

**URI – CAMPUS ERECHIM**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**FRACIONAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS EM COLUNA DE DESTILAÇÃO A  
VÁCUO EM MODO BATELADA**

**STÉPHANI CAROLINE BENETI**

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

**ERECHIM, RS - BRASIL.**  
**FEVEREIRO DE 2009**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

# FRACIONAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS EM COLUNA DE DESTILAÇÃO A VÁCUO EM MODO BATELADA

Stéphani Caroline Beneti

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

Comissão Julgadora:

---

Prof. Marcos Lúcio Corazza, D.Sc.  
Orientador

---

Prof. Marco Di Luccio , D.Sc.  
Orientador

---

Prof. Marcio Schwaab, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Fernanda de Castilhos Corazza, D.Sc.

Erechim, 16 de fevereiro de 2009.

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

*Para minha família com muito carinho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha vida, pela oportunidade de chegar até aqui, conseguindo realizar os meus sonhos, e mesmo nas horas mais incertas de grandes dúvidas sempre me mostrou o caminho certo a seguir.

Aos meus pais, Adenir e Rose, e aos meus irmãos, Stevan e Júnior, pelo apoio durante todo o meu trajeto, principalmente pelas incansáveis vezes de me ouvir por horas ao telefone, ou então pelo MSN tentando ainda que me ajudar, me dar conselhos, enfim por todo apoio e incentivo que vem me dando em todos esses anos.

À minha mais sincera gratidão aos meus orientadores Marcos Corazza e Marco Di Luccio que me auxiliaram em todo este trabalho, e que com certeza continuarão ajudando por mais alguns anos, nesse caminha de vida acadêmica.

Ao Professor José Vladimir que muito contribuiu para o bom andamento do trabalho sugerindo excelente melhoria.

À Eline pelas tardes em que passou na URI – Campus de Erechim para lavar vidrarias, limpar banhos de resfriamento, preparar amostras, enfim a todas as coisas que me ajudou a fazer durante todo tempo do meu mestrado.

À todos os meus amigos e amigas que de alguma forma contribuíram para o bom andamento do meu trabalho, da minha vida pessoal e profissional.

À central de materiais do prédio 9 e do prédio 10 que sempre foram prontamente prestativos quando precisei de material, reagentes, realização de análises no GC-MS e viscosímetro.

E claro, não poderia deixar de agradecer aqui, o meu querido Marcos, que esteve comigo por todo esse tempo, me acompanhando, sendo meu parceiro de todas as horas me consolando e acima de tudo nunca me deixando desistir.

*Aprende que com a mesma severidade com que julga você será em algum momento condenado.  
Aprende que o tempo não é algo que possa voltar para trás. E você aprende que realmente pode suportar... que realmente é forte, e que pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais. E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida*

*William Shakespeare*

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

## **FRACIONAMENTO DE ÓLEOS ESSENCIAIS EM COLUNA DE DESTILAÇÃO EM MODO BATELADA**

Stéphani Caroline Beneti

Fevereiro / 2009

Orientadores: Marcos Lúcio Corazza

Marco Di Luccio

Os usos de óleos essenciais vêm crescendo em todos os segmentos das indústrias de alimentos, farmacêutica e química. O processo de destilação a vácuo em modo batelada possibilita o fracionamento e enriquecimento de produtos de interesse, de alto valor agregado, que estão presentes em pequenas quantidades nos óleos. A operação em pressões reduzidas permite maior flexibilidade nas condições de processo e utilização de condições amenas de temperatura, minimizando a degradação térmica dos compostos termolábeis. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de uma coluna de fracionamento a vácuo, bem como estudar o perfil químico do destilado ao longo da operação para o óleo essencial de citronela e fase oleosa de laranja, variando-se a taxa de refluxo e a pressão do sistema. As diferenças entre a composição dos dois óleos e as conseqüentes diferenças nas suas propriedades físicas (densidade e viscosidade) demandaram mudança na configuração da coluna para cada óleo. No caso do óleo de laranja a coluna foi operada com recheio composto por anéis de *Rasching*, enquanto que para o óleo de citronela operou-se a mesma sem recheio. A utilização

da coluna de fracionamento a vácuo estudada possibilitou um fracionamento significativo do óleo essencial de citronela, obtendo-se uma fração rica em citronelal e outra rica em uma mistura de citronelol e geraniol. Para o fracionamento da fase oleosa da laranja concentrada em valenceno, as condições com menor pressão de operação (1 mbar) permitiram uma melhor remoção de monoterpenos, enquanto que maior concentração de valenceno (20,45 % em massa) foi obtida na condição de 10 mbar e refluxo de 1:1.

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

## Fractionation of essential oils in column distillation in batch process

Stéphani Caroline Beneti

February/ 2009

Advisors:    Marcos Lúcio Corazza  
                  Marco Di Luccio

The applications of essential oils are continuously growing in all industrial segments as food, pharmaceutical, chemical, among others. The batch mode vacuum distillation process enables fractionation and enrichment of many compounds present in the oils, adding commercial value to them. The operation at reduced pressure allows more flexibility in operation conditions, and the use of mild temperature, minimizing the thermal degradation. The purpose of the present work was to assess the performance of a vacuum fractioning column and study the chemical profile of the distilled fractions during the operation in batch mode. The essential oil of citronella and orange oil phase were studied, varying the reflux ratio and the pressure of the system. The differences between the composition of the two oils and the consequent physical properties (density and viscosity) demanded changes in column configuration for processing each oil. In the case of the orange oil phase, the column was packed with Rasching rings, while for citronella oil the column had to be operated without the packing. A good fractionating of essential oil of citronella was achieved, obtaining a rich fraction in citronellal and other rich in citronellol and geraniol. For the oil phase of orange, a fraction concentrated in valencene could be obtained. The lower pressure operation (1 mbar) yielded a better removal of monoterpenes, while greater concentration of valencene (20.45% mass) is obtained at 10 mbar and reflux 1:1.

## SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	1
2.0	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1	Óleos Essenciais .....	4
2.1.1	Compostos dos Óleos Essenciais .....	7
2.1.2	Óleo de Citronela .....	8
2.1.2.1	Geraniol.....	10
2.1.2.2	Citronelol.....	11
2.1.2.3	Citronelal.....	13
2.1.3	Óleo Essencial de Laranja.....	14
2.1.3.1	Métodos Usados para a Desterpenação .....	19
2.1.3.2	Valenceno .....	20
2.1.3.3	Monoterpenos .....	20
2.2	Destilação .....	21
2.2.1	Recheios de Colunas de Destilação.....	25
2.2.2	Refluxo em Colunas de Destilação .....	26
2.2.3	Colunas de Fracionamento .....	27
2.2.4	Destilação em Batelada .....	29
2.2.5	Destilação a Vácuo .....	31
2.3	Predição da Pressão de Vapor .....	33
2.4	Considerações Finais .....	35
3.0	MATERIAL E MÉTODOS .....	36
3.1	Coluna de Destilação.....	36
3.2	Operação da Coluna.....	37
3.3	Avaliação da Coluna de Destilação .....	41
3.4	Fracionamento do Óleo Essencial de Citronela .....	42

3.5	Fracionamento e concentração da Fase Oleosa de Laranja Concentrada em Valenceno.....	43
3.6	Caracterização dos Óleos.....	44
3.6.1	Análise Cromatográfica do Óleo Essencial de Citronela .....	45
3.6.2	Análise Cromatográfica da Fase Oleosa de Laranja Concentrada em Valenceno .....	46
3.7	Limpeza da Coluna de Fracionamento .....	47
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1	Testes Prévios Realizados com Água e Etanol .....	48
4.2	Composição Química dos Óleos Essenciais .....	52
4.3	Determinação da Pressão de Vapor dos Compostos .....	55
4.4	Óleo Essencial de Citronela.....	60
4.4.1	Planejamento Experimental para o Óleo Essencial de Citronela .....	62
4.5	Fase Oleosa da Laranja.....	69
4.6	Caracterização do Óleo de Essencial de Citronela e da Fase Oleosa de Laranja.....	74
5.0	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	80
5.1	Conclusões .....	80
5.2	Sugestões .....	81
6.0	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
	ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ÁGUA E ETANOL.....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fórmula estrutural do geraniol.....	11
Figura 2.2: Fórmula estrutural do Citronelol. ....	12
Figura 2.3: Conversão do Citronelol em <i>cis</i> - e <i>trans</i> - óxido de rosa. ....	12
Figura 2.4: Fórmula estrutural do citronelal. ....	13
Figura 2.5: Fluxograma do processamento da laranja.....	17
Figura 2.6: Fluxograma do processamento de suco de laranja até obtenção da fase oleosa. ....	18
Figura 2.7: Estrutura do (+)-valenceno (1), nootkatol (2) e nootkatona (3).....	20
Figura 2.8: Processo para obtenção do linalol.....	21
Figura 3.1: Diagrama esquemático da coluna de fracionamento.....	39
Figura 3.2: Foto ilustrativa da unidade experimental. ....	40
Figura 4.1: Variação da fração mássica de água e etanol ao longo do tempo, para a condição realizada com recheio, sem vácuo e com refluxo de 5:1.....	49
Figura 4.2: Cromatograma do óleo essencial de citronela.....	52
Figura 4.3: Cromatograma da fase oleosa da laranja concentrada. ....	54
Figura 4.4: Comparação da pressão de vapor do limoneno obtida experimentalmente e através das correlações de Lee-Kesler e de Vetere.....	56
Figura 4.5: Comparação da pressão de vapor para o Linalol. ....	57
Figura 4.6: Curvas de pressão de vapor estimadas para os compostos majoritários do óleo essencial de citronela, utilizando o método de contribuição de grupos (Joback) e a equação de Lee-Kesler.....	58
Figura 4.8: Desprendimento de ar retido no óleo essencial de citronela. ....	60
Figura 4.9: Ebulição do óleo de citronela na coluna de fracionamento com formação de espuma.....	61
Figura 4.10: A coluna com recheio sendo inundada pelo óleo de citronela.....	62
Figura 4.11: Variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela. .	63
Condições experimentais: Experimento 1: refluxo de 1:1 e pressão de 5 mbar; Experimento 2: refluxo de 1:1 e pressão de 15 mbar. ....	63

Figura 4.12: Variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela na destilação a vácuo. Condições experimentais: experimento 3: refluxo de 10:1 e pressão de 5 mbar. Experimento 4: refluxo de 10:1 e pressão de 15 mbar. ....	64
Figura 4.13: Variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela na destilação a vácuo. Experimento de ponto central: Experimento 5, 6 e 7 refluxo de 5:1 e pressão de 10 mbar.....	66
Figura 4.14: Concentração acumulada dos compostos majoritários do óleo essencial de citronela ao longo do tempo. ....	67
Figura 4.15: Perfil de temperatura para o balão de ebulição e para o topo da coluna de destilação ao longo da operação.....	68
Figura 4.16: Fase oleosa de laranja em pela ebulição .....	70
Figura 4.17: Densidades do óleo essencial de citronela e da fase oleosa da laranja em função da temperatura. ....	75
Figura 4.18: Viscosidade do óleo essencial de citronela e da fase oleosa da laranja em função da temperatura. ....	76
Figura 4.19: Viscosidade do óleo essencial de citronela destilado, óleo de citronela original, e óleo de citronela resultante no balão de ebulição. ....	77
Figura 4.20: Viscosidade para a fase oleosa da laranja concentrada em valenceno para o destilado, óleo original e o resultante no balão de ebulição. ....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Diferenças entre o processo em batelada e processo contínuo. ....	31
Tabela 3.1: Testes preliminares para validação da coluna de destilação.....	42
Tabela 3.2: Planejamento experimental realizado para o óleo essencial de citronela. .....	43
Tabela 3.3: Experimentos realizados para a fase oleosa da laranja concentrado em valenceno .....	44
Tabela 4.1: Condições experimentais na destilação de uma mistura de água e etanol e resultados em termos do tempo de esgotamento do etanol no balão de ebulição e a fração mássica do etanol no último ponto antes do esgotamento.	50
Tabela 4.2: Perfil químico do óleo essencial de citronela.....	53
Tabela 4.3: Perfil químico dos compostos majoritários para a fase oleosa da laranja concentrada.....	54
Tabela 4.4: Resultados obtidos para a fase oleosa da laranja concentrado em valenceno .....	72

## 1.0 INTRODUÇÃO

O mercado de óleos essenciais vem apresentando amplo crescimento no âmbito nacional e internacional, devido ao grande número de aplicações encontradas na indústria química, farmacêutica, perfumes, de alimentos e agroquímicos. Nesse cenário, tem sido crescente o interesse pelo fracionamento e concentração dos óleos essenciais de diversas origens, visando obter compostos de alto valor agregado com elevado grau de pureza.

O Brasil já possui tradição no cultivo de certas plantas medicinais e aromáticas e a produção de óleos essenciais vem proporcionando geração de divisas com exportação. A maior parte dos óleos essenciais comercializada atualmente é destinada às grandes indústrias de medicamentos, perfumes e cosméticos, inseticidas, detergentes e desinfetantes. A composição química dos óleos essenciais varia de acordo com a planta do qual estes são extraídos. O rendimento do óleo essencial, como também a composição química, depende ainda de fatores como material genético, condições ambientais, condições de cultivo, colheita tipo de processamento pós-colheita, como o modo e o tempo de secagem (SILVA, 2006).

As pesquisas em óleos essenciais e seus derivados têm crescido, buscando o máximo de aproveitamento da matéria-prima pelas indústrias de alimentos, farmacêutica e de perfumes (MARCO *et al.*, 2007). A busca do fracionamento ocorre por uma ou mais das seguintes razões: busca de novas fragrâncias ou matérias-primas aromáticas, compostos isolados que sejam usados como intermediários na produção de outras substâncias e obtenção das diversas frações dos óleos para uso variado e a sua conseqüente valorização (STUART, 1999).

A importância do conhecimento de cultivares e suas diferenças se tornam evidentes, uma vez que a seleção por espécies com características específicas é requerida para a obtenção de óleos com maior qualidade, isto é, óleos com maior concentração de compostos oxigenados (GRINGS, 2004).

Os óleos essenciais de citros (óleos obtidos pela prensagem mecânica ou raspagem a frio das cascas) são, na verdade, uma mistura complexa de compostos. Costuma-se dividir estes compostos em três categorias: hidrocarbonetos terpênicos,

terpenos oxigenados e não voláteis. Os terpenos e compostos não voláteis são em geral bem sensíveis à luz e ao calor, oxidando-se facilmente a produtos indesejáveis e, como consequência, reduzindo o tempo de vida útil e a qualidade dos óleos. A fração de interesse para a indústria alimentícia e farmacêutica é aquela dos terpenos oxigenados devido à fragrância marcante de seus compostos (CORAZZA, 2002).

Os métodos convencionais mais utilizados para o fracionamento incluem a destilação a vácuo, extração com solvente e arraste a vapor. Contudo, processos ditos convencionais possuem algumas desvantagens, que são baixo rendimento, degradação térmica de alguns compostos devido às altas temperaturas ou ainda requerem o uso de solventes, os quais devem ser removidos posteriormente, possibilitando a ocorrência de resíduos de solvente no produto final (STUART, 1999; IWAI *et al.*, 2005).

O limoneno é o principal componente dos óleos de citros, e de outros óleos como o óleo essencial de citronela, no qual atinge aproximadamente 90% (em massa), e não contribui para o *flavor* e nem para o desenvolvimento da fragrância. Os compostos oxigenados são mais importantes para as características de *flavor* e fragrâncias de óleos de citros, embora se apresentem em menor quantidade. O limoneno é um hidrocarboneto terpênico insaturado e instável ao calor, luz e ao oxigênio. As indústrias comumente removem o limoneno e outros terpenos a fim de concentrar os óleos essenciais nos compostos oxigenados (IWAI *et al.*, 2005), melhorando assim a qualidade do produto final.

As colunas de fracionamento a vácuo em modo batelada vêm sendo utilizadas no fracionamento de óleo essenciais, já que permitem a utilização de temperaturas amenas, evitando a degradação térmica dos compostos termolábeis. Ainda, o processo é conduzido sem a necessidade de solventes adicionais e o favorecimento de troca térmica entre as fases líquidas e de vapor é realizado com auxílio de refluxo no topo da coluna de destilação e/ou uso do recheio, que aumenta a transferência interfase. Esse processo de separação é feito de acordo com o ponto de ebulição (pressão de vapor) dos compostos em questão. Os processos em batelada apresentam boa flexibilidade, favorecendo o trabalho com pequenas quantidades, produtos de alto valor agregado, variações nas condições de processo, dentre outros.

Devido ao crescimento do uso de colunas de fracionamento e de destilação em modo batelada, pelo grande benefício e alta flexibilidade que estes processos oferecem, o estudo destas é muito importante, pois, cada material a ser trabalhado nessas colunas apresentam características diferenciadas e exigem condições experimentais de acordo com o tipo de material a ser alimentado. Apesar da alta eficiência que pode ser oferecida pelo processo de destilação em batelada, ainda há muito que se aperfeiçoar nesta técnica. Cada coluna apresenta peculiaridades específicas por isso o estudo de cada uma delas.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar o desempenho de uma coluna de fracionamento a vácuo em modo batelada para o fracionamento de óleo essencial de citronela e da fase oleosa de laranja. Misturas binárias de água e etanol foram utilizadas como sistema modelo para comparação do desempenho da coluna. Valores de pressão de vapor dos compostos majoritários dos óleos foram estimados por correlações e por métodos de contribuição de grupos e utilizados na interpretação qualitativa dos resultados dos ensaios experimentais.

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica sobre os óleos essenciais, colunas de destilação, processos em batelada e destilação a vácuo. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho. O capítulo 4 apresenta os resultados e discussões para os dados obtidos no presente trabalho, o qual é encerrado no capítulo 5 com as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Brasil possui tradição no cultivo de plantas medicinais e aromáticas e a produção de óleos essenciais vêm proporcionando geração de divisas com a exportação. A maior parte dos óleos essenciais comercializada atualmente é destinada às grandes indústrias de medicamentos, perfumes e cosméticos, inseticidas, detergentes e desinfetantes (SILVA, 2006).

Para enriquecimento de compostos de maior interesse e valor agregado presente nos óleos essenciais, estes são normalmente processados em colunas de destilação onde alguns componentes são enriquecidos enquanto outros esgotados. O uso da destilação a vácuo em modo batelada traz vantagens frente a outras técnicas convencionais de separação, pois não há necessidade do uso de solventes adicionais, pode-se trabalhar em condições amenas de temperatura, e oferece a flexibilidade de operar com diferentes óleos em uma mesma unidade.

Esse capítulo apresenta uma revisão sobre os óleos essenciais e suas aplicações para os compostos de interesse de cada óleo, colunas de destilação e processo em batelada.

### 2.1 Óleos Essenciais

Óleo essencial ou volátil são misturas de composições voláteis, de compostos líquidos e sólidos no qual pode variar largamente em consideração da sua composição e seu ponto de bolha. Todas as substâncias voláteis dos óleos essenciais possuem uma pressão de vapor definida, no qual em determinados casos algumas substâncias apresentam um alto ponto de ebulição. A intensidade dos odores, perceptíveis à temperatura ambiente, pode ser considerada, como uma manifestação de voláteis (devido ao ponto de bolha e pressão de vapor próxima a temperatura ambiente) no qual são emitidas substâncias odoríficas (GUENTHER, 1975).

Os óleos voláteis são os principais componentes odoríficos encontrados em várias partes das plantas. Como evaporam quando expostas ao calor, em condições normais de temperatura e pressão, são chamados de óleos voláteis, etéreos ou essenciais. Os óleos essenciais contêm a essência característica proveniente da planta da qual foram extraídos (folhas, flores, talos, caule, haste, pecíolo, casca, raízes, etc.), sendo constituídos por centenas de compostos, o que significa que uma pequena quantidade proporciona grande resultado, tem alto índice de refração, são sensíveis à luz e ao oxigênio presente no ar, sua grande maioria é opticamente ativa. São relativamente fluidos, podendo se solidificar a temperaturas mais baixas (CORAZZA, 2002).

Os óleos essenciais são constituídos normalmente de uma mistura complexa de hidrocarbonetos (terpenos, sesquiterpenos, etc.), compostos oxigenados (álcoois, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, lactonas, fenóis, ésteres fenóis, etc.), e uma pequena quantidade de resíduos viscosos ou sólidos não voláteis (parafinas, ceras, etc.). Os compostos oxigenados é que carregam consigo o odor principal do óleo, entretanto, terpenos e sesquiterpenos também contribuem para o grau de odor e *flavor*. Os hidrocarbonetos que são instáveis podem ser transformados em compostos oxigenados facilmente através de sínteses. A remoção dos terpenos, sesquiterpenos e parafina é normalmente realizada por destilação fracionada a vácuo ou com extração com solventes (GUENTHER, 1975).

Os compostos terpênicos podem ser incolores, amarelados (associados a carotenóides) ou esverdeados (associados à clorofila) (CORAZZA, 2002). Outros compostos podem ser extraídos de vegetais e ser encontrados extratos e resinas, sendo extratos coloridos, cumarinas, psoralenos, esteroleóis e flavonas (DAFERERA *et al.*, 2002; MARONGIU *et al.*, 2004).

A composição química dos óleos essenciais são diferentes devido às espécies e subespécies, no qual são caracterizados. Além disso, entre as várias subespécies, existem diferentes quimiotipos devido ao ambiente, à sazonalidade, condições de cultivo, e outros fatores (DAFERERA *et al.*, 2002; SILVA, 2006).

As aplicações dos óleos essenciais baseiam-se nas propriedades de sabor e odor dos alimentos e bebidas, aditivos de cosméticos, produtos domésticos e como agentes para mascarar odores desagradáveis. Nas propriedades físicas e químicas,

destaca-se a ação fisiológica que muitos exercem sobre o organismo animal (WEI e SHIBAMOTO, 2007). Eles também podem ser utilizados como matéria-prima de síntese orgânica, levando à obtenção de outros compostos de maior interesse.

A medicina recorre freqüentemente a substâncias extraídas dos óleos essenciais. O uso farmacêutico dos óleos essenciais fundamenta-se nas suas propriedades fisiológicas, perfume e o aroma, o efeito irritante sobre a pele e as mucosas, as propriedades desinfetantes e a ação bactericida. Os óleos essenciais devem ser conservados, bem como as plantas que os contêm, em locais fechados ao abrigo da luz, evitando assim oxidações. As essências oxidam-se rapidamente à luz e ao ar, transformando-se em resinas e perdem o odor e a ação que os caracterizam (SILVA, 2006).

As moléculas dos óleos essenciais das plantas frescas são 75 a 100 vezes maior do que as moléculas das plantas secas e representam uma função importante em sua bioquímica, agindo como reguladores, protegendo contra o ataque de parasitas e doenças, além de exercer um papel fundamental na fertilização, polinização e adaptação ambiental. Estudos comprovam que em climas muito quentes e desérticos a produção do óleo essencial é maximizada para a proteção da planta (CORAZZA, 2002).

Os óleos essenciais exigem muita cautela no seu uso, pois podem também causar danos quando usados de forma incorreta, visto o seu amplo espectro de ação. Cerca de 80% da produção brasileira de óleos essenciais é destinada ao mercado externo, proveniente do cultivo de um limitado número de espécies exóticas introduzidas e de espécies nativas em processo de puro extrativismo. O cultivo de plantas no Brasil é ainda bastante incipiente, sendo insuficiente para o mercado internacional (CORAZZA, 2002).

Diferentes métodos para separação do óleo essencial têm sido estudados. O espectrofotômetro gasoso com espectro de massas (GC-MS) é um método usado no estudo da composição de óleos essenciais, permitindo a identificação de terpenos específicos encontrados no óleo, por comparação dos tempos relativos de retenção e do espectro de massas (DAFERERA *et al.*, 2002).

Os óleos essenciais são obtidos por diversas maneiras como a destilação por arraste de vapor. Este processo é realizado em um destilador, onde o vapor circula

através do material vegetal, proporcionando a quebra dos corpúsculos intercelulares que se abrem, liberando o óleo essencial. As moléculas dos óleos essenciais evaporam junto com o vapor da água, passando através da coluna, no alto do destilador, seguindo para a etapa de resfriamento, através do uso de uma serpentina, onde se condensa, juntamente com a água. Na prensagem a frio, empregada para se obter óleos essenciais voláteis, que se alteram com o calor, como os óleos de cascas de frutas cítricas, as frutas são espremidas por meio de prensa hidráulica, extraindo-se tanto o óleo quanto o suco. Após a prensagem é feita a centrifugação da mistura, através da qual se separa o óleo essencial puro (CORAZZA, 2002).

### 2.1.1 Compostos dos Óleos Essenciais

Conforme citado anteriormente, os óleos essenciais são constituídos normalmente de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, éteres, aldeídos, cetonas, lactonas, fenóis, ésteres fenóis, e uma pequena quantidade de resíduos viscosos ou sólidos não voláteis (parafinas, ceras, etc.). Os monoterpenos e sesquiterpenos podem ser representados pelo limoneno, pineno, canfeno e gamaterpineno. Estes tem efeito anti-viral, anti-séptico, bactericida e antiinflamatório. Podem ser altamente irritantes à pele, como o limão, o pinho e o olíbano (CORAZZA, 2002).

Os sesquiterpenos pertencem a uma classe de compostos naturais com propriedades biológicas funcionais e desejáveis. A oxidação dos sesquiterpenos como o (+)-valenceno servem para a obtenção de nootkatona e nootkatol. Os sesquiterpenos são uma vasta classe de compostos terpênicos constituintes comuns de óleos essenciais. Muitos sesquiterpenos e seus derivados, álcoois, aldeídos e cetonas, são biologicamente ativos ou precursores metabólicos com funções biológicas, que têm outras vantagens como fragrâncias, *flavor* e propriedades medicinais (SOWDEN *et al.*, 2005).

O sesquiterpeno valenceno, que está presente no óleo essencial de laranja valência, tem sido considerado interessante para a síntese de nootkatona, composto

que apresenta propriedades de *flavor* e fragrâncias desejáveis (SHAFFER *et al.*, 1975).

Os ésteres presentes nos óleos essenciais são representados por acetato de linalila, salicilato de metila e acetato de geranila. Agem como fungicidas, sedantes e antiespasmódicos. São de odor agradável, motivo de seu emprego freqüente em perfumes, dando uma conotação frutal à composição olfativa. Estão presentes, por exemplo, na bergamota, sálvia e lavanda. Entre os aldeídos destacam-se o citral, neral e geranial. Estes tem ação sedante antiinfeciosa e anti-séptica. Estão presentes, por exemplo, na melissa, no capim-limão e citronela. As cetonas de grande interesse incluem a tujona, carvona e pinocanfona, que fluidificam mucosidades, atuando como descongestionantes em casos de asma, bronquite e resfriado. Podem ser tóxicos, portanto devem ser usados com cautela. Estão presentes, por exemplo, no funcho, tagetes, gengibre e hissopo (CORAZZA, 2002).

Entre os álcoois destacam-se o linalol, borneol e estragol. São anti-sépticos potentes, antivirais e estimulantes do sistema imunológico. Os fenóis são timol, carvacrol e eugenol. De ação bacteriana, desinfetante e estimulante, pode ser altamente irritantes a pele. Os óxidos são expectorantes e bactericidas (CORAZZA, 2002)

### 2.1.2 Óleo de Citronela

A tendência à procura por produtos naturais vem crescendo entre os consumidores em diversos países. Assim as plantas medicinais, aromáticas e condimentares ganham espaço no contexto mundial (MARTINAZZO *et al.*, 2007).

Citronela é o nome vulgar de plantas da família das Gramíneas (atualmente denominada *Poaceae*), do gênero *Cymbopogon*, conhecidas pela característica repelência de insetos, fornecendo matéria-prima para a obtenção de óleos repelentes, obtida por destilação a vácuo. Segundo BAUER *et al.* (2001) há duas espécies mais conhecidas de citronela:

- a) Citronela-do-Ceilão ("*Cymbopogon nardus*") - cresce na ilha de Sri Lanka e provavelmente se formou como uma forma distinta de outra espécie

selvagem, chamada "*Cymbopogon confertiflorus*". Fornece um óleo amarelo pálido, com planta parecendo capim, com odor canforado.

- b) Citronela-de-Java ("*Cymbopogon winterianus*") - constitui-se em uma variação da mesma "*Cymbopogon nardus*". Cresce no Sudeste da Ásia, Índia, China e Indonésia, bem como na América Central e do Sul, com odor acentuado de citronelal.

Ainda é muito comum a confusão entre a citronela e o capim-limão ("*Cymbopogon citratus*") - pelo nome científico. Ambas pertencem ao mesmo gênero. Embora a aparência seja realmente muito próxima, é possível diferenciá-las pelo aroma: o capim-limão apresenta um aroma mais suave, que lembra o limão; enquanto que o aroma da citronela é bem intenso.

O óleo da citronela é usado não somente na área de perfumaria, fabricação de velas, cremes e loções. Este óleo tem um aroma de rosa-floral cítrico, e também é usado para obtenção do citronelal, usado como precursor em várias sínteses. Rico em geraniol e citronelal, os quais são utilizados como material de partida em sínteses de outras fragrâncias (BAUER *et al.*, 2001).

A citronela é cultivada em regiões tropicais e seu cultivo no Brasil foi inicialmente devido a seus atributos de ornamentação e propriedades medicinais. Em seguida, sua importância passou a ser devido à procura pelo óleo essencial tanto no mercado interno como para exportações. O óleo essencial encontrado em células oleríferas possui atividade anti-bacteriana, atua na diminuição da atividade motora, é anti-convulsionante, anti-espasmódico e analgésico, sendo também utilizado como aromatizante de ambiente e como material de partida para a síntese da Vitamina A (ROCHA *et al.*, 2000; LORENZI e MATOS, 2002; VIDA *et al.*, 2006). A procura pelo óleo essencial de citronela tem crescido nos últimos anos no mercado de produtos naturais.

A citronela é popularmente usada como repelente de insetos, sendo utilizada principalmente em regiões litorâneas do Brasil e também por populações ribeirinhas (ROCHA *et al.*, 2000).

O óleo de citronela é composto na sua maioria por monoterpenos ( $\pm$  80%). Sesquiterpenos também são encontrados, sendo que o elemol é o composto de maior concentração entre os sesquiterpenos. Segundo MARCO *et al.* (2007) as

quantidades dos constituintes citronelal e citronelol são influenciadas pelo espaçamento entre as plantas, a altura em que são cortadas e o tempo de plantio. Isso se deve à maior quantidade de folhagem para a atividade fotossintética, contribuindo para o maior acúmulo de reservas e teor dos princípios ativos na planta e seu posterior desenvolvimento. A altura do corte provavelmente implica no desgaste da planta e na necessidade de maior tempo para recuperação, devido à insuficiente exposição das folhas à luz solar. O tempo de plantio e a época influenciam na quantidade de geraniol presente no óleo de citronela.

A secagem das plantas aromáticas visa à minimização das perdas do princípio ativo e principalmente retarda a deterioração enzimática e a ação dos microrganismos, permitindo a conservação das plantas por um período de tempo maior. O rendimento e a composição química dos óleos essenciais são afetados pelo processo de secagem (COSTA *et al.*, 2005).

### 2.1.2.1 Geraniol

O geraniol, também chamado rodinol ou nerol, é um álcool terpênico primário e insaturado. É um composto incolor, de odor agradável. Assim como o citronelol, tem um odor agradável de rosas, muito usado em perfumaria, em composição de perfumes de rosas, sabão, cosméticos e como *flavor* em indústrias, incluído nos aromas de pêra, amora, melão, maçã vermelha, lima, laranja, limão, melancia, abacaxi e *blueberry*. Este é um composto muito difícil de ser isolado na forma pura (GUENTHER *et al.*, 1975; TRINDADE e DEUS, 1996). A Figura 2.1 apresenta a fórmula estrutural do geraniol.

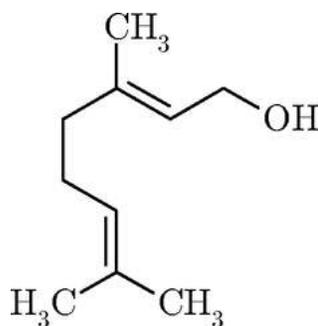


Figura 2.1: Fórmula estrutural do geraniol.

O geraniol ocorre em quase todos os óleos essenciais contendo terpenos. O citral é obtido através da oxidação do geraniol, sendo esse composto intermediário da síntese de vitamina A (BAUER *et al.*, 2001). Ele foi primeiramente isolado do óleo de néroli, o que deu origem ao nome nerol. É a parte primária do óleo-de-rosas, do óleo de palmarosa e do óleo de citronela. Ele também aparece em pequenas quantidades no gerânio, limão e muitos outros óleos essenciais. É um óleo pálido-amarelo, que é insolúvel em água, mas solúvel na maioria dos solventes orgânicos comuns. Efetivo repelente de insetos. Geraniol e nerol são isômeros *cis – trans*. Ele facilmente perde água e forma o diterpeno (BAUER *et al.*, 2001).

O geraniol tem potencial quimio-terapêutico em tumores pancreáticos e outros tipos, embora o mecanismo de ação deste sistema não seja completamente definido (WISEMAN *et al.*, 2007).

Reações enzimáticas têm sido propostas para a síntese de geraniol a partir de difosfatos, em geral o mecanismo de síntese de terpenos envolve a retirada dos grupos difosfatos para geração do geraniol (IJIMA *et al.*, 2004).

### 2.1.2.2 Citronelol

O citronelol é um líquido incolor, com agradável odor de rosas. Seu perfume é mais fino do que o do geraniol, sendo assim facilmente adulterado como geraniol (TRINDADE e DEUS, 1996). A Figura 2.2 apresenta a fórmula estrutural do

citronelol. Observa-se que esta apresenta apenas uma dupla ligação a menos que o geraniol.

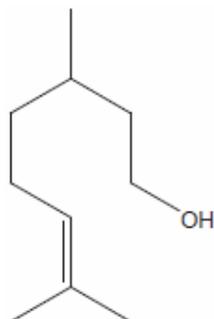


Figura 2.2: Fórmula estrutural do Citronelol.

O citronelol é um álcool monoterpênico. Em misturas naturais, o citronelol ocorre como uma mistura de dois isômeros (+) ou (-). Este é raramente encontrado e tem um odor de rosa mais delicado (BAUER *et al.*, 2001). Comparado com o geraniol, o citronelol é relativamente estável. Citronelol é facilmente convertido em citronelal por desidrogenação ou oxidação (BAUER *et al.*, 2001) ou então isolado por destilação fracionada (GUERNTHNER *et al.*, 1975). O (-)-citronelol é encontrado em óleos de rosas (18-55%) e gerânio. É usado em perfumes e repelentes de insetos. Segundo BAUER *et al.* (2001), o (-)-citronelol é usado para ser convertido a óxido de rosas, resultando em uma mistura racêmica de (-)-*cis*- e (-)-*trans* óxido de rosas, que serve para perfumes de gerânio e de rosas. A Figura 2.3 descreve a conversão do citronelol em *cis*- e *trans*- óxido de rosas.

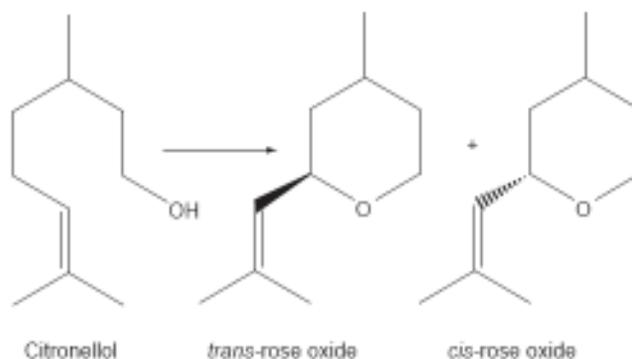


Figura 2.3: Conversão do Citronelol em *cis*- e *trans*- óxido de rosa (MARÓSTICA e PARTORE, 2006).

### 2.1.2.3 Citronelal

O citronelal ou rodinal é um aldeído monoterpênico e apresenta um odor intenso e característico de limão (NHU-TRANG *et al.*, 2006). Ocorre em óleos essenciais na forma de uma mistura racêmica (+) e (-) citronelal, é um líquido incolor com odor refrescante lembrando tranqüilidade. É usado amplamente em sabões e detergentes (BAUER *et al.*, 2001). Este composto dá ao óleo de citronela seu odor de limão acentuado.

A Figura 2.4 apresenta a fórmula estrutura do citronelal.

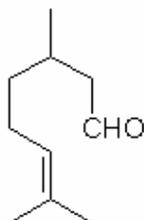


Figura 2.4: Fórmula estrutural do citronelal.

O citronelal é utilizado em muitas transformações químicas e bio-transformações, sendo utilizado como precursor de sínteses. Em todas as sínteses, o citronelal é usado como controle absoluto estéreo-químico na posição do produto quiral (LENARDÃO *et al.*, 2007). É utilizado como material de partida para a síntese de vários outros compostos sintéticos ou naturais de forma química ou microbiológica, que por sua vez, estes podem ser utilizados nas sínteses orgânicas, como por exemplo, feromônios, compostos cíclicos e policíclicos, vitamina E de síntese natural, isopulegol e outros sesquiterpenos, octahidroacridinas, hidrogenação para citronelol e oxidação para ácido citrolênico, síntese de iminas quirais e hidrazonas, dihidro- oxazinas, entre outros (LENARDÃO *et al.*, 2007).

Um excelente “*commodity*” em *flavors* e fragrâncias industriais, o citronelal é um reagente versátil (possui um quiral central, uma dupla ligação isolada, e uma função aldeído), podendo ser renovável, biodegradável, e pode ser usado em numerosos processos com alta eficiência e enâncio-seletividade. Os maiores efeitos do uso do citronelal pode ser visto nas indústrias químicas e farmacêuticas, a sua

excelente implementação trás diversos benefícios começando pelos ambientais, sendo um composto multifuncional natural usado como matéria-prima (LENARDÃO *et al.*, 2007).

### 2.1.3 Óleo Essencial de Laranja

Apesar de possuir uma estrutura invejável e uma excelente logística de distribuição, a indústria de citros no Brasil é extremamente vulnerável, pois está voltada quase que totalmente para as exportações, e assim dependem do desempenho da citricultura de outras nações produtoras tais como os Estados Unidos, México, Espanha e Itália. Dentro das medidas estratégicas que vem sendo adotadas pelas empresas do setor citrícola, destaca-se o desenvolvimento de técnicas para melhorar a qualidade dos produtos e transformar uma fração do negócio de “*commodity*” em produtos especiais. O objetivo principal é conquistar novos mercados que exijam produtos naturais de alta qualidade e com a diversificação não encontrada no mercado de “*commodities*”. Os óleos essenciais da casca dos frutos cítricos encontram crescente uso nas indústrias de aromas, graças à sua delicada e persistente fragrância, altamente estimada como adjuvante em inúmeras composições para aromas e sabores (STUART, 1999).

As frutas cítricas possuem um aroma único e que raramente são encontrados em outras espécies de frutas. No qual o *flavor* é composto por uma combinação complexa solúvel e de compostos voláteis, vários sesquiterpenos, no qual valenceno, nootkatona, alfa-sinensal, e beta-sinensal. O perfil dos terpenos voláteis em várias espécies de citros tem sido estudado com sendo um composto aromático, no qual ainda necessita de estudos fisiológicos, bioquímicos, e genéticas destas produções aromáticas (ASA *et al.*, 2003).

Durante o processamento de frutas cítricas (laranja, limão, lima, bergamota, etc.) para obtenção de sucos e extração de óleo essencial, as cascas representam cerca de 50 e 60% da massa total da fruta, causando problemas de poluição ambiental. As cascas são grande fonte de carbono, pectina e óleos *cold press* obtidos da prensagem a frio da casca. As cascas secas podem servir de ração para

o gado (MANDALARI *et al.*, 2006). Os óleos essenciais das frutas cítricas são normalmente obtidos juntamente com o suco da fruta, que quando é extraído, as cascas sofrem uma prensagem mecânica extraíndo assim os óleos a baixa pressão. O óleo é lavado com água e depois é concentrado com uso de separadores centrífugos (BAUER *et al.*, 2001).

A laranja é uma fruta cítrica amplamente cultivada. A maior parte da produção de laranja é usada fresca e como suco concentrado congelado. O óleo de laranja é um importante subproduto da produção do suco de laranja. O óleo de laranja é obtido por processo *cold press* (prensagem a frio da casca) ou por destilação a vapor da casca da fruta. Algumas variedades de laranja como a laranja amarga (*Citrus aurantium*) e a laranja bergamota (uma mistura entre laranja doce e limão azedo, *Citrus aurantium* subsp. *bergamia*) são cultivados para a obtenção da casca, a qual é amplamente usada pela qualidade das fragrâncias e *flavors*. A composição química das espécies de laranja é diferente, podendo variar amplamente (VERIOTTI e SACKS, 2002).

A grande produção de laranjas no mundo e particularmente no Brasil faz com que mesmo os subprodutos resultantes de seu processamento tenham alto valor comercial. Dentre eles, destaca-se o óleo de casca de laranja obtido por prensagem a frio, que constitui matéria prima de grande valia na indústria de aromatizantes, pois pode ser utilizado para reforçar o aroma de laranja em sucos, por exemplo. No entanto, em virtude de seu elevado teor de hidrocarbonetos terpênicos, insolúveis em água e quimicamente instáveis, freqüentemente submete-se o óleo a um processo denominado desterpenação, que visa ao enriquecimento da fração de compostos oxigenados, maiores responsáveis pelo aroma (PITOL, 1999).

As características de *flavor* e propriedades farmacológicas dos óleos cítricos são atribuídas principalmente por compostos oxigenados, no qual consistem em álcoois, aldeídos e ésteres como linanol, citral e acetato de linalool, respectivamente. Monoterpenos, como o limoneno e pineno, não contribuem para o *flavor* e são relativamente instáveis ao calor e luz. Assim, é necessário que estes sejam removidos para aumentar a vida de prateleira dos produtos. Há em torno de 4 – 7% de compostos não voláteis que necessitam ser removidos. Ceras, pigmentos e cumarinas (citropeno), por exemplo, tendem a precipitar, aumentando a turbidez do

produto. Ainda, as cumarinas, bem como psoralenos (bergapteno e bergamotina), são agentes foto-tóxicos, responsáveis por efeitos alérgicos na pele de humanos (FANG *et al.*, 2004).

Métodos para a desterpenação do óleo de laranja, no qual visa à remoção do limoneno, apresentam desvantagens, já que os compostos do óleo responsáveis pelo aroma são termolábeis e se degradam facilmente. A complexidade da mistura, que apresenta compostos com pressões de vapor muito próximas, dificulta a purificação total dos compostos por destilação, fazendo com que haja a remoção dos compostos terpênicos, juntamente com uma quantidade apreciável de compostos oxigenados (PITOL, 1999).

Segundo CHÁFER *et al.* (2001), óleos obtidos a baixa pressão são obtidos por pressão ou por abrasão antes ou durante a extração do suco, seguido de uma subsequente operação de centrifugação. Mais de 200 compostos podem ser identificados do óleo de laranja a baixa-pressão. Estes podem ser separados em dois grupos:

- a) Fração de terpenos: envolve 95% em massa do óleo, no qual o D-limoneno, está presente em maior quantidade. São instáveis à luz, calor e ao oxigênio, sendo indesejáveis já que não conferem *flavor* e fragrância;
- b) Fração de terpenos oxigenados: compreendem os aldeídos, álcoois, ésteres e cetonas, os quais conferem características e *flavor* de citros. O mais representativo composto desta fração é o linalol.

Neste sentido, operações de fracionamento e concentração destes óleos são largamente utilizadas nas indústrias do ramo. Como exemplos desse processo, podem ser citados a destilação a vapor, a adsorção, a extração com solventes orgânicos e a destilação a vácuo. A maioria destes processos tem como inconvenientes a degradação térmica ocasionada pela temperatura, os baixos rendimentos e, em alguns casos, a necessidade de etapas posteriores para a remoção dos solventes do processo (GRINGS, 2004; IWAI *et al.*, 2005).

Os métodos convencionais apresentam alguns problemas. Obviamente o calor necessário para o processo de destilação pode degradar os componentes responsáveis pelo aroma do óleo. Por outro lado, em virtude da complexidade da mistura, que contém componentes de pontos de ebulição próximos, os terpenos não

são totalmente removidos do óleo e parte dos oxigenados, responsáveis pelo sabor e aroma característicos o óleo de laranja, são removidos com a fração terpênic. Isto ocorre principalmente nos métodos de extração convencionais. A fração de oxigenados contém a maior parte dos compostos responsáveis pelo aroma e odor do óleo, além de ser mais estável e menos suscetível à oxidação do que a fração terpênic (PITOL, 1999).

A Figura 2.5 apresenta o fluxograma descrevendo melhor as etapas do processamento da laranja.

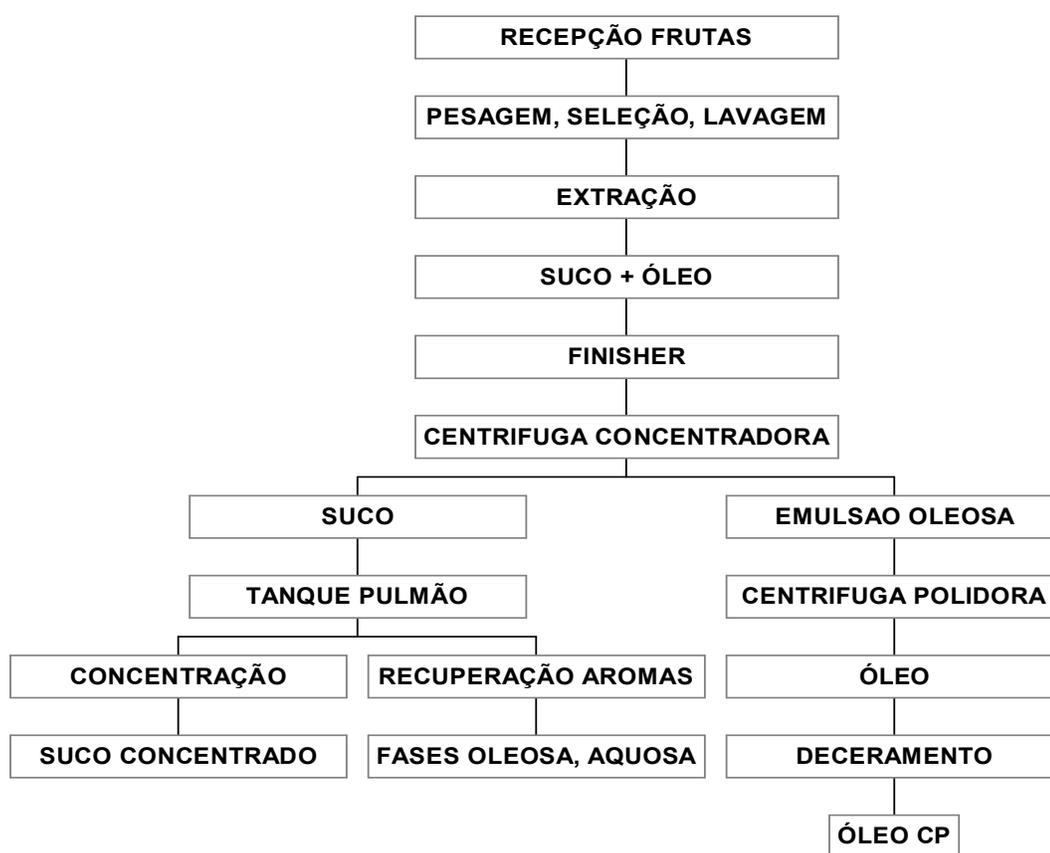


Figura 2.5: Fluxograma do processamento da laranja.

Fonte: Tetra Pak (1998).

Pelo fluxograma é possível concluir que a fração oleosa da laranja utilizada no trabalho, é uma das últimas etapas do processamento da laranja, e vem da prensagem da fruta para obtenção do suco, onde parte do óleo essencial da casca fica dissolvida juntamente com o suco que será processado posteriormente.

A Figura 2.6 apresenta um diagrama esquemático dos produtos que podem ser extraídos do processamento da laranja, bem como os rendimentos de cada etapa do processo.

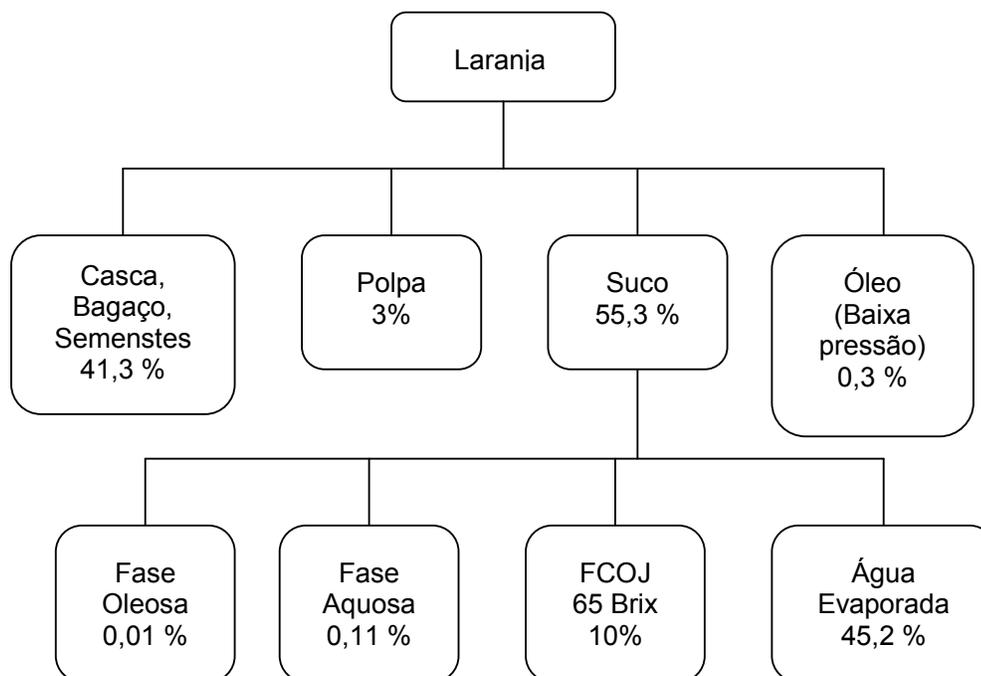


Figura 2.6: Fluxograma do processamento de suco de laranja até obtenção da fase oleosa.

Fonte: Tetra Pak (1998).

O rendimento da fase oleosa do óleo de laranja é de aproximadamente 0,01% em relação à matéria-prima inicial. A concentração de valenceno nessa etapa é de 3% sobre a quantidade de fase oleosa obtida, sendo que essa fração tem seu preço de venda em torno de US\$ 8,00-9,00/L. A fase oleosa é processada em concentradores a vácuo, chegando-se a uma concentração final de valenceno de 16% (em termos de área cromatográfica relativa). Embora vários monoterpenos ainda permaneçam na fração de óleo resultante, essa fase oleosa concentrada tem um alto valor agregado, podendo custar até US\$100,00 o litro (Biocitrus, 2008).

### 2.1.3.1 Métodos Usados para a Desterpenação

Nas últimas décadas, algumas técnicas alternativas vêm sendo aplicadas para a desterpenação de óleos essenciais, dentre as quais destaca-se a com CO<sub>2</sub> supercrítico. O CO<sub>2</sub> supercrítico pode ser usado para separar compostos oxigenados de óleos essenciais. Esta técnica ainda não pode substituir a destilação a vácuo como um processo industrial, pois tem baixa recuperação e resultados inconsistentes. A destilação a vácuo e CO<sub>2</sub> supercrítico são processos para a produção de alta qualidade de compostos oxigenados (OC) com altas taxas de recuperação. Os dois métodos são usados combinados (FANG *et al.*, 2004).

No passar dos anos, várias pesquisas vem tentando remover monoterpenos com CO<sub>2</sub> supercrítico, pois acreditava-se que os métodos tradicionais como destilação a vácuo, que devido a temperatura poderiam degradar os óleos. Entretanto, apesar de novas técnicas com CO<sub>2</sub> supercrítico terem sido reportadas na literatura, o processo de desterpenação continua sendo conduzido com a destilação a vácuo em muitas indústrias. A degradação térmica não é considerada um problema, pois a temperatura de destilação a vácuo não é elevada. Grande maioria dos monoterpenos podem ser removidos por fracionamento em temperaturas abaixo de 40°C com pressão abaixo de 400 Pa. O principal problema é baixa recuperação dos compostos oxigenados, já que, após a remoção dos monoterpenos do óleo de citrus, os compostos oxigenados retém pigmentos e ceras no frasco do vácuo e depois, a temperatura da fração é aumentada para 55-60°C para concentração dos compostos oxigenados, mas durante este passo, a recuperação dos compostos oxigenados é geralmente inferior a 70%. A viscosidade do óleo aumenta com o decréscimo da alta volatilidade dos compostos constituintes, conseqüentemente, a transferência de calor e massa ocorre com maior dificuldade (FANG *et al.*, 2004).

No uso de altas temperaturas, alguns pigmentos são destilados junto com os compostos oxigenados, e neste caso, a degradação térmica é provavelmente causada por altas temperaturas. Sobre as várias diferenças básicas, destilação a vácuo começa o processo mais comum de separação dos monoterpenos do óleo essencial (FANG *et al.*, 2004).

### 2.1.3.2 Valenceno

O Valenceno é um sesquiterpeno presente em maiores quantidades na laranja valência, presente também em outras espécies de laranjas, caracterizado por oferecer o *flavor* e aroma, pode ser oxidado por via microbiologia ou química para a produção de Nootkatona e Nootkatol que também confere *flavor* e aroma de pomelo (LÜCKER *et al.*, 2004). Os sesquiterpenos são uma classe de compostos terpenóicos constituintes dos óleos essenciais das plantas. Muitos sesquiterpenos são biologicamente ativos e precursores de outros metabólitos com função biológica, e ainda têm outras vantagens como as suas propriedades de *flavor* e medicinais (SHAFFER *et al.*, 1975; FURUSAWA *et al.*, 2005; SOWDEN *et al.*, 2005). A Figura 2.7 apresenta a estrutura do valenceno, nootkatol e nootkatona.

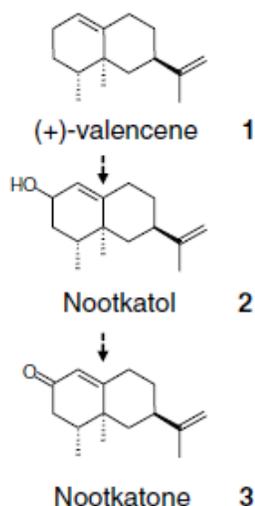


Figura 2.7: Estrutura do (+)-valenceno (1), nootkatol (2) e nootkatona (3) (LÜCKER *et al.*, 2004).

### 2.1.3.3 Monoterpenos

O limoneno é um monoterpene, reativo, facilmente oxidado, podendo ser transformado em terpenos cíclicos oxigenados. Apresenta-se no óleo de laranja em

quantidades elevadas, onde sua oxidação é considerável, quando exposto à luz, calor e ao oxigênio do ar, já que afeta a qualidade do produto. A sua decomposição leva à formação de subprodutos terpênicos, inviabilizando seu uso como aromatizante (PITOL, 1999). O limoneno é o hidrocarboneto monoterpênico mais abundante em sucos de citros (MOUFIDA e MARZOUK, 2003).

O linalol tem grande interesse no mercado de essências devido ao seu odor levemente floral com um pequeno toque cítrico, estando presente, juntamente com seus ésteres, em vários óleos essenciais, desde mínimas quantidades até altas concentrações. Ele apresenta ponto de ebulição muito próximo ao do limoneno, o que causa dificuldade na separação destes dois compostos. O linalol pode ser produzido de forma sintética, a partir de outros compostos monoterpênicos como o  $\alpha$ -pineno. O linalol pode ainda ser convertido a outros compostos de interesse comercial, como o geraniol (CLARK, 1988), sendo que o interesse nesta síntese varia de acordo com a demanda de mercado para linalol ou geraniol.

A Figura 2.8 apresenta um processo típico de obtenção do linalol a partir do  $\alpha$ -pineno.

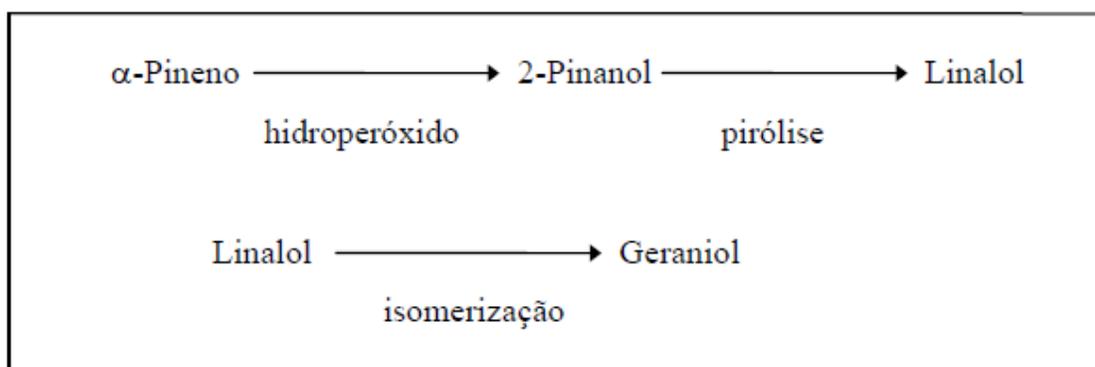


Figura 2.8: Processo para obtenção do linalol (CLARK, 1988).

## 2.2 Destilação

Em virtude da simplicidade, a destilação constitui a operação unitária de maior utilização entre as técnicas de separação ou de fracionamento, por vaporização de

componentes líquidos voláteis em misturas miscíveis (LANGERHORST, 2000). As colunas de destilação são utilizadas amplamente para separações de compostos diversos nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos.

O princípio de separação da destilação se baseia no fato que quando uma mistura líquida é aquecida até seu ponto de ebulição a composição da fase vapor é diferenciada da do líquido. Desta forma, é essencial o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor para o tratamento analítico da destilação (COULSON e RICHARDSON, 2004).

A transferência de calor e massa entre a fase líquida e gasosa em uma coluna de destilação é fundamental para o bom desempenho do processo. Usualmente emprega-se o escoamento em contracorrente, embora o escoamento em concorrente possa ser vantajoso em algumas circunstâncias. Assim, uma coluna de destilação deve ser projetada de forma a fornecer uma elevada área de contato entre as fases líquida e vapor de modo a obter uma eficiente troca de calor e massa entre elas e o volume de retenção deve ser pequeno (COULSON e RICHARDSON, 2004).

A principal desvantagem da destilação está na alta demanda energética necessária. No entanto, com estratégias de integração energética, o consumo de energia é reduzido significativamente quando comparado com a destilação convencional, que tradicionalmente consome uma grande quantidade de vapor e de água de refrigeração (LANGERHORST, 2000; REJL *et al.*, 2006).

Motivado pelo grande gasto de energia requerido nas destilações, pesquisas têm desenvolvido vários arranjos diferentes para as colunas e podem reduzir os gastos com energia reduzindo assim os custos de capital. A redução no consumo de energia traz benefícios não apenas econômicos, mas também benefício ambiental em termos da redução da emissão de gás carbônico associado ao uso de combustíveis fósseis (PREMKUMAR e RANGAIAH, 2008).

A coluna de destilação é em geral, revestida por um isolante, por exemplo, uma camisa de vácuo ou de lã de vidro. O condensador da coluna deve ser refrigerado, funcionando como um condensador parcial, sendo o vapor recolhido num vaso também arrefecido (COULSON e RICHARDSON, 2004).

A interação entre as fases líquida e vapor caracteriza o tipo de destilação como sendo uma destilação purificada, entretanto quando não ocorre interação entre as fases a operação é chamada de destilação simples. Durante a purificação, a fase vapor começa a enriquecer no componente mais volátil, até que a fase líquida começa a enriquecer no componente mais pesado, o contato entre as fases pode estar abaixo dos estados de equilíbrio ou por meio de contato contínuo (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

Quando as velocidades de transferência de massa dos dois componentes forem iguais e opostas, diz-se que o processo é de contra-difusão equimolar. Este ocorre quando os calores latentes molares dos dois componentes são iguais (COULSON e RICHARDSON, 2004).

Segundo SORENSEN e SKOGESTAD (1996), a operação convencional das colunas de destilação pode ser descrito em três partes:

- a) Período de *startup* (normalmente abaixo do refluxo total);
- b) Período de produção;
- c) E por último o encerramento da coluna.

O tempo de *startup* da coluna pode ser importante para a separação total dos compostos, nas destilações fracionadas.

As colunas de destilação industriais são sistemas dinâmicos, multivariável, e de comportamento não-linear. Estão presentes na maioria dos processos de transformação, onde as variáveis que influenciam na qualidade do produto final são contínuas, entre elas destacam-se: temperatura, vazão, nível e pressão (CARVALHO, 2008).

O processo de destilação é um dos mais importantes processos na indústria de petróleo, para extrair diversos tipos de compostos, como o asfalto, gasolina, gás de cozinha entre outros, também é usado em indústria de alimentos, indústria de álcool, entre outras. Nestas separações de petróleo são empregadas colunas de aço de grande diâmetro, compostas de pratos ou de seções recheadas. Os internos, sejam pratos, chicanas ou recheios, tem como função colocar as fases vapor e líquido em contato, de modo que ocorra a transferência de massa entre elas (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

O processo de destilação é importante na produção de óleos essenciais, podendo ser considerados os seguintes itens segundo GUENTHER *et al.*(1975):

- a) Destilação de misturas de líquidos no qual não são miscíveis formando duas fases. Praticamente, esta aplicação é o fracionamento do óleo essencial com vapor, é o mais importante na separação dos compostos aromáticos da planta na forma de óleo essencial. A destilação com vapor é chamada de hidrodestilação, em geral indicada para a separação do óleo essencial com água, onde os vapores de água carregam consigo moléculas do óleo essencial, e muitas vezes em temperaturas mais baixas do que o ponto de ebulição dos óleos.
- b) Destilação de líquidos completamente miscíveis, onde há apenas uma fase. A aplicação para esse tipo de destilação é na retificação e separação de várias frações (fracionamento), sem uso de vapor.

Segundo IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS (2003) os tipos de colunas de destilação são:

- a) *Colunas sem recheio* permitem uma reduzida perda de carga e um baixo volume de retenção. Encontram aplicações freqüentes em destilações a vácuo, em micro-destilações e em destilações a altas temperaturas. A eficiência é baixa (em especial para cargas elevadas) devido à reduzida área de interface líquido-vapor;
- b) *Colunas de recheio* consistem em um tubo que contém enchimento formado por objetos sólidos, empacotados de modo estruturado ou não, com as formas mais variadas (desde pedras ou vidros de garrafas partidas até sofisticadas formas geométricas) em vidro, porcelana, ou metal resistente às soluções usadas. O recheio permite um eficiente contato entre as fases, mas ocasiona perda de carga relativamente grande.

As colunas com enchimento, proporcionam uma grande área de interface à difusão, aumentando assim a transferência de calor e massa, que se dá em um processo contínuo. A forma mais comum de enchimento para colunas são os anéis de *Rasching*, sendo de material não corrosivo e nem reagente com os óleos a serem destilados na coluna. Os vários obstáculos instalados na coluna forçam o contato

entre o vapor quente ascendente e o líquido condensado descendente. A intenção desses obstáculos é promover várias etapas de vaporização e condensação da matéria. Isto nada mais é do que uma simulação de sucessivas destilações *flash*. Quanto maior a quantidade de estágios de vaporização-condensação e quanto maior a área de contato entre o líquido e o vapor no interior da coluna, mais completa é a separação e mais purificada é a matéria final (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

### 2.2.1 Recheios de Colunas de Destilação

Diversos tipos de recheios têm sido utilizados em colunas empacotadas. Entretanto cada um possui sua especificidade, apresentando diferentes áreas superficiais e porosidades, sendo então indicados para diferentes tipos de trabalhos. Dependendo do tipo de recheio pode-se obter diferentes perdas de carga e eficiências na separação. A transferência de massa está relacionada com a quantidade molhada do recheio. Sendo assim, a irregularidade do escoamento do líquido e o líquido retido no recheio aumenta o coeficiente de transferência de massa, aumentando assim a eficiência (CALDAS e LACERDA, 1988).

Os recheios devem apresentar qualidades como alta área superficial, baixa perda de carga, resistência química e mecânica, formato irregular para evitar assim o escoamento preferencial e principalmente apresentar baixa massa específica (CALDAS e LACERDA, 1988), para evitar danos em colunas de vidro.

Anéis de *Rasching* são um tipo de recheio eficiente, sendo o mais antigo utilizado. Estes consistem em cilindros ocos, cuja altura é igual ao diâmetro. Geralmente tubos são cortados para lhes dar este formato, e podem ser encontrados em vários materiais, os quais não devem reagir com a matéria-prima utilizada na destilação (CALDAS e LACERDA, 1988).

O líquido que fica retido durante a operação na coluna recheada, é chamado de retenção total de líquido ou simplesmente de retenção (*holdup*). Este consiste em uma película líquida que envolve o recheio e percorre o espaço entre os componentes do recheio e as paredes laterais. A espessura e a velocidade da

película variam em cada ponto, e de acordo com o sistema utilizado (CALDAS e LACERDA, 1988).

A quantidade de líquido que fica retida entre os espaços do recheio e aderido a ele é chamada de retenção estática. O líquido aderido pelo recheio diminui a sua porosidade podendo variar bruscamente a perda de carga, fazendo com que a fase vapor comece a impedir o líquido de escoar pela torre, acumulando-se em determinados pontos. A partir disso a retenção de líquido aumenta rapidamente com a vazão do gás. Assim, ocorre a inundação da coluna, fazendo com que o líquido presente no recheio aumente cada vez mais até que saia pelo topo da coluna com o gás (CALDAS e LACERDA, 1988). A inundação é observada pelo acúmulo de líquido por entre os arranjos do recheio. Quanto menor o tamanho do recheio, mais lento é o movimento do líquido no leito e maior será o número de pontos de contato, facilitando assim a inundação.

De uma maneira geral pode-se ainda destacar que fluidos com baixa viscosidade apresentaram rápidas taxas de absorção, maior flexibilidade do equipamento, menores perdas de carga e melhores características de transferência de calor (CALDAS e LACERDA, 1988).

### **2.2.2 Refluxo em Colunas de Destilação**

A corrente de líquido com alta concentração do componente mais volátil e que retorna ao topo da coluna é chamada de refluxo. O uso de refluxo em destilação frequentemente permite uma separação mais eficaz. O condensador de refluxo pode ser de dois tipos: parcial e total. No primeiro, o vapor que atinge o alto da coluna é parcialmente condensado, voltando o condensado como refluxo para a coluna, enquanto o vapor não condensado segue para um condensador total. Na coluna com condensador total, todo o vapor é condensado e parte do condensado volta à coluna enquanto o restante segue para o amostrador. As colunas deste tipo apresentam sobre as de condensação parcial as vantagens de permitir um controle mais fácil da razão de refluxo e uma maior aproximação das condições de equilíbrio. São também facilmente adaptáveis a controle automático, especialmente útil quando

se pretende manter valores constantes ou elevados de razão de refluxo (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

Em muitas colunas de destilação o refluxo se divide mediante um dispositivo com atuação eletromagnética que dirige o produto de topo, fazendo com que em intervalos de tempo controlado o destilado siga todo para a coluna de destilação ou então todo para a amostragem, sendo removido da coluna (COULSON e RICHARDSON, 2004). O destilado retorna para a coluna em forma de líquido e pela ação da gravidade, aumentando as transferências de calor e massa.

A qualidade do destilado pode ser controlada através da manipulação da vazão de refluxo, pois com o aumento do refluxo o destilado tende a ficar mais rico nos produtos mais leves. Sendo assim, a composição do produto de fundo mais rico em substâncias mais pesadas (CARVALHO, 2008; ADARI e JANA, 2008).

A completa eliminação dos componentes não é possível fisicamente, nem mesmo em separações com altas taxas de refluxo, a própria interação entre os compostos faz com que nenhum composto consiga ser removido da coluna de destilação completamente isolado (ZAMAR *et al.*, 2005). Mesmo em uma destilação binária, a fase vapor raramente é totalmente concentrada em um dos componentes (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

A exigência na separação com alto grau de pureza dos compostos necessita de altas taxas de refluxo, resultando assim em um longo tempo de operação. Estratégias na redução da taxa de refluxo oferecem um tempo de operação mais curto para a separação, embora ofereça concentrações inferiores ao produto final, o que necessitaria um re-processo da fase de destilado até atingir a concentração desejada para os compostos (ZAMAR *et al.*, 2005).

### **2.2.3 Colunas de Fracionamento**

De todos os processos, é na destilação fracionada que se obtém um maior enriquecimento do vapor produzido, isto acontece em um equipamento chamado de coluna ou torre de fracionamento (CARVALHO, 2008).

As colunas de fracionamento nada mais são do que um conjunto de sucessivas destilações. Vapores sobem continuamente pela coluna e acabam por encontrar-se com o líquido. Parte desse líquido troca o calor com vapor ascendente e torna a vaporizar-se. A uma certa altura um pouco acima da anterior, o vapor torna a condensar-se e escorrer para baixo. Este ciclo de vaporização e condensação ocorre repetidas vezes ao longo de todo o comprimento da coluna (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). Este ciclo é repetido ao longo de toda a coluna, permitindo que a fase vapor seja enriquecida do componente mais volátil quando atinge o topo da coluna. Há deste modo um contato líquido-vapor em contra-corrente (líquido descendo e vapor ascendente) acompanhado de transferência de massa e calor, sendo esta operação também conhecida por destilação em contra-corrente.

A destilação fracionada consiste no aquecimento da mistura de líquidos miscíveis (solução), cujos pontos de ebulição (PE) não sejam muito próximos. Os líquidos são separados de acordo com o ponto de ebulição. Inicialmente, é separado o líquido com menor PE; depois, com PE intermediário e assim sucessivamente até o líquido de maior PE. A aparelhagem usada é a mesma de uma destilação simples, com o acréscimo de uma coluna de fracionamento ou retificação (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003). Assim uma destilação fracionada pode ser realizada a baixas temperaturas (e a baixas pressões) ou então sob pressão.

A coluna de fracionamento cria várias regiões de equilíbrio líquido-vapor, enriquecendo a fração do componente mais volátil da mistura na fase de vapor (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

Em algumas colunas, o número de estágios teóricos é a sutil limitação da separação, no qual é alcançável operando a coluna com o máximo de refluxo (ZAMAR *et al.*, 2005). A possibilidade de múltiplos estágios na coluna de destilação em batelada, ou o re-processo da matéria-prima, permite um fracionamento de maior pureza e eficiência.

Um dos tipos mais comuns de coluna de fracionamento apresenta no seu interior um grande número de pérolas de vidro, em cuja superfície ocorre condensação dos vapores do líquido menos volátil, ou seja, de maior ponto de ebulição. Enquanto isso, os vapores do líquido mais volátil atravessam a coluna e sofrem condensação fora dela, no próprio condensador, sendo recolhidos no frasco.

Só depois de todo o líquido mais volátil ter sido recolhido é que o líquido menos volátil passará por evaporação e condensação (IBARZ e BARBOSA-CÁNOVAS, 2003).

O motivo pelo quais os óleos essenciais devem ser fracionados é pelo fato de que o óleo essencial bruto extraído de plantas ou de frutas contém certa quantidade de compostos indesejáveis que podem degradar o óleo pela ação da luz, calor e do oxigênio presente no ambiente, levando à degradação do óleo ou à formação de compostos indesejáveis. Desta forma, estes compostos devem ser totalmente removidos, levando ao aumento da estabilidade do óleo e o seu valor comercial, que é função de sua composição. O fracionamento do óleo consiste permite a recuperação de várias frações, de acordo com o ponto de ebulição dos compostos presentes no óleo (GUENTHER, 1972).

Os óleos essenciais fracionados ou destilados apresentam menos cor do que o óleo original, já que pigmentos e compostos de cor dificilmente conseguem ser destilados, pois apresentam menor pressão de vapor, necessitando de uma quantidade de calor excessiva. Alguns compostos do óleo quando são evaporados são tão leves que não conseguem ser condensados no condensador da coluna, podendo ser sugados com o ar para a bomba de vácuo, que acaba liberando um odor característico do óleo (GUENTHER, 1972).

#### **2.2.4 Destilação em Batelada**

A década de 90 foi marcada pelo acelerado desenvolvimento tecnológico. No início do ano 2000 e da chamada era da “modernidade”, é interessante notar como uma das mais antigas formas de produção – o processo em batelada – tem atraído a atenção de diversos setores indústrias. As plantas em batelada são importante segmento das indústrias químicas e a sua participação, tanto econômica quanto em volume de produção, tem crescido mundialmente (OISIOVICI, 2001).

A destilação em batelada é uma das operações unitárias de separação mais frequentemente utilizadas e importantes nos processos químicos, bioquímicos, nas

indústrias de alimentos, e na produção de pequenas quantidades de produtos com alto valor agregado (KOROVESSI e LINNINGER, 2006; ADARI e JANA, 2008).

Diversos tipos de indústrias utilizam processo em batelada para a produção de medicamentos, agro-químicos, alimentos, vidros, isolantes, resinas, tintas, corantes e produtos da química fina (produtos de alta pureza) (OISIOVICI, 2001).

A principal vantagem dos processos em batelada é a sua flexibilidade e versatilidade, permitindo o processamento de diversos tipos de produto em diferentes quantidades e especificações. Além disso, o processo em batelada permite a obtenção de produtos de alta qualidade, volume pequeno e elevado valor agregado (OISIOVICI, 2001), como também a recuperação de compostos ou solventes que podem causar impacto considerável no ecossistema (ZAVALA *et al.*, 2007). Os processos em batelada permitem o processamento de unidades multipropósito, possibilitando a utilização e produção de diversos produtos e matérias-primas. Ainda, a destilação em batelada pode ser mais barata do que a destilação dinâmica em sistema contínuo (KOROVESSI e LINNINGER, 2006).

Vários são os desafios nos problemas de controle e automação dos processos em batelada, que apresentam fortes não-linearidades, e desvios entre o modelo e o processo. O controle de colunas de destilação contínuas com alta pureza é bastante abordado na literatura, porém trabalhos com destilação em batelada de alta pureza são escassos, sendo que o que se apresenta geralmente são simulações (OISIOVICI, 2001). A destilação em batelada é um processo inerentemente instável, então, esta é uma condição anormal no qual as condições de entrada e de saída não podem ser formuladas em um modelo linear e o controle empregado é difícil de pode ser ajustado (ADARI e JANA, 2008).

Os processos em batelada facilitam a produção em indústrias como a de cosméticos, por exemplo, onde os alguns extratos são muitas vezes sazonais, ou então são processados em quantidades muito pequenas, ou no caso de produtos onde são processados apenas em determinadas épocas de acordo com os costumes (KOROVESSI e LINNINGER, 2006).

A Tabela 2.1 apresenta algumas diferenças entre o processo em batelada e processo contínuo.

Tabela 2.1. Diferenças entre o processo em batelada e processo contínuo.

<b>Processo em Batelada</b>	<b>Processo Contínuo</b>
Pequeno volume de produção	Amplio volume de produção
Variabilidade na taxa de produção	Taxa de produção fixo
Reuso do equipamento	Uso exclusivo do equipamento
Operação de múltiplos produtos	Operação de um produto apenas
Variáveis de processo sujeitas aos ajustes	Condição invariável do processo
Muitos passos de separação	Poucos passos de purificação

Fonte: KOROVISSI e LINNINGER, 2006.

### 2.2.5 Destilação a Vácuo

Do ponto de vista de projeto e operação de equipamentos, os processos de destilação operados com pressões inferiores a 300 mmHg são normalmente considerados como destilação a vácuo. A destilação a vácuo tem o objetivo de reduzir a temperatura de ebulição dos compostos pelas seguintes razões (STUART, 1999):

- a) A volatilidade relativa entre os compostos geralmente aumenta com a redução da temperatura de ebulição. Esta volatilidade relativa maior facilita a separação, aumentando a pureza do produto;
- b) Temperaturas inferiores retardam reações indesejáveis como decomposição ou polimerização, no caso de produtos termicamente sensíveis;
- c) Separações podem ser conseguidas para componentes com baixa pressão de vapor.

A pressão de vácuo serve para que os componentes entrem em estado de ebulição abaixo das suas temperaturas normais de ebulição em pressão atmosférica. Como exemplos dessa redução na temperatura de ebulição podem ser comparados a água e o citrônella. Para que a água entre em ebulição a 100°C a pressão deve ser de 760 mmHg, entretanto, para que o citrônella entre em ebulição nessa mesma temperatura é necessário uma pressão de vácuo de 22,50 mmHg,

sendo assim, para reduzir a temperatura de ebulição dos compostos é necessário um alto vácuo, para que então seja possível a destilação dos compostos com uma redução de temperatura, evitando a degradação térmica (GUENTHER, 1975).

Alguns estudos apresentam a combinação da destilação a vácuo e CO<sub>2</sub> supercrítico no fracionamento para obter melhores resultados do que com um dos métodos isolados. FANG *et al.* (2004) mostraram que a destilação a vácuo é eficiente na remoção de monoterpenos do óleo essencial de bergamota. A operação foi conduzida simplesmente por controle da temperatura de fracionamento até abaixo de 35°C. Também obtiveram um óleo de bergamota contendo menos terpenos na destilação a vácuo onde foi empregado como abastecimento para o fracionamento em CO<sub>2</sub> supercrítico. A primeira etapa de desterpenação foi realizada por destilação a vácuo pode remover suficientemente monoterpenos do óleo essencial de bergamota em temperatura de fracionamento de 35°C, a uma pressão de 350-400 Pa. A parte residual obtida na destilação a vácuo consiste em compostos oxigenados juntamente com ceras e pigmentos que são fracionados utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, a fim de concentrar apenas em compostos oxigenados. O processo supercrítico apresenta melhores resultados de recuperação e alta pureza dos compostos oxigenados quando comparado a destilação a vácuo.

O processo de desterpenação pode ser representado pela destilação a vácuo, que é capaz de remover grande quantidade de monoterpenos dos óleos essenciais, embora alguns autores mostrem inadequação e insuficiência da remoção e separação de compostos oxigenados de compostos não voláteis na recuperação e fracionamento de cor. Tanto a destilação a vácuo como a separação em CO<sub>2</sub> supercrítico são técnicas atuais e podem se complementar aos processos de produção de compostos oxigenados de alta qualidade (menos terpenos, pigmentos e ceras) e retém maior concentração de componentes fotos-tóxicos (FANG *et al.*, 2004).

A destilação a vácuo do óleo da casca da bergamota, por exemplo, fornece um óleo essencial de alta qualidade totalmente livre de bergaptenos. Este óleo quando comparado à destilação de óleos a baixa pressão é comercialmente vantajoso. O óleo essencial obtido por destilação a vácuo apresenta uma composição quase similar aos óleos obtidos por prensagem a frio, entretanto o óleo

obtido por destilação a vácuo utiliza a temperatura para a remoção dos compostos dissolvidos juntamente com o suco da laranja (BELSITO *et al.*, 2007). Óleos isolados por destilação a vácuo podem ser candidatos para aplicação em produtos alimentícios, mistura de chás, e preparação de cosméticos já que apresentam composição diferente dos óleos obtidos por prensagem a frio (BELSITO *et al.*, 2007).

### 2.3 Predição da Pressão de Vapor

Pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio com o líquido que lhe deu origem. Pode ser usada como uma medida da tendência de evaporação de um líquido. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido, fazendo com que o mesmo eleve sua temperatura até chegar ao ponto de ebulição (PILLA, 1980). É uma propriedade física que depende da temperatura. Qualquer que seja a temperatura, a tendência é de o líquido se vaporizar até atingir equilíbrio termodinâmico com o vapor. Em termos cinéticos, esse equilíbrio se manifesta quando a taxa do líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado. Uma substância líquida entra em ebulição quando a pressão do sistema do qual faz parte atinge a pressão de vapor dessa substância. Esse ponto recebe o nome de ponto de ebulição ou temperatura de ebulição. O ponto de ebulição normal é a temperatura de ebulição da substância à pressão de 1 atm (PILLA, 1980; POVH *et al.*, 2006).

A temperatura normal de ebulição dos compostos varia de acordo com a pressão do sistema, seja ele um sistema aberto ou fechado. Em condições sob vácuo, a temperatura normal de ebulição das substâncias são mais amenas, já que a sua pressão precisa se igualar a uma menor pressão total do sistema (PILLA, 1980).

A determinação da pressão de vapor de uma substância complexa, como o caso da fração oleosa do óleo de laranja concentrado em valenceno, pode fornecer uma estimativa da fração destilada do óleo, verificando-se quais os compostos com pressão de vapor mais elevados que serão os primeiros a serem destilados.

As dificuldades de encontrar e correlacionar as pressões de vapor, seja por interpolação ou extrapolação, em função da temperatura absoluta, aliadas à escassez de dados experimentais de compostos naturais, pode ser contornada pela utilização de métodos de predição como o método de contribuição de grupos de Joback (JOBACK E REID, 1987).

O método de Lee-Kesler têm sua equação analítica baseada na equação de Pitzer demonstrada abaixo (DÍAZ *et al.*, 1999).

$$\ln P_{ir}^s = f^{(0)}(T_r) + \omega f^{(1)}(T_r) \quad (2.1)$$

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,169347 T_r^6 \quad (2.2)$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,43577 T_r^6 \quad (2.3)$$

Onde  $P_{ir}^s$  é a pressão de vapor reduzida ( $P_i^s/P_c$ );  $T_r$  é a temperatura reduzida ( $T/T_c$ ) e  $\omega$  o fator acêntrico.

$$\omega = \frac{-\ln P_c + 5,58579 + 6,09648 \left(\frac{T_c}{T_b}\right) + 1,28862 \ln \left(\frac{T_b}{T_c}\right) - 0,169347 \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6}{15,2518 - 15,6875 \left(\frac{T_c}{T_b}\right) - 13,4721 \ln \left(\frac{T_b}{T_c}\right) + 0,43577 \left(\frac{T_b}{T_c}\right)^6} \quad (2.4)$$

Para os dados de  $P_c$ ,  $T_c$  e  $T_b$  o método de Joback pode ser utilizado para estimativas aproximadas, uma vez que para alguns compostos do óleo de laranja e de citronela não existem valores experimentais tabelados. De acordo com as equações o fator acêntrico é calculado em pressão atmosférica, sendo esta utilizada em todos os cálculos e em seguida a pressão de vapor é convertida de atm para pressão Pa para comparação com os dados experimentais e para realização dos gráficos.

O método de Vetere utilizado para predição de vapor dos compostos de interesse, é calculado através de *software* matemático desenvolvido pelo Laboratório de Separações Físicas da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP, o *Software* é intitulado de Propriedades Termo-Físicas 1.0, para calcular propriedades termo-físicas dos compostos, estimado por método de contribuição de grupos que

também é utilizado para o método de Joback. O programa contém equações internas que fazem as estimativas para as propriedades dos compostos através dos seus grupos funcionais englobando diversos métodos de cálculos (LEAL *et al.*).

## **2.4 Considerações Finais**

A partir da revisão bibliográfica realizada no presente trabalho, verificou-se a inexistências de informações experimentais referentes ao fracionamento do óleo de essencial de citronela e da fase oleosa da laranja em coluna de fracionamento em modo batelada. Os processos em batelada apresentam vantagem frente aos demais processos para produtos de alto valor agregado e processos em pequena escala.

Ambos os óleos essenciais apresentam compostos de destaque para aplicações nas indústrias químicas, de alimentos, farmacêutica, cosméticos e aditivos de bebidas, onde o aumento de concentrações dos mesmos pode permitir resultados mais promissores para os demais processos subseqüentes.

### 3.0 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as características específicas e o método de operação da coluna de fracionamento semi-piloto, usada no presente trabalho para o fracionamento de óleos essenciais, os métodos de análise das amostras de óleo coletadas ao longo do processo também são apresentadas.

#### 3.1 Coluna de Destilação

A coluna de fracionamento a vácuo foi construída em vidro de borosilicato, fornecida pela FGG, empresa localizada em Sertãozinho, SP. Esta é composta por um balão de ebulição, também chamado de reteredor, de fundo redondo com capacidade de 500 mL, uma coluna de destilação fracionada, encamisada a vácuo e espelhada, com diâmetro de 15 mm e comprimento de 1,5 m. No topo da coluna existe um trocador de calor (condensador de vapores), aquatubular, com serpentina dupla, por onde passa água a uma temperatura de 7°C. Os vapores da coluna de destilação seguem para um divisor de escoamento (refluxo), encamisado a vácuo e espelhado. O acionamento é feito através de um eletro-ímã ligado a um temporizador, que controla o tempo em que o condensado é conduzido de volta para a coluna de destilação, ou conduzido para o trocador de calor secundário. Esse sistema de refluxo difere dos convencionais, nos quais o refluxo é regulado pelo controle da vazão volumétrica do condensado, sendo que parte do destilado condensado retorna para a coluna e parte segue como amostra.

O líquido que segue para o amostrador passa por um trocador de calor secundário, para condensação dos vapores da amostra formados durante o escoamento do destilado pelo tubo de amostragem, pois há contato entre o tubo que conduz o líquido a ser amostrado e a fase de vapor que está ascendendo para o topo da coluna. Após o condensador, o líquido segue para um frasco coletor do destilado, graduado, com sistema de comando para vácuo e amostragem. Finalmente, o destilado é coletado em um balão de destilado, de fundo redondo com capacidade de 100 mL. As válvulas de controle de vácuo são dispostas de tal forma

que é possível isolar a coluna de fracionamento do balão de amostragem, sem que a pressão do sistema seja alterada. Assim, é possível a obtenção das curvas de destilação, sem perturbações ao sistema.

A coluna de fracionamento pode ser operada com recheio, para aumentar a transferência de calor e massa entre as fases de vapor e líquido. Entretanto, determinados óleos podem apresentar maior retenção entre os espaços do recheio, evitando a passagem da fase vapor, podendo causar a inundação da coluna, com consequentes prejuízos para a operação e eficiência de separação.

### 3.2 Operação da Coluna

Para o procedimento de operação da coluna, o balão contido na base da coluna de fracionamento com capacidade para 500 mL, chamado de balão de ebulição, foram adicionados cacos de porcelana e pérolas de vidro, evitando a ebulição tumultuosa. O balão era preenchido com no máximo 2/3 de sua capacidade total. O óleo adicionado ao balão de ebulição era devidamente pesado antes de cada experimento, para avaliação das perdas de massa no processo.

O uso do vácuo tem como objetivo principal a redução da temperatura de ebulição dos compostos, permitindo assim uma temperatura de operação mais amena, minimizando a degradação térmica dos componentes do óleo. O vácuo obtido no sistema é realizado em pontos diferenciados, facilitando assim a retirada de amostras da destilação sem perturbar o sistema.

A pressão definida é aplicada à coluna utilizando uma bomba de vácuo (Edwards, Modelo RV8, 60 Hz), deixado-se o sistema estabilizar por alguns minutos. Assim que o sistema de vácuo está estabelecido, a manta de aquecimento (Fisatom, 200W de potência, 230V, número de série 673560) é ligada, o controle da temperatura é feito através de um controlador analógico da manta. A dificuldade de controle de temperatura é devido ao fato do controlador da manta ser do tipo *on-off*. Ainda, o ajuste da potência da manta era feito com base na condensação do óleo essencial nas paredes da coluna, tentando manter uma condensação constante, variando a quantidade de calor fornecida ao longo dos experimentos. Devido ao fato

deste controle ser manual, dificilmente o escoamento é mantido constante em todos os experimentos. A razão de refluxo é então ajustada através do temporizador do eletro-ímã, que permite a drenagem do condensado para a coluna ou então para o amostrador. A relação entre o tempo em que o destilado é amostrado ou retorna para a coluna de fracionamento é estipulada de acordo com o grau de pureza que se deseja obter entre os compostos. Teoricamente, quanto maior a quantidade de destilado que retorna para a coluna, maior é a razão de refluxo, e mais concentrada no componente mais volátil será a fase vapor.

A temperatura de operação é uma condição variável de acordo com a condição de vácuo utilizada no sistema, pois depende da pressão de vapor e da composição da mistura. Quanto menor a pressão (maior vácuo), mais baixas serão as temperaturas normais de ebulição resultantes do óleo. A manta de aquecimento utilizada possui um sistema de pulso elétrico, onde em determinados intervalos de tempo uma quantidade de calor é fornecida para o balão de ebulição. Isso faz com que sejam geradas pequenas oscilações na matéria-prima contida. Algumas vezes estes pulsos de aquecimento geram variações bruscas de temperatura no óleo de fundo, sendo que este acaba muitas vezes sendo projetado até 1/3 da altura da coluna, causando grande perturbação do sistema, nestes casos cuidado adicional de operação deve ser tomado, como por exemplo, o controle manual da carga térmica fornecida pela manta de aquecimento.

Assim que a matéria-prima de fundo entra em perfeito estado de ebulição e começa a formar vapores capazes de ascenderem a coluna, é possível notar um filme descendente, ocorrendo de acordo com as condensações simultâneas na parede lateral da coluna de destilação. Quando há presença de recheio (anéis de *Rasching*) na coluna, esse efeito é notado entre os anéis.

Ao atingir o topo da coluna a corrente de vapor é condensada, pela troca de calor com a água resfriada que passa no condensador superior. Antes de se iniciar a etapa de amostragem a coluna era deixada por alguns instantes em refluxo total (onde todo condensado retorna para a coluna) até que entrasse em equilíbrio. O recolhimento do destilado era então iniciado, utilizando o sistema de amostragem, o primeiro ponto de amostragem era considerado o tempo zero, ou seja, o primeiro ponto retirado da coluna de destilação após o tempo de equilíbrio da coluna.

As amostras eram coletadas de forma pontual, sendo que a quantidade de destilado coletada entre um intervalo de tempo e outro eram descartados, apenas a amostra pontual era coletada. As amostras foram armazenadas em frascos, a 7°C, até o momento da análise. O acumulado total recolhido do topo da coluna foi armazenado e também foi analisado para comparação entre o óleo original e o óleo destilado. O restante do óleo que permanecia no fundo do balão de destilação também era coletado e analisado.

A Figura 3.1 apresenta o diagrama esquemático da coluna de fracionamento utilizada nos experimentos. E a Figura 3.2 apresenta uma foto da unidade experimental.

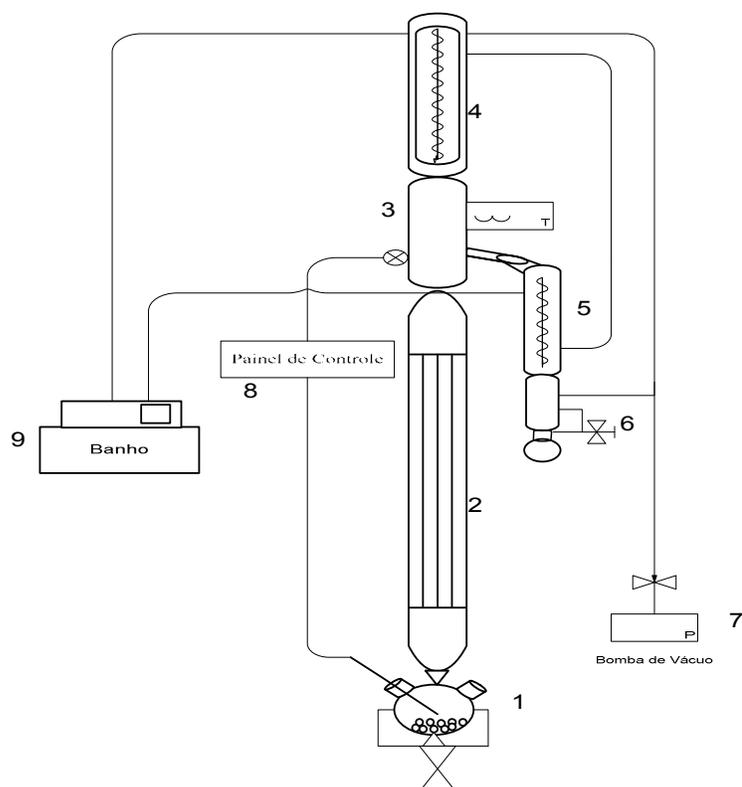


Figura 3.1: Diagrama esquemático da coluna de fracionamento. (1) – Balão de ebulição; (2) – Coluna de Fracionamento; (3) – Controlador do refluxo, temperatura do topo e saída para o amostrador; (4) – Condensador de vapores; (5) – Condensador secundário para o amostrado; (6) – Válvula de controle de vácuo na entrada da coluna, frasco coletor de amostra e balão de amostragem; (7) – Bomba de vácuo; (8) – Painel de controle; (9) – Banho de água refrigerada para os condensadores.

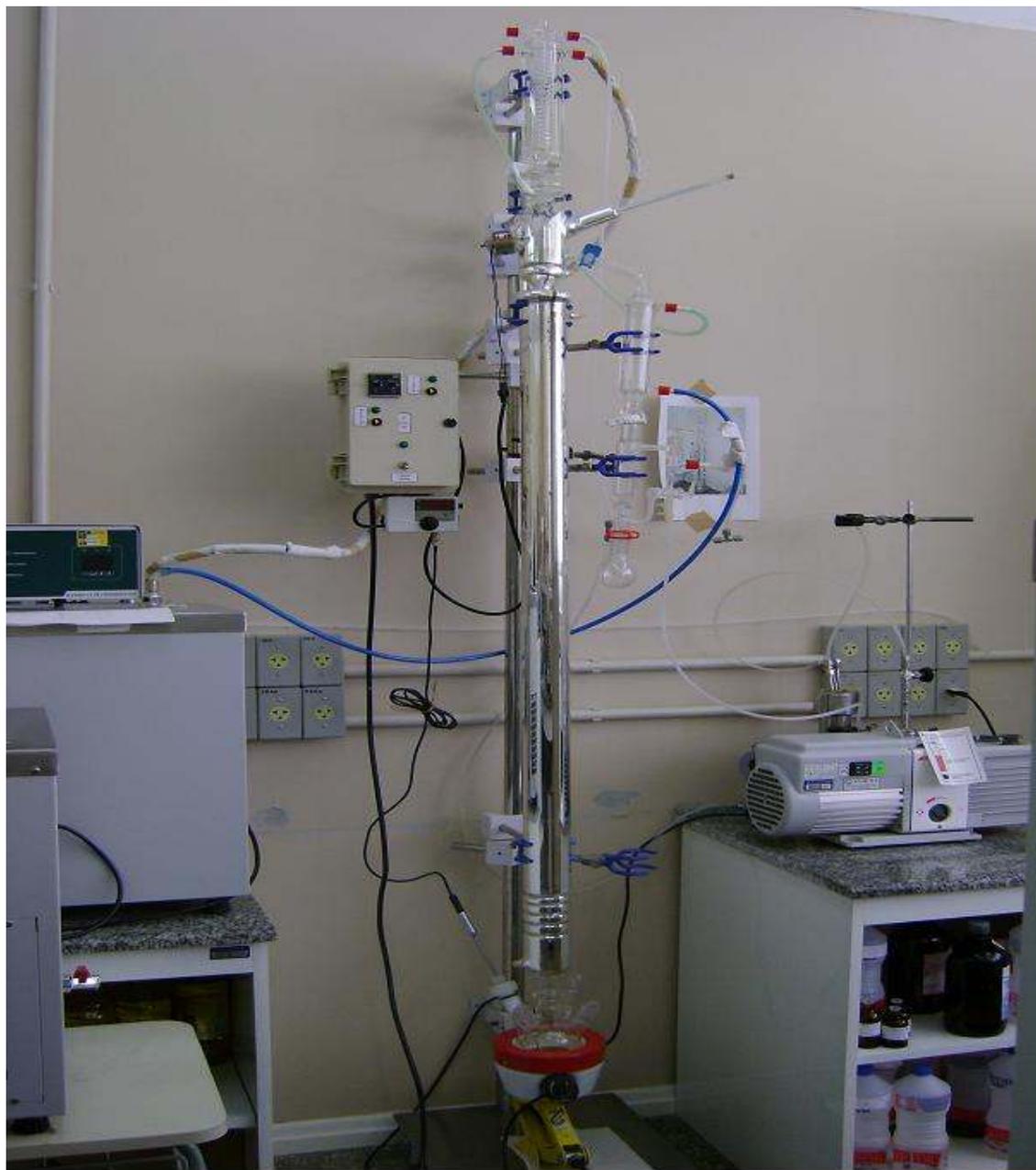


Figura 3.2: Foto ilustrativa da unidade experimental.

### 3.3 Avaliação da Coluna de Destilação

Alguns testes preliminares foram realizados para atestar a eficiência da coluna de fracionamento bem como o seu funcionamento. Esta etapa teve o objetivo de avaliar as possíveis diferenças entre as variáveis existentes na coluna de destilação, por exemplo, as variáveis de refluxo e de recheio, sendo que em colunas de destilações industriais ambas as variáveis apresentam influência na concentração de destilado obtido ao longo do tempo.

Os testes foram realizados com água deionizada e etanol anidro (Merck, 99,8%) em concentrações conhecidas. A concentração de etanol nas soluções aquosas foi determinada por medidas de densidade (Density Meter ANTON PAAR DMA 4500), utilizando-se uma curva de calibração com soluções de concentração conhecida e temperatura fixa em 25°C.

A curva de calibração utilizada para determinar as concentrações mássicas de água e etanol a partir das densidades obtidas das frações amostradas está apresentada no Anexo A.

O balão da coluna de fracionamento foi carregado com 300 g de uma solução de etanol em água a 40% em massa. A cada 15 minutos alíquotas eram coletadas do topo e do fundo da coluna para análise no densímetro. Ressalta-se que no topo da coluna o destilado que era acumulado ao longo do tempo era descartado, coletando-se apenas 2 mL da corrente instantânea. As condições dos testes realizados com água e etanol são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Testes preliminares para validação da coluna de destilação

<b>Recheio</b>	<b>Razão de refluxo</b>	<b>Pressão (mbar)</b>
Sem	Sem	Ambiente*
Sem	1:1	Ambiente*
Sem	5:1	Ambiente*
Com	Sem	Ambiente*
Com	1:1	Ambiente*
Com	5:1	Ambiente*
Com	1:1	100
Com	5:1	100

\*A pressão ambiente é aproximadamente de 715mmHg.

### 3.4 Fracionamento do Óleo Essencial de Citronela

Em virtude das diferenças visíveis entre os óleos essenciais, e posteriormente confirmadas pela caracterização dos óleos, condições experimentais diferentes foram utilizadas, de forma a minimizar alguns problemas operacionais, como a inundação da coluna quando esta continha recheio.

Para o óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus*), as condições experimentais permitiram a realização de um planejamento experimental com níveis variáveis de pressão de vácuo e de refluxo. Inicialmente os experimentos foram testados com a coluna completamente recheada com anéis de *Rasching*. No entanto, houve grande retenção do óleo entre os espaços do recheio causando a inundação total da coluna sem que houvesse o fracionamento do óleo, em função disso o recheio então foi removido da coluna, operando-a apenas com as condensações nas paredes. A Tabela 3.2 apresenta as condições experimentais dos ensaios realizados com o óleo de citronela.

Tabela 3.2: Planejamento experimental realizado para o óleo essencial de citronela.

Experimento	Razão de Refluxo	Pressão
1	1:1 (-1)	5 mbar (-1)
2	1:1 (-1)	15 mbar (+1)
3	10:1 (+1)	5 mbar (-1)
4	10:1 (+1)	15 mbar (+1)
5*	5:1 (0)	10 mbar (0)
6*	5:1 (0)	10 mbar (0)
7*	5:1 (0)	10 mbar (0)

\* Condição de ponto central

Os experimentos foram realizados em ordem aleatória. Antes do início da realização dos experimentos, alguns ensaios preliminares com óleo de citronela foram realizados na coluna para evitar variações causadas por aderência nas paredes da coluna.

### 3.5 Fracionamento e concentração da Fase Oleosa de Laranja Concentrada em Valenceno

Para a fase oleosa da laranja foi utilizada a coluna de destilação com recheio de anéis de *Rasching* para aumentar a transferência de calor e massa entre as fases líquida e de vapor. A quantidade de recheio utilizada foi de aproximadamente 150 g, sendo que a coluna foi totalmente preenchida, deixando apenas 5 cm da sua altura sem recheio.

Os experimentos realizados na coluna de destilação com óleo de laranja exigiram um maior nível de vácuo, pois como o óleo tem compostos com pressões de vapor mais elevadas, uma alta temperatura foi necessária para que o óleo começasse a destilar. Quanto mais vácuo era realizado no sistema, menor a temperatura de ebulição do óleo. Os experimentos foram realizados em ordem

aleatória. Uma dificuldade da operação com óleo de laranja foi a degradação da graxa de silicone devido às altas temperaturas alcançadas pelo óleo, dificultando a manutenção de vácuo no sistema. A Tabela 3.3 apresenta as condições experimentais dos ensaios realizados com a fase oleosa da laranja concentrado em valenceno.

Tabela 3.3: Experimentos realizados para a fase oleosa da laranja concentrado em valenceno

<b>Razão de Refluxo</b>	<b>Vácuo</b>
1:1	5 mbar
1:1	10 mbar
5:1	1 mbar
5:1	5 mbar
5:1	20 mbar
10:1	20 mbar
10:1	5 mbar

### 3.6 Caracterização dos Óleos

A caracterização dos óleos foi realizada para comparar os óleos essenciais utilizados, bem como, a comparação entre as frações de destilado obtidas durante os experimentos de fracionamento na coluna de destilação a vácuo.

A viscosidade e a densidade dos óleos utilizados foram determinadas em função da temperatura. Para a determinação da viscosidade foi utilizado um viscosímetro rotacional (Brookfield LVDVIII+), variando-se a temperatura de 10°C a 60°C, obtendo-se dados de viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento. A densidade dos óleos foi determinada em densímetro digital (Density Meter ANTON PAAR DMA 4500), variando as temperaturas entre 10°C e 90°C.

Para determinação do perfil químico dos componentes do óleo de citronela e da fase oleosa da laranja, foi realizada análise por cromatografia gasosa acoplada a

espectrometria de massas (GC-MS, modelo QP5050 A, Shimadzu), as condições utilizadas as mesmas utilizadas para a determinação em FID que são descritas a seguir para os referidos óleos essenciais, sendo que apresentam condições de operação distintas para cada óleo essencial.

### 3.6.1 Análise Cromatográfica do Óleo Essencial de Citronela

Neste trabalho, o óleo de citronela (*Cymbopogon winterianus*) utilizado foi adquirido da empresa UNIJUÍ Óleos essenciais, sendo este obtido por hidrodestilação.

As análises quantitativas das amostras do fracionamento da coluna de destilação a vácuo foram realizadas em cromatógrafo gasoso (GC), – Shimadzu 2010, com injetor automático e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se uma coluna capilar polar (RTx-Wax, Restec, nº de série:833551), de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. A programação de temperatura da coluna seguiu com manutenção da coluna a 40°C por 8 min, aquecimento a 3°C/min até 180°C, seguido de um aquecimento a 30°C/min até 250°C, mantendo-se a coluna nesta temperatura por 3min, totalizando um tempo de corrida de 60 minutos. A temperatura do detector e do injetor foi de 250°C, o gás de arraste utilizado foi hidrogênio ultrapuro (White Martins) a uma vazão de 40 mL/min, a razão de *split* foi mantida em 1:50 e o volume injetado foi de 1 µL.

As amostras continham cerca de 0,04 g de óleo a ser analisado, adicionado de 100 µL de solução de bifenila (MERCK com >99% de pureza) 25 000 mg L<sup>-1</sup> (como padrão interno). Estas foram dissolvidas em n-hexano (Sigma-Aldrich, com pureza de ≥ 99,0%), completando-se o volume da solução para 1 mL.

No caso das análises por FID, os compostos foram identificados mediante a injeção de padrões externos, comparando-se os tempos de retenção dos compostos no óleo bruto. A quantificação foi realizada por curva padrão com adição de padrão interno (bifenila). As curvas de calibração foram realizadas separadamente para cada composto de interesse, avaliando-se as áreas relativas obtidas entre o

composto de interesse a o padrão interno. Como padrões externos foram utilizados d-limoneno (Sigma-Aldrich, >99%), citronelal, citronelol e geraniol, gentilmente cedidos pela CTAA, EMBRAPA.

As condições de operação para determinação das análises quantitativas e para o perfil químico dos compostos, foram desenvolvidas e ajustadas de forma que os picos resultantes fossem bem definidos, sendo que a rampa de aquecimento e as vazões de gás eram alteradas de acordo a obter a resposta condizente com o desejado.

### **3.6.2 Análise Cromatográfica da Fase Oleosa de Laranja Concentrada em Valenceno**

As amostras da fase oleosa da laranja concentrada em valenceno foram fornecidas pela empresa BioCitrus AgroIndustrial (Montenegro, RS).

As análises das amostras obtidas da coluna de destilação a vácuo foram realizadas em cromatógrafo gasoso (GC, Shimadzu 2010), com injetor automático e detector de ionização de chama (FID). Utilizou-se uma coluna capilar apolar (DB-5, J&W Scientific, nº de série: US7162944H), de 30 m x 0,25 mm x 0,1 µm. A programação de temperatura da coluna iniciou-se mantendo-se a coluna a 50°C por 3 min, seguida de aquecimento a 4°C/min até 300°C, obtendo-se um tempo total de corrida de 65,5 min. A temperatura do detector foi 280°C e do injetor 280°C. O gás de arraste utilizado foi hidrogênio ultrapuro a uma vazão de 40 mL/min, razão *split* foi de 1:10 e o volume injetado 1 µL. A metodologia foi ajustada para que os picos apresentassem uma boa separação facilitando a visualização e coerência dos resultados.

As amostras continham cerca de 0,04 g de óleo a ser analisado, adicionado de 100 µL de solução de bifenila 25 000 mg L<sup>-1</sup> (como padrão interno). Estas foram dissolvidas em diclorometano (Merck, com pureza de ≥ 99,9%), completando-se o volume da solução para 1 mL.

As curvas de calibração para os compostos da fase oleosa da laranja concentrado em valenceno, foram realizadas seguindo assim os mesmos princípios utilizados para o óleo de citronela. Os compostos quantificados foram o limoneno e o valenceno.

O padrão do valenceno gentilmente foi cedido pela empresa BioCitrus Agroindustrial.

### **3.7 Limpeza da Coluna de Fracionamento**

A coluna de fracionamento não era lavada após a realização dos experimentos quando o mesmo óleo essencial era utilizado. Para a troca do óleo, a coluna era devidamente lavada para que não restassem resíduos que interferissem nos resultados posteriores.

Para a limpeza da coluna o balão de ebulição e cacos de porcelana presentes no fundo eram removidos e lavados com água e sabão. Após enxágue, adicionava-se cerca de 300 mL de álcool comercial, deixando-se a mistura em ebulição na coluna até que se esgotasse o líquido do balão. O processo era realizado por 3 vezes. Após o processo de lavagem com etanol, a coluna de fracionamento ainda era lavada com diclorometano, repetindo-se o mesmo procedimento.

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Testes Prévios Realizados com Água e Etanol

Para testar o desempenho da coluna de fracionamento foram realizados alguns testes com água e etanol, avaliando-se a concentração dos componentes ao longo do tempo de destilação.

Embora não fosse possível a obtenção do álcool anidro na coluna de fracionamento, os experimentos mostraram resultados promissores, que servem como indicativo para os trabalhos com os óleos essenciais.

No caso dos experimentos com água e etanol foi nítido o escoamento da fase líquida condensada pelas paredes da coluna, mesmo com recheio. No topo foi visível a passagem do destilado para o refluxo, sendo possível visualizar o retorno do destilado para a coluna, ou para a amostragem. Um inconveniente é que, mesmo quando a operação exige a ausência de refluxo, foi impossível obter essa condição, pois o sistema que controla o escoamento, quando não energizado mantém o escoamento para dentro da coluna, e quando ligado, o tempo máximo no qual se pode manter a válvula na posição de escoamento do destilado para a amostragem é de 180s, como ele é temporizado em intervalos de tempos o temporizador é fechado, e parte de destilado retorna a coluna. O temporizador trabalha com um sistema eletromagnético, sendo assim, o tempo máximo de abertura sem retorno de destilado para a coluna é de 180 segundos, embora decorridos esse tempo, a válvula solenóide se fecha por um tempo de 4 segundos, retornando assim parte do destilado para a coluna, esse é o tempo mínimo em que ele fica retornando para a coluna.

Quando o processo na coluna ocorre com refluxo, o objetivo é trabalhar com intervalos de tempos reduzidos, ou seja, deixando o mínimo de tempo para ser amostrado, e o mínimo de tempo necessário retornando para a coluna. Tentou-se com esta estratégia, simular um processo contínuo de refluxo, já que os processos citados na literatura normalmente trabalham com sistema de refluxo volumétrico,

onde a todo instante existe destilado sendo amostrado e destilado retornando para a coluna de destilação. Assim, intervalos menores entre amostrado e destilado que retorna para a coluna resulta em resultados mais eficientes no destilado final, pois simula o processo contínuo.

Na Figura 4.1 é mostrada a variação das frações mássicas de água e etanol, nas alíquotas de destilado (topo) e no balão de ebulição (fundo), em uma condição experimental utilizando a coluna recheada, refluxo de 5:1 e pressão ambiente.

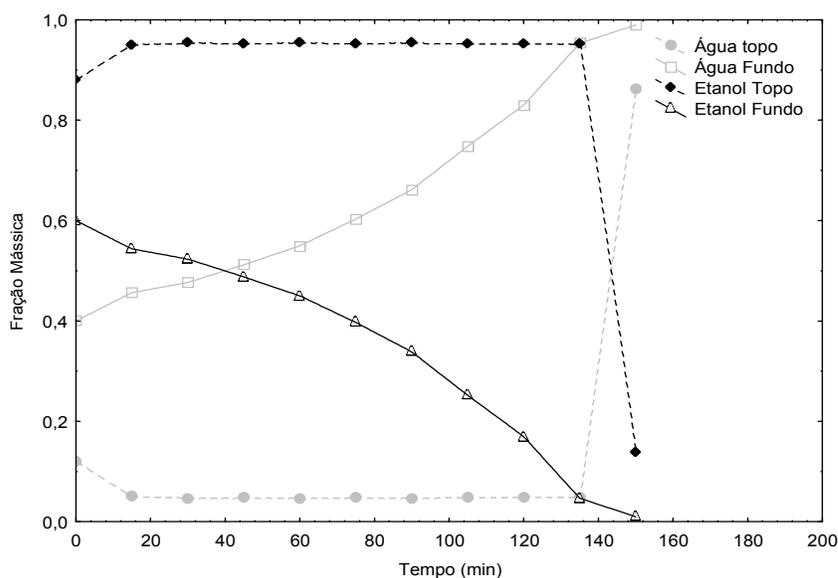


Figura 4.1: Variação da fração mássica de água e etanol ao longo do tempo, para a condição realizada com recheio, sem vácuo e com refluxo de 5:1.

É possível verificar que no início do processo há uma tendência de aumento de concentração para o etanol na fração de destilado, possivelmente devido à condição de azeotropia quebrada pela altura da coluna de destilação, pois o ponto inicial de coleta no tempo zero é coletado após o equilíbrio da destilação. Em seguida, as concentrações de etanol e água no destilado praticamente não variam com o tempo, enquanto a concentração de etanol no produto de fundo aumenta gradativamente. Nota-se que a concentração de etanol na fração de destilado não é igual a 1, isto é devido ao ponto de azeotropia da mistura (fração mássica de etanol de aproximadamente 96%). Para obtenção de etanol anidro no produto de topo seria necessária a quebra do azeótropo utilizando técnicas como a destilação

heterogênea. A destilação heterogênea é amplamente usada em técnicas de separação de misturas binárias com formação de azeótropo. Por muitos anos, o processo tradicional de obtenção de etanol puro da mistura água-etanol utiliza outros compostos em uma mistura ternária, possibilitando a quebra da azeótropo, obtendo então o álcool anidro.

Ainda, a partir dos dados apresentados na Figura 4.1, pode-se verificar que o esgotamento do etanol ocorre em 150 min. Ao longo do processo, a fase vapor vai se enriquecendo no componente mais volátil, nesse caso o etanol, mesmo que uma pequena quantidade de água com seja arrastada juntamente com a fase vapor (devido a formação do azeotrope). Ainda assim, a fração mássica de etanol se mantém constante até que todo o etanol presente no fundo se esgote, restando apenas a água. Nesse instante, a concentração de etanol na fração de destilado decai bruscamente.

A Tabela 4.1 apresenta as condições experimentais realizadas com água e etanol, seguindo dos tempos necessários para esgotamento do etanol no balão de ebulição e a concentração mássica de etanol obtida no último ponto antes do esgotamento do etanol no produto de fundo.

Tabela 4.1: Condições experimentais na destilação de uma mistura de água e etanol e resultados em termos do tempo de esgotamento do etanol no balão de ebulição e a fração mássica do etanol no último ponto antes do esgotamento.

<b>Recheio</b>	<b>Refluxo</b>	<b>Pressão (mbar)</b>	<b>Tempo de esgotamento do etanol (min)</b>	<b>Fração Mássica de etanol</b>
Sem	Sem	Ambiente*	75	0,774
Sem	1:1	Ambiente*	120	0,824
Sem	5:1	Ambiente*	225	0,827
Com	Sem	Ambiente*	60	0,837
Com	1:1	Ambiente*	75	0,913
Com	5:1	Ambiente*	135	0,951
Com	1:1	100	60	0,927
Com	5:1	100	75	0,946

\* A pressão ambiente é de aproximadamente de 715 mmHg.

A curva de calibração para os cálculos de fração mássica é encontrada no Anexo A. A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.1, pode-se verificar que a maior separação de etanol da água pode ser alcançada nos ensaios realizados com recheio e maior refluxo, apesar dessas condições exigirem um tempo de operação mais longo.

Nas condições experimentais realizadas sem recheio a concentração obtida para o etanol no topo foi inferior à concentração obtida para a mesma condição utilizando recheio. Assim, sem uso de recheio e sem vácuo a fração mássica obtida para o etanol no destilado é de apenas 0,774 em até 75 min de operação, enquanto que para estas mesmas condições, porém acrescido do recheio a fração final do etanol foi de 0,837 e em 60 minutos de operação. Mesmo sem a presença do recheio no interior da coluna, quando a razão de refluxo é aumentada, a fração mássica de etanol é maior, aumentando de acordo com a razão do refluxo.

A melhor condição experimental que proporciona a melhor fração mássica de etanol na fração de destilado foi o experimento conduzido com recheio, refluxo de 5:1 e sem vácuo, a qual apresentou como resultado uma fração mássica de etanol de 0,951. Porém, essa condição resultou no maior tempo de operação, com 135 minutos. A utilização de pressão reduzida (100 mbar), com recheio na coluna e com refluxo de 5:1, permitiu obter uma fração mássica de etanol 0,946 com um tempo de operação de apenas 75 minutos. A utilização de pressão reduzida permite a diminuição do tempo de operação, sem prejuízo para a qualidade da separação. No entanto, o uso de vácuo na coluna de fracionamento traz algumas complicações operacionais ao processo. A pressão reduzida favorece a ebulição tumultuosa, necessitando que o controle de temperatura do balão de fundo seja mais preciso do que o de um controlador do tipo *on-off*, como é o caso do equipamento utilizado.

Com os dados obtidos para água e etanol, é possível perceber que os resultados mais promissores são esperados para uma condição de maior razão de refluxo, com a coluna contendo anéis de *Rasching*, e uso do vácuo. O uso do vácuo além de permitir uma redução da temperatura normal de ebulição dos compostos ainda permite atingir o esgotamento em um menor tempo de operação.

De uma maneira geral a partir dos resultados obtidos com o sistema (água e etanol) pode-se verificar que o sistema apresentou comportamento esperado,

demonstrando-se assim que a coluna de destilação em batelada pode ser utilizada para separação de misturas com grau de complexidade elevado.

## 4.2 Composição Química dos Óleos Essenciais

A Figura 4.2 apresenta o cromatograma da composição química para o óleo essencial de citronela, obtido por CG-MS, e a Tabela 4.2 apresenta a identificação e área relativa dos picos presentes no óleo, baseado na biblioteca do sistema (Wiley 229), que acompanha o próprio GC-MS e o *match quality* (%) que representa a probabilidade relativa de semelhança do espectro de massas do pico desconhecido com o espectro de massa do composto armazenado na biblioteca interna do sistema. Quanto maior for esta percentagem, maior a confiança e a certeza de que o composto desconhecido seja o composto sugerido pelo *software*.

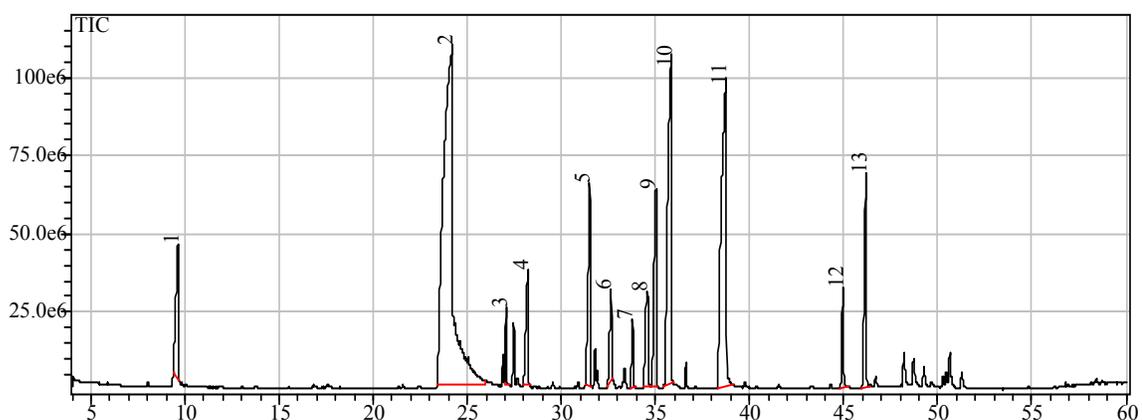


Figura 4.2: Cromatograma do óleo essencial de citronela.

Tabela 4.2: Perfil químico do óleo essencial de citronela.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Nome do Composto	Match quality (%)
1	9,61	3,41	Limoneno	95
2	24,20	40,23	Citronelal	97
3	27,06	0,97	L-linalol	98
4	28,21	2,71	Elemeno	94
5	31,52	4,58	acetato de citronelila	96
6	32,64	1,75	Germaceno	96
7	33,78	1,13	Geraniol	96
8	34,57	2,87	delta-cadineno	95
9	35,02	4,67	acetato de geranila	97
10	35,84	13,39	Citronelol	96
11	38,76	17,70	Geraniol	92
12	44,96	1,82	1,6 germacradien-ol	89
13	46,18	4,77	Elemol	95

BARANAUSKIENE *et al.* (2005) reportaram uma concentração de limoneno de 5,2%, citronelal 33,9%, citronelol 8,7% e de geraniol 16,4% presente no óleo de citronela. Neste trabalho, as concentrações dos compostos de maior interesse (citronelal, citronelol e geraniol) foram superiores às reportadas por BARANAUSKIENE *et al.* (2005). Variações na composição dos óleos essenciais são comuns, conforme descrito por MARCO *et al.* (2007), que justifica essa variação na concentração de acordo com o espaçamento entre as plantas, altura em que são cortadas e a época de plantio e colheita.

A Figura 4.3 apresenta o cromatograma para a fase oleosa da laranja concentrada. E a Tabela 4.3 apresenta a identificação dos compostos, os tempos de retenção e as áreas relativas para os compostos que se apresentam em maior quantidade na fase concentrada.

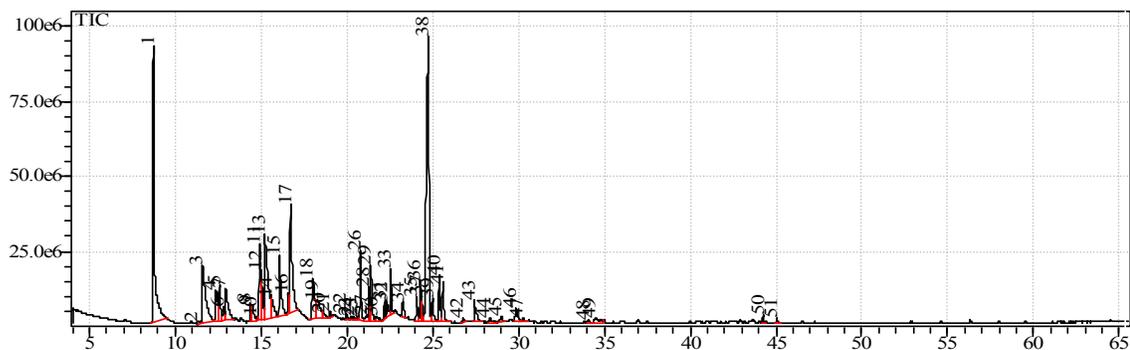


Figura 4.3: Cromatograma da fase oleosa da laranja concentrada.

Tabela 4.3: Perfil químico dos compostos majoritários para a fase oleosa da laranja concentrada.

Pico	Tempo de Retenção (min)	Área (%)	Nome do Composto	Match quality (%)
1	8,72	14,68	Limoneno	95
3	11,60	5,30	Linalol	96
11	14,93	2,97	$\alpha$ -terpineol	87
13	15,23	6,81	n-decanal	96
15	16,06	3,43	trans-carveol	94
17	16,72	6,29	Carvona	91
18	18,02	2,84	Neral	87
26	20,79	2,15	$\alpha$ -copaeno	94
38	24,75	20,48	Valenceno	95
41	25,59	1,57	delta-cadineno	95
43	27,46	1,03	óxido de cariofileno	93
49	34,37	0,63	Nootkatona	85

Os trabalhos apresentados na literatura, até o momento, se referem ao óleo essencial da casca da laranja obtido por prensagem a frio (PITOL, 1999). Este apresenta aproximadamente 90% em limoneno, que é o hidrocarboneto abundante no óleo da casca da laranja. Como o óleo utilizado no presente trabalho se trata de um óleo essencial que já foi desterpenado e concentrado, não foram encontrados trabalhos que reportassem a composição do mesmo. Entretanto, segundo dados da

empresa produtora e fornecedora da fase oleosa usada neste trabalho, BIOCITRUS (2006), a fase oleosa da laranja antes de ser concentrada apresentava 3% em valenceno, e após a concentração apresenta 20,6% em área relativa, o que significa uma excelente concentração. Contudo, como o valenceno e a nootkatona são compostos de grande interesse comercial, óleos que possuam maior concentração destes componentes têm grande apelo econômico.

### 4.3 Determinação da Pressão de Vapor dos Compostos

Um parâmetro importante que fornece informações, mesmo que qualitativas, para separação por destilação de compostos é a pressão de vapor destes. Desta forma no presente trabalho foram realizados alguns exercícios no sentido de levantamento e estimativa desta propriedade dinâmica para os compostos majoritários (representativos) dos óleos de interesse.

As equações de Vetere e Lee-Kesler foram utilizadas para a predição de pressão de vapor dos compostos (DÍAZ *et al.*, 1999). O limoneno foi usado como composto padrão para teste e validação dos modelos. Este foi escolhido, já que é o composto do óleo essencial de citros que mais vem sendo estudado, e portanto suas propriedades físicas e químicas são facilmente encontradas na literatura. Os resultados das correlações foram comparados com os valores experimentais obtidos por DÍAZ e *et al.* (1999), em busca da melhor correlação para os compostos do óleo de citronela e da fase oleosa da laranja. Ressalta-se que o limoneno é um composto presente em ambos os óleos essenciais a serem utilizados segundo os perfis cromatográficos obtidos. A Figura 4.4 apresenta a comparação das equações de Vetere e Lee-Kesler para estimação da pressão de vapor do limoneno.

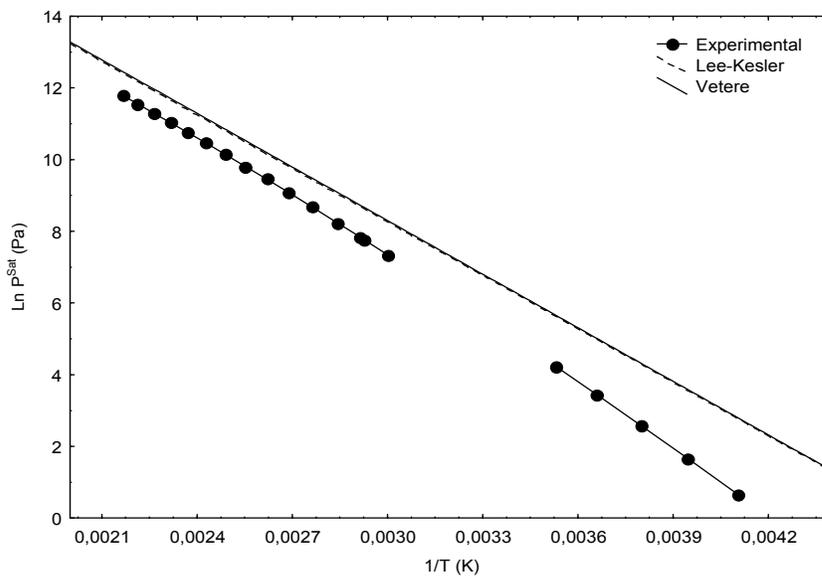


Figura 4.4: Comparação da pressão de vapor do limoneno obtida experimentalmente e através das correlações de Lee-Kesler e de Vetere.

A Figura 4.4 mostra que ambos os métodos para a predição da pressão de vapor seguem a mesma tendência que os valores experimentais. No entanto, ambos os modelos se afastam dos valores experimentais, principalmente para temperaturas mais baixas. Para definir qual a melhor correlação a ser utilizada, utilizou-se o limoneno e o linalol como molécula modelo. O linalol é também bastante pesquisado por diversos autores, sendo possível comparar os dados das correlações com os dados experimentais disponíveis na literatura.

A Figura 4.5 apresenta dos dados da pressão de vapor obtidos pelas correlações de Lee-Kesler e Vetere, comparados aos dados experimentais para o linalol (DÍAZ *et al.*, 1999).

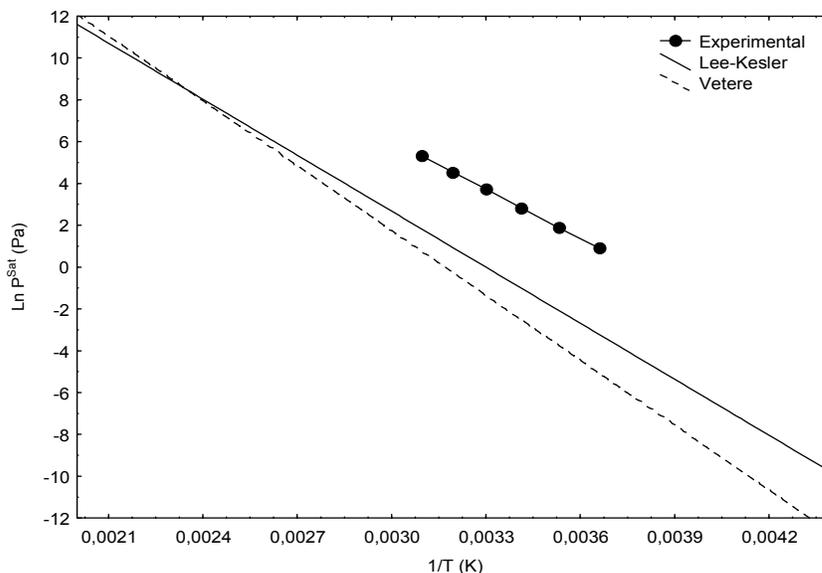


Figura 4.5: Comparação da pressão de vapor para o linalol.

Assim como no caso anterior, as pressões de vapor previstas pelas duas equações para o linalol divergem dos dados experimentais, embora o desvio nesse caso seja negativo, ao contrário do desvio observado para o limoneno. Baseando-se no comportamento da pressão de vapor com a temperatura, a correlação de Lee-Kesler é a que mais se aproxima da tendência dos dados experimentais. Sendo assim, esta correlação foi escolhida para o cálculo da pressão de vapor dos compostos majoritários da fase oleosa da laranja.

As moléculas dos compostos majoritários da fase oleosa foram identificadas e separadas de acordo com os seus grupos principais, para serem inseridos nos cálculos de estimativa de pressão de vapor de  $P_c$ ,  $T_c$  e  $T_b$ , utilizando o método de Joback (JOBACK e REID, 1987), que consiste em um método de contribuição de grupos. As estimativas das propriedades críticas e da temperatura normal de ebulição foram utilizadas na equação de Lee-Kesler, estimando-se a pressão de vapor dos compostos. Assim, pode-se ter uma aproximação dos compostos que seriam mais facilmente removidos do óleo de citronela e da fase oleosa da laranja, devido as suas maiores pressões de vapor (maior volatilidade). A Figura 4.6 apresenta a predição da pressão de vapor dos compostos majoritários do óleo de citronela.

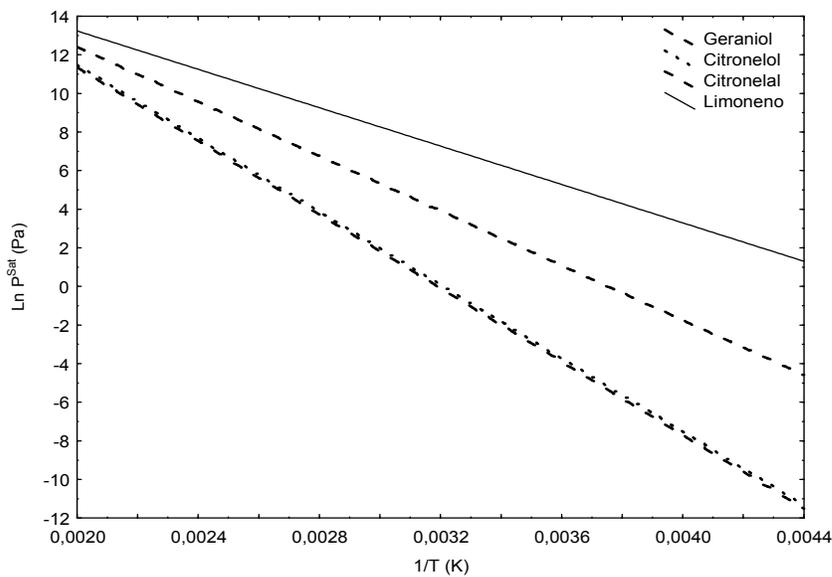


Figura 4.6: Curvas de pressão de vapor estimadas para os compostos majoritários do óleo essencial de citronela, utilizando o método de contribuição de grupos (Joback) e a equação de Lee-Kesler.

Com os dados de pressão de vapor dos compostos é possível verificar que no óleo essencial de citronela o composto limoneno é o composto que tem a maior pressão de vapor. Desta forma, este deve ser o primeiro a ser removido na destilação. Na seqüência, o citronelal será removido, seguido do geraniol e/ou citronelol. Entretanto, estes dois últimos compostos apresentam pressões de vapor bastante semelhantes, justificado pelo fato de apresentarem apenas a diferença de uma dupla ligação. Este fato dificultará a separação entre eles, pois suas temperaturas de ebulição são também bem próximas. Assim, qualquer oscilação de temperatura na coluna causará o arraste dos dois compostos conjuntamente na destilação.

Com o mesmo procedimento utilizado para o óleo de citronela, a pressão de vapor de cada um dos componentes majoritários da fase oleosa da laranja concentrada também foi estimada. A Figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para os diferentes compostos presentes no óleo.

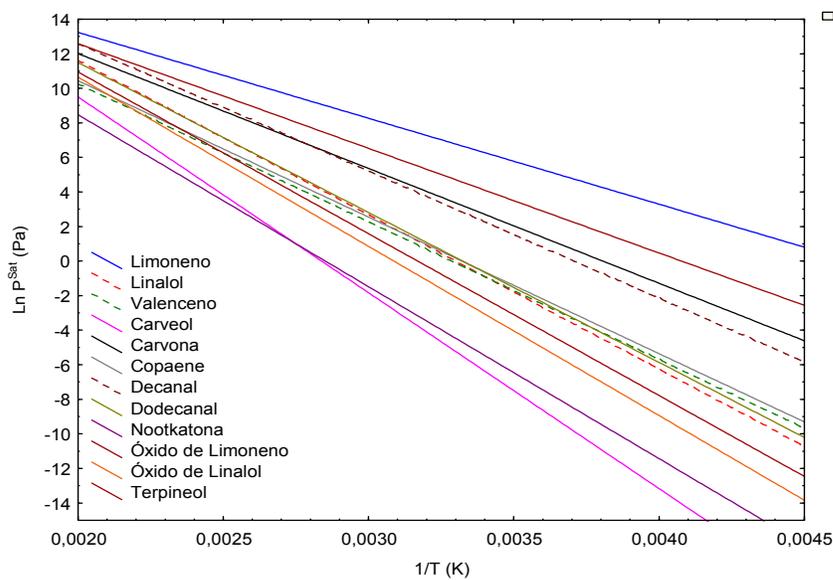


Figura 4.7: Curvas de pressão de vapor estimadas para os compostos majoritários da fase oleosa da laranja, utilizando o método de contribuição de grupos (Joback) e a equação de Lee-Kesler.

O número de compostos considerados da fase oleosa de laranja é maior do que para o óleo de citronela. Sendo esse um óleo essencial bem mais complexo, sabe-se que a separação dos compostos será bem difícil. Além da proximidade das pressões de vapor dos compostos, a própria interação das cadeias carbônicas pode prejudicar a boa separação dos componentes do óleo. Assim como no caso do óleo essencial de citronela, o composto da fase oleosa de laranja com maior pressão de vapor é o limoneno.

Na Figura 4.7, pode-se notar que alguns compostos apresentam suas curvas de pressão de vapor cruzando-se em determinados pontos durante a variação da temperatura, esse fato pode ser explicado devido as semelhanças químicas existentes entre os vários compostos da fase oleosa da laranja, bem como as deficiências do modelo em prever e ajustar estas semelhanças.

Embora nas destilações e fracionamentos muitas vezes seja difícil a separação total dos compostos, as diferenças entre as pressões de vapor mostram que há diferença entre os pontos de ebulição dos compostos, que pode ser favorecida pelo uso de vácuo no sistema, permitindo muitas vezes que graus de separação e concentração satisfatórios sejam obtidos.

#### 4.4 Óleo Essencial de Citronela

Inicialmente foram realizados experimentos com a coluna recheada para a separação do óleo de citronela, a partir dos quais verificou-se que não é possível, pois o óleo apresentava formação de bolhas de espuma durante sua ebulição, que se deslocavam para dentro de recheio e inundavam a coluna, impossibilitando a separação dos compostos.

De acordo com a formação de espuma resultante da ebulição do óleo de citronela, os experimentos com o mesmo não puderam ser realizados com recheio no interior da coluna, devido a uma característica peculiar do óleo essencial que apresenta uma viscosidade alta. Assim que o óleo é colocado no balão de ebulição para iniciar a etapa de aquecimento, quando o vácuo é iniciado, é possível a visualização de bolhas de ar que se desprendem do óleo devido à redução da pressão no sistema, conforme pode ser observado na Figura 4.8.



Figura 4.8: Desprendimento de ar retido no óleo essencial de citronela.

Assim que o óleo entra em ebulição, há uma grande formação de espuma, que toma conta de todo espaço do balão de ebulição. Logo na entrada da coluna de destilação existe um “quebrador de espuma”, que tem como objetivo principal quebrar as bolhas da espuma para que estas não atinjam a coluna. Na Figura 4.9 é

possível ver o balão de ebulição com o óleo de citronela em perfeito estado de ebulição e com a plena formação de espuma no sistema.



Figura 4.9: Ebulição do óleo de citronela na coluna de fracionamento com formação de espuma.

Entretanto, o quebrador de espuma não é suficiente para reter toda a espuma formada pelo óleo. Embora no início da destilação seja possível a visualização do escoamento de parte do destilado, até 1/3 da coluna, rapidamente se observa que o óleo é acumulado entre os espaços do recheio com passar do tempo. Ao leve aumento de temperatura, o acúmulo entre os espaços aumenta. Nesse ponto é possível ver que o óleo contido no balão de ebulição começa a ser transferido do fundo para o topo da coluna, sem ser fracionado. A Figura 4.10 apresenta a coluna sendo inundada pelo óleo de citronela que ao invés de ser destilado é transferido do balão de ebulição para o topo da coluna, onde é visto nitidamente essa transferência gradativa na parte interna da coluna, formando um nível de líquido que ascende pela coluna de fracionamento.

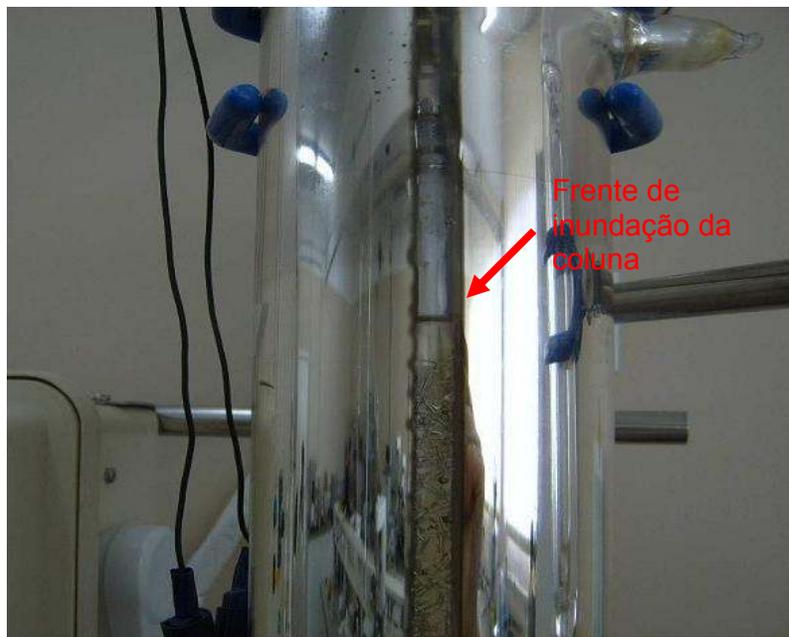


Figura 4.10: A coluna com recheio sendo inundada pelo óleo de citronela.

De acordo com o destaque na Figura 4.10 é possível verificar o nível formado pelo óleo de citronela durante o processo de destilação com anéis de *Rasching* no interior da coluna. Durante o processo de inundação da coluna de destilação, nota-se que não há separação de fases, líquida e de vapor, apresentando uma única fase líquida que se desloca ao longo da coluna, tornando o sistema inoperante.

#### 4.4.1 Planejamento Experimental para o Óleo Essencial de Citronela

Como citado anteriormente, os ensaios com óleo essencial de citronela foram realizados com a coluna sem recheio, devido à inundação provocada pelo uso do mesmo. Frações eram coletadas em intervalos de 30 minutos e o final do processo era determinado em função da quantidade aproximada que restava no fundo. As amostras coletadas, bem como a quantidade acumulada de destilado, eram pesadas em balança analítica e por diferença estimava-se quanto restava no balão de ebulição. Desta forma, o óleo essencial de citronela era concentrado em torno de 7 vezes, o que é convencionalmente chamado de 7 *fold*. O tempo de operação era

relativo de acordo com o vácuo utilizado no sistema e o refluxo de cada experimento.

Em todos os ensaios realizados, os compostos de interesse foram completamente removidos do balão de destilação, sendo recuperados nas frações destiladas. A massa retida nas paredes da coluna de destilação variou em torno de 5 a 8%, uma quantidade considerada baixa, já que apresenta-se sem recheio (colunas recheadas apresentam maiores perdas de massa, devido as incrustações entre as peças do recheio). A Figura 4.11 apresenta a variação na composição do destilado do óleo essencial de citronela para os experimentos 1 (refluxo de 1:1 e pressão de 5 mbar) e 2 (refluxo de 1:1 e pressão de 15 mbar), para os compostos limoneno, citronelal, citronelol e geraniol, que são os compostos majoritários para este óleo.

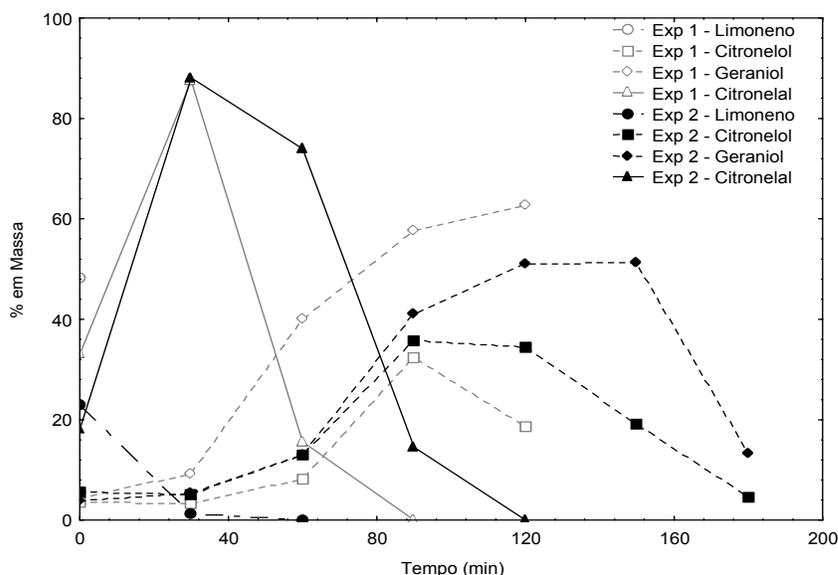


Figura 4.11: Variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela.

Condições experimentais: Experimento 1: refluxo de 1:1 e pressão de 5 mbar; Experimento 2: refluxo de 1:1 e pressão de 15 mbar.

De acordo com a Figura 4.11, pode-se notar que o limoneno em ambos os experimentos é o primeiro a ser removido do sistema, sendo rapidamente esgotado, assim sua concentração só é percebida no primeiro ponto de amostragem, sendo que em 30 minutos não há mais presença de limoneno no sistema. O citronelal é o composto removido na seqüência, até sua completa remoção. Os resultados obtidos

estão de acordo com os resultados esperados pela predição da pressão de vapor. Mesmo o limoneno apresentando uma concentração baixa no óleo essencial de citronela é possível perceber que no tempo inicial a sua concentração é a majoritária. Os resultados obtidos pela predição da pressão de vapor dos compostos responderam ao esperado durante o processo real. Até mesmo para os compostos citrionelol e geraniol, apresentaram as dificuldades na separação, conforme havia sido indicado nas estimativas prévias. Este comportamento se deve ao fato da grande similaridade entre as moléculas. A ligeira concentração na percentagem mássica de geraniol devido a esse apresentar volatilidade superior ao citrionelol.

Nota-se ainda, na Figura 4.11, que ao diminuir a pressão do sistema, mantendo-se a condição de refluxo, constata-se que o tempo de operação varia. Em condições de menor pressão o processo é acelerado. A baixa pressão desloca o equilíbrio no sentido da volatilização e acelera a taxa de destilação do sistema.

Os resultados dos ensaios 3 (refluxo de 10:1 e pressão de 5 mbar) e 4 (refluxo de 10:1 e pressão de 15 mbar) são apresentados na Figura 4.12.

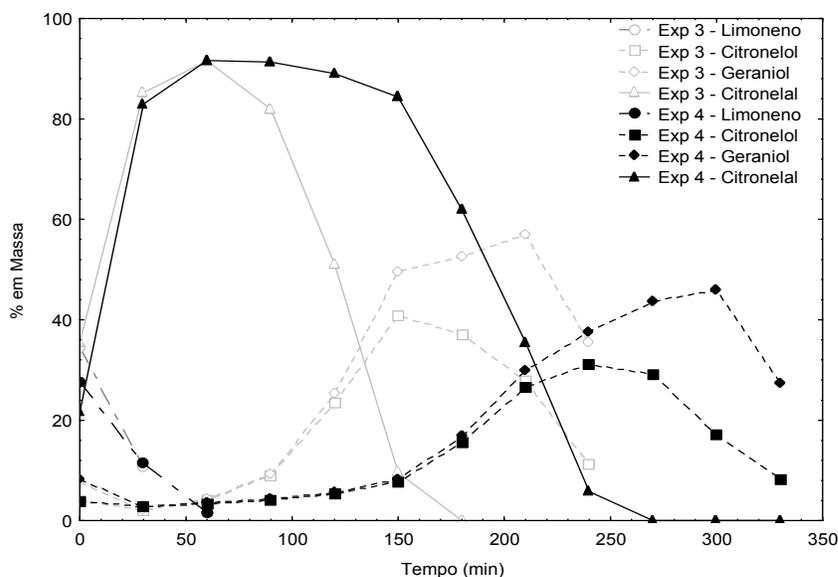


Figura 4.12: Variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela na destilação a vácuo. Condições experimentais: experimento 3: refluxo de 10:1 e pressão de 5 mbar. Experimento 4: refluxo de 10:1 e pressão de 15 mbar.

Com uma maior razão de refluxo, um tempo de operação maior é necessário para o esgotamento dos compostos. Entretanto, estes apresentam uma concentração ligeiramente mais elevada em comparação aos experimentos realizados com refluxo de 1:1. No experimento 4, onde a razão de refluxo é máxima (10:1) e a pressão mais elevada (15 mbar), o tempo final de operação é de 330 minutos. Pode-se considerar este um tempo elevado, frente ao experimento 3 que tem tempo de operação de apenas 240 minutos. Um tempo menor de operação é vantajoso, pois além da maior produtividade do processo, os compostos do óleo essencial são expostos a altas temperaturas por menos tempo, diminuindo a degradação dos mesmos. As concentrações de geraniol e citronelol são maiores no experimento 3 quando comparados ao experimento 4, mas em ambos os casos não foi possível se atingir uma separação eficiente dos dois compostos. Em maiores níveis de vácuo há maior taxa de evaporação dos compostos, acelerando o término do processo e favorecendo a obtenção de concentrações ligeiramente elevadas dos compostos que estão sendo destilados.

A Figura 4.13 apresenta variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela na destilação a vácuo, para os ensaios 5, 6 e 7 (a Tabela 3.2 apresenta o planejamento experimental realizado para o óleo essencial de citronela).

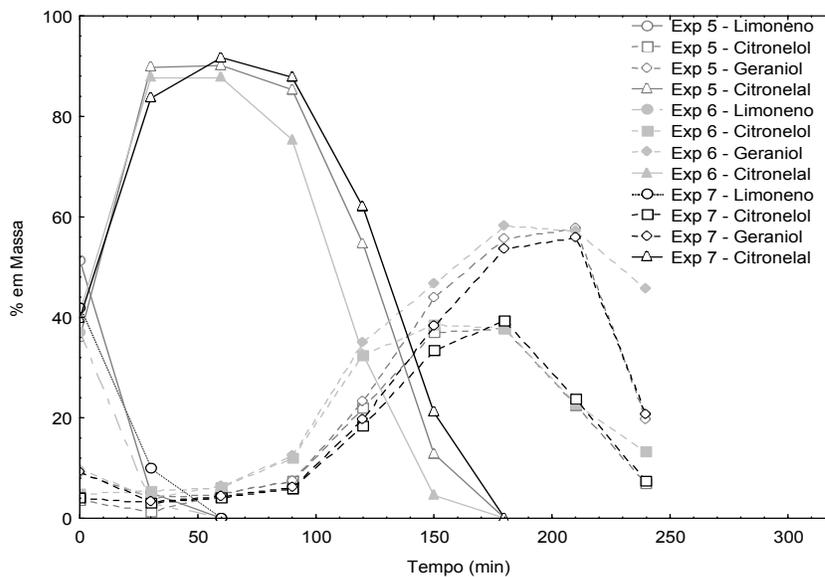


Figura 4.13: Variação da composição do destilado do óleo essencial de citronela na destilação a vácuo. Experimento de ponto central: Experimento 5, 6 e 7 refluxo de 5:1 e pressão de 10 mbar.

Os resultados apresentados na Figura 4.13 mostram que há uma boa reprodutibilidade dos experimentos. O comportamento da separação foi o mesmo dos demais ensaios, sendo o limoneno facilmente removido, seguido do citronelal e do citronelol e geraniol.

Observa-se em todos os casos que o limoneno é facilmente removido do óleo essencial de citronela. Se o objetivo da destilação fosse a remoção do limoneno, e um tempo máximo de 60 minutos de operação este já seria completamente removido, juntamente com uma pequena quantidade de citronelal. No entanto, como o geraniol e citronelol são os compostos de maior valor de mercado para este tempo de operação, estes apresentariam apenas pequenas perdas caso a destilação fosse interrompida.

Como as amostras de análise eram coletadas pontualmente, um experimento nas condições dos ensaios 5 a 7 foi realizado avaliando-se a composição do destilado acumulado ao longo do tempo de operação, a fim de avaliar o perfil de concentração no acumulado da fração de destilado ao longo do tempo de operação. A Figura 4.14 apresenta a concentração acumulada dos compostos majoritários do óleo essencial de citronela ao longo do tempo.

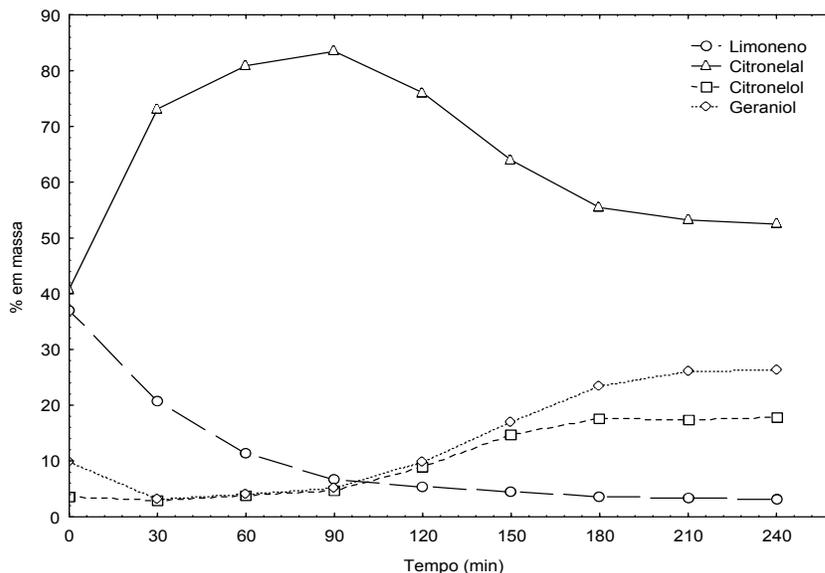


Figura 4.14: Concentração acumulada dos compostos majoritários do óleo essencial de citronela ao longo do tempo.

Os compostos com pressão de vapor mais elevada, como o caso do limoneno e do citronelal apresentam um ápice de concentração que diminui com o passar do tempo e com a destilação dos demais compostos. Para o citronelol e geraniol é nítida a semelhança na destilação dos mesmos. Caso o objetivo principal fosse a obtenção de citronelol e de geraniol, a destilação deveria se proceder de diferentes maneiras, sendo realizados pontos de corte, com o objetivo de maximizar a concentração dos mesmos. Sendo assim, os destilados deveriam ser separados, de forma que até 120 minutos de operação o destilado apresentaria a maior concentração de citronelal, e na sequência com a separação do destilado. Após os 120 minutos de operação seriam obtidas concentrações mais elevadas de citronelol e geraniol, com a concentração de citronelal reduzida.

Pelas Figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 é possível observar que os compostos com maior pressão de vapor são os primeiros e serem removidos do sistema, ao passar do tempo uma maior quantidade de calor é necessária para a remoção dos demais compostos, favorecendo o aumento de temperatura pelo óleo essencial durante a destilação. O aumento de temperatura é gradativo com a remoção dos compostos com maior pressão de vapor, embora os níveis de pressão de vácuo

sejam baixos, as temperaturas atingidas pelo balão de ebulição chegam a 149,8°C, enquanto que no topo da coluna de destilação é de 135°C, essa diferença de temperatura pode ser dividida a quantidade de vapores no interior da coluna e ao longo da mesma, como os compostos com maior pressão de vapor atingem o topo da coluna, eles são condensados e a temperatura em que ele atinge o topo é que determina a temperatura no topo da coluna de destilação. A Figura 4.15 apresenta as variações de temperatura de topo e no balão de ebulição ao longo do tempo de operação, nos mesmos instantes em que as amostras foram coletadas.

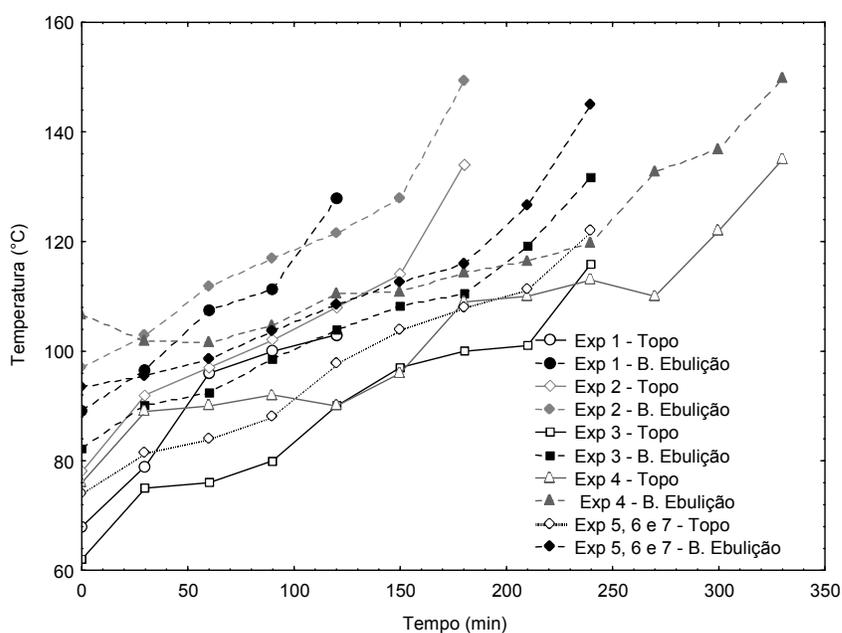


Figura 4.15: Perfil de temperatura para o balão de ebulição e para o topo da coluna de destilação ao longo da operação.

As temperaturas variaram pouco em relação às diferentes condições experimentais, mesmo com diferentes níveis de vácuo. Isso pode ser explicado devido à pequena diferença entre os volumes de destilado recolhidos em cada experimento. Como os compostos são concentrados e são compostos com uma pressão de vapor menor, necessitam de uma grande quantidade de calor para serem evaporados, podendo justificar a proximidade entre as temperaturas observadas. Em comparação ao mesmo experimento, comparando a temperatura do balão de ebulição e a temperatura do vapor no topo, há uma diferença de

temperatura em torno de 15°C, como apenas os vapores atingem o topo da coluna de destilação, essa diferença de temperatura é devido aos compostos com maior pressão de vapor que são carregados na fase de vapor. Já na fase líquida no balão de ebulição, permanecem os compostos com menor pressão de vapor necessitando assim uma quantidade de calor superior, por este motivo a temperatura do balão de ebulição é mais elevada.

Existem ainda lacunas na literatura sobre trabalhos que descrevam o fracionamento do óleo essencial de citronela em colunas de fracionamento a vácuo, dificultando assim a possibilidade de comparação dos resultados obtidos no presente estudo.

#### 4.5 Fase Oleosa da Laranja

Os experimentos realizados com a fase oleosa da laranja foram realizados na coluna de fracionamento utilizando recheio, mantendo-se apenas 5 cm do topo da coluna sem recheio. Devido a característica da fase oleosa de laranja concentrada ser mais pesada que o óleo de citronela, esse não inundou a coluna de destilação. Mesmo utilizando baixas pressões, a temperatura necessária para a destilação do óleo permaneceu muito alta, chegando a atingir 200°C durante a destilação, mesmo com uma pequena remoção de destilado. Essa temperatura é indesejável, pois altas temperaturas degradam facilmente os compostos do óleo.

Como a fase oleosa da laranja usada neste trabalho foi previamente concentrada, os compostos com pressão de vapor mais elevadas, como o limoneno, já foram removidos. Os compostos do óleo da laranja que realmente contribuem para o aroma são compostos que apresentam ponto de ebulição relativamente alto. Este fato já foi comprovado por MOSHONAS e SHAW (1979), que também perceberam que esses compostos são os que acentuam o *bouquet* refrescante da laranja e dão um aroma notado a ela.

Enquanto o óleo essencial de citronela causava a formação de espuma durante a destilação, com a fase oleosa da laranja isso não ocorreu, não havendo

assim a inundação da coluna. A Figura 4.16 apresenta a fase oleosa da laranja em plena ebulição.



Figura 4.16: Fase oleosa de laranja em plena ebulição

No caso da fase oleosa da laranja, apenas os vapores mais leves é que são destilados, aumentando a temperatura no balão de ebulição rapidamente. A diferença de temperatura entre o topo da coluna de destilação e o balão de ebulição chega a  $50^{\circ}\text{C}$ , comprovando que apenas os compostos mais leves atingem o topo para serem destilados. Enquanto os vapores ascendem para o topo da coluna é possível notar uma coloração diferenciada entre as fases que vão sendo removidas. Ao passar do tempo a coloração fica acentuada, intensificando em um amarelo ouro, e com odor mais pungente e característico dos sesquiterpenos do óleo. Entretanto para a fase oleosa da laranja é possível uma concentração de apenas 1,5 *fold*, comparado ao óleo essencial de citronela que chega a obter até 7 *fold* de concentração. A destilação nesse caso é mais rápida do que para o óleo essencial de citronela, que é um óleo com componentes mais voláteis, no qual permite a retirada de mais frações. A manta de aquecimento utilizada nas destilações não permite o fornecimento de uma maior quantidade de calor, que possa permitir a destilação dos compostos com menor pressão de vapor, necessitando de uma quantidade de calor excessiva.

A quantidade de limoneno na fase oleosa de laranja concentrada é reduzida, quando comparado a um óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio, que apresenta uma concentração de limoneno com até 95%. Isto possibilita a ebulição do mesmo em uma temperatura inferior, pois a quantidade de hidrocarbonetos monoterpênicos mais simples é superior. Entretanto a fase oleosa concentrada apresenta maior quantidade de compostos sesquiterpênicos que são moléculas mais complexas e normalmente compostos oxigenados com alto ponto de ebulição.

Como a coluna de destilação possui um caminho preferencial para os vapores, óleos que apresentam uma viscosidade mais elevada, como é o caso da fase oleosa da laranja, acabam tomando primeiramente o caminho preferencial de amostragem, não atingindo o condensador do topo da coluna para então passar pela etapa de refluxo. Mesmo uma taxa de refluxo mais elevada não altera o resultado final, pois os vapores não passam pelo refluxo, eles são condensados no condensador de amostragem, e tudo que é destilado é amostrado. Assim, o que altera os resultados é a condição de vácuo do sistema. Mesmo em condições de vácuo de 1 mbar, a quantidade de destilado removido no topo da coluna é de apenas 25% do total adicionado ao balão de ebulição.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos para a fase oleosa de laranja concentrada. Os resultados para a concentração mássica de limoneno removido como destilado (topo), a concentração mássica de valenceno removido como destilado (topo), bem como os resultados para a concentração mássica de limoneno e valenceno resultante no balão de ebulição (fundo) e a perda da massa de óleo entre o removido no topo e o resultante no balão de ebulição são apresentadas.

Tabela 4.4: Resultados obtidos para a fase oleosa da laranja concentrado em valenceno

<b>Experimento</b>	<b>Topo limoneno (%)</b>	<b>Topo valenceno (%)</b>	<b>Fundo Limoneno (%)</b>	<b>Fundo Valenceno (%)</b>	<b>Perdas de óleo durante o processo (%)</b>
<b>R 5:1</b>					
<b>1 mbar</b>	23,66	3,9	0,71	18,29	11,93
<b>5 mbar</b>	19,08	3,47	1,13	14,01	13,92
<b>20 mbar</b>	22,90	1,7	3,02	16,02	8,68
<b>R 1:1</b>					
<b>10 mbar</b>	14,19	2,33	0,92	20,45	17,11
<b>5 mbar</b>	17,19	2,64	0,93	18,20	10,79
<b>R 10:1</b>					
<b>20 mbar</b>	16,28	1,18	1,88	17,17	7,68
<b>5 mbar</b>	17,82	1,77	0,81	17,90	6,72

Concentração no óleo alimentado no balão de ebulição de valenceno: 13,87% (p/p), concentração de limoneno: 8,26% (p/p).

Os resultados com a fase oleosa de laranja concentrada, mesmo com variações de refluxo, apresentam somente pequenas variações nas concentrações finais de valenceno no balão de ebulição. Estas variações podem ser causadas pelo arraste de moléculas de valenceno por outras moléculas no decorrer da destilação, sendo então removidos como destilado.

A maior concentração de valenceno é obtida com uma condição de vácuo de 10 mbar, e com refluxo de 1:1, sendo a concentração mássica final de 20,45% em massa, o óleo original utilizado como partida da destilação apresenta uma concentração mássica inicial de 13,87%. Neste experimento, a concentração final do limoneno no balão de ebulição, ou seja, juntamente com a maior concentração de valenceno é de 0,92%, concentração essa semelhante aos demais experimentos realizados, a concentração do valenceno no destilado é de apenas 2,33%, concentração essa que é 2 vezes maior que o experimento realizado a 20 mbar e refluxo de 10:1, embora a concentração de valenceno seja de apenas 17,17%.

MOSHONAS e SHAW (1979) conseguiram obter uma concentração de valenceno de 0,7% em massa em óleo de laranjas maduras e de 1,5% em massa,

em um óleo de laranja, onde as laranjas usadas para a extração apresentavam em estágio de maturação avançado. O óleo utilizado por MOSHONAS e SHAW (1979) e o óleo utilizado no presente trabalho, ambos eram concentrados, ou seja, 90% do limoneno removido. No presente trabalho, levando em consideração que a fase oleosa da laranja foi concentrada em torno de 1,5 vezes, em todos os experimentos, embora ocorreram perdas do composto durante a concentração, a condição experimental conduzida a 10 mbar e com refluxo de 1:1, apresentou a concentração de 1,5 vezes para a composto desejado, no caso o valenceno.

FANG *et al.* (2004) realizaram a combinação da destilação a vácuo com CO<sub>2</sub> supercrítico para a desterpenação do óleo de bergamota. A destilação a vácuo foi conduzida em uma pressão de 3,5 a 4 mbar, sendo eficiente na remoção de monoterpenos do óleo de bergamota. A operação foi conduzida simplesmente por controle da temperatura de fracionamento, mantendo-se abaixo de 35°C. Após a remoção dos compostos com alta volatilidade, a concentração residual de monoterpenos foi abaixo de 1%. Simultaneamente, mais linalol e acetato de linanol foram mantidos na parte residual, e estes recuperados em 95%. No presente trabalho, a maior remoção de monoterpenos, ou seja, limoneno, foi na condição com maior nível de vácuo, embora ainda restando uma concentração de 0,71% em massa de limoneno. A diferença entre os óleos também deve ser considerada, pois as características do óleo de bergamota por prensagem a frio é diferenciada da fase oleosa de laranja concentrada em valenceno onde está necessita de uma temperatura de ebulição bem superior ao óleo de bergamota.

De uma forma geral, a partir dos resultados obtidos neste trabalho verificou-se que são necessárias adequações de projeto e operação na coluna de destilação, principalmente no sistema de refluxo, que deve ser adequado para evitar que o vapor seja recolhido no destilado antes mesmo de passar pelo primeiro condensador. O controle e a capacidade de aquecimento da manta também são pontos que devem ser melhorados, embora, deva-se atentar para que a temperatura de aquecimento não seja demasiado elevada, desencadeando reações de polimerização e degradação dos compostos.

Os trabalhos da literatura que descrevam sobre a destilação a vácuo de óleos essenciais ainda são escassos. Os poucos trabalhos disponíveis apresentam

resultados da destilação a vácuo sempre combinada ao processo de extração supercrítica com CO<sub>2</sub> (FANG *et al.*, 2004). A destilação a vácuo faz uma prévia desterpenação do óleo e em seguida este é usado na extração supercrítica para a concentração dos compostos oxigenados. A técnica de destilação a vácuo oferece resultados promissores, possibilitando uma boa remoção dos compostos monoterpênicos que aceleram as reações de oxidação e polimerização do óleo.

#### **4.6 Caracterização do Óleo de Essencial de Citronela e da Fase Oleosa de Laranja**

As características físico-químicas dos óleos essenciais influenciam nas condições experimentais realizadas na coluna de destilação.

O óleo essencial de citronela apresenta características diferenciadas da fase oleosa da laranja concentrada em valenceno. Por isso surge a necessidade do conhecimento da densidade e viscosidade dos óleos para ajudar na comparação dos resultados.

As diferenças entre os óleos essenciais são visíveis, principalmente quando se comparam as frações de destilado com a fração resultante no balão de ebulição. A Figura 4.17 apresenta a comparação das densidades do óleo essencial de citronela e a fase oleosa da laranja concentrada em valenceno.

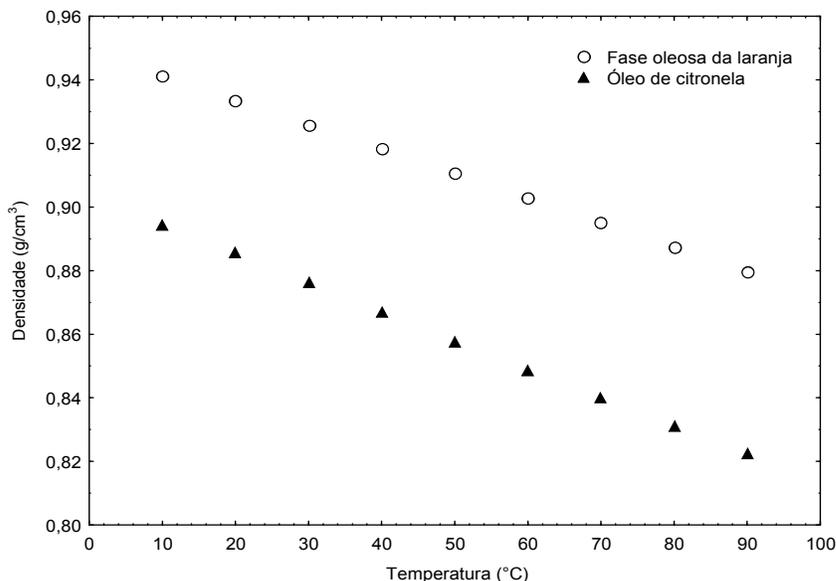


Figura 4.17: Densidades do óleo essencial de citronela e da fase oleosa da laranja em função da temperatura.

Conforme o esperado, a densidade de ambos os óleos essenciais diminui com o aumento da temperatura. A fase oleosa da laranja apresenta maior densidade do que o óleo essencial de citronela, o que é explicado pelo fato de a fase oleosa da laranja já ter sido previamente concentrada na indústria e é mais concentrada em compostos com maiores massas moleculares. A Figura 4.18 apresenta a comparação da viscosidade entre o óleo essencial de citronela e a fase oleosa da laranja concentrada em valenceno.

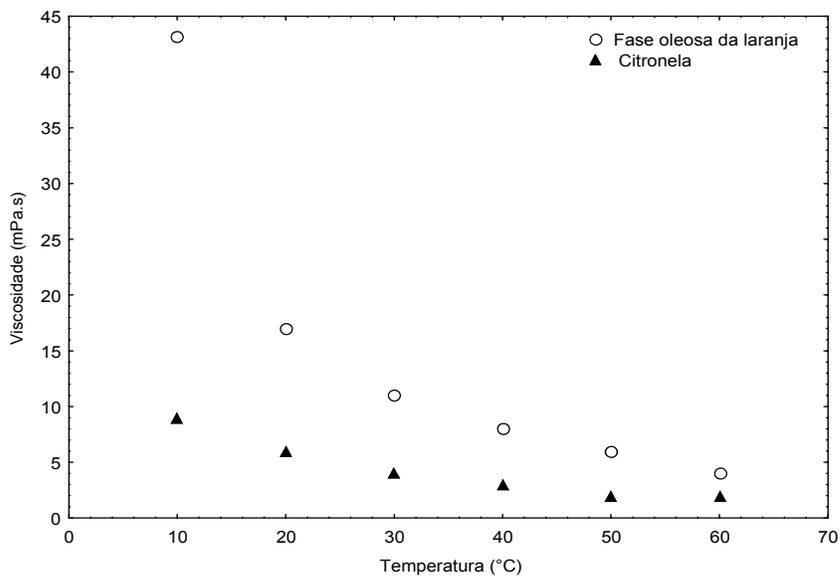


Figura 4.18: Viscosidade do óleo essencial de citronela e da fase oleosa da laranja em função da temperatura.

Em baixas temperaturas a viscosidade da fase oleosa da laranja concentrada em valenceno é elevada, variando bruscamente em função da temperatura, decaindo de 43 mPa.s para 5 mPa.s quando a temperatura passa de 10°C para 60°C. Observa-se que o óleo de laranja é bem mais viscoso que o óleo de citronela, e ainda sofre maior variação de viscosidade com a temperatura. No entanto, a partir de 60°C as viscosidades de ambos os óleos são bem próximas. Trabalhos que descrevessem a viscosidade de ambos os óleos essenciais não foram encontrados. Possivelmente a diferença observada entre as viscosidades dos óleos pode ser a razão para a diferença de comportamento observada em relação à inundação da coluna durante a destilação. O óleo essencial de citronela apresenta uma viscosidade inferior em comparação a fase oleosa da laranja, facilitando a formação de espumas durante a ebulição, evitando assim que ocorresse um livre escoamento da fase líquida que retorna ao balão de ebulição.

Como as frações de destilado e o resultante da destilação no balão de fundo são diferentes, as viscosidades destas frações foram comparadas, sendo os resultados apresentados na Figura 4.19.

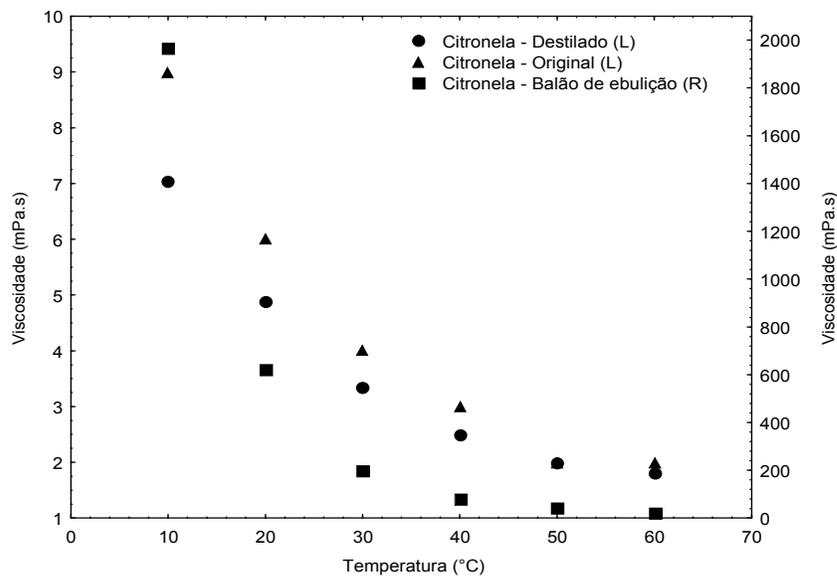


Figura 4.19: Viscosidade do óleo essencial de citronela destilado, óleo de citronela original, e óleo de citronela resultante no balão de ebulição.

O óleo essencial resultante do balão de fundo contém principalmente os sesquiterpenos, que necessitam de uma temperatura maior para serem destilados. É importante notar que tanto para o óleo essencial de citronela bruto quanto para o seu destilado, a viscosidade variou pouco com o aumento da temperatura, e ainda, ambos apresentam a mesma ordem de grandeza para a viscosidade. No entanto, o resíduo da destilação (óleo concentrado) apresenta uma viscosidade mais acentuada do que as outras duas amostras, cerca de 100 vezes maior.

As mesmas comparações foram realizadas para a fase oleosa de laranja concentrada em valenceno. A Figura 4.20 apresenta a comparação da viscosidade para a fase oleosa da laranja concentrada em valenceno para a fração destilada, o óleo original e para a fração resultante no balão de fundo.

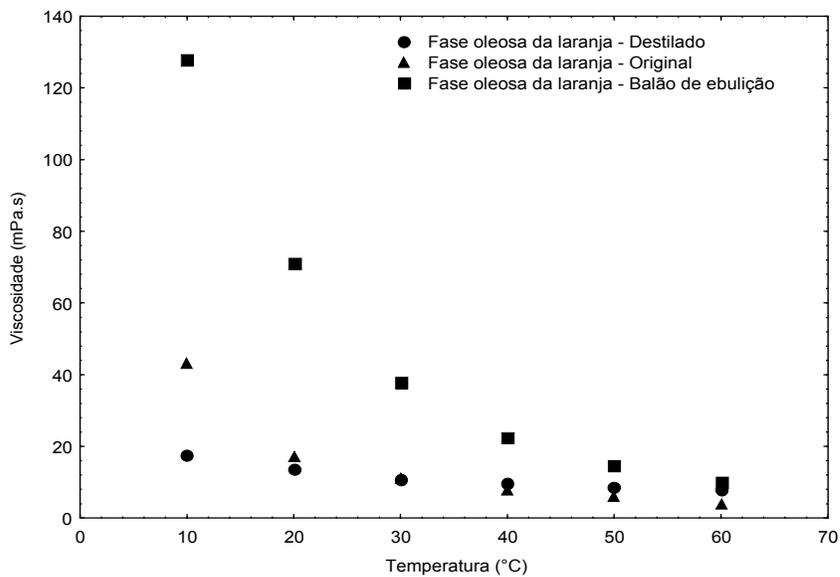


Figura 4.20: Viscosidade para a fase oleosa da laranja concentrada em valenceno para o destilado, óleo original e o resultante no balão de ebulição.

A fase oleosa de laranja concentrada apresenta uma variação menor entre as viscosidades do resíduo da destilação e do destilado do que a apresentada pelo óleo essencial de citronela. No entanto, a viscosidade da fração resultante no balão de fundo ainda é maior que a viscosidade da fração de destilado e do óleo original. A principal diferença apresentada pelo óleo essencial de citronela pode ser decorrente da concentração ao qual ele foi submetido, já que esse foi concentrado em torno de *7 fold*, enquanto a fase oleosa da laranja foi concentrada apenas *1,5 fold*.

As variações de viscosidade entre as frações de destilado, óleo original e a fração resultante no balão de fundo são decorrentes do fracionamento de compostos. Compostos com maior ponto de ebulição geralmente apresentam uma viscosidade mais elevada.

Observa-se então que durante a destilação em batelada há uma grande variação da viscosidade dos óleos, o que pode afetar diretamente a operação do processo.

De uma forma geral, os óleos apresentaram possibilidade de separação na coluna de fracionamento, embora ambos apresentem características bem distintas em relação à composição química, densidade e viscosidade. As dificuldades de operação da coluna de destilação podem ser minimizadas, entretanto o re-projeto da

mesma eliminaria as dificuldades de trabalho com as razões de refluxo e até mesmo com a manta de aquecimento.

Em virtude do óleo essencial de citronela apresentar compostos de suma importância para o mercado atual, este apresentou uma separação efetiva frente a fase oleosa da laranja, possibilitando estabelecer tempo diferenciados de operação facilitando a separação e concentração dos compostos de maior interesse econômico.

Devido as lacunas na literatura sobre o fracionamento em colunas de destilação a vácuo para óleo essencial de citronela e para a fase oleosa da laranja, torna-se difícil a comparação dos resultados obtidos, desta forma nota-se que ainda há muito o que se fazer em relação ao fracionamento destes óleos que apresentam compostos de grande interesse, e que são utilizados em diversas áreas de estudo.

## 5.0 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

No presente trabalho, foram estudados as destilações em coluna a vácuo de dois óleos essenciais, em modo batelada, cada um com suas características peculiares. Os óleos apresentavam composições distintas, necessitando diferentes condições de operação.

Os resultados obtidos durante o estudo da coluna de destilação com o uso de água e etanol, mostraram que os resultados mais promissores foram obtidos quando o uso do recheio e do refluxo se fez presente, mostrando que o uso dos mesmos aumenta a transferência de calor e massa entre as fases líquida e de vapor, enriquecendo assim a fase vapor no componente com maior pressão de vapor, no caso o etanol. A obtenção do álcool anidro não foi possível, devido ao ponto de azeotropia da solução água e etanol. Embora níveis maiores de refluxo (R 5:1) com recheio e a pressão ambiente favoreçam a concentração da fase vapor, resultando em uma fração mássica de 0,951, quando comparados à mesma condição, mas com nível de vácuo de 100 mbar, obtendo a fração mássica de 0,946, o tempo de operação com o uso do vácuo é reduzido, além de operar em condições de temperaturas amenas, o que é desejável quando se trabalha com compostos termolábeis como os compostos dos óleos essenciais.

As predições de pressão de vapor realizadas com a equação de Lee-Kesler concordam com os resultados obtidos experimentalmente, em termos de ordem de fracionamento dos compostos, possibilitando a estimativa da ordem de remoção dos compostos durante a destilação dos óleos essenciais. O limoneno é removido primeiramente, seguido do citronelal, e geraniol e citronelol. Estes últimos, no entanto, são difíceis de serem separados devido à grande proximidade de suas pressões de vapor. Para a fase oleosa da laranja, também foi possível separar o limoneno e do valenceno através da diferença na pressão de vapor. Embora as equações do modelo apresentem desvios quando comparados aos valores

experimentais, este apresenta a mesma tendência para os resultados, e devido às deficiências do modelo para compostos com moléculas semelhantes, as curvas de pressão de vapor se cruzam em determinadas temperaturas, impossibilitando a visualização coerente das curvas de pressão de vapor, possibilitando apenas uma estimativa para os compostos de interesse, neste caso o limoneno e o valenceno.

A operação da coluna de fracionamento exigiu cuidados adicionais no manuseio e na sua operação. A maioria das variáveis do processo foi controlada manualmente, o que aumentava a chance de erros experimentais, havendo grande dificuldade no controle dessas variáveis. Devido às características peculiares de cada óleo essencial, as condições experimentais tiveram que ser revistas e adequadas para cada óleo em especial. O óleo essencial de citronela, que apresenta uma densidade e uma viscosidade inferior à fase oleosa da laranja, não possibilitou o uso do recheio na coluna de fracionamento, pois a grande formação de espuma durante a destilação ocasionou a inundação da coluna de fracionamento, impossibilitando a destilação.

A coluna de fracionamento apresentou uma boa separação dos compostos para o óleo essencial de citronela permitindo uma concentração de 7 *fold* no final do processo. Para a fase oleosa da laranja concentrada previamente em valenceno na indústria, foi possível partir de uma concentração de valenceno de 13,87% em massa para uma concentração de 20,45%, o que significa um incremento de 1,5 vezes na concentração deste. O mesmo grau de concentração (1,5 *fold*) foi obtido globalmente para o óleo. Para a fase oleosa da laranja, as temperaturas de destilação foram muito elevadas, tornando o processo praticamente inviável devido às altas temperaturas obtidas pelo óleo, chegando a valores superiores a 215°C, com uma pequena remoção de destilado.

## 5.2 Sugestões

Com os resultados observados pode-se verificar que há necessidade de melhorias significativas para a coluna de fracionamento disponível no Laboratório de Termodinâmica Aplicada. A investigação de outros recheios a fim de aumentar a transferência de calor e massa, e implantação de um sistema de refluxo mais

eficiente durante os experimentos também são interessantes e podem proporcionar resultados mais efetivos.

A parte da coluna de fracionamento onde o refluxo está situado deveria ser re-projetada para que o refluxo seja eficiente, obrigando que os vapores sigam até o condensador superior onde estes sejam condensados, para que em seguida atinjam o refluxo. Atualmente dependendo das características do óleo, esse pode seguir um caminho preferencial, sendo destilado sem passar pelo recheio.

A coluna de fracionamento também pode ser utilizada como uma coluna reativa, processando reações para formação de outros compostos com maior valor agregado, como é o caso do valenceno que serve para a produção de nootkatona, podendo assim realizar-se as reações de síntese de nootkatona na própria coluna de destilação.

## 6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADARI, P. V.; JANA, A. K. **Comparative Control Study of a High-Purity Ternary Batch Distillation**. Chemical Product and Process Modeling. v. 3, Issue 1, 2008.

ASA, L. S.; SHALIT, M.; FRYDMAN, A.; BAR, E.; HOLLAND, D.; OR, E.; LAVI, U., LEWINSOHN, E.; EYAL, Y. **Citrus fruit flavor and aroma biosynthesis: isolation, functional characterization, and developmental regulation of *Cstps1*, a key gene in the production of the sesquiterpene aroma compound valencene**. The Plant Journal. v. 36, p. 664-674, 2003.

BARANAUSKIENE, R.; VENSKUTONIS, P. R.; DEWETTINCK, K.; VERHÉ, R.; **Properties of oregano (*Origanum vulgare* L.), citronella (*Cymbopogon nardus* G.) and marjoram (*Majorana hortensis* L.) flavors encapsulated into milk protein-based matrices**. Food Research International. v.39, p 413–425, 2006.

BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. **Common fragrance and flavor materials**. Preparation, properties and uses fourth, completely revised edition. Wiley-VCH. Germany. 2001.

BELSITO, E. L.; CARBONE, C.; GIOIA, M. L. Di; LEGGIO, A.; LIGUORI, Â.; PERRI, F.; SICILIANO, Carlo; VISCOMI, Maria C. **Comparison of the Volatile Constituents in Cold-Pressed Bergamot Oil and a Volatile Oil Isolated by Vacuum Distillation**. Journal of Agriculture and Food Chemistry. Itália 2007.

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I. **Torres recheadas**. Coleção Tecnologia Brasileira. Editora Técnica LTDA. Rio de Janeiro. 1988.

CARVALHO, A. S. **Modelagem de Colunas de Destilação Através de Modelos Auto-Regressivos**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF. Rio de Janeiro. 2008.

CHÁFER, A.; BERNA, A.; MONTÓN, J. B.; MULET A. **High Pressure Solubility Data of the System Limonene + Linalool + CO<sub>2</sub>**. J. Chem. Eng. Data. Spain. v. 46, p. 1145-1148, 2001.

CLARK, G.S. **Linalool**. Perfumer & Flavorist. v.. 13, p. 49-54. 1988.

CORAZZA, S. **Aromacologia: Uma Ciência de Muitos Cheiros**. São Paulo: Editora SENAC 2002.

COSTA, L.C.B.; CORRÊA, R.M.; CARDOSO, J.C.W.; PINTO, J.E.B.P.; BERTOLUCCI, S.K.V.; FERRI, P.H. **Secagem e fragmentação da matéria seca no rendimento e composição do óleo essencial de capim-limão**. *Horticultura Brasileira*, Brasília. v.23, n.4, p.956-959, 2005.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química. Fluxo de fluidos, transferência de calor e transferência de massa**. Tradução do original em inglês intitulado: Chemical Engineering One, Sixth Edition. v. I, 4<sup>a</sup>ed. Fundação Calouse Gulbenkian. 2004.

DAFERERA, D. J.; TARANTILIS, P.A.; POLISSIOU; M. G. **Characterization of Essential Oils from Lamiaceae Species by Fourier Transform Raman Spectroscopy**. Journal Agriculture and Food Chemistry. Atenas, Grécia. v. 50, p. 5503-5507, 2002.

DÍAS, M. A. E.; GUETACHEW, P. L.; JOSE, J.; VOILLEY, A. **Experimental and estimation saturated vapour pressures of aroma compounds**. Fluid Phase Equilibria. v. 157, p. 257-270. 1999.

FANG, T.; GOTO, M.; SASAKI, M.; HIROSE, T. **Combination of Supercritical CO<sub>2</sub> and Vacuum Distillation for the Fractionation of Bergamot Oil**. Journal of Agriculture and Food Chemistry. v. 52, p.5162-5167, 2004.

FURUSAWA, M.; HASHIMOTO, T.; NOMA, Y.; ASAKAWA, Y. **Biotransformation of Citrus Aromatics Nootkatone and Valencene by Microorganisms**. Chem. Pharm. Bull. v. 53., p.1423-1429, 2005.

GRINGS, M. B. **Estudo do Comportamento de Fases dos Óleos Essenciais de Limão Taiti e Bergamota em CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. URI – Campus de Erechim. 2004.

GUENTHER, E.; ALTHAUSEN, D.; STERRETT, F. S. **The essential oils**. Krieger Publishing Company. v. I, v. II. Florida. 1972.

GUENTHER, E.; ALTHAUSEN, D. **The essential oils: volume 2: the constituents of essential oils**. Malabar (USA): Krieger Publishing Company, 1975.

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. **Unit Operations in Food Engineering**. Food Preservation Technology Series. CRC. Washinton, D.C. 2003.

IJIMA, Y.; GANG, D. R.; FRIDMAN, E.; LEWINSOHN, E.; PICHERSKY E. **Characterization of Geraniol Synthase from the Peltate Glands of Sweet Basil**. Plant Physiology, v. 134, p. 370–379, 2004.

IWAI, Y.; ICHIMOTO, M.; TAKADA, S.; OKUDA, S.; ARAI, Y. **Entrainer Effect of Ethanol on High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Supercritical Carbon Dioxide + Limonene + Linalool System**. J. Chem. Eng. Data. v. 50, p. 1844-1847, 2005.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. **Estimation of pure component properties from group-contributions**. Chem. Eng. Comm. v. 57, p. 233-243, 1987.

KOROVESSI, E.; LINNINGER, A. **Batch Processes**. Taylor & Francis. CRC. London, New York. 2006.

LANGERHORST, M. **Modelagem Matemática e Simulação Dinâmica de Colunas de Fracionamento de Aromáticos Com Integração Energética**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. UFBA – Universidade Federal da Bahia. 2000.

LEAL, M. C.F.; MEIRELES, M.A.A.; MOURA, L.S.; CARVALHO JÚNIOR, R.N. **Software: Propriedades Termo-Físicas 1.0**. Laboratório de Separações Físicas (LASEFI), Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA), Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA/UNICAMP).

LENARDÃO, E. J.; BOTTESELLE, G. V.; AZAMBUJA, F.; PERIN, G.; JACOB, R. G. **Citronellal as key compound in organic synthesis**. Tetrahedron. v. 63, p. 6671–6712, 2007.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas medicinais no Brasil: Nativas e exóticas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.

LÜCKER, J.; BOWEN, P.; BOHLMANN J. **Vitis vinifera terpenoid cyclases: functional identification of two sesquiterpene synthase cDNAs encoding (+)-valencene synthase and ( - )-germacrene D synthase and expression of mono- and sesquiterpene synthases in grapevine flowers and berries**. Phytochemistry. v. 65, p. 2649–2659, 2004.

MANDALARI, G.; BENNETT, R. N.; BISIGNANO, G.; SAIJA, A.; DUGO, G.; CURTO, R. B.; FAULDS, C. B.; WALDRON, K. **Characterization of Flavonoids and Pectins from Bergamot (Citrus bergamia Risso) Peel, a Major Byproduct of Essential Oil Extraction**. Journal of Agricultural and Food Chemistry. Italy, v. 54, p. 197-203, 2006.

MARANGONI, C. **Implementação de uma Estratégia de Controle com Ação Distribuída em uma Coluna de Destilação**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2005

MARCO, C. A.; INNECCO, R.; MATTOS, S. H; BORGES, N. S.S.; NAGAO, E. O. **Características do óleo essencial de capim-citronela em função de espaçamento, altura e época de corte.** *Horticultura Brasileira*. Manaus, Brasil. p. 25:429-432, 2007.

MARÓSTICA JR, M. R.; PASTORE, G. M. **Biotransformation of citronellol in rose-oxideusing cassava wastewater as a medium.** *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 26(3), p. 690-696, 2006.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. **Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Brasil. v.11, n.3, p.301–306, 2007.

MARONGIU, B.; PIRAS, A.; PORCEDDA, S. **Comparative Analysis of the Oil and Supercritical CO<sub>2</sub> Extract of *Elettaria cardamomum* (L.) Maton.** *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. v. 52, p. 6278-6282, 2004.

MOSHONAS, M. G.; SHAW, P. E. **Composition of essence oil from overripe orange.** *J. Agric. Food Chem.*, v. 27, No. 6, 1979.

MOUFIDA, S.; MARZOUK, B. **Biochemical Characterization of Blood Orange, Sweet Orange, Lemon, Bergamot and Bitter Orange.** *Phytochemistry*. v. 62, p.1283–1289, 2003.

NHU-TRANG, T.T.; CASABIANCA, H.; GRENIER-LOUSTALO, M. F. **Authenticity control of essential oils containing citronellal and citral by chiral and stable-isotope gas-chromatographic analysis.** *Anal Bioanal Chem*. v. 386, p. 2141–2152, 2006.

OISIOVICI, R. M. **Controle “on line” de Colunas de Destilação em Batelada de Alta Pureza.** Tese de Doutorado. Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas – São Paulo. 2001.

PILLA, L. **Físico-química 2**. Livro técnicas científicos e científicos editora. v.2. Brasil 1980.

PITOL, L. F. **Fracionamento de óleo essencial da casca da laranja por dissolução em dióxido de carbono supercrítico e adsorção em sílica gel**. Dissertação de Mestrado. Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. 1999.

POVH, F. P.; RODRIGUES, V. M.; MEIRELES, M. A.A.; PINHEIRO, N. **Determinação da Pressão de Vapor de Compostos Orgânicos Por Cromatografia Gasosa**. Ciência e Tecnologia Alimentos, Campinas, v. 26(2), p.465-474, 2006.

PREMKUMAR, R.; RANGAIAH, G.P. **Retrofitting conventional column systems to dividing-Wall Columns**. Chemical Engineering Research and Design. Republic of Singapore. 2008.

REJL, J.F.; LINEK, V.; MOUCHA, T.; PROKOPOVÁ, E.; VALENZ, L.; HOVORKA, F. **Vapour- and Liquid-Side Volumetric Mass Transfer Coefficients Measured in Distillation Column. Comparison With Data Calculated From Absorption Correlations**. Chemical Engineering Science. v. 61, p. 6096-6108, 2006.

ROCHA, S. F. R.; MING, L. C.; MARQUES, M. O. M. **Influência de cinco temperaturas de secagem no rendimento e composição do óleo essencial de citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt)**. Revista Brasileira de Plantas Mediciniais. Campinas, Brasil. v. 3 p. 73-78, 2000.

SHAFFER, G. W.; ESCHINASI, E. H.; PURZYCKI, K. L.; DOERR, A. B. **Oxidations of Valencene**. J. Org. Chem. v. 40, 1975.

SILVA, W. J. **Atividade Larvicida do Óleo Essencial de Plantas Existentes no Estado de Sergipe Contra *Aedes aegypti* Linn.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe. PRODEMA. 2006.

SORENSEN, E.; SKOGESTAD, S. **Optimal startup procedures for batch distillation.** Elsevier Science Ltd. England. 1996.

SOWDEN, R. J.; YASMIN, S.; REES, N. H.; BELL, S. G.; WONG, L. L. **Biotransformation of The Sesquiterpene (+)-Valencene by Cytochrome P450cam and P450BM-3.** Org. Biomol. Chem. Oxford. Inglaterra. v. 3, p. 57–6457, 2005.

STUART, G. R. **Estudo do Fracionamento do Óleo de Laranja por Destilação a Vácuo e Dióxido de Carbono Supercrítico.** Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE (UFRJ). Rio de Janeiro, Brasil. 1999

Tetra Pak. **The Orange Book.** Tetra Pak Processing Systems AB. Sweden. 1998.

TRINDADE, D.; DEUS, C. **Como fazer perfumes.** Editora Ícone. São Paulo. 1996.

VERIOTTI, T.; SACKS, R. **High-Speed Characterization and Analysis of Orange Oils with Tandem-Column Stop-Flow GC and Time-of-Flight MS.** Anal. Chem. Michigan. v. 74, p. 5635-5640, 2002.

VIDA, J.B., CARVALHO JÚNIOR, A.A. de, VERZIGNASSI, J.R. **Primeira ocorrência de ferrugem em capim-limão causada por *Puccinia cymbopogonis* no Brasil.** *Summa Phytopathologica.* v. 32, n. 1, p. 89-91, 2006.

WEI, A.; SHIBAMOTO, T. **Antioxidant Activities and Volatile Constituents of Various Essential Oils.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. California. p. 1737, 2007.

WISEMAN, D. A.; WERNER, S. R.; CROWELL, P. L. **Cell Cycle Arrest by the Isoprenoids Perillyl Alcohol, Geraniol, and Farnesol Is Mediated by p21Cip1 and p27Kip1 in Human Pancreatic Adenocarcinoma Cells.** *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics.* v.320, n.3, p. 1163-1170, 2007.

ZAMAR, S. D.; SALOMONE, H. E.; IRIBARREN, O. A. **Operation planning in the rectification of essential oils.** *Journal of Food Engineering.* v. 69, p. 207–215, 2005.

ZAVALA, J. C.; CERÓN, R. M.; PALÍ, R. J.; CÓRDOVA, A. V. **Simplified Calculation for the Liquid Holdup Effect in Batch Distillation.** *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46. p. 5186-51, 2007.

## ANEXO A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA ÁGUA E ETANOL

O Anexo A tem por finalidade apresentar a curva de calibração para a fração mássica de água pela densidade da mistura de água etanol, utilizada para os cálculos devidos a partir da densidade medida experimentalmente, sendo o etanol obtido por diferença. Os dados apresentam uma boa correlação sendo confiável para os cálculos das frações mássicas. A Figura A. 1 apresenta a curva de calibração para a fração mássica de água versus a densidade, realizada a partir de concentrações conhecidas de água e etanol, a equação cúbica foi ajustada devido ao volume de excesso existente na mistura de água e etanol.

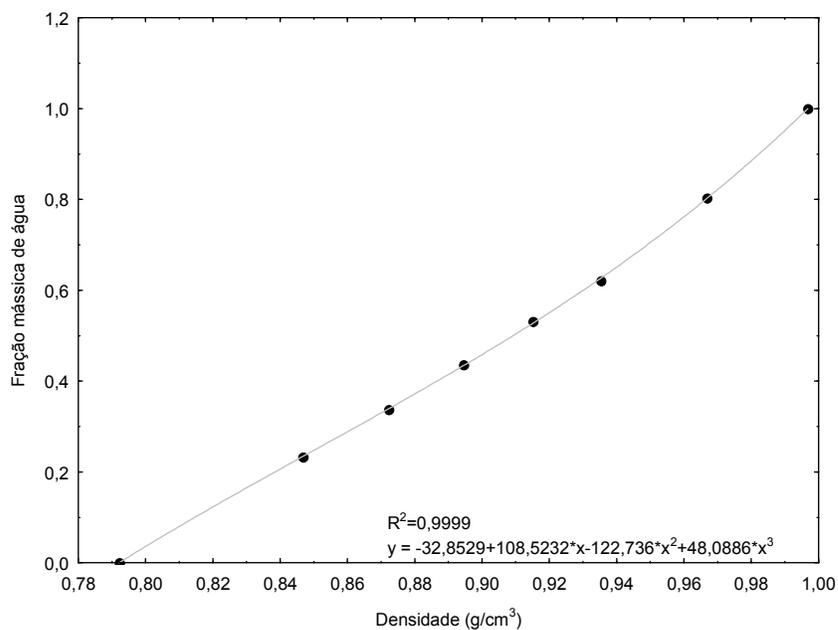


Figura A. 1: Curva de calibração para a fração mássica de água.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)