,99705 $\pm$ 0,00001	0,99705 ^d	0,898 $\pm$ 0,001	0,890 ^d

^a Clará et al. (2009); ^b Perkin (1896); ^c Zhou et al. (2010); ^d Dean (1999); ^e Motin et al. (2015).

Para o sistema de óleo de eucalipto, os valores de densidade em ordem decrescente dizem respeito, respectivamente, aos compostos água, citronelal, limoneno e etanol. Enquanto que os maiores valores de viscosidade se devem ao citronelal seguido pelo etanol, sendo o limoneno o composto de menor valor (vide Tabela 5.10).

Para o sistema de óleo de cravo, verifica-se na Tabela 5.10 que, os dois maiores valores de densidade foram referentes aos compostos eugenol e água, sendo o etanol o de menor valor. O eugenol seguido pelo cariofileno foram os compostos que apresentaram maiores valores de viscosidade. Já a água para este sistema foi o componente menos viscoso.

Com relação ao sistema de óleo de pimenta da Jamaica, os compostos mais densos são os oxigenados, metil eugenol e eugenol. De maneira semelhante ao sistema de óleo de cravo, o etanol é o menos denso, o eugenol seguido pelo cariofileno são os mais viscosos e a água, o componente de menor viscosidade (vide Tabela 5.10).

Conforme comentário prévio observou-se que, para os sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica, a fase terpênica apresentou-se como a fase inferior e a solvente como a superior. Este fato pode ser explicado com base nos altos valores de densidade apresentados pelos componentes presentes no sistema

(cariofileno, eugenol e metil eugenol, no caso apenas da pimenta da Jamaica), sendo as densidades do eugenol e do metil eugenol maiores até do que a da água.

Os dados de densidade e viscosidade das fases oriundas dos experimentos de equilíbrio líquido-líquido podem ser consultados nas Tabelas 5.5 a 5.7, respectivamente, para os sistemas contendo óleo modelo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica.

As Figuras 5.11 a 5.13 apresentam os valores médios obtidos para as densidades das fases terpênica e solvente dos sistemas modelo de óleo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica compostos, respectivamente, por limoneno + citronelal + etanol + água, cariofileno + eugenol + etanol + água e cariofileno + metil eugenol + eugenol + etanol + água, a $25,0 \pm 0,1$ °C.

Os valores médios das viscosidades, obtidos a $25,0 \pm 0,1$ °C, para as fases em equilíbrio dos sistemas modelo compostos por limoneno + citronelal + etanol + água, cariofileno + eugenol + etanol + água e cariofileno + metil eugenol + eugenol + etanol + água são mostrados nas Figuras 5.14 a 5.16, respectivamente.

Figura 5.11 - Densidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de citronelal na fase terpênica (w_2^{FT}) para o sistema modelo de óleo de eucalipto, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,235 \pm 0,002$; (b) $0,27 \pm 0,01$; (c) $0,327 \pm 0,004$.

Figura 5.12 - Densidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema modelo de óleo de cravo, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,125 \pm 0,003$; (b) $0,166 \pm 0,003$; (c) $0,236 \pm 0,003$; (d) $0,280 \pm 0,004$.

Figura 5.13 - Densidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de metil eugenol e eugenol na fase terpênica ($(w_2 + w_3)^{FT}$) para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,124 \pm 0,003$; (b) $0,175 \pm 0,001$; (c) $0,231 \pm 0,007$; (d) $0,27 \pm 0,01$.

Figura 5.14 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de citrônella na fase terpênica (w_2^{FT}) para o sistema modelo de óleo de eucalipto, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,235 \pm 0,002$; (b) $0,27 \pm 0,01$; (c) $0,327 \pm 0,004$.

Figura 5.15 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de eugenol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema modelo de óleo de cravo, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,125 \pm 0,003$; (b) $0,166 \pm 0,003$; (c) $0,236 \pm 0,003$; (d) $0,280 \pm 0,004$.

Figura 5.16 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de metil eugenol e eugenol na fase terpênica $(w_2 + w_3)^{FT}$ para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,124 \pm 0,003$; (b) $0,175 \pm 0,001$; (c) $0,231 \pm 0,007$; (d) $0,27 \pm 0,01$.

Com relação ao impacto dos diferentes teores de água presentes nos solventes estudados, de maneira geral, as Figuras 5.11 e 5.16 referentes aos sistemas modelo de óleo de eucalipto, de cravo e de pimenta da Jamaica possibilitam observar que, para a fase solvente e um mesmo teor de oxigenado(s) na fase terpênica, os maiores valores de propriedades físicas (densidade e viscosidade) estão associados à maior hidratação do etanol. Já os valores de densidade e viscosidade da fase terpênica parecem não ser fortemente influenciados pelo teor de água no solvente, uma vez que apresentam um aumento muito discreto dos valores das propriedades.

A proeminente influência do nível de hidratação do etanol sobre as propriedades físicas da fase solvente pode estar associada à composição da mesma, a qual é rica em etanol e água. Já na fase terpênica, a pouca influência da água pode ser devida ao baixo teor de água presente na fase, uma vez que o referido composto se concentra preferencialmente na fase solvente.

Para a construção dos sistemas modelo de interesse, como mencionado no item 4.2.3, a razão mássica utilizada de solvente/ componentes do óleo foi sempre de 1/1. Sendo assim, o aumento do teor de água no solvente impactou no aumento da densidade do mesmo o que levou ao maior valor desta propriedade física na fase solvente.

No que se refere ao aumento da viscosidade associado ao aumento do teor de água no solvente, embora a água apresente o menor valor de viscosidade entre os componentes do solvente, na faixa de valores de fração mássica utilizados, o seu aumento leva ao aumento da viscosidade da mistura etanol e água.

Segundo Belda et al. (2004), a viscosidade da mistura binária etanol e água apresenta um comportamento polinomial de segundo grau em função do teor mássico de água. Neste estudo, os autores verificaram que os valores de viscosidade aumentam com o aumento da fração mássica de água até atingir um valor máximo, no qual a fração de água é igual 0,54. A partir deste valor de fração mássica, os autores verificaram um decaimento dos valores com o aumento do teor de água na mistura (BELDA et al., 2004).

O estudo supramencionado pode explicar os comentários observados para as viscosidades das fases solvente em função do aumento do teor de água no solvente uma vez que, para todos os sistemas modelo estudados, as composições de água na fase solvente não foram superiores a 54 % em massa.

Para a densidade, Belda et al. (2004) observaram que o aumento do teor de água na mistura aumenta os valores de densidade. Este fato também foi verificado para os dados experimentais obtidos no presente trabalho.

No que se refere ao impacto do teor de oxigenado(s) nos sistemas estudados, nas Figuras 5.11 a 5.16, para um mesmo solvente, o aumento da composição do teor de oxigenado(s) na fase terpênica foi responsável pelo aumento da densidade da fase terpênica, de maneira mais sutil, e da fase solvente, de maneira mais relevante, em todos os sistemas modelo estudados. Com relação à viscosidade da fase solvente de todos os sistemas estudados e viscosidade da fase terpênica do sistema modelo de óleo de eucalipto, observou-se que maiores valores da referida propriedade física estão associados ao maior teor de compostos oxigenados na fase terpênica.

Para a viscosidade da fase terpênica dos sistemas modelo de óleo de cravo e de pimenta da Jamaica (Figuras 5.15 e 5.16), verificou-se um comportamento contrário ao notado no sistema modelo de eucalipto, ou seja, a maior composição de oxigenado(s) na fase terpênica diminui o valor desta propriedade física.

Nas Figuras 5.11 a 5.13, o aumento da densidade da fase terpênica com o aumento do teor de oxigenados na referida fase pode estar relacionado ao fato de que, dentre os compostos do óleo (vide Tabela 5.10), os oxigenados presentes nos

sistemas estudados são os compostos mais densos. Com relação à fase solvente, o aumento do teor de oxigenado(s) no sistema promove o aumento da solubilidade das fases, assim, há uma maior migração de solvente para a fase terpênica. O etanol, dentre os compostos do solvente, apresenta a maior solubilidade nos componentes do óleo, sendo assim, se transfere mais da fase solvente para a fase terpênica.

Conforme a Tabela 5.10, o etanol é o composto do solvente que apresenta a menor densidade, assim, o aumento do teor de oxigenado(s) no sistema leva a diminuição da composição de etanol (em base livre de óleo) na fase solvente, aumentando assim, a densidade da referida fase.

O aumento do teor de água (em base livre de óleo) na fase solvente, como consequência da diminuição de etanol relacionada ao aumento da composição de oxigenado(s) na fase terpênica, associado ao comportamento da mistura binária etanol + água observado por Belda et al. (2004), podem explicar o aumento da viscosidade da fase solvente verificado quando o teor de solutos no sistema é aumentado.

Para exemplificar o comentário anterior, pode-se analisar a variação das composições de água e etanol em base livre de óleo com o aumento do teor de solutos no sistema contendo solvente com 23 % de água, em massa, para os sistemas modelo estudados.

Com relação ao sistema modelo de óleo de eucalipto, a variação de citrônella de 0 a 15 % no ponto de mistura foi responsável, na fase solvente, pela diminuição do teor de etanol (em base livre de óleo) de 75 para 71 %, pelo aumento de 25 para 29 % da porcentagem mássica de água em base livre de óleo e aumento dos valores de viscosidade de 1,77 para 2,07 mPa.s.

Para o sistema modelo de óleo de cravo, a variação de eugenol no ponto de mistura de 0 a 10 % ocasionou, na fase solvente, a diminuição da porcentagem mássica de etanol de 76 para 73 %, o aumento do teor de água em base livre de óleo de 24 para 27 % assim como o aumento da viscosidade de 1,87 para 2,35 mPa.s.

Verificou-se, para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, que a variação de eugenol no ponto de mistura de 0 a 10 % proporcionou, na fase solvente, a diminuição da composição (em massa) de etanol de 76,5 para 76,2 %, o

aumento da porcentagem mássica de água em base livre de óleo de 23,4 para 23,8 % e o aumento da viscosidade de 1,81 para 1,96 mPa.s.

Desta maneira, pode-se notar que nos três sistemas modelo estudados a porcentagem mássica de água foi inferior a 54 %, o que poderia explicar o comportamento do aumento da viscosidade com o aumento do teor de água na fase solvente.

Referente à viscosidade da fase terpênica, com base na observação da Tabela 5.10, possivelmente a mistura limoneno + citronelal presente no sistema modelo de óleo de eucalipto apresenta valores de viscosidade menores do que os solventes utilizados. De maneira antagônica, as misturas cariofileno + eugenol e cariofileno + metil eugenol + eugenol presentes, respectivamente, nos sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica, possivelmente, possuam valores de viscosidades superiores aos solventes estudados.

Assim, o aumento da migração de solvente para a fase terpênica ocasionado pelo aumento da composição de oxigenado(s) no sistema, poderia promover a diminuição da viscosidade nos sistemas modelo de óleo de cravo e pimenta da Jamaica e o aumento dos valores das propriedades físicas nos sistemas modelo de óleo de eucalipto.

5.4.3.2 Modelagem matemática

Como mencionado previamente, modelos empíricos foram utilizados a fim de descrever as propriedades físicas das fases líquidas provenientes dos ensaios de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas modelo de óleo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica.

Todos os modelos mencionados no item 4.2.14 foram testados na descrição das propriedades físicas das fases líquidas. Entretanto, apenas os valores de desvio associados aos modelos que apresentaram melhor ajuste aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.11. O desempenho dos modelos matemáticos na descrição dos dados experimentais de densidade e viscosidade também pode ser verificado nas Figuras A.3 a A.5 do Apêndice III.

No que se refere à descrição dos valores de densidade, com exceção da fase terpênica do sistema modelo de óleo de eucalipto, a regra de mistura simples

utilizando fração mássica foi a que possibilitou a obtenção de resultados mais próximos dos experimentais.

Os maiores desvios obtidos com o uso da regra de mistura simples utilizando fração molar podem ser explicados de acordo com Granero et al. (2014). Neste trabalho, os autores mencionam que, devido à diferença significativa entre os valores de massas molares dos compostos puros presentes nas misturas estudadas, a utilização de frações molares pode não representar adequadamente a contribuição da propriedade física do composto puro.

Tabela 5.11 - Desvios relativos médios (DRM) entre as propriedades físicas obtidas experimentalmente e calculadas via modelos empíricos.

Densidade				
FT			FS	
Sistema	Modelo empírico	DRM ^a (%)	Modelo empírico	DRM (%)
Eucalipto	Regra de mistura (fração molar)	0,21	Regra de mistura (fração mássica)	1,4
Cravo	Regra de mistura (fração mássica)	0,19	Regra de mistura (fração mássica)	0,93
Pimenta da Jamaica	Regra de mistura (fração mássica)	0,16	Regra de mistura (fração mássica)	0,97
Viscosidade				
FT			FS	
Sistema	Modelo empírico	DRM (%)	Modelo empírico	DRM (%)
Eucalipto	Grunberg-Nissan	2,79	Grunberg-Nissan	4,85
Cravo	Regra de mistura (fração mássica)	5,12	Regra de mistura (fração mássica)	17,02
Pimenta da Jamaica	Grunberg-Nissan	1,41	Grunberg-Nissan	5,12

^a Calculado via equação 4.34.

Para a fase terpênica do sistema modelo de óleo de eucalipto foi observado que a regra de mistura utilizando fração molar ou mássica como unidades de composição apresentaram valores de desvio relativo muito próximos, sendo obtidos os valores percentuais de 0,21 (fração molar) e 0,26 (fração mássica). Entretanto,

apenas o modelo utilizando fração molar foi capaz de descrever o aumento da densidade associada ao aumento do teor de citronelal.

Com o objetivo de descrever as viscosidades das fases terpênica e solvente, quatro modelos empíricos foram testados, como descrito no item 4.3.13. A regra de Kay modificada e o modelo de Kendall e Monroe falharam na descrição dos valores experimentais das viscosidades das misturas, especialmente para a fase rica em solvente. Neste sentido, a regra de mistura simples e o modelo de Grunberg-Nissan apresentaram os melhores desempenhos quando comparados aos modelos anteriores.

Para os sistemas modelo de óleo de eucalipto e pimenta da Jamaica, verificou-se que o modelo Grunberg-Nissan apresentou uma boa descrição dos dados experimentais. Os parâmetros de interação binários do modelo Grunberg-Nissan ajustados para estes sistemas são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Parâmetros Grunberg-Nissan ajustados para os sistemas modelo de óleo de eucalipto e pimenta da Jamaica.

Sistema de óleo de eucalipto		Sistema de óleo de pimenta da Jamaica	
Par ij ^a	G _{ij}	Par ij ^b	G _{ij}
12	4,13	12	7,09
13	2,15	13	-12,54
14	-17,68	14	1,01
23	-9,82	15	13,61
24	57,44	23	127,70
34	5,13	24	24,21
		25	-485,20
		34	-29,53
		35	345,60
		45	1,92

^a Limoneno (1), citronelal (2), etanol (3) e água (4);

^b Cariofileno (1), metil eugenol (2), eugenol (3), etanol (4) e água (5).

É importante ressaltar que para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica, a fração 1/2 da equação 4.33 foi omitida, uma vez que melhores resultados foram alcançados com esta estratégia.

Para o sistema modelo de óleo essencial de cravo, a regra de mistura simples apresentou uma melhor descrição dos dados experimentais quando comparada ao modelo Grunberg-Nissan. No entanto, o desempenho da regra de mistura simples utilizando fração mássica se restringe apenas em descrever o comportamento das viscosidades da fase solvente. Para a fase terpênica, observou-se que a regra de mistura simples foi capaz de calcular, de maneira satisfatória, somente os valores de viscosidades do sistema com o menor teor de água no solvente.

5.5 Sistemas reais contendo óleos essenciais brutos de bergamota e lavandim

5.5.1 Dados de equilíbrio líquido-líquido

Após a identificação e quantificação dos compostos presentes nos óleos brutos de bergamota e lavandim (vide itens 4.2 e 5.2), testes de solubilidade do óleo de bergamota em diferentes solventes alcoólicos foram realizados e observou-se separação de fases para etanol hidratado com porcentagem mássica de água superior a 32.

Referente aos testes de solubilidade utilizando o óleo de lavandim observou-se separação de fases para etanol hidratado com porcentagem mássica de água superior a 35.

É importante salientar que o óleo de lavandim bruto foi utilizado neste estudo por apresentar como componentes majoritários os mesmos componentes do óleo de bergamota, porém em proporção diferente.

Durante a execução da dissertação de mestrado, a aluna teve a oportunidade de estudar a transferência e as propriedades físicas dos componentes majoritários do óleo essencial de bergamota, limoneno, acetato de linalila e linalol, em sistema modelo. Nesta tese de doutorado, com a aquisição de dados experimentais de sistemas reais contendo estes mesmos componentes, a validação dos sistemas modelo pôde ser realizada.

De acordo com os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo de óleo essencial de bergamota obtidos por Koshima (2011) e publicados em Chiyoda et al. (2011), foi verificado que os óleos brutos apresentavam maior solubilidade em relação ao sistema modelo (sistema oleoso contendo apenas os componentes majoritários do óleo). Este fato pode estar associado às elevadas concentrações de

compostos oxigenados (linalol e acetato de linalila) bem como devido à presença de outros compostos oxigenados presentes nos óleos brutos.

Vale ressaltar que, embora os óleos brutos apresentem diversos compostos (vide Tabelas 5.2 e 5.3), nos experimentos de equilíbrio de líquido-líquido, as composições das fases e dos óleos brutos foram expressas apenas em termos dos componentes de interesse.

Assim, para o óleo bruto de bergamota, apenas os compostos majoritários limoneno, linalol e acetato de linalila foram monitorados. Estes três componentes em conjunto compreendem mais de 93 % do óleo essencial, como mostrado na Tabela 5.2. Sendo assim, a composição do óleo de bergamota, normalizada em termos dos componentes majoritários utilizada neste estudo foi: 39,69 % (limoneno), 29,02 % (acetato de linalila) e 31,29 % (linalol).

No que diz respeito aos principais compostos do óleo bruto de lavandim, linalol e acetato de linalila são responsáveis por aproximadamente 72 % da composição total (vide Tabela 5.3). Com base na Tabela 5.3, a quantidade de limoneno presente neste óleo é muito pequena. Assim, para minimizar os possíveis erros experimentais associados ao baixo teor de limoneno foi adotada a estratégia de somar as composições de todos os hidrocarbonetos terpênicos. Desta forma, as composições dos seguintes compostos foram adicionados ao limoneno: β -pineno, β -ocimeno, careno, santaleno, α -bergamoteno, cariofileno, β -farneseno, germacreno e β -bisaboleno.

Portanto, a composição do óleo de lavandim, normalizada em termos de linalol, acetato de linalila e hidrocarbonetos terpênicos foi, respectivamente, de 55,44, 34,73 e 9,83 %.

De maneira semelhante ao realizado para os sistemas modelo, para os sistemas contendo óleos brutos também foram realizados cálculos de balanço de massa para verificar a qualidade dos dados experimentais, conforme equação 4.9. Nas Tabelas 5.13 e 5.14 são apresentados os valores médios de desvio relativo e a composição das fases obtidas para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota (Tabela 5.13) e de lavandim (Tabela 5.14).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.13, para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, pode-se verificar que o maior valor obtido para o desvio relativo foi de 1,97 % e que apenas três linhas de amarração apresentaram

valores de desvios superiores a 0,6 %. Essas observações indicam a boa qualidade dos dados experimentais determinados.

Com relação aos desvios relativos obtidos para o sistema de óleo de lavandim, na Tabela 5.14 observa-se que o maior valor obtido para o desvio relativo foi de 3,13 %. Estes valores mais altos, em comparação com aqueles obtidos para o sistema de óleo de bergamota, podem estar associados à dificuldade de se quantificar os hidrocarbonetos terpênicos presentes no óleo de lavandim, pois estes se apresentam em teores muito baixos neste óleo.

Entretanto, nas Figuras 5.18, 5.24, 5.25, 5.27, 5.29 e 5.31 apresentadas a seguir, a boa reprodutibilidade dos dados bem como o bom alinhamento das linhas de amarração (Figura 5.18, 5.24 e 5.25) podem ser verificados, indicando a validade dos dados experimentais obtidos.

Conforme mencionado no item 4.2.14, as composições das linhas de amarração obtidas para os sistemas reais de óleo de bergamota e lavandim foram calculadas utilizando-se os parâmetros dos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC. Estes parâmetros foram ajustados anteriormente para o sistema modelo de óleo de bergamota composto por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4), água (5), $25,0 \pm 0,1$ °C (CHIYODA et al., 2011).

Como mencionado previamente, para o sistema contendo óleo essencial de lavandim, optou-se por quantificar todos os hidrocarbonetos terpênicos presentes e não apenas o limoneno. Desta forma, para a descrição das linhas de amarração do sistema de óleo de lavandim, a composição dos compostos terpênicos foi calculada utilizando-se os parâmetros anteriormente ajustados por Chiyoda et al. (2011) para o limoneno.

No trabalho publicado por Koshima et al. (2012), o sistema modelo de óleo de limão composto por três hidrocarbonetos terpênicos (limoneno, γ -terpineno e β -pineno), dois compostos oxigenados (neral e geranial) e solvente etanol hidratado foi estudado. Através deste estudo verificou-se que os três diferentes hidrocarbonetos terpênicos apresentavam comportamento muito semelhante para o coeficiente de distribuição e seletividade, o que proporcionou a estratégia de modelagem da não consideração da interação entre estes compostos, ou seja, em termos práticos os parâmetros de interação entre os hidrocarbonetos foram fixados no valor nulo.

Tabela 5.13 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas contendo óleo essencial de bergamota bruto composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C.

w _{5S}	N ^a	Razão solvente/ óleo	Ponto de Mistura					Fase Terpênica					Fase Solvente					δ (%)	
			w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅		
0,321 ± 0,008	1	1/1	0,1986	0,1452	0,1565	0,3390	0,1607	0,2660	0,2007	0,1962	0,2890	0,0681	0,0192	0,0299	0,0582	0,5006	0,3921	0,37	
	2	1,5/1	0,1360	0,1248	0,1400	0,4065	0,1927	0,2744	0,1984	0,1764	0,2821	0,0687	0,0393	0,0493	0,0765	0,5232	0,3117	0,21	
	3	2/1	0,1164	0,1068	0,1197	0,4457	0,2114	0,3000	0,2009	0,1615	0,2748	0,0628	0,0487	0,0554	0,0777	0,5329	0,2853	0,42	
	4	3/1	0,0996	0,0728	0,0785	0,4938	0,2553	0,3517	0,2172	0,1539	0,2323	0,0449	0,0272	0,0352	0,0534	0,5370	0,3472	1,97	
0,394 ± 0,009	5	1/1	0,1985	0,1451	0,1564	0,3028	0,1972	0,2881	0,2217	0,2206	0,2171	0,0525	0,0045	0,0097	0,0264	0,4475	0,5119	0,59	
	6	1,5/1	0,1592	0,1164	0,1255	0,3627	0,2362	0,2895	0,2182	0,2047	0,2371	0,0505	0,0100	0,0185	0,0414	0,5128	0,4173	0,67	
	7	2/1	0,1349	0,0986	0,1063	0,3998	0,2604	0,2997	0,2200	0,1934	0,2367	0,0502	0,0136	0,0225	0,0450	0,5199	0,3990	0,72	
	8	3/1	0,0991	0,0724	0,0781	0,4500	0,3004	0,3371	0,2243	0,1729	0,2217	0,0440	0,0153	0,0240	0,0433	0,5248	0,3926	0,62	
0,51 ± 0,02	9	1/1	0,1988	0,1453	0,1567	0,2521	0,2471	0,3103	0,2417	0,2460	0,1666	0,0354	0,0007	0,0026	0,0109	0,3807	0,6051	0,22	
	10	1,5/1	0,1594	0,1165	0,1256	0,2953	0,3032	0,3087	0,2344	0,2322	0,1871	0,0376	0,0014	0,0044	0,0155	0,4233	0,5554	0,36	
	11	2/1	0,1337	0,0977	0,1053	0,3273	0,3360	0,3094	0,2352	0,2254	0,1898	0,0402	0,0020	0,0056	0,0179	0,4274	0,5471	0,58	
	12	3/1	0,1007	0,0736	0,0793	0,3683	0,3781	0,3213	0,2371	0,2120	0,1903	0,0393	0,0031	0,0071	0,0202	0,4412	0,5284	0,52	
0,62 ± 0,02	13	1/1	0,1963	0,1435	0,1548	0,1936	0,3118	0,3363	0,2602	0,2685	0,1112	0,0238	0,0001	0,0004	0,0035	0,3316	0,6644	0,36	
	14	1,5/1	0,1588	0,1161	0,1252	0,2298	0,3701	0,3305	0,2601	0,2657	0,1187	0,0250	0,0001	0,0006	0,0041	0,3258	0,6694	0,14	
	15	2/1	0,1358	0,0993	0,1070	0,2521	0,4058	0,3287	0,2576	0,2604	0,1281	0,0252	0,0001	0,0007	0,0047	0,3305	0,6640	0,08	
	16	3/1	0,0996	0,0728	0,0785	0,2871	0,4620	0,3333	0,2555	0,2525	0,1330	0,0257	0,0002	0,0010	0,0059	0,3696	0,6233	0,08	
Propriedades Físicas																			
N	ρ ^T (Kg/m ³)	ρ ^S (Kg/m ³)	η ^T (mPa.s)	η ^S (mPa.s)	N	ρ ^T (Kg/m ³)	ρ ^S (Kg/m ³)	η ^T (mPa.s)	η ^S (mPa.s)	N	ρ ^T (Kg/m ³)	ρ ^S (Kg/m ³)	η ^T (mPa.s)	η ^S (mPa.s)	N	ρ ^T (Kg/m ³)	ρ ^S (Kg/m ³)	η ^T (mPa.s)	η ^S (mPa.s)
1	859,78	890,63	2,014	2,477	5	861,29	910,22	1,958	2,458	9	863,96	929,72	1,952	2,379	13	866,89	949,44	1,953	2,194
2	858,38	878,33	1,985	2,428	6	860,16	899,04	1,945	2,424	10	862,73	923,06	1,933	2,419	14	866,15	945,67	1,949	2,244
3	857,81	873,92	1,947	2,383	7	859,62	894,61	1,936	2,441	11	862,26	918,83	1,930	2,423	15	865,68	943,70	1,943	2,272
4	858,23	881,85	1,809	2,367	8	859,23	892,21	1,854	2,409	12	861,15	914,76	1,869	2,422	16	864,87	940,81	1,912	2,291

^aNúmero da linha de amarração. Incertezas padrão, calculadas pelo desvio padrão, (u): $u(\rho) \leq 0,04$; $u(\eta) \leq 0,05$ mPa.s.

Tabela 5.14 - Dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema contendo óleo essencial de lavandim bruto composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C.

w _{SS}	N ^a	Razão solvente/ óleo	Ponto de Mistura					Fase Terpénica					Fase Solvente					δ (%)
			w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	w ₁	w ₂	w ₃	w ₄	w ₅	
0,35 ± 0,01	1	2/1	0,0597	0,2032	0,3374	0,2572	0,1425	0,0551	0,227	0,3579	0,286	0,074	0,0002	0,0023	0,0127	0,3841	0,6007	1,70
	2	1/1	0,0498	0,1694	0,2813	0,3227	0,1768	0,0459	0,1924	0,3009	0,3514	0,1094	0,0007	0,0082	0,0279	0,4182	0,545	2,57
	3	1,5/1	0,0398	0,1354	0,2249	0,3864	0,2135	0,0338	0,1431	0,2222	0,4176	0,1833	0,0043	0,0329	0,0725	0,4627	0,4276	3,13
0,43 ± 0,01	4	1/1	0,0463	0,1698	0,2609	0,2906	0,2324	0,0568	0,2205	0,3172	0,3121	0,0934	0,0004	0,0049	0,0165	0,396	0,5822	1,26
	5	1,5/1	0,0393	0,1387	0,2215	0,3337	0,2668	0,0487	0,1974	0,2907	0,3497	0,1135	0,0008	0,0092	0,0288	0,4282	0,533	1,79
	6	2/1	0,0334	0,1181	0,1886	0,3667	0,2932	0,0453	0,1806	0,2598	0,3783	0,136	0,0016	0,0168	0,0432	0,4482	0,4902	1,53
0,50 ± 0,01	7	3/1	0,0246	0,087	0,1389	0,4165	0,333	0,0396	0,1558	0,2075	0,4176	0,1795	0,0053	0,0432	0,0785	0,4703	0,4027	1,00
	8	1/1	0,0485	0,1777	0,2729	0,2435	0,2574	0,0748	0,2502	0,3639	0,2485	0,0626	0,0001	0,0014	0,0074	0,3718	0,6193	0,07
	9	1,5/1	0,0389	0,1424	0,2189	0,2915	0,3083	0,0632	0,2318	0,3324	0,2887	0,0839	0,0002	0,0031	0,0125	0,3839	0,6003	0,27
	10	2/1	0,0331	0,1213	0,1864	0,3204	0,3388	0,06	0,2217	0,3107	0,312	0,0956	0,0004	0,0048	0,0154	0,3786	0,6008	0,33
	11	3/1	0,0244	0,0893	0,1372	0,3641	0,385	0,0547	0,2076	0,2749	0,3455	0,1173	0,0007	0,0085	0,0216	0,4171	0,5521	0,22
	Propriedades Físicas																	
N	ρ ^{FT} (Kg/m ³)	ρ ^{FS} (Kg/m ³)	η ^{FT} (mPa.s)	η ^{FS} (mPa.s)	N	ρ ^{FT} (Kg/m ³)	ρ ^{FS} (Kg/m ³)	η ^{FT} (mPa.s)	η ^{FS} (mPa.s)	N	ρ ^{FT} (Kg/m ³)	ρ ^{FS} (Kg/m ³)	η ^{FT} (mPa.s)	η ^{FS} (mPa.s)				
1	873,35	935,72	2,700	2,262	4	874,41	931,22	2,666	2,297	8	877,39	941,87	2,789	2,219				
2	872,07	920,93	2,612	2,402	5	873,57	919,78	2,608	2,389	9	875,89	932,91	2,691	2,299				
3	874,00	901,14	2,699	2,624	6	873,56	911,76	2,615	2,458	10	875,14	927,36	2,641	2,333				
					7	873,22	897,22	2,659	2,652	11	874,39	918,72	2,629	2,420				

^a Número da linha de amarração.

Incertezas padrão, calculadas pelo desvio padrão, (u): u(w) ≤ 0,05; u(ρ) ≤ 0,8 kg.m⁻³ and (η) ≤ 0,09 mPa.s.

Desta maneira, tomando como base o que foi estudado no sistema modelo de óleo de limão, a representação de todos os hidrocarbonetos terpênicos presentes no óleo de lavandim pelos parâmetros obtidos para o limoneno seria possível.

Os parâmetros binários de interação ajustados durante o desenvolvimento da dissertação de mestrado para os modelos NRTL e UNIQUAC podem ser visualizados na Tabela 4.1. Os desvios médios, calculados via equação 4.28, entre as composições experimentais e calculadas pelo procedimento *flash* líquido-líquido estão apresentados na Tabela 5.15 para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e de lavandim.

Tabela 5.15 - Desvios médios entre as composições experimentais e calculadas para as fases terpênica e solvente.

	Teor de água no solvente	Δw (%) ^a	
	(% mássica)	NRTL	UNIQUAC
Sistema contendo óleo bruto de bergamota	0,321 ± 0,008	2,10	1,85
	0,394 ± 0,009	1,92	1,81
	0,51 ± 0,02	3,14	3,21
	0,62 ± 0,02	3,93	3,92
	Desvio global	2,89	2,84
Sistema contendo óleo bruto de lavandim	0,35 ± 0,01	-	-
	0,43 ± 0,01	8,27	13,11
	0,50 ± 0,01	4,26	4,12
	Desvio global	6,54	8,28

^a Calculado via equação 4.28.

Nas Figuras 5.17 e 5.18 são apresentados, respectivamente, os diagramas de fases referentes aos dados obtidos, a $25,0 \pm 0,1$ °C, para o sistema contendo óleo de bergamota bruto composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5) e para o sistema contendo óleo de lavandim bruto composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5).

Figura 5.17 - Diagramas de equilíbrio do sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a 25,0 ± 0,1 °C: (■) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (●) S/O = 1,5; (▲) S/O = 2; (◆) S/O = 3. (a) etanol com fração mássica de água igual a 0,321 ± 0,008; (b) etanol com fração mássica de água igual a 0,394 ± 0,009; (c) etanol com fração mássica de água igual a 0,51 ± 0,02; (d) etanol com fração mássica de água igual a 0,62 ± 0,02.

Figura 5.18 - Diagramas de equilíbrio do sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C: ($\blacktriangleright$) Razão solvente/ óleo (S/O) = 0,67; ($\blacksquare$) S/O = 1; ($\bullet$) S/O = 1,5; ($\blacktriangle$) S/O = 2; ($\blacklozenge$) S/O = 3. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$.

Para efeito de comparação, a Figura 5.19 apresenta o diagrama de equilíbrio obtido por Koshima (2011) para o sistema modelo de óleo de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + 0,3357 de fração mássica de água (5).

Figura 5.19 - Diagrama de equilíbrio do sistema modelo composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + 0,3357 de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C (KOSHIMA, 2011).

As composições de linalol e solvente nas fases terpênica e solvente, bem como no ponto de mistura são representadas, nas Figuras 5.17 a 5.19, respectivamente, à esquerda, à direita e ao centro nos diagramas. A fase terpênica é rica em componentes do óleo essencial e a fase solvente, rica em etanol e água.

Por meio da comparação entre as Figuras 5.17 (sistema real) e 5.19 (sistema modelo), diferenças marcantes entre os diagramas de fases do sistema real e do modelo podem ser verificadas. Tais diferenças, possivelmente, podem ser decorrentes do elevado teor de compostos oxigenados (linalol e acetato de linalila) presentes no óleo bruto de bergamota.

Com a finalidade de melhorar a visualização das linhas de amarração apresentadas nos diagramas de fases obtidos para o sistema real contendo óleo de bergamota bruto (Figura 5.17) e óleo de lavandim bruto (Figura 5.18) e possibilitar a avaliação do desempenho dos modelos termodinâmicos utilizados para descrever as composições em equilíbrio, as Figuras 5.20 a 5.23 mostram, para o sistema de óleo de bergamota, cada linha de amarração separadamente, determinadas com a utilização dos solventes hidratados com $0,321 \pm 0,008$; $0,394 \pm 0,009$; $0,51 \pm 0,02$ e $0,62 \pm 0,02$ de fração mássica de água, respectivamente.

Para o sistema contendo óleo de lavandim bruto, as Figuras 5.24 e 5.25 apresentam, respectivamente, as linhas de amarração obtidas com a utilização de solventes com frações mássicas de água iguais a $0,43 \pm 0,01$ e $0,50 \pm 0,01$.

Nas Figuras 5.17, 5.18, 5.20 a 5.25 verifica-se que, para ambos os sistemas contendo óleos brutos, o aumento da hidratação do etanol promove um aumento da região de separação devido à diminuição da solubilidade mútua dos componentes presentes nas fases terpênica e solvente. A adição de água, muito provavelmente, altera a polaridade do solvente tornando-o menos solúvel no óleo essencial ocasionando, assim, a expansão da região bifásica. Este comportamento também foi observado no estudo do equilíbrio líquido-líquido do sistema modelo de óleo de bergamota, desenvolvido por Koshima (2011) (Figura 5.17).

A fim de exemplificar, em números, como a adição de água no etanol pode mudar a polaridade do solvente, os índices de polaridade $E_T(30)$ (REICHARDT, 2003; LANGHALS, 1991) e E_T^N (REICHARDT, 2003) foram calculados de acordo com as equações 4.3 e 4.4 para todas as misturas de etanol e água utilizadas como solvente para o equilíbrio de fases de sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim.

Para o índice de polaridade $E_T(30)$, expressos em Kcal/mol, os valores obtidos foram 54,60; 54,81; 54,99; 55,18; 55,41; 55,44 e 55,83 para os solventes com fração mássica de água iguais a 0,321; 0,35; 0,394; 0,43; 0,50; 0,51 e 0,62. Para as mesmas frações mássicas de água, os valores calculados para E_T^N foram 0,744; 0,750; 0,757; 0,763; 0,764 e 0,776. Vale ressaltar que, como mencionado anteriormente no item 4.2.6, os valores de E_T^N variam de 0,000, para o solvente menos polar TMS, a 1,000 para a água, o solvente mais polar.

Assim, pode-se observar que, de fato, maiores teores de água estão associados aos valores de $E_T(30)$ e E_T^N mais elevados, denotando, assim, a maior polaridade do solvente.

Figura 5.20 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,321 \pm 0,008$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3.

Figura 5.21 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,394 \pm 0,009$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3.

Figura 5.22 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,51 \pm 0,02$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3.

Figura 5.23 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,62 \pm 0,02$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3.

Figura 5.24 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,43 \pm 0,01$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3.

Figura 5.25 - Linhas de amarração para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + $0,50 \pm 0,01$ de fração mássica de água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ■, ▲, ●, ◆. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) Razão solvente/ óleo (S/O) = 1; (b) S/O = 1,5; (c) S/O = 2; (d) S/O = 3.

Adicionalmente, com base nos dados apresentados nas Figuras 5.17, 5.18, 5.20 a 5.25 pode-se inferir que, para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim e todos os níveis de hidratação do etanol estudados, o aumento da razão solvente/ alimentação promove a diminuição da região de separação devido, de maneira geral, ao aumento do teor de solvente na fase terpênica e de terpenos na fase solvente.

No que se refere ao desempenho das equações NRTL e UNIQUAC na descrição da região de separação, verifica-se que, para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, ambos os modelos apresentaram comportamentos similares e descrição satisfatória.

Neste sentido, vale ressaltar que os parâmetros das equações termodinâmicas NRTL e UNIQUAC, ajustados previamente para o sistema modelo de bergamota, são capazes de descrever de maneira satisfatória a composição das fases provenientes do estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo bruto de bergamota, o qual apresenta, em relação ao óleo modelo, um maior número de

componentes e, conseqüentemente, uma maior complexidade no que se refere à interação molecular entre os diversos componentes presentes no referido sistema.

Com relação aos sistemas contendo óleo bruto de lavandim, verificou-se que os modelos termodinâmicos utilizados neste estudo não foram capazes de descrever o sistema com menor teor de água. Por este motivo, optou-se por não apresentar as linhas de amarração de maneira detalhada para o sistema contendo teor de água igual a $0,35 \pm 0,01$ (fração mássica).

Ademais, a equação UNIQUAC não foi capaz de descrever a separação de fases das linhas de amarração contendo razão solvente/ óleo iguais a 1/1 e 1/1,5 e solvente com frações mássica de água igual a 0,43, como pode ser verificado na Figura 5.24 a e b, através da ausência das composições calculadas pelo referido modelo.

Ainda com relação ao sistema contendo óleo bruto de lavandim, para as linhas de amarração descritas pelo modelo NRTL, é possível notar que esta equação parece não conseguir descrever adequadamente o aumento da solubilidade das fases associada ao aumento da razão solvente/ óleo. Desta forma, verifica-se um desvio significativo no cálculo da extensão de região de separação para as linhas de amarração com a maior razão solvente/ óleo.

Os sistemas estudados contendo óleo bruto de lavandim apresentam, no máximo, o teor mássico de 54,02 % de oxigenados (linalol + acetato de linalila) no ponto de mistura. Nos sistemas modelo de óleo de bergamota a maior porcentagem mássica de oxigenados (linalol + acetato de linalila) estudada no ponto de mistura foi de 31,65 %, valor muito próximo da maior composição de linalol + acetato de linalila no ponto de mistura obtido para o sistema contendo óleo de bergamota bruto (30,15 %).

Desta forma, em decorrência do maior teor de solutos, o sistema contendo óleo bruto de lavandim apresentou uma maior solubilidade em comparação aos sistemas contendo óleo de bergamota (modelo ou bruto). Neste contexto, de fato, durante a aquisição experimental dos dados de equilíbrio a maior solubilidade do sistema contendo óleo bruto de lavandim foi observada, principalmente para o sistema com menor teor de água.

Desta forma, possivelmente, o conjunto de parâmetros binários ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota apresenta dificuldades em descrever

sistemas com elevada solubilidade, como é o caso do sistema contendo óleo bruto de lavandim.

Estes comentários poderiam explicar o fato de os modelos termodinâmicos descreverem de maneira satisfatória a composição do sistema contendo óleo de bergamota bruto e apresentarem dificuldades na descrição das linhas de amarração do sistema contendo óleo de lavandim bruto.

A visualização do processo de extração também pode ser realizada por meio da análise do coeficiente de partição (k_i), equação 4.11, e da seletividade do solvente (S_{ij}), equação 4.13.

A Figura 5.26 apresenta os valores de coeficiente de partição dos compostos terpênicos (limoneno, acetato de linalila e linalol) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo essencial de bergamota bruto.

Para o sistema composto por óleo bruto de lavandim, a Figura 5.27 apresenta os valores de coeficiente de partição dos componentes representativos do óleo (hidrocarbonetos terpênicos, acetato de linalila e linalol) em função da razão solvente/ óleo.

Através das Figuras 5.26 e 5.27 é possível verificar que independentemente do teor de linalol no sistema e do solvente estudado, os valores de coeficiente de partição do linalol (k_3) apresentam-se sempre menores do que a unidade, entretanto, maiores do que os do acetato de linalila (k_2) e limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos (k_1).

Conforme citado por Gonçalves e Meirelles (2004), embora elevados valores de k sejam desejáveis, estes não precisam ser necessariamente maiores que a unidade, desde que o processo não exija uma grande quantidade de solvente ou um equipamento com número muito elevado de estágios para a extração.

De fato, os valores de coeficientes de partição denotam a afinidade do solvente pelos referidos compostos apresentando maiores valores para as substâncias de maior polaridade, em ordem decrescente, linalol, acetato de linalila e limoneno.

Nas Figuras 5.26 e 5.27, pode-se observar, ainda, que o aumento do teor de água no etanol diminui o valor de k para todos os compostos estudados, ou seja, reduz a afinidade do solvente pelos componentes presentes no óleo essencial. Adicionalmente, com exceção da linha de amarração referente à razão solvente/ alimentação igual a 3, solvente hidratado com fração mássica de água igual a 0,321 e sistema contendo óleo bruto de bergamota, verifica-se que maiores valores de

razão solvente/ alimentação são responsáveis pela maior extração dos componentes terpênicos.

Figura 5.26 - Coeficientes de distribuição médios do limoneno (k_1), acetato de linalila (k_2) e linalol (k_3) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: (■) k_1 , (○) k_2 , (▲) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,321 \pm 0,008$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,394 \pm 0,009$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,51 \pm 0,02$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,62 \pm 0,02$.

Figura 5.27 - Coeficientes de distribuição médios dos hidrocarbonetos terpênicos (k_1), acetato de linalila (k_2) e linalol (k_3) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: (■) k_1 , (○) k_2 , (▲) k_3 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$.

Ainda referente às Figuras 5.26 e 5.27, verifica-se que o sistema contendo óleo de bergamota apresenta maiores valores de k do linalol quando comparado ao sistema de óleo de lavandim. Este fato pode estar associado à composição de linalol presente nos óleos; o teor deste composto no óleo de lavandim é mais de 10 % superior ao encontrado no óleo de bergamota. E, conforme discutido para os sistemas modelo estudados nesta tese, bem como de acordo com os dados obtidos por Chiyoda et al. (2011) para o sistema modelo de óleo de bergamota, o aumento da composição do soluto no sistema promove a diminuição da extração do mesmo para a fase solvente. Para o caso em estudo, o soluto é o composto linalol.

Com relação à descrição dos dados experimentais pelos modelos NRTL e UNIQUAC verifica-se que, para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a descrição mostrou-se satisfatória, principalmente para os menores teores de água estudados (frações mássicas de água iguais a 0,321 e 0,394). No que se refere à descrição da composição de linalol para os solventes com frações mássicas de água

iguais a 0,51 e 0,62 verifica-se que o modelo NRTL apresenta um melhor desempenho no cálculo da composição das fases.

No trabalho de Chiyoda et al. (2011), para o ajuste dos parâmetros das equações NRTL e UNIQUAC aos dados experimentais, foi utilizado um conjunto de dados do sistema modelo de bergamota o qual apresentava sistemas com 28 a 42 % de água, em massa, no solvente. Assim, era esperado que os parâmetros binários dos referidos modelos descrevessem de forma mais adequada os menores teores de água estudados para os sistemas contendo óleo bruto de bergamota.

Para o sistema contendo óleo de lavandim bruto, apesar das dificuldades na descrição das composições das linhas de amarração obtidas, pode-se notar na Figura 5.25 que os modelos são capazes de descrever a tendência de comportamento do coeficiente de distribuição dos compostos presentes no óleo.

As Figuras 5.28 e 5.29 apresentam os valores médios de coeficiente de partição dos compostos do solvente (etanol e água) em função da razão solvente/ óleo para os sistemas reais contendo óleos brutos de bergamota e de lavandim, respectivamente.

Como pode ser observado nas Figuras 5.28 e 5.29, a água, quando comparada ao etanol, apresenta valores maiores de coeficiente de partição denotando a menor migração da água para a fase terpênica.

De maneira geral com, exceção da linha de amarração referente à razão solvente/ óleo igual a 3, solvente hidratado com fração mássica de água igual a 0,321 de água e sistema contendo óleo de bergamota, nas Figuras 5.28 e 5.29, o aumento da razão solvente/ alimentação é responsável pela diminuição do valor de coeficiente de partição da água, ou seja, pela maior solubilização da água na fase terpênica. Em contrapartida, a maior hidratação do solvente é responsável pela menor migração de água para a fase terpênica.

Adicionalmente, nas Figuras 5.28 e 5.29, com relação à distribuição do etanol entre as fases, esta parece não ser fortemente influenciada pelo aumento da razão solvente/ alimentação e do teor de água no solvente.

No que se refere ao cálculo das composições das fases, verifica-se que para o sistema contendo óleo de bergamota bruto, ambos os modelos estudados subestimam os coeficientes de partição da água.

Figura 5.28 - Coeficientes de distribuição médios do etanol (k_4) e água (k_5) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ($\square$) k_4 , ($\bullet$) k_5 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,321 \pm 0,008$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,394 \pm 0,009$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,51 \pm 0,02$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,62 \pm 0,02$.

Figura 5.29 - Coeficientes de distribuição médios do etanol (k_4) e água (k_5) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: ($\square$) k_4 , ($\bullet$) k_5 . Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$.

Este fato pode estar relacionado à presença de maior quantidade de água nas fases referentes aos sistemas com óleos brutos em comparação às fases relativas aos sistemas modelo.

Por exemplo, para o sistema modelo de óleo de bergamota os teores mássicos de água, em base livre de óleo, contidos nas fases terpênica e solvente variaram de 11 a 20 % e de 31 a 53 %, respectivamente. Para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, as composições de água, em base livre de óleo, presente nas fases terpênica e solvente variaram de 14 a 23 % e de 32 a 67 %, respectivamente.

Quanto aos sistemas contendo óleo de lavandim, observa-se que os modelos apresentam comportamentos distintos para o coeficiente de partição da água. A equação NRTL superestima o coeficiente, enquanto que o UNIQUAC subestima o valor para o caso do solvente mais hidratado.

As Figuras 5.30 e 5.31 apresentam, respectivamente, para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, os valores médios de seletividade do solvente em função da razão solvente/ óleo.

O aumento do teor de água no solvente, além de permitir a obtenção de duas fases líquidas em equilíbrio e diminuir a extração dos compostos do óleo essencial,

também aumenta a seletividade do solvente, como pode ser verificado nas Figuras 5.30 e 5.31.

A elevação da seletividade do solvente é extremamente interessante ao processo, pois permite que o solvente diferencie melhor o linalol do limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos ($S_{3/1}$) e do acetato de linalila ($S_{3/2}$), e o acetato de linalila do limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos ($S_{2/1}$), extraindo assim os compostos oxigenados sem extrair teores apreciáveis de limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos. Consequentemente, a composição de solvente na fase terpênica também diminui com a adição de água, facilitando sua posterior remoção.

Pode-se verificar nas Figuras 5.30 e 5.31, valores de seletividade maiores do que a unidade, decorrentes da boa diferenciação entre os componentes (limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos, linalol e acetato de linalila) realizada pelo solvente misto (etanol + água) no momento da extração. A seletividade aumenta com a hidratação do etanol e esta diminui com o aumento do razão solvente/ óleo.

Além disso, os valores obtidos para $S_{3/1}$ e $S_{2/1}$ foram sempre maiores do que os obtidos para $S_{3/2}$, demonstrando mais uma vez a afinidade entre o solvente (etanol hidratado) e os compostos oxigenados (linalol e acetato de linalila).

No que se refere ao impacto da água sobre a composição das fases terpênica e solvente, os resultados obtidos estão de acordo com os observados por Chiyoda et al. (2011) no estudo do equilíbrio de fases do sistema modelo de óleo essencial de bergamota, uma vez que neste trabalho foi observado que a maior hidratação do solvente é responsável pela diminuição dos valores de k e pelo aumento da seletividade.

No que se refere à seletividade calculada pelos parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, observa-se que para o sistema de óleo de bergamota, o melhor desempenho está associado ao menor teor de água no solvente, uma vez que este apresenta também a melhor descrição dos valores de coeficiente de partição (vide Figura 5.28). Para o sistema de óleo de lavandim, esperava-se uma descrição não tão adequada, pois as equações apresentaram dificuldades em descrever a composição das fases deste sistema.

Figura 5.30 - Seletividades do linalol/ limoneno ($S_{3/1}$), linalol/ acetato de linalila ($S_{3/2}$) e acetato de linalila/ limoneno ($S_{2/1}$) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto bergamota composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: (●) $S_{3/1}$, (△) $S_{3/2}$, (□) $S_{2/1}$. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,321 \pm 0,008$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,394 \pm 0,009$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,51 \pm 0,02$; (d) etanol com fração mássica de água igual a $0,62 \pm 0,02$.

Figura 5.31 - Seletividades médias do linalol/ hidrocarbonetos terpênicos ($S_{3/1}$), linalol/ acetato de linalila ($S_{3/2}$) e acetato de linalila/ hidrocarbonetos terpênicos ($S_{2/1}$) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C. Experimental: (●) $S_{3/1}$, (△) $S_{3/2}$, (□) $S_{2/1}$. Calculado: (---) NRTL e (.....) UNIQUAC. (a) etanol com fração mássica de água igual a $0,35 \pm 0,01$; (b) etanol com fração mássica de água igual a $0,43 \pm 0,01$; (c) etanol com fração mássica de água igual a $0,50 \pm 0,01$.

Com relação ao desempenho geral dos parâmetros ajustados para o sistema modelo e utilizados na predição das composições das fases para os sistemas reais, para o sistema de óleo de bergamota, os modelos NRTL e UNIQUAC apresentaram desempenho superior ao observado para o sistema de óleo de lavandim bruto. De fato, o sistema contendo óleo de lavandim mostra-se como uma mistura mais complexa, uma vez que apresenta maior número de compostos no óleo, além de uma composição diferenciada na qual os compostos oxigenados perfazem mais de 90 % do óleo bruto.

Os comentários apresentados neste item, com relação ao desempenho das equações termodinâmicas, corroboram com os valores de desvio global obtidos para os sistemas reais de óleos de bergamota e de lavandim (Tabela 5.15). De fato, os desvios são mais elevados para o sistema contendo óleo de lavandim.

5.5.2 Propriedades físicas

5.5.2.1 Estudo experimental

A Tabela 5.16 apresenta os valores médios de densidade e viscosidade, a $25,0 \pm 0,1$ °C, obtidos para os compostos puros e solventes presentes no estudo do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e de lavandim.

Tabela 5.16 - Densidades (ρ / g.cm⁻³) e viscosidades dinâmicas (η / mPa.s) dos compostos puros e solventes, a $25,0 \pm 0,1$ °C.

Composto Puro	Densidade (ρ / g.cm ⁻³)	Viscosidade (η / mPa.s)
Linalol	$0,85728 \pm 0,00001$	$4,35 \pm 0,03$
Acetato de Linalila	$0,89864 \pm 0,00001$	$2,291 \pm 0,008$
Limoneno	$0,83910 \pm 0,00000$	$0,8698 \pm 0,0006$
Etanol Absoluto	$0,78507 \pm 0,00000$	$1,187 \pm 0,001$
Água	$0,99705 \pm 0,00000$	$0,898 \pm 0,001$
Óleo de bergamota	$0,87677 \pm 0,00001$	$2,221 \pm 0,007$
Óleo de lavandim	$0,88730 \pm 0,00000$	$3,139 \pm 0,005$
(média dos dois lotes utilizados)		
Solvente etanol 32 % de água	$0,84624 \pm 0,00000$	$1,787 \pm 0,006$
Solvente etanol 35 % de água	$0,87735 \pm 0,00000$	$2,016 \pm 0,006$
Solvente etanol 40 % de água	$0,88725 \pm 0,00000$	$2,189 \pm 0,006$
Solvente etanol 50 % de água	$0,90876 \pm 0,00000$	$2,311 \pm 0,006$
Solvente etanol 60 % de água	$0,93519 \pm 0,00000$	$2,339 \pm 0,008$

Na Tabela 5.16 é possível observar que o etanol absoluto apresenta o menor valor de densidade, enquanto que a água, o maior. Entretanto, o linalol possui a maior viscosidade e o limoneno a menor.

As Figuras 5.32 e 5.33 apresentam, respectivamente, os valores médios obtidos para as densidades das duas fases em equilíbrio, em função do teor de linalol na fase terpênica, para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim compostos por limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C.

Vale ressaltar que para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, diferentes linhas de amarração foram obtidas com a utilização de diferentes razões solvente/ óleo. Assim, maiores teores de linalol na fase terpênica estão associados às menores razões solvente/ óleo.

Para facilitar o entendimento do comportamento da densidade das fases terpênica e solvente, optou-se por uma forma adicional de visualização das Figuras 5.32 e 5.33. Desta forma, as Figuras 5.34 e 5.35 apresentam os valores obtidos para as densidades das duas fases em equilíbrio dos sistemas estudados em função da razão solvente/ óleo.

Como mencionado no item 5.5.1, o aumento da razão solvente/ óleo promove a maior extração dos compostos do óleo essencial para a fase solvente, sendo assim, maiores teores de linalol estão presentes na referida fase e, de acordo com a Tabela 5.14, o composto linalol possui o menor valor de densidade se comparado aos solventes utilizados, o que poderia explicar a diminuição da densidade na fase solvente com o aumento da razão solvente/ óleo ou diminuição do teor de linalol na fase terpênica. Para a fase terpênica, maiores razões solvente/ alimentação são responsáveis, em geral, pelo aumento da solubilização de solvente nesta fase.

Figura 5.32 - Densidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$.

Figura 5.33 - Densidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$.

Figura 5.34 - Densidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$.

Figura 5.35 - Densidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$.

Possivelmente, na fase terpênica, os efeitos decorrentes do aumento da razão solvente/ óleo (diminuição do linalol na fase terpênica) e aumento do teor de solvente podem ter se associado, de maneira que os impactos sobre os valores de densidade desta fase ficaram pouco proeminentes.

Os valores obtidos para a viscosidade das fases em equilíbrio em função do teor de linalol na fase terpênica para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim compostos por limoneno/ hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5), a $25,0 \pm 0,1$ °C são apresentados nas Figuras 5.36 e 5.37.

De maneira análoga ao realizado para a exposição dos dados de densidade, uma forma adicional de visualização das Figuras 5.36 e 5.37 é mostrada nas Figuras 5.38 e 5.39 tendo em vista um melhor entendimento do comportamento da viscosidade das fases terpênica e solvente.

No que se refere às viscosidades das fases terpênica referentes aos dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, Figuras 5.36 a 5.39, observa-se que o aumento do teor de água no solvente parece impactar de maneira sutil no valor desta propriedade física. A diminuição do teor de linalol na fase terpênica e, por consequência, o aumento da razão solvente/ óleo, promove a diminuição do valores de viscosidade desta fase.

Figura 5.36 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$.

Figura 5.37 - Viscosidades das fases terpênica (FT, ○) e solvente (FS, □) em função da fração mássica de linalol na fase terpênica (w_3^{FT}) para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$. Calculado: (.....) Modelo Grunberg-Nissan para FS e (----) Regra de mistura simples usando fração mássica para FT.

Figura 5.38 – Viscosidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,321 \pm 0,008$; (b) $0,394 \pm 0,009$; (c) $0,51 \pm 0,02$; (d) $0,62 \pm 0,02$. Calculado: (.....) Modelo Grunberg-Nissan para FS e (----) Regra de mistura simples usando fração mássica para FT.

Figura 5.39 – Viscosidades das fases terpênica (FT, O) e solvente (FS, □) em função da razão solvente/ óleo para o sistema contendo óleo bruto de lavandim, a $25,0 \pm 0,1$ °C. Solvente com fração mássica de água igual a: (a) $0,35 \pm 0,01$; (b) $0,43 \pm 0,01$; (c) $0,50 \pm 0,01$. Calculado: (.....) Modelo Grunberg-Nissan para FS e (----) Regra de mistura simples usando fração mássica para FT.

A fase terpênica, como mencionado na discussão da densidade, apresenta baixo teor de água, o que poderia explicar o impacto sutil do aumento da hidratação

do solvente nos valores de viscosidade. No que se refere à diminuição dos valores da referida propriedade física com maiores valores de razão solvente/ óleo, este fato poderia estar associado, de acordo com as Figuras 5.28 e 5.29, à maior solubilização de solvente na fase terpênica.

Para o sistema contendo óleo bruto de bergamota, Figura 5.36 e 5.38, verifica-se que a viscosidade da fase solvente apresenta dois comportamentos distintos em relação à diminuição do teor de linalol na fase solvente ou aumento da razão solvente/ óleo. Para os solventes contendo cerca de 32 e 39 % de água, em massa, observa-se que o aumento da razão é responsável pela diminuição da viscosidade; já para os solventes hidratados com, aproximadamente, 50 e 60 % de água, a viscosidade aumenta com o aumento da razão.

Calculando-se os teores de etanol e água nas fases solvente referentes aos sistemas contendo óleo bruto de bergamota, verificou-se que para todos os solventes estudados, o aumento da razão solvente/ óleo leva a menores teores de água na fase solvente. Assim, para a água foram observados valores variando de 41 a 27 % para o solvente com 32 % de água, de 51 a 39 % para o solvente com 39 % de água, de 61 a 55 % para o solvente com 50 % de água e de 67 a 63 % para o solvente com 60 % de água.

De acordo com Belda et al. (2004), a viscosidade da mistura binária etanol e água apresenta um comportamento polinomial de segundo grau em função da porcentagem mássica de etanol, apresentando um valor de máximo quando o teor de água é igual a 54 %. Assim, entre 0 e 54 % de água na mistura binária, a viscosidade aumenta com o aumento do teor de água na mistura. Após o valor máximo limite de 54 %, a viscosidade diminui com o aumento de água.

Para os solventes contendo 32 e 39 % de água, os valores de porcentagem mássica presentes na fase solvente são menores do que 54 %, assim, a diminuição de água leva a uma diminuição da viscosidade. Já para os solventes hidratados a 50 e 60 % de água, os teores de água na fase solvente são superiores a 54 % o que poderia explicar o aumento da viscosidade com a diminuição da água na mistura.

Com base nas Figuras 5.37 e 5.39, para um mesmo solvente, pode-se inferir que a viscosidade da fase solvente do sistema contendo óleo de lavandim aumenta com a diminuição do teor de linalol na fase terpênica ou o aumento da razão solvente/ óleo.

Calculando-se os teores de água, em base livre de óleo, presentes na fase solvente verificou-se que para os solventes com 36, 44 e 51 % de água estes valores variaram de 60 a 47 %, 59 a 46 % e 62 a 57 %, respectivamente, com o aumento da razão solvente/ óleo.

Estes valores podem explicar o aumento da viscosidade com a diminuição do teor de água na fase solvente ocasionado pelos maiores valores de razão solvente/ óleo. Ademais, o aumento da solubilização de óleo na referida fase (vide Figura 5.18) também pode ter corroborado para o aumento da viscosidade.

Ainda em relação ao sistema contendo óleo de lavandim, para um mesmo teor de linalol na fase terpênica ou uma mesma razão solvente/ óleo verifica-se a diminuição da viscosidade com o aumento do teor de água no solvente. Este comportamento também está de acordo com o observado por Belda et al. (2004).

O comportamento das propriedades físicas dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim estão de acordo com o observado para o sistema modelo de óleo de bergamota (KOSHIMA, 2011). Neste estudo a fase terpênica, independentemente do tipo de solvente estudado, foi pouco influenciada pelo nível de hidratação do etanol enquanto os valores de densidade da fase solvente aumentam com a maior adição de água ao solvente.

Com relação à viscosidade, no estudo do sistema modelo, o teor de água contido na fase solvente era inferior ao contido na fase solvente dos sistemas reais, o que pode inviabilizar a comparação, uma vez que a mistura etanol e água apresenta dois diferentes comportamentos em função do teor de água.

Como mencionado anteriormente, para o sistema modelo de óleo de bergamota o teor mássico de água, em base livre de óleo, contido na fase solvente variou de 31 a 53 %. Para o sistema real de bergamota, a composição de água, em base livre de óleo, presente na solvente variou de 32 a 67 %.

5.5.2.2 Modelagem matemática

Com relação à modelagem dos dados de propriedades físicas das fases líquidas provenientes dos ensaios de equilíbrio, de maneira semelhante à abordagem utilizada para apresentar os resultados para os sistemas modelo, apenas os valores de desvios associados aos modelos que apresentaram os melhores desempenhos são apresentados na Tabela 5.17. O desempenho dos

modelos matemáticos na descrição dos dados experimentais de densidade e viscosidade também pode ser verificado nas Figuras A.6 e A.7 do Apêndice III.

De maneira semelhante ao observado para os sistemas modelo, a regra de mistura simples utilizando fração mássica foi a que possibilitou resultados mais próximos dos valores experimentais de densidades obtidos para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim. Entretanto, nas Tabelas 5.15 e 5.17, verifica-se que os valores de desvios associados aos sistemas contendo óleos brutos são mais elevados do que aqueles referentes aos sistemas modelos.

A regra de mistura simples tende a proporcionar resultados superiores para misturas ideais. Possivelmente, os sistemas modelo estão mais próximos da idealidade do que os sistemas contendo óleos brutos, o que poderia justificar os valores mais elevados de desvio obtidos para os sistemas contendo óleos brutos.

Tabela 5.17 - Desvio relativo médio (DRM) entre as propriedades físicas obtidas experimentalmente e calculadas via modelos empíricos.

Densidade				
FT			FS	
Sistema	Modelo empírico	DRM ^a (%)	Modelo empírico	DRM (%)
Bergamota	Regra de mistura (fração mássica)	1,06	Regra de mistura (fração mássica)	1,88
Lavandim	Regra de mistura (fração mássica)	2,07	Regra de mistura (fração mássica)	1,97
Viscosidade				
FT			FS	
Sistema	Modelo empírico	DRM (%)	Modelo empírico	DRM (%)
Bergamota	Regra de mistura (fração mássica)	6,44	Grunberg-Nissan	10,64
Lavandim	Regra de mistura (fração mássica)	14,81	Grunberg-Nissan	13,36

^a Calculado via equação 4.34.

Para verificar o comentário anterior a respeito da maior idealidade dos sistemas modelo, os valores de volume molar da mistura (V^{mist}) e volume molar em excesso

(V^E) foram calculados de acordo com as equações 5.23 e 5.24. Estas grandezas, se analisadas em conjunto, podem proporcionar um indicativo da idealidade da mistura.

$$V^{mist}(cm^3.mol^{-1}) = \sum_{i=1}^K x_i M_i / \rho \quad (5.23)$$

$$V^E(cm^3.mol^{-1}) = \sum_{i=1}^K x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (5.24)$$

Onde K e i são compostos presentes no sistema, x é a fração molar, ρ é a densidade da mistura e ρ_i é a densidade do componente puro.

Assim, os valores de volume molar da mistura variaram de 34,91 a 152,32; 37,81 a 213,76; 37,91 a 213,43; 23,88 a 124,44 e 24,97 a 87,32 $cm^3.mol^{-1}$, respectivamente, para os sistemas contendo óleos modelo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica e óleos brutos de bergamota e lavandim.

Os valores de volume molar em excesso variaram de 0,01 a 1,08; 0,03 a 1,13; 0,04 a 1,10; 0,76 a 1,70 e 0,80 a 2,43 $cm^3.mol^{-1}$, respectivamente, para estes mesmos sistemas.

Desta forma, observou-se que os valores de volume molar em excesso representam entre 0,01 e 3,16 % do valor do volume molar da mistura para o óleo de eucalipto; 0,01 e 2,77 % para o cravo; 0,02 e 2,84 % para o óleo de pimenta da Jamaica; entre 1,32 e 3,88 % para o óleo bruto de bergamota e entre 2,56 e 4,08 % para o óleo bruto de lavandim.

Por meio dos valores obtidos para o volume molar em excesso e volume molar das misturas, pode-se verificar que, de fato, os sistemas contendo óleos modelo são misturas mais próximas das ideais, uma vez que apresentaram menores valores de V^E relativos ao volume molar da mistura em comparação àqueles calculados para os sistemas contendo óleos brutos.

Quanto à descrição das viscosidades das fases terpênica e solvente, como observado para os sistemas modelo, a regra de Kay modificada e o modelo de Kendall e Monroe falharam na descrição dos valores experimentais referentes aos sistemas contendo óleos brutos.

Assim, a regra de mistura simples (fração mássica) aplicada à fase terpênica e o modelo Grunberg-Nissan associado à fase solvente foram utilizados para descrever as viscosidades dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, como pode ser verificado nas Figuras 5.36 a 5.39.

Para descrever as viscosidades dos sistemas contendo óleos brutos utilizando o modelo Grunberg-Nissan a seguinte estratégia foi adotada: a) inicialmente, um conjunto de parâmetros foi obtido para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota a partir dos dados de viscosidade dos compostos puros e das fases líquidas publicados anteriormente por Florido et al. (2014) e dos dados de composição das fases líquidas apresentados em Chiyoda et al. (2011); b) posteriormente, os parâmetros Grunberg-Nissan ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota (vide Tabela 5.18) foram usadas para descrever as viscosidades dos sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim.

Tabela 5.18 - Parâmetros Grunberg-Nissan ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota.

Par ij ^a	G _{ij}
12	-1,40
13	-124,30
14	-39,40
15	93,00
23	216,80
24	75,10
25	-177,50
34	-12,00
35	15,90
45	5,10

^a Limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).

Ademais, para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, a fração 1/2 da equação 4.33 foi omitida, uma vez que melhores resultados foram alcançados com esta modificação.

Para o sistema contendo óleo bruto de lavandim composto por hidrocarbonetos terpênicos, acetato de linalila, linalol, etanol e água, a exemplo da estratégia de modelagem dos dados de equilíbrio, os parâmetros do modelo Grunberg-Nissan referentes ao composto limoneno foram utilizados para descrever os hidrocarbonetos terpênicos.

Referente à descrição das viscosidades da fase terpênica, para ambos os sistemas contendo óleos brutos, o modelo Grunberg-Nissan falhou. Provavelmente, o conjunto de parâmetros ajustado para o sistema modelo de óleo de bergamota não é capaz de descrever corretamente as viscosidades de misturas com elevado número de componentes. Nos óleos essenciais brutos outros componentes, além dos monitorados neste trabalho, estão presentes (vide Tabelas 5.1 e 5.2) e, até mesmo em pequenas quantidades, poderiam exercer interações moleculares.

Neste sentido, um modelo como a regra de mistura simples, que não considera a interação entre as moléculas e contempla apenas a contribuição da viscosidade do composto puro, foi mais adequado para descrever as viscosidades experimentais da fase terpênica. O desempenho da regra de mistura pode ser verificado nas Figuras 5.36 a 5.39.

De forma contrária, provavelmente devido a sinergia entre os compostos etanol e água, como discutido por Belda et al. (2004), o modelo Grunberg-Nissan apresenta melhores resultados do que a regra de mistura simples no cálculo das viscosidades das fases solvente.

No entanto, como pode ser observado nas Figuras 5.36 a 5.39, as equações utilizadas para descrever as viscosidades das fases em equilíbrio, modelo Grunberg-Nissan e regra de mistura simples, embora sejam as que apresentam os menores valores de desvio, são capaz de descrever apenas o comportamento das propriedades físicas, sendo, portanto, necessária a correlação com modelos mais robustos, por exemplo, GC-UNIMOD (CAO et al., 1993) e UNIFAC-VISCO (CHEVALIER et al., 1988; GASTON-BONHOMME et al., 1994).

5.6 Extração líquido-líquido em coluna de discos rotativos perfurados

5.6.1 Desterpenação de óleo bruto de bergamota

De acordo com o item 4.2.15.2 foram realizados quatro experimentos de desterpenação de óleo de bergamota bruto em coluna de discos rotativos perfurados (PRDC). As condições experimentais utilizadas nestes ensaios podem ser verificadas na Tabela 4.2 enquanto a composição do óleo de bergamota bruto utilizado nestes experimentos pode ser visualizada na Tabela 5.1.

Entretanto, de maneira semelhante ao adotado durante a aquisição dos dados de equilíbrio de fases, para os ensaios de desterpenação em equipamento contínuo,

somente os compostos limoneno, acetato de linalila e linalol foram monitorados. Assim, os valores de composição do óleo bruto utilizados para os cálculos foram os valores normalizados para o limoneno, acetato de linalila e linalol, a saber: 39,70; 29,02 e 31,29 %.

Com relação às condições experimentais utilizadas, é importante ressaltar que, para o ensaio de número 2 (solvente etanol hidratado a 40 %, 40 rpm de velocidade de rotação dos discos e razão solvente/ alimentação igual a 1) verificou-se a inundação da coluna (Figura 5.40). Assim, para este ensaio não foram obtidos resultados.

Figura 5.40 - Ilustração da coluna de extração em condição de inundação. Experimento 2 sob as condições de processo: etanol hidratado a $39,3 \pm 0,4$ % de água, em massa; 40 rpm de velocidade de rotação dos discos; razão solvente/ alimentação igual a 1; $25,0 \pm 0,1$ °C de temperatura da água da camisa.

A fim de se avaliar a qualidade dos dados obtidos durante os experimentos de desterpenação, cálculos de balanço de massa global foram realizados para os ensaios, conforme metodologia descrita no item 4.2.16. Os valores percentuais de erro do balanço de massa global (equação 4.36) obtidos para os experimentos de números 1, 3 e 4 foram, respectivamente, 0,96; 1,12 e 2,91 %. Pode observar que os erros obtidos foram baixos, indicando a boa qualidade dos dados experimentais.

É importante mencionar que todos os experimentos atingiram o regime permanente, o qual é caracterizado pela pouca variação da composição das fases,

permanecendo praticamente constantes em função do tempo. Como exemplo, a Figura 5.41 apresenta os perfis de composição (em porcentagem mássica) do limoneno, acetato de linalila, linalol, etanol e água nas fases extrato e refinado em função do tempo de processo para o ensaio de número 1 (Razão 2, 40 rpm).

Figura 5.41 - Perfil de composição dos compostos na fases extrato ($\triangle$) e refinado ($\square$) em função do tempo de processo para o experimento 1 (Razão 2, 40 rpm). (a) Limoneno; (b) Acetato de linalila; (c) Linalol; (d) Etanol; (e) Água.

As composições médias das correntes de extrato e refinado coletadas durante os três experimentos são mostradas na Tabela 5.19, enquanto os valores das vazões mássicas médias das correntes de entrada e saída para os três experimentos realizados são apresentados na Tabela 5.20.

Com os valores médios de composição (Tabela 5.19) e de vazões (Tabela 5.20) das correntes de entrada e saída da coluna foi possível calcular os índices de extração dos compostos terpênicos para a fase extrato, ou fase solvente, de acordo com a equação 4.37. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 5.21.

Com base nas Tabelas 5.19 (composições das correntes extrato e refinado) e 5.21 (índices de extração), pode-se observar que, de maneira semelhante aos dados de equilíbrio, o solvente apresenta maior afinidade pelo linalol, seguido pelo acetato de linalila e limoneno.

Tabela 5.20 - Composição média (%) e propriedades físicas das correntes refinado (raf) e extrato (ext) compostas por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).

Refinado							
Exp.	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅	ρ (g/cm ³)	η (mPa.s)
1 ^a	31,3 ± 0,8	21,7 ± 0,4	15,6 ± 0,4	25,6 ± 0,7	5,8 ± 0,2	-	-
3 ^b	30,41 ± 0,02	21,39 ± 0,01	17,59 ± 0,01	25,06 ± 0,01	5,55 ± 0,01	0,85862 ± 0,00001	1,900 ± 0,006
4 ^c	27,20 ± 0,04	20,38 ± 0,05	19,5 ± 0,1	26,70 ± 0,10	6,20 ± 0,05	0,85961 ± 0,00001	1,974 ± 0,009
Extrato							
Exp.	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅	ρ (g/cm ³)	η (mPa.s)
1	1,8 ± 0,1	3 ± 0,2	6,5 ± 0,1	50 ± 1	38,7 ± 0,7	-	-
3	1,37 ± 0,01	1,99 ± 0,06	4,15 ± 0,01	53,8 ± 0,3	38,7 ± 0,4	0,89373 ± 0,00001	2,433 ± 0,005
4	0,89 ± 0,08	1,6 ± 0,1	4 ± 0,1	48,1 ± 0,6	45,4 ± 0,9	0,90241 ± 0,00001	2,483 ± 0,008

^a etanol hidratado a 39,8 ± 0,7 % de água; 40 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.
^b etanol hidratado a 42 ± 2 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.
^c etanol hidratado a 40,0 ± 0,9 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 1.

Tabela 5.19 - Vazões mássicas médias (g/min) das correntes alimentação, solvente, refinado e extrato.

Exp.	Alimentação (g/min)	Solvente (g/min)	Refinado (g/min)	Extrato (g/min)
1	1,65 ± 0,04	3,83 ± 0,02	1,8 ± 0,1	3,8 ± 0,2
3	1,58 ± 0,03	3,93 ± 0,01	1,59 ± 0,02	3,97 ± 0,01
4	1,59 ± 0,03	1,94 ± 0,01	2,0 ± 0,2	1,61 ± 0,01

Tabela 5.21 - Valores de índices de extração de compostos terpênicos para a fase solvente ou extrato.

Exp	Índice de Extração (%)			
	Limoneno	Acetato de Linalila	Linalol	Oxigenados ^a
1 ^b	10,5 ± 0,8	23 ± 2	47 ± 3	71 ± 2
3 ^c	8,7 ± 0,2	17,3 ± 0,6	33,4 ± 0,6	50,7 ± 0,6
4 ^d	2,3 ± 0,2	5,5 ± 0,4	12,9 ± 0,4	18,3 ± 0,3

^a soma de acetato de linalila e linalol.

^b etanol hidratado a 39,8 ± 0,7 % de água; 40 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 42 ± 2 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^d etanol hidratado a 40,0 ± 0,9 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 1.

Este fato é extremamente interessante ao processo, uma vez que o objetivo da desterpenação por extração líquido-líquido é o fracionamento do óleo em duas correntes, uma rica em hidrocarbonetos terpênicos e a outra rica em solvente e compostos oxigenados.

De acordo com os índices de extração apresentados na Tabela 5.21, pode-se inferir que, para uma mesma razão solvente/ alimentação, o aumento da velocidade de rotação dos discos promove a maior extração dos componentes do óleo para a fase extrato.

De fato, maiores velocidades de rotação são responsáveis pela formação de gotas menores de fase dispersa, no caso em estudo, do óleo essencial e, segundo Geankoplis (2003), gotas pequenas apresentam grandes áreas interfaciais contribuindo para o aumento da transferência de massa entre as correntes, aumentando, desta forma, os valores de índices de extração.

Adicionalmente, com base na Tabela 5.21, é possível verificar que, para uma mesma velocidade de rotação dos discos, a maior razão solvente/ alimentação está associada aos valores mais elevados de índice de extração dos compostos limoneno, acetato de linalila e linalol.

Adicionalmente, vale ressaltar que os dados apresentados na Tabela 5.21 estão de acordo com os dados de equilíbrio líquido líquido para o sistema de óleo bruto de bergamota e solvente etanol hidratado.

Nas correntes extrato e refinado, além dos compostos terpênicos, estão presentes também quantidades de solvente (etanol e água), o qual precisa ou não ser removido através de um processo adequado de dessolventização.

No que se refere à utilização de etanol e água como solvente para a desterpenação de óleos essenciais, a etapa de dessolventização pode não ser necessária, uma vez que o etanol apresenta grau alimentício e extratos alcoólicos de óleos essenciais são altamente solicitados pelas indústrias devido à alta solubilidade apresentada em soluções aquosas podendo, assim, ser facilmente adicionados a bebidas e perfumes. Além disso, estes extratos apresentam grande poder aromático e maior estabilidade devido ao fato das reações de oxidação serem reduzidas na presença de etanol (LI e TAMURA, 2008).

Entretanto, se uma dessolventização fosse necessária, seria importante conhecer a composição do extrato e refinado em base livre de solvente. Neste contexto, a Tabela 5.22 apresenta as composições do extrato e refinado em base livre de solvente, calculadas de acordo com a equação 4.38.

Tabela 5.22 - Composição média (%), em base livre de solvente, dos componentes limoneno (1), acetato de linalila (2) e linalol (3) presentes nas correntes refinado (raf.) e extrato (ext.) nos experimentos de desterpenação de óleo bruto.

Experimento	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₂₊₃
1 ^a	46 ± 1	31,6 ± 0,7	22,7 ± 0,6	54 ± 1
Raf. 3 ^b	43,82 ± 0,03	30,83 ± 0,02	25,35 ± 0,02	56,18 ± 0,02
4 ^c	40,5 ± 0,1	30,4 ± 0,1	29,1 ± 0,2	59,5 ± 0,2
1	16 ± 2	26 ± 3	57 ± 3	84 ± 4
Ext. 3	18 ± 1	26 ± 2	55 ± 2	82 ± 3
4	14 ± 3	24 ± 4	62 ± 4	86 ± 4

^a etanol hidratado a 39,8 ± 0,7 % de água; 40 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 42 ± 2 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 40,0 ± 0,9 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 1.

A magnitude do processo de desterpenação pode ser avaliada através da equação 4.39, a qual permite mensurar o quanto os compostos oxigenados (linalol e acetato de linalila) foram concentrados pelo processo de extração. A Tabela 5.23 apresenta os valores obtidos para os experimentos realizados com óleo de bergamota bruto.

Tabela 5.23 - Valores de concentração de compostos oxigenados no óleo desterpenado em relação ao óleo bruto.

Experimento	Acetato de Linalila	Linalol	Oxigenados
1 ^a	0,9 ± 0,1	1,8 ± 0,2	1,4 ± 0,2
3 ^b	0,91 ± 0,07	1,8 ± 0,1	1,36 ± 0,09
4 ^c	0,8 ± 0,2	2,0 ± 0,3	1,4 ± 0,2

^a etanol hidratado a 39,8 ± 0,7 % de água; 40 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 42 ± 2 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 40,0 ± 0,9 % de água; 20 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 1.

Pode-se verificar na Tabela 5.23 que o óleo desterpenado apresenta-se mais concentrado em compostos oxigenados em comparação ao óleo bruto. A concentração de aproximadamente 1,4 vezes foi obtida para todos os experimentos realizados.

Conforme citado por Gironi e Maschietti (2008) estão disponíveis para a comercialização frações de óleos essenciais concentradas de 5 a 20 vezes a composição de oxigenados presentes no óleo bruto. Ainda segundo mencionado pelos autores, frações que apresentem concentrações superiores a 20 vezes são consideradas exauridas em hidrocarbonetos terpênicos.

Desta maneira, pode-se inferir que nas condições de processo estudadas e apresentadas nesta etapa do trabalho ainda não foi possível a obtenção de frações que apresentem a concentração mínima comercial (5 vezes de concentração).

Neste contexto, com o objetivo de verificar a influência da composição do óleo na eficiência do processo de desterpenação foram realizados experimentos adicionais utilizando-se óleo de bergamota modelo, como apresentado no item 5.6.2.

5.6.2 Desterpenação de óleo modelo de bergamota

Com base nos resultados obtidos durante o processo de desterpenação do óleo bruto (vide item 5.6.1) verificou-se que as mudanças nas variáveis de operação não influenciaram de forma relevante a extração dos componentes oxigenados, principalmente no que diz respeito ao composto linalol.

De fato, por meio dos dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos por Chiyoda et al. (2011) para o sistema modelo de óleo de bergamota foi possível construir os gráficos mostrados na Figura 5.42, a qual apresenta o diagrama de distribuição

linalol (w_3) entre as fases terpênica e solvente, em base total e em base livre de linalol, para os solventes contendo cerca de 30 e 40 % de água, em massa.

Figura 5.42- Diagrama de distribuição do linalol para os solventes contendo cerca de 30 (○, ●) e 40 % (□, ■) de água, em massa. (a) base total (BT); (b) base livre de linalol (BL).

Pode-se observar na Figura 5.42 que, em ambas as bases e para ambos os solventes estudados, as curvas de equilíbrio não são retas, tendendo a apresentar um comportamento de parábola.

Para o caso do solvente contendo cerca de 40 % de água, nota-se na Figura 5.42 que o teor de linalol na fase solvente aumenta com o aumento do teor de linalol na fase terpênica até aproximadamente a fração mássica de 0,15 em base total, ou 0,2 em base livre. A partir destes valores, o teor de linalol na fase solvente parece não ser fortemente influenciado pelo aumento da fração mássica de linalol na fase terpênica.

O óleo de bergamota bruto apresenta fração mássica de linalol, em base total, aproximadamente igual a 0,29 (vide Tabela 5.1), ou seja, valor maior do que o valor de fração mássica de 0,15. Assim, para o óleo bruto estudado, a fração mássica de linalol na fase solvente parece não ser influenciada de maneira significativa pela fração mássica de linalol na fase terpênica, fato este que poderia explicar as dificuldades encontradas na extração dos compostos oxigenados presentes no óleo bruto.

Portanto, com base nos comentários anteriores relacionados à dificuldade de se extrair o linalol do óleo de bergamota bruto, optou-se por estudar o processo de desterpenação em sistemas modelo de óleo de bergamota.

Desta maneira, para simular o óleo de bergamota foram utilizados os componentes acetato de linalila e limoneno na razão 1/1,1 e 5 % de linalol em base total na composição de alimentação equivalente a 5,2 % de linalol em base livre.

As condições experimentais utilizadas no processo de desterpenação de óleo modelo de bergamota podem ser consultadas na Tabela 4.3.

Cálculos de balanço de massa global foram realizados para os experimentos realizados, conforme metodologia descrita no item 4.2.15. Os valores de erro do balanço de massa global (equação 4.36) são apresentados na Tabela 5.24, para a primeira e segunda replicata.

Tabela 5.24 - Valores de erro do balanço de massa global (E_{BMG}) para cada experimento de desterpenação de óleo modelo de bergamota.

Experimento	E_{BMG} 1ª replicata (%)	E_{BMG} 2ª replicata (%)
5	0,04	1,00
6	2,03	3,57
7	0,55	1,92
8	5,90	6,99
9	1,50	3,84
10	1,19	4,09
11	1,27	2,09

Com base nos valores calculados para o balanço de massa global pode-se observar que os erros obtidos foram, de maneira geral, baixos, indicando a boa qualidade dos dados experimentais.

É importante mencionar que todos os experimentos realizados de desterpenação em coluna atingiram o regime permanente. Para exemplificar esta observação as Figuras 5.43 e a 5.44 apresentam, respectivamente, os perfis de composição (em porcentagem mássica) de limoneno, acetato de linalila, linalol, etanol e água nas fases extrato e refinado em função do tempo de processo para os

experimentos de números 6 (Razão 2, 100 rpm e solvente hidratado a 30 %, em massa) e 8 (Razão 2, 100 rpm e solvente hidratado a 40 %, em massa).

Figura 5.43 - Perfil de composição dos compostos na fases extrato (Δ) e refinado (□) em função do tempo de processo para o experimento 6 (Razão 2, 100 rpm e solvente hidratado a 30 %, em massa). (a) Limoneno; (b) Acetato de linalila; (c) Linalol; (d) Etanol; (e) Água.

Figura 5.44 - Perfil de composição dos compostos na fases extrato (Δ) e refinado (□) em função do tempo de processo para o experimento 8 (Razão 2, 100 rpm e solvente hidratado a 40 %, em massa). (a) Limoneno; (b) Acetato de linalila; (c) Linalol; (d) Etanol; (e) Água.

Os perfis de composição (em porcentagem mássica) do composto linalol em função do tempo de processo para os solventes hidratados a 30 e 40 % de água, em massa, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.45 e 5.46.

Figura 5.45 - Perfil de concentração do linalol (3) nas fases extrato (E, ■) e refinado (R, □) em função do tempo de processo para solvente hidratado a 30 %, em massa. (a) Experimento 5 (Razão 2, 80 rpm); (b) Experimento 6 (Razão 2, 100 rpm); (c) Experimento 7 (Razão 3, 80 rpm).

Figura 5.46- Perfil de concentração do linalol (3) nas fases extrato (E, ■) e refinado (R, □) em função do tempo de processo para solvente hidratado a 40 %, em massa. (a) Experimento 8 (Razão 2, 100 rpm); (b) Experimento 9 (Razão 3, 100 rpm); (c) Experimento 10 (Razão 3, 150 rpm); (d) Experimento 11 (Razão 3, 80 rpm).

Por meio das Figuras 5.45 e 5.46 é possível verificar as mudanças na composição de linalol associadas às diferentes condições experimentais avaliadas, sendo a maior extração do referido composto observada para o solvente hidratado com 30 % de água.

As composições médias das fases refinado e extrato obtidas para os ensaios de desterpenação de óleo de bergamota modelo são apresentadas na Tabela 5.25.

Como comentado anteriormente, o conhecimento da composição do extrato e refinado em base livre de solvente é muito importante para os casos nos quais a dessolventização das correntes extrato e refinado se faz necessária, uma vez que nestes fluxos além dos compostos terpênicos, estão presentes também quantidades de solvente (etanol e água). Sendo assim, a Tabela 5.26 apresenta as composições do extrato e refinado em base livre de solvente, calculadas de acordo com a equação 4.38.

De maneira geral, na Tabela 5.26 pode-se verificar que os extratos que apresentam as maiores composições de linalol em base livre de solvente e os menores teores de limoneno são aqueles obtidos com a utilização do solvente com 40 % de água, em massa. Estes resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que, com base nos dados de equilíbrio líquido-líquido verifica-se que a seletividade do solvente aumenta com a maior hidratação do solvente. Assim, o aumento do teor de água no solvente é responsável pela melhor diferenciação do soluto e dos diluentes pelo solvente.

De posse da composição das correntes extrato (rica em solvente) e das vazões médias das correntes de alimentação e extrato foi possível calcular, via equação 4.37, os índices de extração dos compostos de interesse presentes no óleo modelo (limoneno, acetato de linalila e linalol) para o extrato, ou fase solvente.

Os resultados obtidos para os índices de extração bem como os resultados da análise estatística são apresentados na Tabela 5.27, na qual a comparação dos índices de extração é resultante da modificação dos valores das variáveis de processo razão solvente/ alimentação, velocidade de rotação dos discos e hidratação do solvente.

Tabela 5.25 - Composição média (%) e propriedades físicas das correntes refinado (raf) e extrato (ext) compostas por limoneno (1), acetato de linalila (2), linalol (3), etanol (4) e água (5).

Refinado						
Exp.	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅	η (mPa.s)
5 ^a	58,8 ± 0,6	30,5 ± 0,3	0,4 ± 0,1	9,1 ± 0,2	1,21 ± 0,01	0,8496 ± 0,0002
6 ^b	61,8 ± 0,3	28,6 ± 0,1	0,29 ± 0,05	8,2 ± 0,1	0,99 ± 0,01	0,84911 ± 0,0003
7 ^c	69,3 ± 0,9	23,1 ± 0,7	0,14 ± 0,01	6,6 ± 0,2	0,76 ± 0,05	0,848 ± 0,002
8 ^d	46,37 ± 0,07	40,58 ± 0,05	2,38 ± 0,01	9,40 ± 0,01	1,28 ± 0,01	0,8564 ± 0,0001
9 ^e	50,7 ± 0,3	38,3 ± 0,3	1,24 ± 0,07	8,52 ± 0,01	1,27 ± 0,01	0,8550 ± 0,0001
10 ^f	52,1 ± 0,5	38,2 ± 0,2	0,89 ± 0,01	7,8 ± 0,2	0,94 ± 0,02	0,8551 ± 0,0001
11 ^g	48,2 ± 0,4	39,4 ± 0,2	2,1 ± 0,1	9,13 ± 0,05	1,22 ± 0,04	0,8554 ± 0,0002
Extrato						
Exp.	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₄	100w ₅	η (mPa.s)
5	5,3 ± 0,4	10,8 ± 0,3	1,63 ± 0,01	56,1 ± 0,3	26 ± 1	0,8638 ± 0,0001
6	5,1 ± 0,3	10,5 ± 0,5	1,56 ± 0,07	56,8 ± 0,2	26,0 ± 0,7	0,8636 ± 0,0001
7	4,93 ± 0,03	9,03 ± 0,04	1,12 ± 0,02	59,0 ± 0,1	25,9 ± 0,1	0,8633 ± 0,0005
8	0,94 ± 0,01	2,83 ± 0,03	0,93 ± 0,01	51,84 ± 0,05	43,46 ± 0,09	0,8943 ± 0,0003
9	1,35 ± 0,01	3,72 ± 0,01	0,92 ± 0,03	55,2 ± 0,8	38,8 ± 0,9	0,8871 ± 0,0005
10	1,40 ± 0,01	3,93 ± 0,03	0,99 ± 0,02	54,85 ± 0,04	38,83 ± 0,06	0,8876 ± 0,0002
11	1,22 ± 0,09	3,6 ± 0,2	1,09 ± 0,04	53,7 ± 0,1	40,4 ± 0,5	0,8887 ± 0,0005

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Tabela 5.26 - Composição média (%), em base livre de solvente, dos componentes limoneno (1), acetato de linalila (2) e linalol (3) presentes nas correntes refinado (raf.) e extrato (ext.) dos experimentos de desterpenação de óleo modelo.

Exp.	100w ₁	100w ₂	100w ₃	100w ₂₊₃
5 ^a	65,4 ± 0,4	34,1 ± 0,3	0,45 ± 0,1	34,5 ± 0,4
6 ^b	68,1 ± 0,2	31,5 ± 0,2	0,32 ± 0,06	31,9 ± 0,2
7 ^c	74,7 ± 0,8	25,0 ± 0,8	0,16 ± 0,01	25,1 ± 0,8
Raf. 8 ^d	51,91 ± 0,07	45,43 ± 0,06	2,66 ± 0,01	48,09 ± 0,07
9 ^e	56,2 ± 0,4	42,4 ± 0,3	1,37 ± 0,07	43,8 ± 0,4
10 ^f	57,2 ± 0,4	41,9 ± 0,4	0,97 ± 0,01	42,8 ± 0,4
11 ^g	53,8 ± 0,4	43,9 ± 0,2	2,3 ± 0,1	46,2 ± 0,4
5	29 ± 1	60,7 ± 0,6	10 ± 1	71 ± 2
6	29,94 ± 0,05	61,00 ± 0,01	9,06 ± 0,04	70,06 ± 0,05
7	32,7 ± 0,3	59,9 ± 0,1	7,4 ± 0,1	67,3 ± 0,3
Ext. 8	20,03 ± 0,07	60,2 ± 0,1	19,80 ± 0,08	80,0 ± 0,2
9	22,6 ± 0,3	62,0 ± 0,1	15,4 ± 0,5	77,4 ± 0,6
10	22,17 ± 0,05	62,2 ± 0,3	15,7 ± 0,3	77,8 ± 0,6
11	20,6 ± 0,4	60,83 ± 0,08	18,5 ± 0,3	79,3 ± 0,4

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3;

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Para cada uma das comparações apresentadas na Tabela 5.27, duas variáveis foram fixadas, sendo as mudanças observadas referentes apenas a variável não fixada. Desta maneira, por exemplo, o impacto do aumento da razão solvente/ alimentação foi avaliado por meio da comparação dos experimentos 5 e 7 para o solvente hidratado a 30 % e dos experimentos 8 e 9 para o solvente com 40 % de água.

Com base na Tabela 5.27 pode-se inferir que, dentre os componentes do óleo essencial modelo, o linalol migra mais para a fase solvente ou extrato seguido pelo acetato de linalila e limoneno.

Tabela 5.27 - Valores e análise estatística dos índices de extração de compostos terpênicos para a fase solvente.

Efeito da Razão Solvente/ Alimentação			
Solvente 30 %			
Índice de Extração (%)	2 (exp. 5 ^b)	3 (exp. 7 ^d)	
Limoneno	28,6 ± 0,4 ^A	41 ± 1 ^B	
Acetato de linalila	60,1 ± 0,5 ^A	75 ± 2 ^B	
Linalol	83 ± 3 ^A	89,7 ± 0,5 ^B	
Oxigenados ^a	63 ± 2 ^A	76 ± 1 ^B	
Solvente 40 %			
Índice de Extração (%)	2 (exp. 8 ^e)	3 (exp. 9 ^f)	
Limoneno	5,49 ± 0,04 ^A	11,9 ± 0,5 ^B	
Acetato de linalila	16,8 ± 0,2 ^A	33 ± 1 ^B	
Linalol	52,4 ± 0,2 ^A	80,97 ± 0,09 ^B	
Oxigenados ^a	20,2 ± 0,2 ^A	37,9 ± 0,9 ^B	
Efeito da Velocidade de Rotação			
Solvente 30 %			
Índice de Extração (%)	80 (exp. 5 ^b)	100 (exp. 6 ^c)	
Limoneno	28,6 ± 0,4 ^A	28,63 ± 0,07 ^A	
Acetato de linalila	60,1 ± 0,5 ^A	59,0 ± 0,3 ^A	
Linalol	83 ± 3 ^A	83,3 ± 0,1 ^A	
Oxigenados ^a	63 ± 2 ^A	61,3 ± 0,3 ^A	
Solvente 40 %			
Índice de Extração (%)	80 (exp 11 ^h)	100 (exp. 9 ^f)	150 (exp. 10 ^g)
Limoneno	9,2 ± 0,8 ^A	11,9 ± 0,5 ^B	12,3 ± 0,6 ^B
Acetato de linalila	27 ± 2 ^A	33 ± 1 ^B	35 ± 2 ^B
Linalol	66 ± 3 ^A	80,97 ± 0,09 ^B	84,8 ± 0,2 ^B
Oxigenados ^a	31 ± 2 ^A	37,9 ± 0,9 ^B	40 ± 1 ^B
(continua)			

Tabela 5.27 - Valores e análise estatística dos índices de extração de compostos terpênicos para a fase solvente (continuação).

Efeito do Teor de Água no Solvente		
Índice de Extração (%)	Solvente 30 % (exp. 6 ^c)	Solvente 40 % (exp. 8 ^e)
Limoneno	28,63 ± 0,07 ^A	5,49 ± 0,04 ^B
Acetato de linalila	59,0 ± 0,3 ^A	16,8 ± 0,2 ^B
Linalol	83,3 ± 0,1 ^A	52,4 ± 0,2 ^B
Oxigenados ^a	61,3 ± 0,3 ^A	20,2 ± 0,2 ^B

Índice de Extração (%)	Solvente 30 % (exp. 7 ^d)	Solvente 40 % (exp. 11 ^h)
Limoneno	41 ± 1 ^A	9,2 ± 0,8 ^B
Acetato de linalila	75 ± 2 ^A	27 ± 2 ^B
Linalol	89,7 ± 0,5 ^A	66 ± 3 ^B
Oxigenados ^a	76 ± 1 ^A	31 ± 2 ^B

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

^a soma de acetato de linalila e linalol.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^d etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 150 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^h etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

De fato, no estudo do equilíbrio líquido-líquido dos sistemas de óleo de bergamota real e modelo, foi observado para os compostos do óleo um maior valor de *k* para linalol, seguido do acetato de linalila e limoneno.

Com o intuito de melhorar a visualização do impacto das variáveis de processo razão solvente/ alimentação, velocidade de rotação dos discos e teor de hidratação do solvente nos índices de extração a Figura 5.47 será analisada em conjunto com os dados apresentados na Tabela 5.27.

Com base na Tabela 5.27 e nas Figuras 5.47a e 5.47b, verifica-se que para ambos os solventes estudados a mudança da razão solvente/ alimentação de 2 para 3 está associada a um aumento estatisticamente significativo, ao nível de 5 % de

significância pelo teste de Duncan, dos índices de extração dos compostos do óleo essencial. Estas observações estão de acordo com o comportamento observado no estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleo bruto de bergamota e solvente etanol hidratado.

A Figura 5.47 apresenta a comparação dos índices de extração dos compostos terpênicos para a fase solvente ou extrato.

Para os sistemas contendo óleo bruto verificou-se que o aumento da razão mássica entre solvente e alimentação é responsável por maiores valores de coeficiente de distribuição (k), ou seja, pela maior migração dos compostos para a fase solvente.

O efeito da velocidade de rotação dos discos sobre os índices calculados pode ser verificado nas Figuras 5.47c e 5.47d, nas quais, através da análise visual e dos resultados da comparação estatística apresentados na Tabela 5.27 pode-se inferir que para o solvente hidratado a 30 %, as duas velocidades de rotação avaliadas promoveram índices similares, ou seja, diferenças estatisticamente significativas não foram observadas.

Com relação ao solvente hidratado a 40 %, pode-se observar que, dentre as três velocidades estudadas, apenas a menor (80 rpm) foi responsável pela obtenção de valores de índice de extração diferentes, ao nível de 5 % de significância pelo teste de Duncan.

Gonçalves (2013) estudou o processo de desterpenação de óleo cítrico modelo, composto por limoneno e linalol, em PRDC utilizando etanol hidratado a 30 e 40% de água, em massa, como solvente. Neste trabalho, verificou-se que o aumento da velocidade de rotação dos discos de 150 para 200 e, posteriormente para 250 rpm, não produziu efeito significativo ao nível de 5 % de significância pelo teste de Duncan nos índices de extração de limoneno, para nenhum dos solventes estudados.

Referente aos índices de extração de linalol, para o solvente com 40 % de água, mudanças nas velocidades de rotação dos discos também não ocasionaram efeito significativo sobre a extração de linalol. Entretanto, para o etanol hidratado a 30 % de água, em massa, observou-se que apenas a menor rotação (150 rpm) foi responsável pela obtenção de valores de índices de extração diferentes, ao nível de 5 % de significância pelo teste de Duncan (GONÇALVES, 2013).

Figura 5.47 - Comparação dos índices de extração dos compostos terpênicos para a fase solvente ou extrato. (a) Efeito da razão para solvente 30 % e 80 rpm; (b) Efeito da razão para solvente 40 % e 100 rpm; (c) Efeito da velocidade de rotação dos discos para solvente 30 % e razão 2; (d) Efeito da velocidade de rotação dos discos para solvente 40 % e razão 3; (e) Efeito da hidratação do solvente para 100 rpm e razão 2; (f) Efeito da hidratação do solvente para 80 rpm e razão 3.

Segundo Gonçalves (2013), possivelmente, para o solvente com 30 % de água, a diminuição da extração de linalol verificada com o aumento da velocidade poderia estar associada a maior dispersão axial o que levaria a cisões no escoamento das fases e, conseqüentemente, a menor transferência de massa.

Com base nos dados apresentados nesta tese a respeito do efeito da velocidade de rotação dos discos sobre o índice de migração dos compostos, observa-se que resultados divergentes dos obtidos por Gonçalves (2103) foram obtidos.

No caso em estudo, observa-se que para o solvente com 40 % de água, a mudança da velocidade rotação de 80 para 100 rpm é responsável pelo aumento significativo de todos os índices de extração. Entretanto, quando a velocidade de rotação é aumentada de 100 para 150 rpm, efeitos significativos não são verificados.

Possivelmente as diferenças no comportamento dos índices de extração encontradas entre este trabalho e o estudo de Gonçalves (2013) poderiam estar associadas às composições dos óleos modelo utilizados. No presente estudo o sistema modelo apresenta um componente a mais do que no trabalho de Gonçalves (2013), o acetato de linalila, sendo a presença deste composto responsável por mudanças nas propriedades físicas do sistema.

Como pode ser verificado na Tabela 5.25, nos experimentos de desterpenação de óleo modelo de bergamota foram observadas diferenças de densidade e viscosidade entre as fases extrato e refinado na ordem de $0,01 \text{ g/cm}^3$ e $0,9 \text{ mPa.s}$, para o solvente com 30 % de água e $0,03 \text{ g/cm}^3$ e $1,0 \text{ mPa.s}$, para o solvente com 40 % de água. As diferenças de densidade e viscosidade entre as fases líquidas observadas neste estudo são, de fato, menores do que as obtidas por Gonçalves (2013) ($0,03 \text{ g/cm}^3$ e $1,1 \text{ mPa.s}$, para o solvente com 30 % de água e $0,05 \text{ g/cm}^3$ e $1,3 \text{ mPa.s}$, para o solvente com 40 % de água). Sendo assim, estes comentários poderiam explicar as divergências encontradas entre os estudos de desterpenação dos dois tipos de óleos modelo em coluna de extração líquida.

Segundo Sá (2007), as velocidades de rotação podem influenciar a transferência de massa de duas maneiras diferentes. O aumento da velocidade de rotação dos discos eleva a turbulência no sistema, reduzindo o tamanho das gotas de óleo, ampliando, assim, o grau de mistura interna em cada fase e a área de contato entre elas, beneficiando a transferência de massa. De maneira antagônica, uma agitação muito intensa dificulta a transferência mássica, pois tende a aumentar a dispersão axial e a mistura retroativa, uma vez que a maior rotação dos discos aumenta a barreira ao escoamento contra-corrente das fases (ao ampliar a força

centrífuga nas regiões próximas aos discos) e diminui o tamanho das gotas de óleo ao ponto de facilitar o arraste destas pela fase contínua.

Desta forma, possivelmente, para o solvente com 40 % de água, em um primeiro momento, de 80 para 100 rpm, o aumento da velocidade de rotação favoreceu a transferência de massa. Já quando se ultrapassa o valor igual a 100 rpm, provavelmente os efeitos de dispersão axial e a mistura retroativa ficaram muito proeminentes de maneira a dificultar uma maior extração dos compostos.

Ainda no que se refere ao aumento da velocidade de rotação, para os diferentes solventes estudados, dois comportamentos distintos dos índices de extração foram observados. Para o solvente com 30 %, o valor de velocidade de rotação parece não influenciar de maneira significativa a extração dos compostos. Já para o etanol com 40 % de água, a mudança de 80 para 100 rpm foi responsável pelo aumento da migração dos compostos.

Estas divergências poderiam estar associadas às propriedades físicas do óleo modelo e dos solventes estudados. Conforme estudado por Koshima (2011), para o sistema modelo de bergamota e solventes com cerca de 30 e 40 % de água, em massa, a diferença de densidade entre as fases líquidas em equilíbrio aumenta com o aumento do teor de água no etanol.

Segundo Treybal (1955), a maior eficiência do processo de separação está relacionada, também, a maior diferença de densidade entre as fases. Desta forma, o fato de que o aumento da velocidade de rotação favorece apenas a extração dos compostos quando o solvente com 40 % de água é empregado, poderia ser explicado pela maior diferença de densidade entre as fases apresentadas pelo referido etanol hidratado.

Nas Figuras 5.47e e 5.47f, o impacto da hidratação do solvente sobre os índices de extração é avaliado. Nota-se que, independente da razão estudada, o aumento do teor de água no solvente é responsável pela diminuição estatisticamente significativa dos índices de extração dos compostos terpênicos (vide Tabela 5.27).

A observação sobre a diminuição da extração dos compostos do óleo com a maior hidratação do solvente está de acordo com os dados de equilíbrio, uma vez que a água diminui a solubilidade das fases o que leva a uma menor partição dos componentes.

De maneira geral, observa-se na Tabela 5.27 que a maior extração dos compostos do óleo essencial (limoneno, linalol e acetato de linalila) foi obtida através do experimento 7, o qual utiliza as seguintes condições experimentais: razão solvente/ alimentação igual a 3, 80 rpm de velocidade de rotação dos discos e etanol hidratado a 30 % de água, em massa. Já o menor índice de extração de limoneno foi obtido com as seguintes condições experimentais: razão solvente/ alimentação igual a 2, 100 rpm de velocidade de rotação dos discos e etanol hidratado a 40 % de água, em massa (experimento 8).

Com base nos dados apresentados, verifica-se que o estudo dos índices de extração é muito importante para a avaliação do impacto das variáveis no processo de transferência de massa, entretanto para uma análise mais completa do fracionamento dos compostos, bem como para a escolha da melhor condição de operação da coluna, o conhecimento da magnitude do processo de separação se faz necessário.

A magnitude do processo de desterpenação pode ser avaliada através da equação 4.39, a qual permite mensurar o quanto os compostos oxigenados (linalol e acetato de linalila) foram concentrados pelo processo de extração. A Tabela 5.28 apresenta os valores obtidos para todos os experimentos realizados, bem como os resultados da análise estatística realizada utilizando-se o teste de Duncan ao nível de significância de 5 %.

Por meio da análise estatística apresentada na Tabela 5.28 pode-se inferir que, independente das condições de processo estudadas, o linalol é o composto oxigenado que mais se transfere para a fase extrato e, para este componente, maiores valores são obtidos com a utilização do solvente hidratado a 40 %. As condições utilizadas no experimento 8 possibilitaram, de fato, a maior concentração de linalol, cerca de 4 vezes em comparação ao óleo modelo inicial.

Desta maneira, pode-se inferir que nas condições experimentais de processo estudadas para a desterpenação de óleo modelo de bergamota não foi possível a obtenção de frações que apresentem a concentração mínima comercial, 5 vezes de concentração, conforme Gironi e Maschietti (2008).

Entretanto, vale ressaltar que os experimentos realizados nesta tese representam um primeiro esforço no sentido do estudo do processo de desterpenação de óleo essencial em coluna de extração líquida. É importante

mentonar que até o momento informações sobre a desterpenação do óleo de bergamota bruto ou modelo em coluna de extração não estão disponíveis na literatura.

Tabela 5.28 - Valores de concentração de compostos oxigenados (em termos de número de vezes que os compostos oxigenados foram concentrados) no óleo desterpenado em relação ao óleo modelo inicial.

Experimento	Acetato de Linalila	Linalol	Oxigenados
5 ^a	1,28 ± 0,01 ^{BC}	1,90 ± 0,01 ^C	1,34 ± 0,01 ^C
6 ^b	1,29 ± 0,01 ^B	1,81 ± 0,02 ^D	1,34 ± 0,01 ^C
7 ^c	1,26 ± 0,01 ^D	1,51 ± 0,03 ^E	1,28 ± 0,01 ^D
8 ^d	1,28 ± 0,01 ^C	4,01 ± 0,03 ^A	1,54 ± 0,01 ^A
9 ^e	1,32 ± 0,01 ^A	3,2 ± 0,1 ^B	1,49 ± 0,01 ^B
10 ^f	1,32 ± 0,01 ^A	3,2 ± 0,1 ^B	1,50 ± 0,01 ^B
11 ^g	1,29 ± 0,01 ^B	3,13 ± 0,06 ^B	1,50 ± 0,01 ^B

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

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Em suma, o experimento de número 8, cujas condições de processo foram etanol hidratado a 40 % de água, 100 rpm de velocidade de rotação do eixo e razão solvente/ alimentação igual 2 foi o que proporcionou a maior concentração dos compostos oxigenados, sendo responsável também pela menor extração de limoneno (vide Tabela 5.27)

Com base na Tabela 5.28, verifica-se que as condições experimentais utilizadas no ensaio 7 (etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3) foram responsáveis pela menor concentração dos compostos oxigenados, embora tenha sido o ensaio no qual os maiores índices de extração foram obtidos de acordo com a Tabela 5.27.

Como mencionado anteriormente, é possível inferir que para uma análise mais completa do processo de fracionamento dos compostos, bem como para a escolha da melhor condição de operação da coluna, de fato, o conhecimento da magnitude do processo é imprescindível.

Sendo assim, a melhor condição de operação da coluna, em termos de maior concentração de compostos oxigenados em relação ao óleo inicial, ou seja, a condição na qual se obteve um extrato mais purificado em compostos oxigenados foi a do experimento 8.

Adicionalmente aos índices de extração e magnitude de concentração do óleo final (Tabelas 5.27 e 5.28), a transferência de massa do soluto também foi avaliada por meio da estimativa do número de unidades de transferência (N_{tOE}) e dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa (K_{Ea}), calculados via equações 4.40 e 4.42, respectivamente.

O cálculo do número de unidades de transferência é uma estimativa para o tamanho do equipamento de extração necessário para se obter a concentração desejada dos compostos de interesse, sendo o número de unidades de transferência, então, uma medida da dificuldade da transferência de massa (TREYBAL, 1955), podendo ser considerado como uma indicação do número de estágios ideais que foram alcançados em uma extração utilizando um equipamento diferencial (PINA, 2001).

Ainda segundo Pina (2001), os coeficientes de transferência de massa expressam a taxa de difusão em termos de gradientes globais de concentração, ou seja, eliminam a necessidade de se conhecer as concentrações na interface.

Com relação ao cálculo do número de unidades de transferência, a metodologia proposta por Treybal (1955) foi estudada e adaptada para os casos em estudo nesta tese de doutorado. Para a estimativa dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa, adaptações da metodologia utilizada pelo grupo de pesquisa também foram realizadas.

Anteriormente à proposição desta abordagem de cálculo adotava-se, para a estimativa dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa e número de unidades de transferência, a metodologia empregada por Gonçalves (2013). De fato, os métodos de cálculo utilizados por este autor foram extensivamente utilizados em trabalhos anteriores relacionados ao grupo de

pesquisa os quais abordavam a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido (RODRIGUES et al., 2014).

Para os estudos envolvendo óleos vegetais, a abordagem utilizada era muito eficaz, uma vez que utilizando-se a base livre do componente que se transfere, no caso os ácidos graxos, as curvas de equilíbrio apresentavam-se como retas, possibilitando desta maneira o correto emprego das metodologias.

No estudo de Gonçalves (2013), sobre a desterpenação de óleo cítrico modelo, para alguns casos o autor conseguiu utilizar a metodologia empregada para o cálculo do número de estágios de coluna para desacidificação de óleos vegetais. Entretanto, verificou-se a necessidade de uma nova forma de cálculo, a qual possibilitasse obter valores de número de estágios quando as curvas de equilíbrio não fossem retas.

Por meio do estudo dos dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo de óleo de bergamota e solvente etanol hidratado reportados por Chiyoda et al. (2011), foi possível observar que as curvas de equilíbrio, para os solventes com cerca de 30 e 40 % de água, não são retas, mas sim parábolas, mesmo quando a mudança de base total para base livre de soluto é empregada, como pode ser verificado na Figura 5.42.

Assim, as metodologias de cálculo propostas nesta tese seriam as mais adequadas para os casos onde as curvas de equilíbrio não são retas.

Diante destes novos procedimentos de cálculo para a estimativa do número de unidades de transferência, diversas adaptações foram realizadas a fim de se transpor os inúmeros obstáculos encontrados.

Neste item, somente as adaptações que melhor se adequaram aos sistemas em estudo serão apresentadas e discutidas. Entretanto a descrição de todas as tentativas realizadas pode ser verificada no Apêndice IV.

Para a estimativa dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa e número de unidades de transferência, Treybal (1955) apresenta equações baseadas na fase extrato e refinado, sendo a escolha da base de cálculo mais adequada fundamentada na identificação da principal resistência à difusão, através da análise dos valores de coeficiente de distribuição, k (equação 4.11).

Para os sistemas em estudo, duas fases líquidas estão envolvidas no processo de desterpenação de óleos essenciais por extração por solventes e são as fases extrato e refinado.

Conforme explicitado na equação 4.11, o coeficiente de distribuição k é a razão entre as frações mássicas de determinado composto nas fases solvente ou extrato e terpênica ou refinado.

Assim, se o soluto apresentar um k pequeno (valores menores que a unidade), significa que ele é muito solúvel na fase refinado e a principal resistência à difusão se encontra, então, na fase extrato, sendo dito, portanto, que a fase extrato é quem controla o processo de transferência de massa. Por outro lado, se os valores obtidos para o k apresentarem-se grandes, a principal resistência à difusão encontra-se na fase refinado, ou seja, o soluto apresenta grande solubilidade na fase solvente e, neste caso, a transferência de massa é controlada pela fase refinado (TREYBAL, 1955).

No estudo do equilíbrio de fases de sistemas contendo óleo de bergamota modelo e solvente etanol hidratado (KOSHIMA, 2011; CHIYODA et al., 2011), foi verificado que os valores de k sempre apresentavam valores menores que a unidade, ou seja, para os casos em estudo a principal resistência a difusão se encontra na fase extrato. Desta forma, para as estimativas do número de unidades de transferência e dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa a base extrato foi adotada.

Com relação ao procedimento para o cálculo dos valores de coeficientes volumétricos globais de transferência de massa sugeridos por Treybal (1955), verificou-se nesta bibliografia que, para os casos em que a linha de operação e/ou a relação de equilíbrio são diferentes de retas, a metodologia apresentada em Sherwood e Pigford (1952) deveria ser utilizada.

Assim, aplicando a teoria da absorção descrita em Sherwood e Pigford (1952) para o processo de extração líquido-líquido pode-se escrever a equação 5.25, que é a forma menos simplificada da equação 4.42.

$$E(w_{3,S} - w_{3,E}) = K_E a v (w_{3,E} - w_{3,E}^*) dw \quad (5.25)$$

Onde E é a vazão mássica do extrato ou fase solvente em base total (kg/s), w_3 é a fração mássica de linalol em base total, w_3^* é a fração mássica de linalol na fase

extrato ou solvente em base total em equilíbrio com a fase refinado no topo da coluna de extração, K_E é o coeficiente global de transferência de massa ($\text{kg linalol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg linalol/kg fase solvente})$), a é a área de transferência de massa por unidade de volume da região de extração (m^2/m^3), v é o volume da região de extração (m^3) e os subíndices E e S se referem as correntes extrato e solvente, respectivamente.

Segundo Sherwood e Pigford (1952), para os casos em que a curva de equilíbrio e a linha de operação são lineares ao longo da faixa de valores estudados, frequentemente a equação 5.25 pode ser simplificada utilizando-se a substituição da integração do termo $(w_{3,E} - w_{3,E}^*)dw$ pela média logarítmica nos extremos da coluna, originando a equação 4.42.

Desta forma, para o estudo do processo de desterpenação do óleo de bergamota modelo, contendo cerca de 5 % de linalol na alimentação (vide Fig 5.42), é possível e teoricamente correto simplificar a equação 5.25 como apresentado na equação 4.42 uma vez que, para este teor de linalol, a curva de equilíbrio pode ser considerada uma reta.

Analisando-se as composições das fases refinado e extrato obtidas para os ensaios de desterpenação de óleo de bergamota modelo apresentadas na Tabela 5.25 nota-se que o acetato de linalila apresenta composições expressivamente maiores do que o linalol.

De fato, na mistura inicial (alimentação) correspondente ao óleo modelo de bergamota havia muito mais acetato de linalila do que linalol, cerca de 47 % do primeiro composto contra 5 % do último. Desta forma, a diferença de valores entre as composições das fases líquidas obtida para os referidos compostos oxigenados era esperada.

Em suma, verifica-se que o acetato de linalila, apesar de apresentar menor k comparado ao linalol, ou seja, de não ser o soluto que mais se transfere, está presente em grandes quantidades nas fases líquidas oriundas do processo de desterpenação e, possivelmente, poderia interferir nos cálculos de N_{tOE} e K_{Ea} .

Assim, os cálculos para a estimativa do número de unidades de transferência e coeficiente volumétrico global de transferência de massa foram realizados considerando-se como soluto a soma dos compostos oxigenados, ou seja, acetato de linalila + linalol.

Ademais, verificou-se que, possivelmente, para uma estimativa mais adequada do número de unidades de transferência, os dados de Chiyoda et al. (2011) utilizados para a aquisição das relações de equilíbrio dos compostos oxigenados (acetato de linalila + linalol) deveriam ter sido obtidos conforme metodologia apresentada por Capellini et al. (2015), onde a construção de diferentes linhas de amarração consiste em variar a composição dos compostos oxigenados de maneira conjunta, de forma que nas linhas de base nota-se a ausência dos referidos componentes.

Assim, com o objetivo de se obter relações de equilíbrio para o sistema modelo de óleo de bergamota, provenientes de um conjunto de dados no qual as linhas de base não apresentem compostos oxigenados e a proporção mássica entre tais compostos fosse de 1/1, de acordo com Capellini et al. (2015), cálculos *flash* líquido-líquido, utilizando os parâmetros do modelo NRTL propostos por Chiyoda et al. (2011), foram realizados para prever a composição das fases para linhas de amarração contendo frações mássicas de compostos oxigenados (acetato de linalila + linalol) no ponto de mistura $(w_2 + w_3)^{PM}$ iguais a 0; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,125.

As relações de equilíbrio obtidas via cálculo termodinâmico, utilizando o modelo NRTL, apresentaram tendência linear para ambos os solventes e suas expressões matemáticas foram apresentadas na seção de metodologia nas equações 4.44 e 4.45. De posse destas expressões, foi possível calcular os valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ e também de $K_{Ea}^{oxig\ calc}$, de acordo com as equações 4.40 e 4.42. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.29.

Com base na análise estatística dos dados apresentados na Tabela 5.29, pode-se inferir que para o solvente contendo 30 % de água, em massa, mudanças nos valores de velocidade de rotação do eixo parecem não exercer influência sobre o número de unidades de transferência, ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan. Por outro lado, o aumento da razão solvente/ alimentação é responsável pela diminuição do valor estimado da referida variável.

Para o coeficiente global volumétrico de transferência de massa, verifica-se que o aumento da razão solvente/ alimentação de 2 para 3 impactou em maiores valores enquanto que, o aumento da velocidade de rotação de 80 para 100 rpm não resultou em mudanças estatisticamente significativas.

Tabela 5.29 - Valores para o número unidades de transferência ($N_{tOE}^{oxig\ calc}$) e para os coeficientes globais de transferência de massa ($K_{Ea}^{oxig\ calc}$)

Efeito da Razão Solvente/ Alimentação			
Solvente 30 %			
Razão	2 (exp. 5 ^b)	3 (exp. 7 ^d)	
$N_{tOE}^{oxig\ calc}$	4 ± 1^A	$2,218 \pm 0,002^B$	
$K_{Ea}^{oxig\ calc}$ (a)	$0,60 \pm 0,02^A$	$0,79 \pm 0,01^B$	
Solvente 40 %			
Razão	2 (exp. 8 ^e)	3 (exp. 9 ^f)	
$N_{tOE}^{oxig\ calc}$	$1,52 \pm 0,03^A$	$3,7 \pm 0,3^B$	
$K_{Ea}^{oxig\ calc}$	$0,213 \pm 0,002^A$	$0,396 \pm 0,004^B$	
Efeito da Velocidade de Rotação			
Solvente 30 %			
Velocidade de rotação	80 (exp. 5 ^b)	100 (exp. 6 ^c)	
$N_{tOE}^{oxig\ calc}$	4 ± 1^A	$3,35 \pm 0,07^A$	
$K_{Ea}^{oxig\ calc}$	$0,60 \pm 0,02^A$	$0,58 \pm 0,04^A$	
Solvente 40 %			
Velocidade de rotação	80 (exp 11 ^h)	100 (exp. 9 ^f)	150 (exp. 10 ^g)
$N_{tOE}^{oxig\ calc}$	$3,35 \pm 0,01^A$	$3,7 \pm 0,3^A$	$3,88 \pm 0,02^A$
$K_{Ea}^{oxig\ calc}$	$0,35 \pm 0,02^A$	$0,396 \pm 0,004^B$	$0,424 \pm 0,004^B$
Efeito do Teor de Água no Solvente			
Teor mássico de água	30 % (exp. 6 ^c)	40 % (exp. 8 ^e)	
$N_{tOE}^{oxig\ calc}$	$3,35 \pm 0,07^A$	$1,52 \pm 0,03^B$	
$K_{Ea}^{oxig\ calc}$	$0,58 \pm 0,04^A$	$0,213 \pm 0,002^B$	
Teor mássico de água	30 % (exp. 7 ^d)	40 % (exp. 11 ^h)	
$N_{tOE}^{oxig\ calc}$	$2,218 \pm 0,002^A$	$3,35 \pm 0,01^B$	
$K_{Ea}^{oxig\ calc}$	$0,79 \pm 0,01^A$	$0,35 \pm 0,02^B$	

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

^a Dado em kg oxigenados/ m³s (kg oxigenados/ kg fase solvente).

^b etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^d etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 150 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^h etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Para o solvente contendo 40 % de água, em massa, a utilização de maiores razões solvente/alimentação proporciona valores mais elevados de número de unidades de transferência, como pode ser observado na Tabela 5.29. Em contrapartida, maiores velocidades de rotação do eixo não apresentam mudanças estatisticamente significativas, ao nível de 5% de significância pelo teste de Duncan, dos valores de N_{IOE} .

Ainda com relação ao solvente contendo 40 % de água, em massa, nota-se na Tabela 5.29, que o aumento da razão solvente/ alimentação de 2 para 3 e o aumento da velocidade de rotação de 80 para 100 rpm ocasionam maiores valores de coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

De fato, a transferência de massa é aumentada com maiores vazões de solvente e velocidade de rotação do eixo, devido a formação de gotículas menores de fase dispersa aumentando-se, desta forma, a área superficial e, portanto, a difusão dos componentes.

Referente à influência do teor de água no solvente, verificou-se que para a razão solvente/ alimentação igual a 2, o maior teor de água no etanol é responsável pelos menores valores de número de unidades de transferência e coeficiente global volumétrico de transferência de massa. De maneira oposta, para a razão solvente/ alimentação igual a 3, o maior teor de água no etanol é responsável pelo maior valor de número de unidades de transferência e menor coeficiente global volumétrico de transferência de massa.

Em adição às discrepâncias mencionadas no parágrafo anterior, comportamentos divergentes também são verificados para os solventes com 30 e 40 % de água no que se refere ao impacto do aumento da razão solvente/ alimentação no número de unidades de transferência.

Com o objetivo de determinar o comportamento esperado para as estimativas de número de unidades de transferência e coeficientes volumétricos globais de transferência de massa, o trabalho de Pina (2001) foi utilizado.

Pina (2001) avaliou o desempenho de um equipamento do tipo PRDC na desacidificação de óleo de milho obtendo maiores valores de número de unidades de transferência e coeficientes volumétricos globais de transferência de massa com o emprego de menores vazões de óleo, conseqüentemente, maiores vazões de solvente e maiores velocidades de rotação do eixo.

Portanto, de acordo com o comportamento das estimativas do número de unidades de transferência e coeficientes volumétricos globais de transferência de massa observado por Pina (2001), pode-se inferir quanto maior a transferência de massa, maiores os valores obtidos para as estimativas de N_{tOE} e K_{EA} .

Verifica-se, assim, que os comportamentos das estimativas do número de unidades de transferência obtidos para o solvente com 30 % no que diz respeito ao aumento da razão solvente/ alimentação (ensaios 5 e 7) e para a razão 3 (ensaios 7 e 11) referente ao aumento da hidratação do solvente não são os esperados.

A fim de se explicar o fato da maior razão solvente/ alimentação estar associada ao menor de valor de número de unidades de transferência para o solvente com 30 % de água, calculou-se os valores de N_{tOE} para o linalol e acetato de linalina separadamente.

Verificou-se que o aumento da razão solvente/ alimentação de 2 (ensaio 5) para 3 (ensaio 7) impactou em maiores valores de K_{EA} para o composto linalol ($1,5 \pm 0,1$ e $1,730 \pm 0,005$ kg linalol/ m^3s (kg linalol / kg fase solvente)), indicando, desta forma, a maior migração de linalol para a fase extrato. Assim, para tentar explicar a diminuição dos valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ com o aumento da razão, estudou-se a hipótese de que o acetato de linalila estivesse sendo transferido em menor extensão com a utilização da razão 3.

Para verificar esta hipótese, os valores de K_{EA} para o composto acetato de linalila foram calculados para os ensaios de número de 5 e 7. Com base nos valores obtidos, $0,67 \pm 0,02$ e $0,8 \pm 0,2$ kg acetato de linalila/ m^3s (kg acetato de linalila / kg fase solvente), respectivamente para razão 2 e 3, nota-se que o acetato de linalila, assim como o linalol, também se transfere mais para a fase solvente com o emprego da razão 3. Desta maneira, pode-se inferir que o fato de o valor de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ diminuir com o aumento da razão não está associado a extração de acetato de linalila.

Em outro ponto de vista, pela associação das divergências encontradas entre os valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ e $K_{EA}^{oxig\ calc}$ no que diz respeito ao impacto da razão para o solvente com 30 % de água e a influência do teor de água para a razão 3, estudou-se a hipótese de que os valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ obtidos para o ensaio 7 não estariam retratando de maneira adequada o processo de transferência de massa.

Neste sentido, com a comparação das composições das fases extrato e refinado obtidas no processo de desterpenação de óleo de bergamota modelo para os experimentos 5 e 7 (Tabela 5.25), nota-se que as frações mássicas de acetato de linalila e linalol no extrato obtidas no ensaio 5 (razão 2) são superiores. Entretanto, a vazão mássica de extrato para o ensaio 7 (6,23 g/min) é cerca de 1,5 vezes maior do que a do experimento 5 (4,1 g/min). Ou seja, para o ensaio 7 as composições mássicas dos oxiterpenos são inferiores, porém o montante de compostos oxigenados extraído no referido experimento é maior do que o transferido no ensaio 5 (massa por unidade de tempo).

Por levar em consideração apenas as composições das correntes em termos dos compostos oxigenados, não considerando as vazões das mesmas, a estimativa dos valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ falha em situações como no ensaio 7.

Desta forma, os comportamentos não esperados dos valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$ podem ser decorrência da metodologia de cálculo não contemplar as vazões. O fato das estimativas dos valores de coeficientes globais de transferência de massa levarem em consideração as vazões das correntes e não terem apresentado comportamentos inesperados, corrobora para a hipótese suscitada para a estimativa do número de unidade de transferência.

5.7 Análise computacional do processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota

Conforme citado por Batista (2012), o estudo das operações unitárias envolvidas nos processos de engenharia mais complexos pode ser realizado, de forma mais rápida e econômica, quando se comparado a realização de experimentos em laboratórios ou em plantas reais, por meio da simulação computacional representando, desta forma, uma economia de experimentos. Condições difíceis de alcançar experimentalmente também podem ser analisadas, via simulação, por meio de extrapolação e interpolação das condições operacionais. Ademais, a avaliação da estabilidade do sistema, verificando-se a resposta do mesmo aos distúrbios realizados, bem como o estudo da comutabilidade e a proposição de meios alternativos quando necessário é extremamente facilitada com o uso de simuladores.

Tendo em vista os benefícios associados ao estudo dos processos industriais por meio de ferramentas matemáticas e visando o aprofundamento e complementação do estudo experimental, o fracionamento de óleo essencial de bergamota por extração líquida com etanol hidratado como solvente também foi estudado por via computacional por meio da simulação do processo de separação utilizando-se o programa comercial Aspen Plus[®], como mencionado no item 4.2.17.

Assim, as informações referentes às condições de operação experimentais, bem como os parâmetros binários da equação NRTL ajustados por Chiyoda et al. (2011) para o sistema modelo de óleo de bergamota (vide Tabela 4.1) foram inseridos no *software* e os ensaios de desterpenação de óleo de bergamota em coluna de extração líquida foram, então, simulados.

É importante mencionar que a coluna Extract, presente no programa computacional, foi usada para simular os estudos envolvendo a extração líquido-líquido, conforme especificações do *software*. Entretanto, para este tipo de coluna, não foi verificada a possibilidade de se inserir valores de rotação do eixo nem tampouco informações sobre o tipo de coluna para extração com solventes a qual esta se refere. Desta forma, durante o estudo computacional do fracionamento de óleo de bergamota, a velocidade de rotação não foi considerada como uma variável de operação.

A fim de se verificar o desempenho da simulação na descrição dos dados experimentais, foram realizados cálculos de desvios absoluto e relativo, comparando-se os valores de índices de extração e a concentração dos compostos oxigenados obtidos via experimental e computacional e, também, de desvio médio quadrático para as composições experimentais e calculadas dos compostos terpênicos presentes no extrato em base livre de solvente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.30.

Como pode ser verificado através dos dados apresentados na Tabela 5.30, os parâmetros binários do modelo NRTL, utilizados no procedimento de simulação do processo apresentaram desempenho satisfatório, principalmente no que se refere aos compostos oxigenados, acetato de linalila e linalol.

Tabela 5.30- Valores de desvios absolutos (DA), relativos (DR) e médios quadráticos (DQ) obtidos utilizando-se a equação NRTL.

	DA ^d	DR ^e (%)
IE limoneno ^a	3,30	23,67
IE acetato ^a	3,48	8,22
IE linalol ^a	8,06	10,66
Conc. linalol ^b	0,23	9,64
Conc. acetato ^b	0,06	4,84
DQ (%) ^c	5,71	

^a Calculado via equação 4.37; ^b Calculado via equação 4.39; ^c Calculado via equação 4.48;

^d Calculado via equação 4.47; ^e Calculado via equação 4.46.

Verifica-se, ainda, que os índices de extração apresentam os maiores valores de desvio, se comparados aos cálculos de concentração ou ao desvio quadrático. Vale lembrar que para os dois últimos cálculos, os valores de vazão não são considerados, sendo as vazões utilizadas, portanto, apenas nas estimativas dos índices de extração. Possivelmente a associação dos desvios relacionados a vazões e composições poderia explicar os maiores valores de desvio associados aos índices de extração.

Para uma melhor visualização do desempenho dos cálculos computacionais, utilizando-se o *software* comercial e os parâmetros do modelo NRTL, na descrição dos resultados experimentais, as Figuras 5.48 a 5.50 apresentam, respectivamente, os valores de índice de extração dos compostos do óleo essencial, magnitude do processo em termos de concentração dos compostos oxigenados e composição em base livre de solvente da fase extrato em termos dos compostos do óleo essencial para cada condição avaliada.

Na Figura 5.49, com exceção do experimento de número 8 (etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2), verifica-se que o desvio associado aos índices de extração possivelmente reside no fato do modelo NRTL superestimar estes valores para os três componentes do óleo essencial estudado.

Com base nas Figuras 5.48 a 5.50 observa-se novamente a melhor descrição dos dados experimentais de concentração e composição em base livre de solvente em relação aos índices de extração.

Vale novamente ressaltar que, como mencionado nos parágrafos iniciais deste item, a coluna Extract, utilizada para simular os processos de extração líquido-líquido estudados nesta tese, não apresenta possibilidade de inserir os valores de rotação do eixo. Sendo assim, possivelmente, os desvios observados entre os dados experimentais e calculados poderiam também ser decorrentes deste fato.

Em adição, os parâmetros do modelo termodinâmico UNIQUAC também foram inseridos no programa comercial a fim de se avaliar seu desempenho na simulação do processo. Ao contrário do esperado, os resultados obtidos não foram satisfatórios. Para fins de visualização, os resultados obtidos são apresentados e discutidos no Apêndice V.

A capacidade dos dados calculados via simulação computacional de reproduzir os comportamentos experimentais obtidos para a magnitude do processo no que diz respeito a concentração do composto linalol, a título de exemplo, pode ser observada nas Figuras 5.51 e 5.52, respectivamente, com relação aos efeitos da razão solvente/ alimentação e teor de água no solvente.

Nas Figuras 5.51 e 5.52, a comparação dos valores de concentração de linalol é resultante da modificação de uma variável de processo por vez. Assim, por exemplo, os efeitos da razão solvente/ alimentação são observados para um mesmo teor de hidratação do solvente e velocidade de rotação dos discos.

Figura 5.48 - Valores de índice de extração (IE) dos compostos do óleo essencial obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) limoneno; (b) acetato de linalila; (c) linalol.

Figura 5.49 - Magnitude do processo (Conc.) em termos de valores de concentração de compostos oxigenados obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) acetato de linalila; (b) linalol.

Figura 5.50 - Composição da fase extrato em base livre de solvente (w_i') dos compostos do óleo essencial obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) limoneno; (b) acetato de linalila; (c) linalol.

Figura 5.51 - Comparação da magnitude do processo em relação a concentração de linalol.

(a) Efeito da razão solvente/ alimentação de 2 (experimento 5) para 3 (experimento 7).

Variáveis mantidas fixas: teor de água no solvente = 30 %, velocidade de rotação dos discos

= 80 rpm. (b) Efeito da razão solvente/ alimentação de 2 (experimento 8) para 3

(experimento 9). Variáveis mantidas fixas: teor de água no solvente = 40 %, velocidade de rotação dos discos = 100 rpm.

Figura 5.52 - Comparação da magnitude do processo em relação a concentração de linalol.

(a) Efeito do teor de água no solvente de 30 (experimento 6) para 40 % (experimento 8).

Variáveis mantidas fixas: razão solvente/ alimentação = 2; velocidade de rotação dos discos = 100 rpm. (b) Efeito do teor de água no solvente de 30 (experimento 7) para 40 %

(experimento 11). Variáveis mantidas fixas: razão solvente/ alimentação = 3; velocidade de rotação dos discos = 80 rpm.

Na Figura 5.51, observa-se que o maior valor de razão solvente/ alimentação é responsável pela menor concentração de linalol. Este fato, possivelmente, deve estar associado a maior extração dos outros componentes do sistema, acetato de linalila e limoneno, decorrentes da utilização de maiores vazões de solvente.

O aumento do teor de água no solvente promove, como já discutido, a menor extração dos compostos do óleo essencial, entretanto, torna o solvente mais seletivo, ocasionando assim a maior concentração de linalol, como pode ser verificado na Figura 5.52.

Com relação à simulação computacional, é possível observar nas Figuras 5.51 e 5.52 que, de fato, os valores calculados são relativamente próximos dos obtidos experimentalmente e apresentam o mesmo comportamento no que se refere aos efeitos das variáveis de processo. Estas observações corroboram para a viabilização do emprego deste recurso computacional como ferramenta de grande utilidade para o estudo da desterpenação de óleos essenciais.

Desta maneira, tendo em mãos a ferramenta Aspen Plus[®] e o modelo NRTL, o processo de desterpenação de óleo contendo limoneno, acetato de linalila e linalol, utilizando como solvente etanol hidratado a 30 e 40 % de água, em massa, foi

estudado computacionalmente visando o estabelecimento de condições operacionais as quais proporcionassem a obtenção de extratos com concentração mínima comercial (cinco vezes de concentração).

Para a realização destes testes computacionais, para ambos os níveis de hidratação do solvente (30 e 40 %), variou-se o número de estágios (3, 6, 9, 12 e 21), a composição de linalol no óleo (1 e 10 %) e a razão solvente/ alimentação (1, 2, 3, 4 e 5). Nas simulações, duas condições foram mantidas fixas e a terceira foi variada.

Primeiramente fixou-se a razão solvente/alimentação igual a 2 e variou-se os valores de números de estágios de 3 a 21 para óleos com 1 e 10 % de linalol. Os resultados obtidos para os solventes com 30 e 40 % de água, em massa, são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.53 e 5.54.

Figura 5.53 - Impacto do número de estágios sobre a magnitude do processo para acetato de linalila (□,■), linalol (○,●) e compostos oxigenados (△,▲), acetato de linalila + linalol.

Razão solvente/ alimentação igual a 2. Óleos modelo com 1 (símbolos vazios) e 10 (símbolos cheios) % de linalol. Solvente etanol com 30 % de água, em massa.

Figura 5.54 - Impacto do número de estágios sobre a magnitude do processo para acetato de linalila ($\square, \blacksquare$), linalol ($\circ, \bullet$) e compostos oxigenados ($\triangle, \blacktriangle$), acetato de linalila + linalol.

Razão solvente/ alimentação igual a 2. Óleos modelo com 1 (símbolos vazios) e 10 (símbolos cheios) % de linalol. Solvente etanol com 40 % de água, em massa.

Através das Figuras 5.53 e 5.54 é possível verificar que, de fato, como discutido no item referente aos experimentos de desterpenação de óleo de bergamota modelo (item 5.5.1), quanto maior a composição de linalol no óleo menos eficiente é o fracionamento.

Para ambos os solventes estudados, verifica-se nas Figuras 5.53 e 5.54, que as magnitudes de concentração para os compostos oxigenados (linalol + acetato de linalila) e acetato de linalila parecem manter-se constantes com o aumento do número de estágios. Para o linalol, as concentrações aumentam até N igual a 6 e 9, respectivamente, para os solventes com 30 e 40 % de água e, depois, para os valores superiores parecem manter-se constantes. Adicionalmente, observa-se que apenas para o solvente hidratado a 40 % de água, em massa, e o óleo contendo 1 % de linalol foi possível a obtenção da concentração mínima comercial (5 vezes) para o linalol.

Desta forma, com base nas Figuras 5.53 e 5.54, pode-se inferir que as seguintes condições em conjunto são responsáveis pela maior concentração de linalol no extrato: etanol contendo 40 % de água, em massa, razão solvente/

alimentação igual a 2, 1 % de linalol no óleo e número de estágios de, no mínimo, 9. Com exceção da variável hidratação do solvente, as demais condições supramencionadas foram utilizadas para verificar a influência da razão solvente/alimentação sobre a magnitude do processo. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.55 e 5.56, respectivamente, para os solventes com 30 e 40 % de água, em massa.

Por meio das Figuras 5.55 e 5.56 pode-se inferir que, para ambos os solventes estudados, de maneira similar ao impacto do número de estágios, para os compostos oxigenados (linalol + acetato de linalila) e acetato de linalila, a magnitude do processo parece não ser fortemente influenciada pelos diferentes valores de razão solvente/alimentação. Já para o linalol, com a utilização do etanol hidratado a 30 %, foi possível obter para a razão 1 a concentração de aproximadamente 7 vezes. Empregando-se o solvente com 40 % de água, maiores valores de concentração (aproximadamente 5 vezes) são obtidos com a utilização das razões 2 e 3.

Figura 5.55 - Impacto da razão solvente/alimentação sobre a magnitude do processo para acetato de linalila ($\square$), linalol ($\circ$) e compostos oxigenados ($\triangle$), acetato de linalila + linalol. Óleo modelo com 1 % de linalol e número de estágios igual a 9. Solvente etanol com 30 % de água, em massa.

Figura 5.56 - Impacto da razão solvente/ alimentação sobre a magnitude do processo para acetato de linalila (□), linalol (○) e compostos oxigenados (△), acetato de linalila + linalol. Óleo modelo com 1 % de linalol e número de estágios igual a 9. Solvente etanol com 40 % de água, em massa.

Na Figura 5.56 verifica-se que a mudança da razão de 2 para 3 parece não impactar de maneira significativa na concentração dos compostos. Sendo assim, a utilização da razão solvente/ alimentação igual a 2 seria a mais recomendada tendo em vista economia de insumos e de energia para a dessolventização das frações geradas.

Em suma, com base nas Figuras 5.55 e 5.56, verifica-se que para um óleo com 1 % de linalol, concentrações mínimas comerciais podem ser obtidas para ambos os níveis de hidratação do etanol avaliados. Para o solvente com 40 % de água, coluna de extração com número de estágios igual a 9 e razão solvente alimentação igual a 2, a fração desterpenada apresentou concentração igual a 5,26 vezes.

Para o solvente com 30 % de água, coluna de extração com número de estágios igual a 9 e razão solvente alimentação igual a 1, foi obtido o extrato mais concentrado em linalol verificado em todo este estudo, cerca de 7 vezes.

Entretanto, a utilização da razão 1 em experimentos talvez seja dificultada em virtude do comportamento observado nos ensaios experimentais de óleo modelo

com 5 % de linalol. Para este óleo, solvente com 40 % de água, em massa, e razão 1, o fenômeno de inundação do equipamento foi observado.

Desta forma, tendo em vista a inundação do equipamento com a utilização da razão solvente/ alimentação igual a 1 e um solvente com 40 % de água, pode-se inferir que nestas condições uma emulsão estável poderia ter se formado dificultando, portanto, a separação das fases líquidas.

Como discutido anteriormente, a diminuição da água no sistema está associada ao aumento da solubilidade entre as fases. Assim, provavelmente, mantendo-se a mesma razão e com o emprego de um solvente com menor teor de água (30 %), o sistema apresentaria uma maior tendência para formar a emulsão estável ocasionando, portanto, a inundação da coluna nestas condições.

Por meio do estudo experimental do processo de desterpenação em equipamento contínuo de óleos de bergamota bruto e modelo, contendo cerca de 29 e 5 % de linalol, respectivamente (itens 5.5.1 e 5.5.2), verificou-se que maiores quantidades de linalol no óleo inicial são responsáveis por frações desterpenadas menos concentradas no referido soluto. De fato, esta observação foi mais uma vez verificada através da simulação computacional apresentada nas Figuras 5.53 a 5.56, onde o maior valor de concentração do composto linalol foi verificado para um óleo com 1 % de linalol.

6. Conclusões

O processo de desterpenação de óleo essencial de bergamota em coluna de discos rotativos perfurados foi estudado utilizando-se como solventes soluções etanólicas com cerca de 30 e 40 % de água, em massa. Em adição, as atividades de determinação experimental e de modelagem matemática do equilíbrio de fases, bem como das propriedades físicas (densidade e viscosidade), a 25 °C, de sistemas modelo de óleo de eucalipto, cravo e pimenta da Jamaica e de sistemas contendo óleos essenciais brutos de bergamota e lavandim também foram realizadas nesta tese de doutorado.

Com relação ao estudo do equilíbrio de fases, verificou-se que dentre os sistemas estudados e os trabalhos disponíveis na literatura, o composto oxigenado eugenol e o hidrocarboneto sesquiterpênico cariofileno, presentes nos óleos de

cravo e pimenta da Jamaica apresentaram, respectivamente, o maior e menor valores de coeficiente de distribuição e, conseqüentemente, valores superiores de seletividade, fatores que viabilizam a eficiência do processo de desterpenação.

Ainda para os sistemas modelo de óleos de cravo e pimenta da Jamaica, observou-se que a descrição das composições das fases líquidas em equilíbrio pelos modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC foi similar e satisfatória, com valores de desvio global entre 0,5 e 0,7 %.

Para os sistemas contendo óleos brutos de bergamota e lavandim, verificou-se que o aumento do teor de água no solvente diminui a extração dos compostos, entretanto aumenta a seletividade. Dentre os óleos brutos estudados, o óleo de bergamota apresentou a menor solubilidade no solvente e, provavelmente por isso, os parâmetros dos modelos NRTL e UNIQUAC, ajustados para o sistema modelo de óleo de bergamota, descreveram mais satisfatoriamente a composição das fases.

No que se refere ao estudo da densidade e viscosidade, o conhecimento do comportamento destas propriedades físicas pode proporcionar informações essenciais ao planejamento de um novo processo de engenharia, uma vez que estes valores podem definir o tipo de equipamento a ser utilizado no processo de separação, sendo a transferência de massa dos componentes diretamente afetada pelas referidas propriedades.

Para os sistemas contendo cariofileno como representante da classe dos hidrocarbonetos terpênicos, verificou-se que a fase terpênica foi a mais densa, sendo portanto a fase inferior. De forma contrária, para os demais sistemas estudados, a fase terpênica foi a menos densa e, conseqüentemente, a superior. Ademais, maiores valores de densidade da mistura estão relacionados ao aumento dos compostos oxigenados nos sistemas e o aumento do teor de água no solvente. Esta observação foi válida para todos os sistemas avaliados.

Comportamentos distintos para a viscosidade foram observados para os sistemas modelo e sistemas contendo óleos essenciais brutos. Para os sistemas de óleos de bergamota e lavandim, ao contrário de todos os sistemas de óleos essenciais estudados pelo grupo de pesquisa, verificou-se a redução da viscosidade associada ao aumento da fração mássica de água no solvente.

Quanto à estimativa do número de unidades de transferência e do coeficiente global de volumétrico de transferência de massa, uma metodologia adicional,

diferente da utilizada anteriormente pelo grupo de pesquisa, foi proposta neste trabalho. Neste sentido, o procedimento de cálculo para a estimativa dos valores de $N_{tOE}^{oxig\ calc}$, possivelmente por contemplar apenas as composições das correntes em termos dos compostos oxigenados, não considerando as vazões das mesmas, falha em algumas situações.

Referente à simulação do processo de desterpenação de óleo de bergamota modelo, verificou-se que, com a utilização do modelo NRTL para o cálculo das composições das correntes, os valores calculados são relativamente próximos aos obtidos experimentalmente e apresentam o mesmo comportamento no que se refere aos efeitos das variáveis de processo.

Por meio da simulação foi possível estabelecer as condições operacionais que possibilitem a obtenção de extratos com concentração mínima comercial (cinco vezes de concentração). Vale ressaltar que durante o estudo experimental, a concentração mínima comercial não foi alcançada.

Desta maneira, através do estudo experimental e computacional de desterpenação de óleos de bergamota (bruto e modelo) em coluna de extração, pode-se inferir que, quando o óleo essencial apresenta menores teores de linalol em sua composição, o fracionamento é possível sendo factível a obtenção de frações mais enriquecidas nos compostos oxigenados.

Assim, verificou-se que para um óleo com 1 % de linalol, concentrações comerciais podem ser obtidas com as seguintes condições experimentais: solvente com 40 % de água, coluna de extração com número de estágios igual a 9 e razão solvente alimentação igual a 2 e, solvente com 30 % de água, coluna de extração com número de estágios igual a 9 e razão solvente alimentação igual a 1.

De posse dos resultados obtidos, verificou-se que o estudo computacional do processo, seja a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases ou a simulação computacional do processo de desterpenação, quando aliado ao estudo experimental agrega grande valor e utilidade ao estudo de um novo processo de separação.

Ademais, é importante ressaltar que a aplicação do estudo do equilíbrio de fases no processo de separação em equipamento de extração foi verificada de fato. Neste sentido, vivenciar e estudar importantes etapas do projeto de um novo processo de separação foi de grande valia para a aluna.

Alguns obstáculos foram enfrentados e solucionados durante a execução desta tese como, por exemplo, trabalhar com sistemas contendo óleos brutos ou a busca por novas metodologias para a quantificação dos compostos por cromatografia e para a estimativa do número de unidades de transferência e coeficiente global volumétrico de transferência de massa. Verifica-se que tais dificuldades foram essenciais para aprimorar o conhecimento científico e trazer um ganho substancial no que se refere ao crescimento profissional e também pessoal da pós-graduanda.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- ✓ Estudar outros tipos de solventes para a aquisição de dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo óleos essenciais brutos ou componentes de óleo essencial;
- ✓ Verificar a viabilidade da utilização do programa computacional Aspen Plus[®] para a modelagem termodinâmica dos dados de equilíbrio;
- ✓ Aprimorar os cálculos para a estimativa do número de unidades de transferência, buscando equações que contemplem, por exemplo, as vazões das correntes de entrada e saída;
- ✓ Avaliar a influência da propriedade física tensão interfacial nos experimentos de desterpenação de óleos essenciais em equipamento contínuo.

8. Memória da Pós-Graduação

✓ Artigos publicados em periódicos internacionais:

1. KOSHIMA, C. C.; NAKAMOTO, K. T.; ARACAVA, K. K.; OLIVEIRA, A. L.; RODRIGUES, C. E. C. Fractionation of bergamot and lavandin crude essential oils by solvent extraction: phase equilibrium at 298.2 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.60, p.37 - 46, 2015.
2. GONÇALVES, D.; TESCHKE, M. E. E.; KOSHIMA, C. C.; GONÇALVES, C. B.; OLIVEIRA, A. L.; RODRIGUES, C. E. C. Fractionation of orange essential oil using liquid-liquid extraction: equilibrium data for model and real systems at 298.2 K. *Fluid Phase Equilibria*, v.399, p.87 - 97, 2015.
3. CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; KOSHIMA, C. C.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Phase equilibrium data for systems composed of oregano essential oil compounds and hydroalcoholic solvents at T=298.2K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.88, p.61 - 71, 2015.
4. GONÇALVES, D.; KOSHIMA, C. C.; NAKAMOTO, K. T.; UMEDA, T. K.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid+liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at T=298.2K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.69, p.66 - 72, 2014.
5. FLORIDO, P. M., ANDRADE, I. M. G., CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; ARACAVA, K. K.; KOSHIMA, C. C.; RODRIGUES, C. E. C.; GONÇALVES, C. B. Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by liquid-liquid extraction: New UNIFAC-VISCO parameters. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v.72, p.152 - 160, 2014.
6. OLIVEIRA, C. M., KOSHIMA, C. C.; CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibrium data for the system limonene+carvone+ethanol+water at 298.2K. *Fluid Phase Equilibria*, v.360, p.233 - 238, 2013.
7. 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=298.2K. Journal of Chemical Thermodynamics, v.54, p.316 - 321, 2012.

8. RODRIGUES, C. E. C., GARAVAZO, B. R., OLIVEIRA, C. M., KOSHIMA, C. C. Behaviour of oryzanol and tocotrienols during the rice bran oil deacidification process by liquid-liquid extraction, at (283.2 to 333.2) K. Chemical Engineering Transactions, v.24, p.1027 - 1032, 2011.

9. CHİYODA, C., CAPELLINI, M. C., GEREMIAS, I. M., CARVALHO, F. H., ARACAVA, K. K., BUENO, R. S., GONÇALVES, C. B., RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of bergamot essential oil using liquid-liquid. Journal of Chemical Engineering Data, v.56, p.2362 - 2370, 2011.

10. CHİYODA, C., PEIXOTO, E. C. D., MEIRELLES, A. J. A., RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibria for systems composed of refined soybean oil, free fatty acids, ethanol, and water at different temperatures. Fluid Phase Equilibria, v.299, p.141 - 147, 2010.

✓ **Número de trabalhos publicados em anais de eventos:**

1. Trabalhos completos: 12
2. Resumos expandidos: 8
3. Resumos: 20

✓ **Estágio em docência (Programa de Aperfeiçoamento de Ensino – PAE):**

1. Disciplina ZEA 0466 - Termodinâmica, ministrada aos alunos de graduação do Curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. Supervisora: Profa. Dra. Samantha C. Pinho.
2. Disciplina ZEA 0865 - Operações Unitárias III, ministrada a alunos de graduação do Curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. Supervisora: Profa. Dra. Christianne E. C. Rodrigues.

3. Disciplina ZEA 0361 - Fundamentos de Engenharia de Alimentos, ministrada a alunos de graduação do Curso de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. Supervisora: Profa. Dra. Cintia B. Gonçalves.

✓ **Participações em bancas de trabalhos de conclusão de curso:**

1. GONÇALVES, C. B., RIBEIRO, R., KOSHIMA, C. C. Participação em banca de Karen de Paula Alves. Atividades desenvolvidas no Departamento de Processos Industriais da Raízen S.A, 2013. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.
2. RODRIGUES, C. E. C., MORAES, I. C. F., KOSHIMA, C. C. Participação em banca de Ana Carolina Avila de Castro. Processo de Produção de Cerveja - AMBEV, 2012. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.
3. RODRIGUES, C. E. C., RIBEIRO, R., KOSHIMA, C. C. Participação em banca de Maria Carolina Capellini. Estudo do equilíbrio líquido-líquido de sistemas compostos por componentes do óleo essencial de orégano e solvente alcoólico, 2011. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

✓ **Participação em banca de comissão julgadora:**

1. Defesa de projeto da disciplina Planejamento e Projetos (ZEA1002), 2012. Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

9. Referências Bibliográficas

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE Journal**, v.21, p.116-128, 1975.

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/ mass spectrometry**. Illinois: Alluredbooks, 2009.

AGUILAR, M. S.; CORTINA, J. L. **Solvent extraction and liquid membranes fundamentals and applications in new materials**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

ANDOGAN, B.C.; BAYDAR, H.; KAYA, S.; DEMIRCI, M.; OZBASAR, D.; MUMCU, E. Antimicrobial activity and chemical composition of some essential oils. **Archives of Pharmacol Research**, v.25, p 860-864, 2002.

ANTOSIK, M.; STRYJEK, R. Liquid-liquid equilibria in ternary α -pinene + Δ^3 -carene + polar compound systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.71, p.321-331, 1992.

ARCE A.; POBUDKOWSKA A.; RODRÍGUEZ O.; SOTO A. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature. **Chemical Engineering Journal**, v.133, p.213–218, 2007.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Essential oil terpenless by extraction using organic solvents or ionic liquids. **AIChE Journal**, v.52, n.6, p.2089-2097, 2006.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M.; SOTO, A. Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.83, p.366-370, 2005.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria of linalool + Ethanol + Water, Water + Ethanol + Limonene, and Limonene + Linalool + Water Systems. **Journal of Solution Chemistry**, v.33, p.561-569, 2004a.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Phase stability of the system limonene + linalool + 2-aminoethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v.226, p.121-127, 2004b.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Propanediols for separation of citrus oil: liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + (1,2-propanediol or 1,3-propanediol). **Fluid Phase Equilibria**, v.211, p.129-140, 2003.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Liquid-liquid equilibria of limonene + linalool + diethylene glycol system at different temperaturas. **Chemical Engineering Journal**, v.89, p.223-227, 2002.

AZIAN, M. N.; KAMAL, A. A. M.; PANAU, F.; TEN, W. K. Viscosity estimation of triacylglycerols and of some vegetable oils, based on their triacylglycerol composition.

Journal of the American Oil Chemists' Society, v.78, p. 1001-1005, 2001.

BATISTA, F. R. M. Simulação computacional aplicada à melhoria do processo de purificação de bioetanol. 173 f. Tese (doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BELDA, R.; HERRAEZ, J. V.; DIEZ, O. Rheological study and thermodynamic analysis of the binary system (water/ethanol): Influence of concentration. **Physics and Chemistry of Liquids**, v.42, 467- 479, 2004.

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

CAO, W.; KNUDSEN, K.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group contribution viscosity prediction of liquid mixtures using UNIFAC-VLE parameters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 32, p. 2088-2092, 1993.

CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; KOSHIMA, C. C.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Phase equilibrium data for systems composed of oregano essential oil compounds and hydroalcoholic solvents at T = 298.2 K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.88, p.61-71, 2015.

CARVALHO, I.; PUPO, M. T.; BORGES, A. D. L.; BERNARDES, L. S. C. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. **Química Nova**, v.26, p.428-438, 2003.

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

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

CHAIIEB, K.; HAJLAOUI, H.; ZMANTAR, T.; KAHLA-NAKBI, A.B.; ROUABHIA, M.; MAHDOUANI, K.; BAKHROUF, A. The chemical composition and biological activity of clove essential oil, *Eugenia caryophyllata* (*Syzygium aromaticum* L. Myrtaceae): a short review. **Phytotherapy Research**, v.21, p.501-506, 2007.

CHEN, Y.; WANG, H.; TANG, Y.; ZENG, J. Ternary (liquid + liquid) equilibria for (water + 2-propanol + α -pinene, or β -pinene) mixtures at four temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.51, p.144-149, 2012.

CHEVALIER, J. L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture. **Chemical Engineering Science**, v.43, p. 1303-1309, 1988.

CHIYODA, C., CAPELLINI, M. C., GEREMIAS, I. M., CARVALHO, F. H., ARACAVA, K. K.,

BUENO, R. S.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of bergamot essential oil using liquid-liquid. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.56, p.2362–2370, 2011.

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

COLECIO-JUÁREZ, M. C.; RUBIO-NÚÑEZ, R. E.; . BOTELLO-ÁLVAREZ, J. E.; MARTÍNEZ-GONZÁLEZ, G. M.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J. L.; JIMÉNEZ-ISLAS, H. Characterization of volatile compounds in the essential oil of sweet lime (*Citrus limetta* Risso). **Chilean Journal of Agricultural Research**, v.72, p.275-280, 2012.

CORNELIO, A. R.; FERRUA, F. Q.; GUERREIRO, M. C. Influência de solventes orgânicos na adsorção de linalol e decanal em sílica gel. **Ciência e agrotecnologia**, v.28, p.863-870, 2004.

COSTA, R.; DUGO, P.; NAVARRA, M.; RAYMO, V.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Study on the chemical composition variability of some processed bergamot (*Citrus bergamia*) essential oils. **Flavour and Fragrance Journal**, v.25, p.4-12, 2010.

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.

DANG, Y. Y.; LI, X. C.; ZHANG, Q. W.; LI, S. P.; WANG, Y. T. Preparative isolation and purification of six volatile compounds from essential oil of *Curcuma wenyujin* using high-performance centrifugal partition chromatography. **Journal of Separation Science**, v. 33, p. 1658-1664, 2010.

DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. New York: McGraw-Hill, 1999.

DIMA, C.; COTÂRLET, M.; ALEXE, P.; DIMA, S. Microencapsulation of essential oil of pimento [*Pimenta dioica* (L) Merr.] by chitosan/k-carrageenan complex coacervation method. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.22, p. 203-211, 2014.

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

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

DUPUY, A.; ATHES, V.; SCHENK, J.; JENELTEN, U.; SOUCHON, I. Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor: potential and limitations. **Flavour and Fragrance Journal**, v.26,

p.192-203, 2011.

FANG, T.; GOTO, M.; SASAKI, M.; HIROSE, T. Combination of supercritical CO₂ and vacuum distillation for the fractionation of bergamot oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.5162-5167, 2004.

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

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

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.

GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J. L. UNIFAC-VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence. **Chemical Engineering Science**, v.49, p. 1799-1806, 1994.

GATTUSO, G.; BARRECA, D.; CARISTI, C.; GARGIULLI, C.; LEUZZI, U. Distribution of flavonoids and furocoumarins in juices from cultivars of *Citrus bergamia* Risso. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.9921-9927, 2007.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles (includes unit operations)**. New Jersey: Prentice Hall Professional Technical Reference, 2003.

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

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

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Phase equilibrium of the system supercritical carbon dioxide–lemon essential oil: New experimental data and thermodynamic modeling, **The Journal of Supercritical Fluids**, v.70, p.8-16, 2012.

GÖK, A.; CEBECİ, F.; USLU, H.; KIRBAŞLAR, Ş. I. Liquid-Liquid Equilibria of the (Water þ Ethanol þ Linalyl Acetate) Ternary System at Different Temperatures. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.56, p.521-526, 2011.

GONÇALVES, C. B. Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado. 151 p. (Tese Doutorado) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

GONÇALVES, C. B., MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Palm Oil + Fatty Acids + Ethanol + Water at 318.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.221, p.139-150, 2004.

GONÇALVES, D. Estudo do processo de desterpenação de óleos essenciais cítricos: dados de equilíbrio líquido-líquido e extração em coluna de discos rotativos perfurados. 181 f. Dissertação (mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

GONÇALVES, D.; TESCHKE, M. E. E.; KOSHIMA, C. C.; GONÇALVES, C. B.; OLIVEIRA, A. L. RODRIGUES, C. E. C. Fractionation of orange essential oil using liquid-liquid extraction: Equilibrium data for model and real systems at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.399, p. 87-97, 2015.

GRANERO, M. G.; ROCHA, B. B.; CHAVES, M. A.; BRASIL, FERNANDA C. G.; ARACAVA, K. K.; RODRIGUES, C. E. C.; CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B. Viscosities and densities of systems containing fatty compounds and alcoholic solvents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, p. 1939-1950, 2014.

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

HATAMI, T.; MEIRELES, M.A.A.; ZAHEDI, G. Mathematical modeling and genetic algorithm optimization of clove oil extraction with supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.51, p.331-338, 2009.

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, p.705-712, 2000.

JIROVETZ, L., BUCHBAUER, G., STOILOVA, I., KRASTANOV, A. STOYANOVA, A., KRASTANOV, A., SCHMIDT, E. Chemical composition and antioxidant properties of clove leaf essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, p.6303-6307, 2006.

KAMALI, H.; JALILVAND, M. R.; AMINIMOGHADAMFAROUJ, N. Pressurized fluid extraction of essential oil from *Lavandula hybrida* using a modified supercritical fluid extractor and a central composite design for optimization. **Journal of Separation Science**, v.35, p.1479-1485, 2012.

KENDALL, J.; MONROE, K. P. The viscosity of liquids. II. The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures. **Journal of the American Chemical Society**, v.39, p. 1787-1802, 1917.

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. 110 f. Dissertação (mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 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**, v.54, p.316-321, 2012.

LAGO, S.; RODRÍGUEZ, H.; SOTO, A.; 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.

LANGHALS, H. Description of properties of binary solvent mixtures. In: ZALEWSKI, R.I.; KRYGOWSKI, T.M.; SHORTER, J., **Similarity models in organic chemistry, biochemistry and related fields. Studies in Organic Chemistry**. v.42, p. 288 e 297. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991.

LESAGE-MEESSEN, L.; BOU, M.; SIGOILLOT, J. C.; FAULDS, C. B.; LOMASCOLO, A. Essential oils and distilled straws of lavender and lavandim: a review of current use and potential application in white biotechnology. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v.99, p.3375-3385, 2015.

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

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

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

LI, H.; ZHANG, T.; FU, W.; TAMURA, K. Liquid-liquid phase behaviors of geraniol in aqueous alcohol mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.57, p.148-154, 2011.

LIGIERO, C. B. P.; REIS, L. A.; PARRILHA, G. L.; FILHO, M. B.; CANELA, M. C. Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova**, v.32, p.1338-1341, 2009.

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

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.

MARTUNUS; HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R. Forward mixing model in a rotating disc contactor for kerosene-acetic acid-water system. **Applied Mathematical Modelling**, v.34, p.2901-2909, 2010.

MASSALDI, H. A.; KING, C. J. Simple technique to determine solubilities of sparingly soluble organics; solubility and activity coefficients of d-limonene, n-butylbenzene, and n-hexyl acetate in water and sucrose solutions. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.18, p.393-397, 1973.

MISHARINA, T. A.; ALINKINA, E. S.; MEDVEDEVA, I. B. Antiradical Properties of Essential Oils and Extracts from Clove Bud and Pimento. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v.51, p.119-124, 2015.

MONTEIRO, O.S.; SOUZA, A.G.; SOLEDADE, L.E.B.; QUEIROZ, N.; SOUZA, A.L.; FILHO, V.E.M.; VASCONCELOS, A.F.F. Chemical evaluation and thermal analysis of the essential oil from the fruits of the vegetable species *Pimenta dióica* Lindl. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, p.595-600, 2011.

MOTIN, M A.; MIA, M. A. H.; ISLAM, A. K. M. N. Thermodynamic properties of sodium dodecyl sulfate aqueous solutions with methanol, ethanol, n-propanol and iso-propanol at different temperatures. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.19, p.172-180, 2015.

MÜLLER, K.; MOKRUSHINA, L.; ARLT, W. Second-order group contribution method for the determination of the dipole moment. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.57, p.1231-1236, 2012.

OLIVEIRA, A. L. Extração supercrítica de óleo aromático de café torrado. 431 f. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

OLIVEIRA, C. M.; KOSHIMA, C. C.; CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F. H.; ARACAVA, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Liquid-liquid equilibrium data for the system limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.360, p.233-238, 2013.

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.

PÉRINO-ISSARTIER, S.; GINIESA, C.; CRAVOTTOB, G.; CHEMATA, F. A comparison of essential oils obtained from lavandim via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. **Journal of Chromatography A**, v.1305, p. 41-47, 2013.

PERKIN, W. H. LXIX. On magnetic rotatory power, especially of aromatic compounds. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v.69, p.1025-1257, 1896.

PINA, C. G. Desempenho de uma coluna de discos rotativos na desacidificação do óleo de milho. 127 f. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PINA, C. G.; 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.

POATY, B.; LAHLAH, J.; PORQUERES, F.; BOUAFIF, H. Composition, antimicrobial and antioxidant activities of seven essential oils from the North American boreal Forest. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.31, p.907-919, 2015.

POIANA, M.; MINCIONE, A.; GIONFRIDDO, F.; CASTALDO, D. Supercritical carbon dioxide separation of bergamot essential oil by a countercurrent process. **Flavour and Fragrance Journal**, v.18, p.429-435, 2003.

PORTO, T. S.; MARQUES, P. P.; PORTO, C. S.; MOREIRA, K. A.; LIMA-FILHO, J. L.; CONVERTI, A.; PESSOA, A.; PORTO, A. L. F. Extraction of ascorbate oxidase from cucurbita maxima by continuous process in perforated rotating disc contactor using aqueous two-phase systems. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, p.1057-1064, 2010.

PRAKASH, B.; KEDIA, A.; MISHRA, P. K.; DUBEY, N. K. Plant essential oils as food preservatives to control moulds, mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities - Potentials and challenges. **Food Control**, v.47, p.381-391, 2015.

RAUT, J. S.; KARUPPAYIL, S. M. A status review on the medicinal properties of essential oils. **Industrial Crops and Products**, v.62, p.250-264, 2014.

REICHARDT, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. **Chemical Reviews**. V.94, p. 2319-2358, 1994.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 3 ed. p.426. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

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

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

RODRIGUES, C. E. C; GONÇALVES, C. B.; MARCON, E. C; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Deacidification of rice bran oil by liquid-liquid extraction using a renewable solvent. **Separation and Purification Technology**, v.132, p.84-92, 2014.

ROJO, S. R.; MARTIN, A.; COCERO, M. J.; SERRA, A. T.; CRESPO, T.; DUARTE, C.M.M. Antimicrobial activity of lavandim essential oil formulations against three pathogenic food-borne bacteria. **Industrial Crops and Products**, v.42, p.243-250, 2013.

ROMERO, M. D.; GÓMEZ, J. M.; DÍEZ, E.; ESCUDERO, M. J.; DÍAZ, I. Liquid-liquid equilibrium data of limonene + octanal + solvent systems. **Chemical Engineering**

Transactions. v.17, p.1473-1478, 2009 a.

ROMERO, M. D.; DÍEZ, E.; VELASCO, P.; DÍAZ, I.; 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, 2009 b.

ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Cost of manufacturing of supercritical fluid extracts from condimentary plants. In: MEIRELES, M. A. A. **Extracting bioactive compounds for food products. Theory and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009, p.388.

SÁ, L. A. Desacidificação de óleo de soja por extração líquido-líquido. 112 p. (Dissertação de Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SÁNCHEZ-SÁENZ, E. O.; PÉREZ-ALONSO, C.; CRUZ-OLIVARES, J.; ROMÁN-GUERRERO, A.; BAÉZ-GONZÁLEZ, J. G.; RODRÍGUEZ-HUEZO, M. E. Establishing the most suitable storage conditions for microencapsulated allspice essential oil entrapped in blended biopolymers matrices. **Drying Technology: An International Journal**, v.29, p.863-872, 2011.

SARUBBO, L. A.; OLIVEIRA, L. A.; PORTO, A. L. F.; LIMA-FILHO, J. L.; CAMPOS-TAKAKI, G. M.; 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.

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

SEBAALY, C.; JRAIJ, A.; FESSI, H.; CHARCOSSET, C.; GREIGE-GERGES, H. Preparation and characterization of clove essential oil-loaded liposomes. **Food Chemistry**, v.178, p.52-62, 2015.

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

SHELDON, T. J.; ADJIMAN, C. S.; CORDINER, J. L. Pure component properties from group contribution: hydrogen-bond basicity, hydrogen-bond acidity, Hildebrand solubility parameter, macroscopic surface tension, dipole moment, refractive index and dielectric constant. **Fluid Phase Equilibria**, v.231, p. 27-37, 2005.

SHERWOOD, T. K.; PIGFORD, R. L. **Absorption and Extraction**. New York: McGraw-Hill, p.127-129, 1952.

SIDDLINGESHWAR, B.; HANAGODIMATH, S. M.; KIRILOVA, E. M.; KIRILOV, G. K.

Photophysical characteristics of the three novel benzanthrone derivatives: Experimental and theoretical estimation of dipole moments. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v.112, p.448-456, 2011.

SINGH, H. P.; KAUR, S.; NEGI, K.; KUMARI, S.; SAINI, V.; BATISH, D. R.; KOHLI, R. K. Assessment of in vitro antioxidant activity of essential oil of *Eucalyptus citriodora* (lemon-scented Eucalypt; Myrtaceae) and its major constituents. **LWT- Food Science Technology**, v.48 p. 237-241, 2012.

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

SPRINGERIMAGES. Disponível em: <<http://img.springerimages.com/Images>>. Acesso em 05 fev. 2013.

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

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

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

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

TAMURA, K.; LI, H. Mutual solubilities of terpene in methanol and water and their multicomponent liquid-liquid equilibria. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, p. 2013-2018, 2005.

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

TORRES F. C.; LUCAS, A. M.; RIBEIRO, V. L. S.; MARTINS, J. R.; POSER, G.; GUALA, M. S.; ELDER, H. V.; CASSEL, E. Influence of essential oil fractionation by vacuum distillation on acaricidal activity against the cattle tick. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.55, p.613- 621, 2012.

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

TREYBAL, R. E. **Mass-transfer operations**. New York: Mc Graw-Hill, 1955.

ZHANG, T.; LI, H.; ZHANG, W.; TAMURA, K. Ternary (liquid + liquid) equilibria for b-citronellol in aqueous alcohol at different temperatures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v.53, p.16-22, 2012.

ZHOU, Q.; SONG, Y.; YU, Y., HE, H.; ZHANG, S. Density and excess molar volume for binary mixtures of naphthenic acid ionic liquids and ethanol. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.55, p 1105–1108, 2010.

Apêndice I: Quebras das moléculas de óleos essenciais utilizadas no cálculo dos parâmetros de área e volume, qⁱ e rⁱ.

Tabela A.1 - Quebra das moléculas de óleos essenciais para cálculo dos parâmetros de área e volume, qⁱ e rⁱ.

Número de vezes que o grupo ocorre na molécula						
Grupo ^a	Limoneno	Citronelal	Cariofileno	Metil eugenol	Eugenol	Acetato de linalila
CH ₃	2	3	3	-	-	3
CH ₂	3	3	5	1	1	2
CH	1	1	2	-	-	-
C=CH	1	1	1	-	-	-
C=CH ₂	1	-	1	-	-	-
CHO	-	1	-	-	-	-
C	-	-	1	-	-	1
ACH	-	-	-	3	3	-
AC	-	-	-	3	2	-
CH ₂ =CH	-	-	-	1	1	1
CH ₃ O	-	-	-	2	1	-
ACOH	-	-	-	-	1	-
CH ₃ COO	-	-	-	-	-	1
OH	-	-	-	-	-	1

^a De acordo com Magnussen et al.(1981).

Apêndice II: Espectros de massa

Figura A.1 - Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto α -bergamoteno da biblioteca NIST (b).

Figura A.2 - Comparação do espectro do componente analisado (a) e do composto borneol da biblioteca NIST (b)

Apêndice III: Desempenho dos modelos matemáticos na descrição dos dados experimentais de densidade e viscosidade dos sistemas estudados

Figura A.3 – Desvios relativos, $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{exp}}) / \rho_{\text{exp}}$ e $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}}) / \eta_{\text{exp}}$, entre os valores de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) obtidos para o sistema modelo de óleo de eucalipto composto por limoneno (1) + citrônella (2) + etanol (3) + água (4). Solvente com fração mássica de água igual a: (●,○) $0,235 \pm 0,002$; (▲,△) $0,27 \pm 0,01$; (■,□) $0,327 \pm 0,004$. Símbolos vazios, fase terpênica (FT) e símbolos cheios, fase solvente (FS). (a) densidade: FT calculada por regra de mistura (fração molar) e FS calculada por regra de mistura (fração mássica); (b) viscosidade: FT e FS calculadas por modelo Grunberg-Nissan.

Figura A.4 – Desvios relativos, $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{exp}})/\rho_{\text{exp}}$ e $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$, entre os valores de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) obtidos para o sistema modelo de óleo de cravo composto por cariofileno (1) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5). Solvente com fração mássica de água igual a: (■, □) $0,125 \pm 0,003$; (◆, ◇) $0,166 \pm 0,003$; (●, ○) $0,236 \pm 0,003$; (▲, △) $0,280 \pm 0,004$. Símbolos vazios, fase terpênica (FT) e símbolos cheios, fase solvente (FS). (a) densidade: FT e FS calculadas por regra de mistura (fração mássica); (b) viscosidade: FT e FS calculadas por regra de mistura (fração mássica).

Figura A.5 – Desvios relativos, $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{exp}})/\rho_{\text{exp}}$ e $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$, entre os valores de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) obtidos para o sistema modelo de óleo de pimenta da Jamaica composto por cariofileno (1) + metil eugenol (2) + eugenol (3) + etanol (4) + água (5). Solvente com fração mássica de água igual a: (■, □) $0,124 \pm 0,003$; (◆, ◇) $0,175 \pm 0,001$; (●, ○) $0,231 \pm 0,007$; (▲, △) $0,27 \pm 0,01$. Símbolos vazios, fase terpênica (FT) e símbolos cheios, fase solvente (FS). (a) densidade: FT e FS calculadas por regra de mistura (fração mássica); (b) viscosidade: FT e FS calculadas por modelo Grunberg-Nissan.

Figura A.6 – Desvios relativos, $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{exp}}) / \rho_{\text{exp}}$ e $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}}) / \eta_{\text{exp}}$, entre os valores de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) obtidos para o sistema contendo óleo de bergamota bruto composto por limoneno (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5). Solvente com fração mássica de água igual a: (●, ○) $0,321 \pm 0,008$; (▲, △) $0,394 \pm 0,009$; (■, □) $0,51 \pm 0,02$; (◆, ◇) $0,62 \pm 0,02$. Símbolos vazios, fase terpênica (FT) e símbolos cheios, fase solvente (FS). (a) densidade: FT e FS calculadas por regra de mistura (fração mássica); (b) viscosidade: FT calculada por regra de mistura (fração mássica) e FS calculada por modelo Grunberg-Nissan.

Figura A.7 – Desvios relativos, $\Delta\rho/\rho = (\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{exp}}) / \rho_{\text{exp}}$ e $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}}) / \eta_{\text{exp}}$, entre os valores de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica (η) obtidos para o sistema contendo óleo de lavandim bruto composto por hidrocarbonetos terpênicos (1) + acetato de linalila (2) + linalol (3) + etanol (4) + água (5). Solvente com fração mássica de água igual a: (●, ○) $0,35 \pm 0,01$; (▲, △) $0,43 \pm 0,01$; (■, □) $0,50 \pm 0,01$. Símbolos vazios, fase terpênica (FT) e símbolos cheios, fase solvente (FS). (a) densidade: FT e FS calculadas por regra de mistura (fração mássica); (b) viscosidade: FT calculada por regra de mistura (fração mássica) e FS calculada por modelo Grunberg-Nissan.

Apêndice IV: Cálculos para a estimativa do número de unidades de transferência e dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa

Conforme mencionado no item 5.5.2, as metodologias de cálculo para a estimativa do número de unidades de transferência e dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa propostas respectivamente por Treybal (1955) e Sherwood e Pigford (1952) foram utilizadas nesta tese de doutorado.

Diante da implementação destes procedimentos de cálculo, diversas adaptações foram estudadas e realizadas a fim de se solucionar os inúmeros obstáculos encontrados. A descrição completa do trajeto realizado até a obtenção das melhores adaptações da metodologia proposta pode ser verificada a seguir.

A estimativa do número de unidades de transferência, para o caso em que as curvas de equilíbrio não são retas, foi baseada na utilização da equação A.1 descrita em Treybal (1955).

$$N_{iOR} = \int_{x_3}^{x_1} \frac{dx}{x - x^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 - x_3}{1 - x_1} + \frac{1}{2} \ln \frac{x_3(r - 1) + 1}{x_1(r - 1) + 1} \quad (\text{A.1})$$

e

$$r = \frac{M_1}{M_3} \quad (\text{A.2})$$

Onde x é a fração molar da fase refinado, x^* é a fração molar da fase refinado se esta se encontrasse na situação de equilíbrio, M é a massa molar e os subíndices 1 e 3 se referem aos componentes limoneno e linalol, respectivamente.

Como um primeiro esforço, seguindo os procedimentos adotados por Gonçalves (2013) e pelos diversos estudos sobre a desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido do grupo de pesquisa, a base de cálculo escolhida foi a fase refinado, como pode ser visto na equação A.1.

Os resultados obtidos para a estimativa do número de unidades de transferência tomando como base a fase refinado são apresentados na Tabela A.2.

Verifica-se na Tabela A.2 que para esta abordagem não foi possível calcular o número unidades de transferência para o experimento de número 10 e tão pouco para as replicatas dos experimentos de número 9 e 11 uma vez que, para estes ensaios, as linhas de operação e equilíbrio se cruzam.

Tabela A.2 - Valores para o número unidades de transferência com base na fase refinado (N_{tOR}).

Exp.	N _{tOR}
5 ^a	5 ± 2
6 ^b	7 ± 1
7 ^c	10,5 ± 0,9
8 ^d	2,7 ± 0,2
9 ^e	6
10 ^f	-
11 ^g	4

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Segundo descrito por Geankoplis (2003) e citado por Gonçalves (2013), quando as linhas de operação e equilíbrio se cruzam um caso limite é alcançado, sendo um número infinito de unidades de transferência requerido para se atingir a separação desejada. Assim, para que o fracionamento seja possível em um número de unidades de transferência finito, a utilização de vazões de solventes maiores do que aquela que proporcionou o caso limite (vazão mínima de solvente) é necessária.

Desta forma, para o experimento de número 10, pode-se determinar a vazão mínima de solvente igual ao valor 3. Portanto, para as condições experimentais descritas no ensaio 10 (velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm e etanol hidratado a 40 %), para que o processo seja factível em um número de unidades de transferência finito, razões mássicas de solvente/alimentação maiores que 3 deveriam ser empregadas.

Verifica-se na Tabela A.2 que, para ambos os solventes estudados, o aumento da vazão de solvente está associado aos maiores valores de número de unidade de transferência. Maiores valores de velocidade de rotação do eixo são responsáveis por menores valores de N_{tOR} para o etanol com 30 % de água, em massa, e maiores valores de N_{tOR} para o solvente com porcentagem mássica de água igual a 40 %.

Com relação ao efeito do teor de água no solvente na estimativa dos valores de N_{IOR} , verifica-se na Tabela A.2 que o aumento da hidratação do etanol é responsável pela diminuição do número de unidades de transferência.

Por meio da análise do efeito da razão solvente/ alimentação e hidratação do solvente sobre o comportamento dos valores de N_{IOR} (Tabela A.2) foi possível inferir que o aumento da transferência de massa estaria associado aos maiores valores de número de unidade de transferência.

Com relação ao cálculo dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa, a metodologia utilizada por Rodrigues et al. (2014) e extensivamente aplicada aos estudos relacionados à desacidificação de óleos vegetais por extração líquido-líquido foi utilizada como um primeiro esforço para se estimar estes valores (vide equação A.3). Os resultados obtidos com a utilização da equação A.3 são apresentados na Tabela A.3.

$$K_R a = \frac{R'' (w_{3,F}'' - w_{3,R}'')}{v \Delta w_{R,3M}''} \quad (A.3)$$

Onde R'' é a vazão mássica da fase refinado, em base livre de linalol, w_3'' é a fração mássica de linalol em base livre de linalol, v é o volume da zona de extração, $\Delta w_{R,3M}''$ é a média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna baseada nas unidades de concentração da fase terpênica (refinado) e os subíndices R e F se referem as correntes refinado e alimentação, respectivamente.

Desta forma, verificou-se que, por meio dos dados apresentados na Tabela A.3, foi possível inferir sobre as mudanças ocorridas nos valores de $K_R a$ com o aumento do teor de água no solvente, sendo que os maiores valores de coeficiente global volumétrico de transferência de massa estão associados ao menor grau de hidratação do etanol. Com respeito as variáveis razão solvente/alimentação e velocidade de rotação dos discos foi possível observar que $K_R a$ aumenta com os maiores valores destas variáveis.

De fato, por meio da teoria descrita por Treybal (1955) envolvida no cálculo do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, a equação A.3 só poderia ser empregada no caso em que as curvas de equilíbrio apresentam-se como retas. Ou seja, como já discutido, esta metodologia não seria a mais adequada para os casos estudados nesta tese de doutorado.

Tabela A.3 - Valores para os coeficientes globais volumétricos de transferência de massa com base na fase refinado (K_{Ra}).

Exp.	K_{Ra} [kg linalol/ m ³ s (kg linalol/ kg fase tepênica)]
5 ^a	0,157 ± 0,008
6 ^b	0,18 ± 0,01
7 ^c	0,17 ± 0,01
8 ^d	0,073 ± 0,002
9 ^e	0,098 ± 0,003
10 ^f	0,121 ± 0,008
11 ^g	0,123 ± 0,001

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Sendo assim, verificou-se a necessidade do emprego de uma nova metodologia também para o cálculo dos valores de K_{Ra} , a qual contemple os casos onde as curvas de equilíbrio não são retas.

Durante a busca e o estudo desta nova metodologia verificou-se que a adoção da fase refinado como base de cálculo não seria a mais correta para os casos em estudo.

Conforme mencionado no item 5.5.2, a escolha da base de cálculo é feita através da análise dos valores de coeficiente de distribuição, k (equação 4.11). Desta forma, para a estimativa do número de unidades de transferência e coeficientes volumétricos globais de transferência de massa, foi verificado que a base extrato seria a mais adequada para os casos em estudo.

Nesta fase do estudo, as estimativas do número de unidades de transferência e do coeficiente volumétrico global de transferência de massa foram realizadas tendo como base de cálculo a fase extrato e o soluto linalol, o composto que apresenta o maior coeficiente de distribuição. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela A.3.

Assim como observado na Tabela A.2, na Tabela A.4 verifica-se a ausência dos valores de desvio padrão para o número unidades de transferência para

algumas condições experimentais. Este fato é decorrente do cruzamento das linhas de operação e equilíbrio verificadas para a replicata do experimento de número 9 e para ambos os experimentos realizados com as condições de número 10.

Tabela A.4 - Valores calculados com base na fase extrato e soluto linalol para o número unidades de transferência ($N_{\text{tOE}}^{\text{lol}}$) e coeficientes globais volumétricos de transferência de massa ($K_{\text{Ea}}^{\text{lol}}$).

Exp.	$N_{\text{tOE}}^{\text{lol}}$	$K_{\text{Ea}}^{\text{lol}}$ [kg linalol/ m ³ s (kg linalol/ kg fase solvente)]
5 ^a	4,4 ± 0,5	1,5 ± 0,1
6 ^b	4,2 ± 0,7	1,4 ± 0,2
7 ^c	3,0 ± 0,1	1,730 ± 0,005
8 ^d	5,2 ± 0,3	0,561 ± 0,002
9 ^e	6,8	1,00 ± 0,03
10 ^f	-	1,19 ± 0,03
11 ^g	5,4	0,79 ± 0,05

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Assim, para os referidos experimentos, não foi possível se obter os valores de número de unidades de transferência, entretanto, pode-se determinar a vazão mínima de solvente. Portanto, segundo descrito em Geankoplis (2003), para as condições experimentais descritas nos ensaios 9 e 10, para que o processo seja factível em um número de unidades de transferência finito, razões mássicas de solvente/alimentação maiores que 3 deveriam ser empregadas.

Entretanto, este comentário não é válido. Comparando-se os experimentos 9 e 10 observa-se que apenas o valor de razão mássica entre solvente e alimentação é diferente, sendo o valor 2 para o experimento 9 e 3 para o ensaio 10. Conforme mencionado no parágrafo anterior, devido ao cruzamento entre as linhas de operação e equilíbrio, determinou-se que para as condições experimentais descritas nos ensaios em questão, etanol hidratado a 40 % de água, 100 rpm de velocidade de rotação do eixo, a vazão mínima de solvente seria 3, contudo, foi possível

determinar o N_{tOE} para uma das replicatas do ensaio 9, ou seja, a vazão mínima não poderia ser igual ao valor 3.

Na Tabela A.4 verifica-se, adicionalmente, dois comportamentos divergentes para o N_{tOE} em relação ao aumento da razão mássica e da velocidade de rotação. Para os experimentos realizados com o solvente etanol hidratado a 40 % de água, pode-se inferir que maiores valores de unidade de transferência de massa estão associados aos maiores valores de razão mássica e da velocidade de rotação. Para o etanol hidratado a 30 % de água, um comportamento contrário foi observado, ou seja, menores valores de unidade de transferência de massa estão associados aos maiores valores de razão mássica solvente/alimentação e da velocidade de rotação.

Por meio da análise dos dados de K_{Ea} apresentados na Tabela A.4 pode-se notar que os valores aumentam de acordo com a maior transferência de massa, ou seja, menores teores de hidratação do etanol e maiores valores de razão mássica solvente/alimentação e da velocidade de rotação dos discos perfurados. Desta forma, pode-se inferir, também, que um dos comportamentos observados para os valores de N_{tOE} não estava de acordo com os valores de K_{Ea} .

Tendo em vista as dificuldades encontradas com relação a estimativa do número de unidades de transferência tomando como base o composto linalol, averiguou-se que uma abordagem alternativa deveria ser estudada.

Através da análise das composições das fases refinado e extrato obtidas para os ensaios de desterpenação de óleo de bergamota modelo apresentadas na Tabela 5.25 (item 5.5.2), notou-se que o acetato de linalila apresentava composições expressivamente maiores do que o linalol.

Com base nesta observação, ajustes no procedimento de cálculo da estimativa do número de unidades de transferência e coeficiente volumétrico global de transferência de massa foram realizados considerando-se como soluto a soma dos compostos oxigenados, ou seja, acetato de linalila + linalol.

Entretanto, verificou-se que a composição de compostos oxigenados (acetato de linalila + linalol) na fase extrato ou solvente em equilíbrio com a fase refinado no topo da coluna de extração é requerida.

Assim, na obtenção de tal composição, a relação de equilíbrio se faz necessária. Portanto, de posse dos dados de equilíbrio para o sistema modelo de óleo de bergamota publicados por Chiyoda et al. (2011) construiu-se o diagrama de

distribuição (vide Figura A.8) para os compostos oxigenados e os solventes com cerca de 30 e 42 % de água, em massa.

Figura A.8 - Diagrama de distribuição dos compostos oxigenados (acetato de linalila + linalol) para os solventes contendo cerca de: (a) 30 e (b) 42 % de água, em massa.

Nota-se na Figura A.8 que para os dados obtidos com a utilização do etanol hidratado a 30 % como solvente, não foi possível ajustar nenhuma tendência inviabilizando desta maneira, os cálculos de N_{tOE} e K_{Ea} . Para os dados referentes ao solvente contendo 42 % de água, foi possível ajustar um modelo polinomial de segundo grau e os valores de N_{tOE} foram calculados e são apresentados na Tabela A.4.

Com base nos valores apresentados na Tabela A.5, número de unidades de transferência para os compostos oxigenados e solvente hidratado a 40 % de água, em massa, utilizando relação de equilíbrio experimental é possível inferir que a maior vazão de solvente está associada ao maior de $N_{tOE}^{oxig\ exp}$ e diferentes valores de rotação parecem não apresentar efeito sobre os valores do número de unidades de transferência.

Assim, verificou-se que, possivelmente, para uma melhor e mais abrangente estimativa do número de unidades de transferência, os dados de Chiyoda et al. (2011) utilizados para a aquisição das relações de equilíbrio dos compostos oxigenados (acetato de linalila + linalol) deveriam ter sido obtidos conforme metodologia apresentada por Capellini et al. (2015), onde a construção de diferentes

linhas de amarração consiste em variar a composição dos compostos oxigenados de maneira conjunta, de forma que nas linhas de base nota-se a ausência dos referidos componentes.

Tabela A.5 - Valores para o número unidades de transferência para os compostos oxigenados utilizando relação de equilíbrio experimental ($N_{tOE}^{oxig\ exp}$).

Exp.	$N_{tOE}^{oxig\ exp}$
5 ^a	-
6 ^b	-
7 ^c	-
8 ^d	$1,43 \pm 0,06$
9 ^e	$2,8 \pm 0,2$
10 ^f	3 ± 1
11 ^g	2 ± 2

^a etanol hidratado a 30 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^b etanol hidratado a 30 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^c etanol hidratado a 30 % de água; 80 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^d etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 2.

^e etanol hidratado a 40 % de água; 100 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^f etanol hidratado a 40 % de água; 150 pm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

^g etanol hidratado a 40 % de água; 80 rpm de rotação do eixo; razão solvente/ alimentação = 3.

Desta forma, após as modificações discutidas neste Apêndice, os resultados finais das estimativas do número de unidades de transferência e dos coeficientes volumétricos globais de transferência de massa foram obtidos e podem ser verificados na Tabela 5.29.

Apêndice V: Comparação dos parâmetros binários dos modelos NRTL e UNIQUAC na simulação do processo de desterpenação

Cálculos de desvios absoluto e relativo, comparando-se os valores de índices de extração e a concentração dos compostos oxigenados obtidos via experimental e computacional e, também, de desvio médio quadrático para as composições experimentais e calculadas dos compostos terpênicos presentes no extrato em base livre de solvente foram realizados e são mostrados na Tabela A.6.

Tabela A.6 - Valores de desvios absolutos (DA), relativos (DR) e médios quadráticos (DQ) obtidos utilizando-se as equações NRTL e UNIQUAC.

	NRTL		UNIQUAC	
	DA ^f	DR ^g (%)	DA	DR (%)
IE limoneno ^a	3,30	23,67	13,53	64,10
IE acetato ^a	3,48	8,22	34,11	77,57
IE linalol ^a	8,06	10,66	58,21	75,29
Desvio global IE ^b	4,95	14,18	35,28	72,32
Conc. linalol ^c	0,23	9,64	0,66	26,07
Conc. acetato ^c	0,06	4,84	0,16	12,08
Desvio global Conc. ^d	0,15	7,24	0,41	19,08
DQ (%) ^e	5,71		12,60	

^a Calculado via equação 4.37.

^b O desvio global IE corresponde à média dos desvios obtidos para os índices de extração do limoneno, acetato de linalila e linalol.

^c Calculado via equação 4.39.

^d O desvio global Conc. corresponde à média dos desvios obtidos para a magnitude do processo em termos de concentração de acetato de linalila e linalol.

^e Calculado via equação 4.48.

^f Calculado via equação 4.47.

^g Calculado via equação 4.46.

Como pode ser verificado através dos dados apresentados na Tabela A.6, os parâmetros binários do modelo NRTL utilizados na simulação dos ensaios experimentais apresentaram melhor desempenho se comparados aos parâmetros do modelo UNIQUAC.

Este comportamento não era o esperado uma vez que, como discutido em Chiyoda et al. (2011), para os dados de equilíbrio líquido-líquido de sistemas modelo contendo componentes de óleo de bergamota e etanol hidratado, o modelo UNIQUAC apresentou desempenho sutilmente melhor na descrição dos dados de equilíbrio, se comparado ao modelo NRTL. Durante o estudo do equilíbrio de fases para os sistemas contendo óleos de bergamota e lavandim brutos (vide item 5.4.1) o modelo UNIQUAC também se mostrou mais satisfatório na descrição dos dados experimentais.

Para uma melhor visualização do desempenho dos modelos nos cálculos computacionais, as Figuras A.9 a A.11 apresentam, respectivamente, os valores de índice de extração dos compostos do óleo essencial, magnitude do processo em termos de concentração dos compostos oxigenados e composição em base livre de solvente da fase extrato em termos dos compostos do óleo essencial para cada experimento realizado.

Figura A.9 - Valores de índice de extração (IE) dos compostos do óleo essencial obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) limoneno; (b) acetato de linalila; (c) linalol.

Figura A.10 - Magnitude do processo (Conc.) em termos de valores de concentração de compostos oxigenados obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) acetato de linalila; (b) linalol.

Figura A.11 - Composição da fase extrato em base livre de solvente (w_i') dos compostos do óleo essencial obtidos em cada experimento de desterpenação em coluna. (a) limoneno; (b) acetato de linalila; (c) linalol.

Com base nas Figuras A.9 a A.11 observa-se novamente a melhor descrição dos dados experimentais pelo modelo NRTL. Adicionalmente, é possível notar que a equação UNIQUAC apresenta grande dificuldade em descrever os valores de índices de extração, sendo a descrição das composições em base livre relativamente satisfatória.

De fato, com base nos resultados obtidos via simulação, verifica-se para o modelo UNIQUAC uma dificuldade em calcular corretamente as vazões das correntes de saída, o que possivelmente compromete a estimativa dos índices de extração.