



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

***PURIFICAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL DE “CYMBOPOGON CITRATUS”
PARA A CONCENTRAÇÃO DE CITRAL UTILIZANDO A
DESTILAÇÃO MOLECULAR***

Laura Plazas Tovar

Prof^ª. Dr^ª. Maria Regina Wolf Maciel
Orientadora

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Agosto de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P699p Plazas Tovar, Laura
Purificação do óleo essencial de “Cymbopogon Citratus”
para a concentração de citral utilizando a destilação
molecular / Lauro Plazas Tovar.--Campinas, SP: [s.n.],
2008.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Destilação molecular. 2. Planejamento experimental.
3. Essências e óleos essenciais. 4. Capim-cidrão. 5. Erva-
cidreira. 6. Química fina. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Purification of “Cymbopogon Citratus” essential oil for citral
concentration using molecular distillation

Palavras-chave em Inglês: Molecular distillation, Factorial design, Essential oil,
Cymbopogon citratus, Physicochemical characterization

Área de concentração: Desenvolvimento de processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Gabriela Alves Macedo, Gláucia Maria Ferreira Pinto

Data da defesa: 18/08/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Laura Plazas Tovar e aprovada em 18 de Agosto de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.ª Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel - *Orientadora*



Prof.ª Dr.ª. Gabriela Alves Macedo – *Titular 1*



Dr.ª. Gláucia Maria Ferreira Pinto – *Titular 2*

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em
Engenharia Química.



Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Wolf Maciel - Orientadora

.....
Aos meus pais, Miguel e Mirta

.....
Ao meu irmão, Diego

.....
Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus ...

A minha família pelo seu amor, compreensão e ajuda em todos os momentos.

À Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel pela experiência e conhecimento transmitido, pela oportunidade de desenvolvimento intelectual e pela segurança e apoio nos momentos que precisei.

À Dr^a. Gláucia Maria Ferreira Pinto, que com sua visão e experiência, me ajudou na realização do projeto.

À Capes (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico de Brasil), pelas bolsas de estudo otorgadas.

A meus amigos e os colegas dos laboratórios LDPS e LOPCA pelo apoio e contribuição, e principalmente, pela amizade.

Aos professores e funcionários da UNICAMP, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho.

.....
Porque o SENHOR dá a sabedoria, e da sua boca vem a inteligência e o entendimento.
(Provérbios 2:6)
.....

RESUMO

Os óleos essenciais são extratos concentrados de plantas aromáticas constituídos por substâncias orgânicas voláteis, formando uma mistura complexa de hidrocarbonetos terpênicos e derivados oxigenados, havendo sempre a predominância de um ou dois deles, constituindo o(s) principal(is) componente(s) bioquímico(s) de ação terapêutica e responsáveis pelas características organolépticas.

O óleo essencial de Capim-Limão, conhecido internacionalmente como óleo essencial “*lemongrass*” e de nome científico “*Cymbopogon Citratus*” é um dos mais importantes óleos essenciais em nível comercial e é caracterizado pelo alto conteúdo de Citral.

O presente trabalho apresenta a utilização do processo de Destilação Molecular para concentrar o Citral o qual constitui um material bioativo oriundo do Capim-Limão, uma vez que a Destilação Molecular possibilita a obtenção e purificação de materiais instáveis termicamente. Objetivou-se analisar a influência das variáveis do processo de Destilação Molecular (temperatura do evaporador (TEV) e vazão de alimentação (Q)), sobre a variável Concentração de Citral nas correntes do processo (destilado e resíduo).

Foram realizados Planejamentos de Experimentos Fatoriais, partindo de um planejamento 2^2 em replicada, numa faixa de temperatura 60 °C - 80 °C, estendido a um planejamento 2^2 com repetições no ponto central, numa faixa de temperatura 60 °C - 120 °C. A Concentração de Citral foi analisada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

Torna-se, também, de suma importância a comprovação da qualidade dos materiais extraídos. Para isso, caracterizações físico-químicas (ácidos graxos livres, densidade e características cromáticas por meio do sistema CIELAB 1976) foram desenvolvidas.

Baseando-se no efeito de cada variável estudada sobre a variável dependente, tem-se o indicativo de que a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação influenciam na Concentração de Citral. Com o aumento da temperatura do evaporador, a concentração de Citral no destilado aumenta até $2,048 \times 10^3$ mg Citral/g amostra, quando comparado com a amostra de óleo essencial inicial, que apresenta uma concentração de Citral de $9,908 \times 10^2$ mg Citral/g amostra.

Através da avaliação físico-química, o óleo essencial obtido na corrente de destilado apresenta propriedades de qualidade aceitáveis pelo mercado comercial constituindo um insumo e/ou matéria-prima de origem natural e que apresenta benefícios ao homem, o que implica em melhora no produto final promovendo um diferencial competitivo.

Palavras Chaves: Destilação Molecular, Planejamentos fatoriais, Óleo Essencial, *Cymbopogon Citratus*, Qualidade, Caracterização físico-química.

ABSTRACT

Essential oils are concentrated extracts from aromatic plants containing volatile organic compounds, with the predominance of one or two of them, being the main biochemical(s) component(s) of therapeutic action and responsible for organoleptics characteristics.

Cymbopogon Citratus (DC.), scientific name of a plant also known worldwide as lemongrass, is one of the most important essential oils in commercial level and it is characterized by high concentration of Citral.

This work presents the use of Molecular Distillation process for concentrating Citral which is a bioactive compound that comes from lemongrass essential oil. The use of Molecular Distillation process allows to obtain and to purify materials thermally unstable. Accordingly, this work aimed to analyze the influence of Molecular Distillation Process variables (evaporator temperature (EVT), volumetric feed flow rate (Q)), on the Concentration of Citral in the Distillate and Residue streams of the process.

Factorial design experiments were carried out, starting with a 2^2 design trials at experimental range from 60 °C to 80 °C for EVT and from 1.5 to 6.0 mL/min for Q, followed by 2^2 with central point design trials at experimental range from 60 °C to 120 °C for EVT and between 1.5 and 4.5 mL/min for Q. The concentration of Citral in the Distillate (CCD) was analyzed by Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

It is also important the assessment of the materials extracted, showing the high purity and quality of the stream process, because of this, analytical techniques and physicochemical characterizations by standards methods for oil and fat analyses (free fatty acids, density and specification of color by CIELAB color space-1976) were used.

The effect of each variable studied on the dependent variable (CCD) is indicated by influence of EVT and Q. The increase of EVT increases CCD to 2.048×10^3 mg citral/g sample, when compared with the initial sample of essential oil, which presented a CCD of 9.908×10^2 mg citral/g sample.

Through physicochemical assessment, the essential oil obtained in the distillate stream of Molecular Distillation process provides acceptable quality for commercial market; constitute an input and/or raw material of natural source and that gives benefits to mankind, which means in improvement in the final product promoting a competitive differential.

Keywords: *Molecular Distillation, Factorial design, Essential oil, Cymbopogon Citratus, Quality, Physicochemical Characterization.*

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XIV
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
NOMENCLATURA	XIX
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	7
CAPÍTULO 2	9
REVISÃO DA LITERATURA	9
2. REVISÃO DA LITERATURA	11
2.1. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	11
2.1.1. CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	12
2.1.2. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	13
2.1.3. EQUIPAMENTOS EMPREGADOS NA DESTILAÇÃO MOLECULAR	18
2.1.3.1. Destilador Molecular de filme descendente	20
2.1.3.2. Destilador Molecular Centrífugo	21
2.2. ÓLEOS ESSENCIAIS.....	22
2.2.1. CONSTITUINTES DOS ÓLEOS ESSENCIAIS	24
2.2.1.1. Fenilpropanóides	25
2.2.1.2. Terpenóides.....	25

2.2.2. ÓLEOS ESSENCIAIS NO MERCADO MUNDIAL	26
2.2.3. DESCRIÇÃO DA ESPÉCIE PESQUISADA.....	27
2.2.3.1. Aplicações industriais do Capim-Limão	30
2.2.3.2. Óleo essencial de Capim-Limão	31
2.2.4. MÉTODOS PARA A ANÁLISE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS	32
2.2.4.1. Análise de óleos essenciais por cromatografia	32
2.2.4.1.1. Análise por cromatografia em camada delgada	33
2.2.4.1.2. Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	34
2.2.4.1.3. Análise por cromatografia líquida de alta eficiência.....	35
2.2.4.2. ANÁLISE DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO.....	37
2.3. CONCLUSÕES.....	38
CAPÍTULO 3.....	39
METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA DESTILAÇÃO MOLECULAR, PLANEJAMENTOS FATORIAIS E CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA.....	39
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	41
3.1. MATÉRIA-PRIMA.....	41
3.2. O DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO	42
3.2.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS	42
3.2.2. CARACTERÍSTICAS MAIS ESPECÍFICAS DO EQUIPAMENTO.....	45
3.3. DESENVOLVIMENTO DOS ENSAIOS NO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO	46
3.3.1. ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	48
3.4. PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS.....	50
3.4.1. ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DOS PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS	51
3.4.2. PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS.....	52
3.5. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	54
3.5.1. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADO À ESPECTROMETRIA DE MASSA... 54	
3.5.1.1. Gás de arraste	55
3.5.1.2. Injeção	55
3.5.1.3. Coluna e controle de temperatura.....	57
3.5.1.4. Espectrômetro de massa.....	58
3.5.1.5. Sistema de dados.....	58
3.5.1.6. Método cromatográfico empregado nas análises	59
3.5.1.6.1. Identificação dos componentes	60
3.5.1.6.2. Quantificação do Citral	61
3.6. DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS ANALÍTICOS.....	63
3.6.1. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES.....	63
3.6.1.1. Procedimento Analítico	63
3.6.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA.....	66
3.6.2.1. Descrição dos materiais, equipamentos e procedimento desenvolvido	66
3.6.2.1.1. A micropipeta	67
3.6.2.2. Procedimento para os ensaios de massa específica	68
3.7. AVALIAÇÃO DE COR POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL	69
3.7.1. FUNDAMENTOS E INTRODUÇÃO À ANÁLISE DA COR.....	69
3.7.2. ATRIBUTOS DA COR.....	70
3.7.3. MEDIÇÃO DA COR	72
3.7.3.1. O sistema CIE 1931.....	72

3.7.4. A EXPRESSÃO NUMÉRICA DA COR.....	74
3.7.5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL (UV-VIS)	75
3.7.5.1. Descrição do espectrofotômetro de UV-VIS	75
3.7.5.1.1. Marca, modelo e características	75
3.7.5.1.2. Componentes básicos do espectrofotômetro de UV-VIS	76
3.7.5.2. Método para a avaliação e análise da cor	79
3.7.5.2.1. CIELAB ($L^*a^*b^*$)	80
3.7.5.2.2. CIELCH ($L^*C^*h^\circ$).....	80
3.7.5.2.3. Índice de Brancura - Whiteness (W).....	82
3.7.5.2.4. Índice de amarelamento - Yellowness Index (YI).....	82
3.7.5.2.5 Comprimento de onda dominante	83
3.8. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	83
3.9. CONCLUSÕES.....	84
CAPÍTULO 4.....	85
PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	85
4. PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS	87
4.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ² EM REPLICADA	87
4.1.1. MODELO ESTATÍSTICO PARA O PLANEJAMENTO 2 ² EM REPLICADA	92
4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2 ² COM PONTO CENTRAL	97
4.2.1. MODELO ESTATÍSTICO DO PLANEJAMENTO 2 ² COM PONTO CENTRAL	101
4.3. CONCLUSÕES.....	106
CAPÍTULO 5.....	107
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	107
5. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	109
5.1. ANÁLISE DE UMA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	109
5.2. ANÁLISE A PARTIR DAS FRAÇÕES DE PRODUTOS DO PROCESSO.....	110
5.3. ANÁLISE A PARTIR DA RAZÃO DE PRODUTOS (D/R) DO PROCESSO.....	113
5.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PELA CONCENTRAÇÃO DE CITRAL NOS DESTILADOS E NOS RESÍDUOS	116
5.5. CONCLUSÕES.....	119
CAPÍTULO 6.....	121
ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS	121
6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS.....	123
6.1. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR DESTILAÇÃO MOLECULAR DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO	123
6.2. CONCLUSÕES.....	128

CAPÍTULO 7.....	131
CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS	131
7. CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS	133
7.1. AVALIAÇÃO DE COR POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL	133
7.1.1. COORDENADAS DA COR NO SISTEMA CIELAB	133
7.1.2. CARACTERIZAÇÃO DA COR AMARELA	139
7.2. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES	140
7.2.1. ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A PORCENTAGEM DE ACIDEZ	144
7.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA.....	147
7.3.1. ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A MASSA ESPECÍFICA.....	149
7.4. CONCLUSÕES.....	152
CAPÍTULO 8.....	155
ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR.....	155
8. ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	157
8.1. ESTRATÉGIAS DESENVOLVIDAS NAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	157
8.2. AVALIAÇÃO OPERATIVA DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	159
8.2.1. ANÁLISES DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PELAS FRAÇÕES DE PRODUTO.....	160
8.2.2. ANÁLISE DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR A PARTIR DA RAZÃO DE PRODUTOS (D/R) DO PROCESSO.....	163
8.2.3. ANÁLISE DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PELA CONCENTRAÇÃO DE CITRAL NOS DESTILADOS E NOS RESÍDUOS.....	164
8.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	170
8.3.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	170
8.3.2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	171
8.3.3. AVALIAÇÃO DA COR DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR	174
8.4. COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS DE OPERAÇÃO PARA A CONCENTRAÇÃO DE CITRAL NO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO	176
8.5. CONCLUSÕES.....	180
CAPÍTULO 9.....	181
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
9. CONCLUSÕES.....	183
9.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	188

CAPÍTULO 10..... 189

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 189

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 191

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2.1: Destilador Molecular Centrífugo (MYERS VACUUM, 2007).</i>	18
<i>Figura 2.2: Destilador Molecular de filme agitado (UIC-GMBH, 2007).</i>	18
<i>Figura 2.3: Destilador Molecular de filme descendente, disponível no LDPS.</i>	20
<i>Figura 2.4: Destilador Molecular Centrífugo disponível no LDPS.</i>	21
<i>Figura 2.5: Estrutura de terpenóides e fenilpropanóides.</i>	25
<i>Figura 2.6: Principais óleos exportados pelo Brasil.</i>	27
<i>Figura 2.7: Foto do Capim-Limão (VEGETABLE, 2007).</i>	28
<i>Figura 2.8: Estruturas dos isômeros do Citral.</i>	31
<i>Figura 3.1: Foto do Destilador Molecular Centrífugo utilizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).</i>	43
<i>Figura 3.2: Esquema do módulo do Destilador Molecular Centrífugo (BATISTELLA, 1999).</i>	44
<i>Figura 3.3: Ilustração simplificada de um Destilador Molecular Centrífugo. (FREGOLENTE, 2005).</i>	44
<i>Figura 3.4: Esquema utilizado no procedimento de destilações sucessivas.</i>	49
<i>Figura 3.5: Diagrama de blocos do sistema cromatográfico CG-EM.</i>	54
<i>Figura 3.6: Cromatógrafo Gasoso acoplado com Espectrômetro de Massas disponível no LRAC.</i>	59
<i>Figura 3.7: Materiais e reagentes para a determinação de AGL.</i>	63
<i>Figura 3.8: Montagem para a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,01 N. (a) Antes de alcançar o ponto da viragem; (b) Momento do ponto de equivalência da titulação; (c) Coloração rosa característica do ponto final.</i>	65
<i>Figura 3.9: (a) Balança analítica, (b) Micropipeta e (c) Amostras obtidas do processo de Destilação Molecular.</i>	67
<i>Figura 3.10: Partes principais da micropipeta.</i>	67
<i>Figura 3.11: O Espectro Eletromagnético.</i>	70
<i>Figura 3.12: Esquema qualitativo da luminosidade.</i>	71
<i>Figura 3.13: Diagrama de cromaticidade CIELAB 1931.</i>	73
<i>Figura 3.14: Diagrama de Cromaticidade CIE 1976.</i>	74
<i>Figura 3.15: Espectrofotômetro UV-VIS disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).</i>	76
<i>Figura 3.16: Componentes básicos do Espectrofotômetro de UV-VIS.</i>	76

Figura 3.17: O valor de L^* se representa no eixo central. Os eixos a^* e b^* aparecem sob o plano horizontal.	81
Figura 3.18: Gráfico da cor CIELAB.	81
Figura 4.1: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada.	91
Figura 4.2: Correspondência entre os dados experimentais e o modelo matemático estabelecido a partir do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada.	95
Figura 4.3: (a) Diagrama de contorno e (b) Superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2 com replicada.	96
Figura 4.4: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.	100
Figura 4.5: Correspondência entre os dados experimentais e o modelo matemático estabelecido a partir do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.	104
Figura 4.6: (a) Diagrama de contorno e (b) Superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2 com repetição no ponto central.	105
Figura 5.1: Fração mássica de destilado em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).	112
Figura 5.2: Fração mássica de resíduo em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).	112
Figura 5.3: Relação entre a razão D/R com a vazão de alimentação (Q) e a temperatura do evaporador (TEV).	115
Figura 5.4: Concentração de Citral na corrente de Destilado (CCD) em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).	117
Figura 5.5: Concentração de Citral na corrente de Resíduo (CCR) em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).	118
Figura 6.1: Cromatograma obtido por CG-EM da amostra de óleo essencial de Capim-Limão.	126
Figura 6.2: Cromatogramas obtidos por CG-EM a TEV= 60 °C e Q=1,5mL/min	126
Figura 6.3: Cromatogramas obtidos por CG-EM a TEV= 120 °C e Q=1,5mL/min	127
Figura 6.4: Cromatogramas obtidos por CG-EM para destilados a TEV= 60 °C e.....	127
Figura 6.5: Cromatogramas obtidos por CG-EM para destilados a TEV= 120 °C e.....	128
Figura 7.1: Comparação organoléptica de amostras de destilado obtidas do processo de Destilação Molecular com condições: (a) amostra inicial de óleo essencial (b) TEV=60 °C e Q=1,5 mL/min, (c) TEV=60 °C e Q=4,5 mL/min, (d) TEV=60 °C e Q=6,0 mL/min, (e) TEV=80 °C e Q=1,5 mL/min, (f) TEV= 80 °C e Q=4,5 mL/min, (g) TEV=80 °C e Q=6,0 mL/min, (h) TEV=120 °C e Q=1,5 mL/min, (i) TEV= 120 °C e Q=4,5 mL/min.	134
Figura 7.2: Comparação organoléptica de amostras de resíduo obtidas do processo de Destilação Molecular com condições: (a) amostra inicial de óleo essencial (b) TEV=60 °C e Q=1,5 mL/min, (c) TEV=60 °C e Q=4,5	

mL/min, (d) TEV=60 °C e Q=6,0 mL/min, (e) TEV=80 °C e Q=1,5 mL/min, (f) TEV= 80 °C e Q=4,5 mL/min, (g) TEV=80 °C e Q=6,0 mL/min, (h) TEV=120 °C e Q=1,5 mL/min, (i) TEV= 120 °C e Q=4,5 mL/min.	134
Figura 7.3: Coordenada L* CIELAB.	136
Figura 7.4: Coordenada b* para as correntes do processo de Destilação Molecular, TEV= 60 °C.	138
Figura 7.5: Coordenada b* para as correntes do processo de Destilação Molecular, TEV= 120 °C.	138
Figura 7.6: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de destilado do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.	142
Figura 7.7: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de resíduo do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.	143
Figura 7.8: Gráfico de barras dos efeitos estimados sobre a porcentagem de AGL-D segundo o planejamento fatorial completo 2 ² com ponto central.....	146
Figura 7.9: Gráfico de barras dos efeitos estimados sobre a MED segundo o planejamento fatorial completo 2 ² com ponto central.	151
Figura 8.1: Fração mássica de destilado em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.....	161
Figura 8.2: Fração mássica de resíduo em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.....	162
Figura 8.3: Razão D/R em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.	164
Figura 8.4: Concentração de Citral na corrente de destilado (CCD) em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.....	166
Figura 8.5: Concentração de Citral na corrente de resíduo (CCR) em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.....	167
Figura 8.6: Porcentagem de Concentração de Citral no Destilado em cada etapa de Destilação Molecular.	169
Figura 8.7: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de destilado após as estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.	172
Figura 8.8: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de resíduo após as estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.....	173
Figura 8.9: Comparação entre o parâmetro D/R e a Concentração de Citral no Destilado (CCD) como função de TEV e Q para uma etapa de destilação.....	177
Figura 8.10: Comparação entre os parâmetros Concentração de Citral no Destilado (CCD) e porcentagem de ácidos graxos livres no destilado (%AGLD) como função de TEV e Q para uma etapa de destilação.	178
Figura 8.11: Comparação entre o parâmetro D/R e a Concentração de Citral no Destilado (CCD) como função de TEV e Q para etapas sucessivas de destilação.....	179

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 2.1: Desenvolvimento do processo de Destilação Molecular.</i>	14
<i>Tabela 2.2: Características dos Destiladores Moleculares: Centrifugo e de Filme Descendente.</i>	19
<i>Tabela 2.3: Propriedades de substâncias presentes em óleos essenciais de plantas.</i>	24
<i>Tabela 2.4: Alguns nomes do Capim-Limão em Diferentes culturas.</i>	29
<i>Tabela 2.5: Alguns dos usos do Capim-Limão.</i>	30
<i>Tabela 3.1: Características do óleo essencial de Capim-Limão adquirido da empresa FERQUIMA Ind. E Com. Ltda, São Paulo – Brasil.</i>	42
<i>Tabela 3.2: Lista de padrões injetados.</i>	61
<i>Tabela 4.1: Condições de operação para os ensaios segundo o planejamento fatorial completo 2^2</i>	88
<i>Tabela 4.2: Rendimentos dos destilados e dos resíduos obtidos dos ensaios de Destilação Molecular em termos da variável CC.</i>	89
<i>Tabela 4.3: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada</i>	89
<i>Tabela 4.4: Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada e repostada do mesmo.</i>	90
<i>Tabela 4.5: Resultados do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada.</i>	90
<i>Tabela 4.6: Análise de variância do planejamento fatorial completo 2^2 com replicada.</i>	93
<i>Tabela 4.7: Condições de operação para os ensaios segundo o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.</i>	97
<i>Tabela 4.8: Rendimentos dos destilados e dos resíduos obtidos dos ensaios de Destilação Molecular em termos da variável Concentração de Citral para o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.</i>	98
<i>Tabela 4.9: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.</i>	98
<i>Tabela 4.10: Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central e repostada do mesmo.</i>	99
<i>Tabela 4.11: Resultados do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.</i>	99
<i>Tabela 4.12: Análise de variância do planejamento fatorial completo 2^2 com replicada</i>	102
<i>Tabela 5.1: Condições operacionais dos ensaios do processo de Destilação Molecular.</i>	110
<i>Tabela 5.2: Determinação das massas e das frações de destilado e de resíduo.</i>	111
<i>Tabela 5.3: Condições operacionais da Destilação Molecular em função da razão D/R.</i>	114
<i>Tabela 5.4: Concentração de Citral nas correntes obtidas após processo de Destilação Molecular.</i>	116
<i>Tabela 6.1: Compostos identificados no óleo essencial de Capim-Limão e nas amostras obtidas do processo de Destilação Molecular.</i>	124

<i>Tabela 7.1: Caracterização cromática (CIE L*a*b*) das amostras obtidas por Destilação Molecular.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabela 7.2: Parâmetros da caracterização da cor amarela.....</i>	<i>139</i>
<i>Tabela 7.3: Teor de AGL existentes na amostra de destilado do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 7.4: Teor de AGL existentes nas amostras de resíduo do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.</i>	<i>141</i>
<i>Tabela 7.5: Dados do planejamento fatorial completo 2² com ponto central para a estimação de efeitos sobre a porcentagem de AGL-D.</i>	<i>145</i>
<i>Tabela 7.6: Efeitos estimados sobre a porcentagem AGL-D segundo o planejamento fatorial completo 2² com ponto central.</i>	<i>146</i>
<i>Tabela 7.7: Massa específica das amostras de destilado obtidas após o processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão.....</i>	<i>148</i>
<i>Tabela 7.8: Massa específica das amostras de resíduo obtidas após o processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão.....</i>	<i>148</i>
<i>Tabela 7.9: Massa específica do óleo essencial de Capim-Limão comercial.</i>	<i>149</i>
<i>Tabela 7.10: Dados do planejamento fatorial completo 2² com ponto central para a estimação de efeitos sobre a MED.</i>	<i>150</i>
<i>Tabela 7.11: Efeitos estimados sobre a MED segundo o planejamento fatorial completo 2² com ponto central.</i>	<i>151</i>
<i>Tabela 8.1: Estratégias e condições operacionais das etapas sucessivas de Destilação Molecular.....</i>	<i>158</i>
<i>Tabela 8.2: Razão D/R e Fração de destilado e de resíduo em função das estratégias em etapas sucessivas de Destilação Molecular.....</i>	<i>159</i>
<i>Tabela 8.3: Concentração de Citral nas correntes obtidas após as etapas sucessivas de Destilação Molecular.</i>	<i>165</i>
<i>Tabela 8.4: Porcentagem de Concentração de Citral em cada etapa de Destilação Molecular.....</i>	<i>168</i>
<i>Tabela 8.5: Porcentagem de AGL e massa específica das amostras em função das estratégias em etapas sucessivas de Destilação Molecular.....</i>	<i>171</i>
<i>Tabela 8.6: Caracterização cromática (CIE L*a*b*) em função das estratégias em etapas sucessivas de Destilação Molecular.....</i>	<i>175</i>

NOMENCLATURA

Latinas

a^*	Valor da coordenada vermelho/verde no sistema CIELAB
ANOVA	Acrônimo para a análise de variância
b^*	Valor da coordenada amarelo/azul no sistema CIELAB
C^*	Valor de Croma no sistema CIELCH
CC	Concentração de Citral (mg Citral/g amostra)
CCD	Concentração de Citral nos destilado (mg Citral/g amostra)
\overline{CCD}	Variável codificada para concentração de Citral no destilado
CCR	Concentração de Citral nos resíduos (mg Citral/g amostra)
D	Corrente de Destilado
h°	Valor do ângulo de tonalidade no sistema CIELCH
I	Intensidade da luz depois de passar pela amostra
I_0	Intensidade da luz antes de passar pela amostra
L^*	Grau de clareza nos sistema CIELAB, CIELUV, CIELCH
m	Massa de amostra (g)
p	Probabilidade de significância
Q	Vazão de alimentação (mL/min)
\overline{Q}	Variável codificada para a vazão de alimentação
R	Corrente de Resíduo
t	Valor do coeficiente de regressão pelo erro
u^*	Valor da coordenada vermelho/verde no sistema CIELUV
v^*	Valor da coordenada amarelo/azul no sistema CIELUV
V	Volume de amostra (mL)
YI	Índice de amarelamento - Yellowness Index
W	Índice de Brancura - Whiteness
WL	Comprimento de onda dominante (nm)
%T	Porcentagem de transmitância
x, y e z	Valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível
X, Y e Z	Quantidades dos padrões primários necessários para descrever uma cor espectral
\bar{X}, \bar{Y} e \bar{Z}	Cores primárias virtuais do sistema XYZ de cores primárias da CIE

Letras Gregas

$\bar{\rho}$	Massa específica (g)
--------------	----------------------

Abreviaturas

EDM	<i>Etapa de Destilação Molecular</i>
EP	<i>Erro puro</i>
EST	<i>Estratégia</i>
FAJ	<i>Falta de ajuste</i>
F_{cal}	<i>Porcentagem de distribuição F calculada</i>
F_{tab}	<i>Porcentagem de distribuição F tabelada para o 95% de nível de confiança</i>
GL	<i>Graus de liberdades</i>
MED	<i>Massa específica no destilado (g/mL)</i>
MIOE	<i>Massa inicial de óleo essencial alimentado na primeira etapa de Destilação Molecular (g)</i>
pe	<i>Pureza de excitação</i>

Siglas

AGL	<i>Ácidos graxos livres</i>
AOCS	<i>The American Oil Chemists' Society</i>
CG	<i>Cromatografia gasosa</i>
CG-EM	<i>Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas</i>
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
CLAE	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência</i>
COI	<i>Comitê Oleícola Internacional</i>
DOE	<i>Design of Experiments</i>
FEQ	<i>Faculdade de engenharia Química</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
ISO	<i>International Standard Organization</i>
LDPS	<i>Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação</i>
LRAC	<i>Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração</i>
MQ	<i>Média Quadrática</i>
RMN	<i>Ressonância magnética nuclear</i>
SQ	<i>Soma quadrática</i>
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i>
UNICAMP	<i>Universidade Estadual de Campinas</i>
UV-VIS	<i>Ultravioleta visível</i>

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

O setor industrial, em função de restrições ambientais e de saúde, vem sistematicamente procurando alternativas para seus insumos e matérias-primas, buscando principalmente os de origem natural e que apresentem benefícios ao homem, o que implica em melhores produtos finais disponibilizados no mercado, promovendo um diferencial competitivo.

Os óleos essenciais, de consistência semelhante ao óleo, definíveis por um conjunto de propriedades, dentre as quais se destacam: cheiro, sabor, elevada concentração, são utilizados desde a pré-história. Nossos antepassados utilizavam essas substâncias com finalidades diversas. Assim, os óleos essenciais não são novidade; trata-se de uma colheita antiga e permanente da natureza generosa aliada à aspiração humana de uma vida mais saudável (WORWOOD, 1995).

De forma geral, os óleos essenciais são misturas complexas de substâncias voláteis, geralmente odoríferas e líquidas. Também podem ser chamados de óleos etéreos ou essências. A designação de óleo se dá graças a algumas características físico-químicas como, por exemplo: a de serem geralmente líquidos de aparência oleosa à

temperatura ambiente. Sua principal característica consiste na volatilidade, que o difere assim, dos óleos fixos, que são misturas de substâncias lipídicas obtidas normalmente de sementes. Outra característica se deve ao aroma agradável e intenso da maioria dos óleos voláteis, sendo por isso, também chamados de essências. São solúveis em solventes orgânicos apolares, como o éter, recebendo, por isso, o nome de óleos etéreos ou, em latim, *aetheroleum*. Possuem uma solubilidade limitada em água, mas suficiente para aromatizar essas soluções que são chamadas de hidrolatos (RAMOS, 2007).

Aromas, fragrâncias e óleos essenciais incorporados dentro dos alimentos, cosméticos e fármacos possuem alto valor no mercado mundial. O interesse econômico relativo aos componentes bioativos e aromáticos de plantas direciona a atenção para os aspectos quantitativos e qualitativos das substâncias voláteis provenientes de espécies comercialmente cultivadas (COSTA, 1994).

No caso particular dos óleos essenciais, que têm uma larga utilização nas indústrias alimentícia, de cosméticos e perfumaria e de higiene e limpeza, o Brasil exporta a maior parte dos óleos essenciais que a indústria nacional desses setores utiliza (na média dos últimos anos importou US\$ 30.266,00 contra US\$ 80.006,00 em exportações) (MDIC, 2007), desta maneira, com o uso e consumo das substâncias aromáticas crescendo cada vez mais, muitas oportunidades se abrem para os produtores de óleos essenciais.

Um dos mais importantes óleos essenciais comercializados é o óleo essencial de Capim-Limão e é conhecido internacionalmente como óleo essencial de *lemongrass*. O nome Capim-Limão lhe foi atribuído devido à semelhança com o aroma de limão proveniente do seu elevado teor de Citral (componente constituído pelos isômeros neral e geranial), o qual é utilizado para a produção de vitamina A e betacaroteno (QUEIROZ, 1993; FERRUA *et al.*, 1994).

Porém, uma das grandes dificuldades de se trabalhar com matérias-primas e

insumos oriundos de fontes naturais, como é o caso dos óleos essenciais, está na própria obtenção de tais materiais e, principalmente, no isolamento e purificação dos mesmos que garantam a qualidade necessária para sua aplicação segura no mercado de consumo.

Técnicas e estratégias de processamento que possibilitem a preservação dos compostos bioativos, bem como a minimização de subprodutos tóxicos, são fundamentais para garantir a qualidade e, portanto, a segurança na utilização em produtos de consumo humano, quer seja em alimentos, cosméticos ou mesmo medicinal.

A técnica com fluidos supercríticos pode ser altamente seletiva pela manipulação de variáveis de operação, o que possibilita a obtenção de produtos com elevado grau de pureza (PAVIANI, 2004). Esta técnica constitui um processo promissório de separação, pois combina características de destilação e extração com solventes (REVERCHON, 1992; RODRIGUEZ *et al.*, 2003).

Existem algumas técnicas de separação e purificação bastante conhecidas, entre elas a destilação convencional, extração líquido-líquido, cristalização, membranas, adsorção, entre outras (LUTISAN E CVENGROS, 1995; HINCHLIFFE E PORTER, 2000). Porém, devido à instabilidade térmica da maioria dos compostos naturais, há dificuldades na aplicação de diversas destas técnicas, outras delas não promovem a qualidade necessária e outras são incompatíveis com produtos naturais. Surge, então, o processo de Destilação Molecular.

A Destilação Molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação. Portanto, a superfície de evaporação e a superfície de condensação devem estar separadas entre si por uma distância de ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas, ou seja, as moléculas evaporadas atingirão o condensador facilmente, uma vez que encontrarão um percurso relativamente desobstruído. Além do anterior, como características deste processo estão

o baixo tempo de residência do líquido processado (normalmente menor que 1 minuto), a utilização de temperaturas baixas devido à operação sob alto vácuo e a boa eficiência nas transferências de massa e calor.

O potencial da Destilação Molecular se deve ao fato de possibilitar a obtenção de compostos com sensibilidade térmica, como é o caso da maioria das vitaminas e óleos essenciais, uma vez que, por operar a alto vácuo, utiliza temperaturas mais baixas. Além disso, não há necessidade do uso de solventes e a técnica possibilita a separação de substâncias contaminantes por volatilidades relativas distintas. Utilizando-se esta técnica de separação, também é possível separar os compostos bioativos de outros contaminantes de volatilidade diferente através de separação eficiente, com o mínimo de decomposição térmica e a máxima qualidade do produto.

Neste contexto, o presente trabalho apresenta o estudo experimental da utilização da Destilação Molecular para concentrar o Citral o qual constitui um material bioativo oriundo do Capim-Limão, uma vez que a Destilação Molecular possibilita a obtenção e purificação de materiais instáveis termicamente, como é o caso da maioria dos produtos naturais, e, portanto, dos óleos essenciais. Após obtenção e purificação destes compostos, torna-se, também, de suma importância à comprovação da qualidade da técnica dos materiais extraídos, comprovando a alta pureza e avaliando a Concentração de Citral nas correntes de processo. Para isso, técnicas analíticas foram desenvolvidas e utilizadas.

1.1.OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

O objetivo geral desta dissertação de mestrado é concentrar e purificar os materiais bioativos oriundos de óleo essencial do Capim-Limão (Citral), utilizando o processo de Destilação Molecular, realizando a caracterização analítica do material obtido para verificar a obtenção de frações para possíveis aplicações cosméticas, farmacêuticas e/ou alimentícias.

Dentre os objetivos específicos destacam-se:

1. Obtenção das condições experimentais do processo para obtenção de frações de alta pureza, por meio de técnicas de planejamentos de experimentos.
2. Condução dos experimentos utilizando-se o Destilador Molecular Centrífugo em escala laboratorial para concentrar e purificar o óleo essencial de Capim-Limão.
3. Aplicação de etapas sucessivas de Destilação Molecular para concentrar o Citral na corrente de destilado e comparar os resultados obtidos com os experimentos desenvolvidos numa única etapa de destilação.
4. Confirmação da identidade química e a identificação dos principais constituintes presentes nas frações obtidas como destilado e resíduo do processo de Destilação Molecular, utilizando, principalmente, técnicas cromatográficas e espectrometria de massas.
5. Caracterização através de técnicas analíticas das correntes obtidas após processos de Destilação Molecular (destilado e resíduo).

CAPÍTULO 2
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo são apresentados, na primeira parte, os fundamentos do processo de Destilação Molecular (aplicações, contribuições e trabalhos realizados, aspectos teóricos e operacionais). Posteriormente, é apresentada uma revisão completa acerca dos óleos essenciais, mostrando a importância, as características, os constituintes principais, e o impacto comercial. Também é apresentada uma descrição da matéria prima em estudo: o óleo essencial de Capim-Limão.

2.1. O PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

O processo de Destilação Molecular teve seu desenvolvimento, inicialmente, nos Estados Unidos e Europa na década dos anos 30 para permitir a purificação de produtos termicamente sensíveis. Na América Latina, os trabalhos de Destilação Molecular foram iniciados no Brasil com os trabalhos realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) com o trabalho de BATISTELLA (1996) na área de química fina e com posteriores trabalhos na área de óleos lubrificantes e frações de petróleo (SBAITE, 2005; WINTER *et al.*, 2006).

A Destilação Molecular (conhecida também como destilação de passo curto (*short path distillation*)) constitui um tipo de processo de vaporização a baixas pressões, e por tanto baixas temperaturas, que apresenta utilidade na separação e purificação de materiais com baixa volatilidade, bem como para aqueles que apresentam sensibilidade térmica (CHANG *et al.*, 2001; JIANG *et al.*, 2006).

O interesse atual sobre o processo de Destilação Molecular é crescente devido à suas vantagens industriais e sua aplicabilidade nas indústrias de cosméticos, alimentos, farmacêutica, química, petroquímica, plásticos entre outras, para a recuperação, purificação e concentração de substâncias (MYERS VACUUM, 2007).

2.1.1. CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

A Destilação Molecular é um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si a uma distância da ordem de grandeza do percurso livre médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído (BATISTELLA, 1996).

Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a Destilação Molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943).

A Destilação Molecular se caracteriza por tempos de residência curtos, cujos valores variam entre 1 e 10 s (LUTISAN E CVENGROS, 1995) e, em alguns casos, pode chegar até a 0,2 s (HOLLÓ *et al.*, 1971), apresentar alta taxa de evaporação (20-40 g/m²s) (CVENGROS *et al.*, 2000) e empregar baixa pressão (1x10⁻³ mmHg a 1x10⁻⁴ mmHg) (BATISTELLA, 1996).

O uso de baixa pressão, além de eliminar a oxidação que pode acontecer na presença de ar (BURROWS, 1960), permite a utilização de temperaturas mais brandas na separação quando comparado aos processos convencionais de destilação e evaporação, fato que, juntamente com o pequeno tempo de residência, minimiza as perdas por decomposição térmica.

2.1.2. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DA DESTILAÇÃO MOLECULAR

A teoria e os métodos da Destilação Molecular datam desde o início do século XX. Os estudos envolvem aspectos teóricos, desenho e construção dos equipamentos em escala industrial e laboratorial, aplicações em diferentes matérias-primas (óleos animais, vegetais, petróleo entre outros), determinação de parâmetros operacionais, modelos matemáticos e simuladores do processo de Destilação Molecular.

Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais contribuições dos trabalhos realizados por pesquisadores nos diferentes aspectos do processo em estudo.

Tabela 2.1: Desenvolvimento do processo de Destilação Molecular.

*apud BATISTELLA, 1996.

Autor(es)	Ano	Contribuição ao desenvolvimento do Processo de Destilação Molecular
*Langmuir	1913	Foi predita a taxa de evaporação sob alto vácuo.
*Burch	1928	Foram realizados estudos de laboratório purificando resíduos de petróleo não destiláveis de alto peso molecular (óleos de Apiezon).
*Hickman	1936	Foi produzido vitamina a partir de óleos de peixe utilizando um destilador de filme descendente.
Hickman	1943	Foi desenvolvido o Destilador Molecular de filme descendente com sistema de raspagem e o Destilador Molecular Centrífugo.
*Hickman and Trevoy	1952	<ul style="list-style-type: none"> • Foram determinados os fatores que influenciam a taxa de destilação (como a agitação da superfície). • Foi analisado o comportamento da destilação sob alto vácuo, através de estudos em laboratório utilizando tensímetros e <i>pot still</i>.
Burrows	1960	<ul style="list-style-type: none"> • Foi apresentada uma correção de idealidade da equação da taxa de evaporação apresentada no trabalho de Langmuir (1913) • Foi desenvolvida a primeira modelagem matemática do Destilador Molecular de filme descendente.
*Heideger e Boudart	1962	Foram apresentadas correções da lei de Langmuir, por considerar a resistência interfacial para evaporação.
Holló <i>et al.</i>	1971	Foram apresentados estudos para determinar as principais aplicações da Destilação Molecular, com ênfase na obtenção de óleos essenciais.
*Greenberg	1972	Foi desenvolvido o primeiro modelo básico e simplificado do Destilador Molecular Centrífugo.
*Maa e Tsay	1973	Foi estudada a eficiência de separação do Destilador Molecular, considerando os efeitos do resfriamento da superfície de evaporação, da não idealidade da mistura líquida introduzindo o coeficiente de atividade e da deplação do composto mais volátil.
*Kawala	1974	Foi demonstrado experimentalmente que o coeficiente de separação é função muito mais forte da temperatura do que da composição da mistura.

Autor(es)	Ano	Contribuição ao desenvolvimento do Processo de Destilação Molecular
Perry and Chilton	1980	Foi apresentada uma descrição geral do processo de Destilação Molecular.
*Ruckenstein <i>et al.</i>	1983	Foi analisado o Destilador Molecular Centrífugo durante a destilação de uma mistura binária.
*Kawala	1983	Foi introduzido o conceito de propriedade anisotrópica da fase vapor, constituindo uma modificação ao trabalho apresentado por Burrows (1960)
*Ferron	1986	Foi descrita a dinâmica da fase vapor pelo método dos momentos utilizando a equação de Boltzmann.
*Kawala and Stephan	1989	Foi desenvolvida modelagem de um Destilador Molecular de filme descendente, utilizando a equação de Kawala (1974) para o cálculo de da taxa de evaporação.
*Kawala	1992	Foi desenvolvido o modelo para o Destilador Molecular Centrífugo em termos de transferência de massa e calor (foi utilizada a equação da taxa de evaporação de Kawala (1974)).
*Ishikawa <i>et al.</i>	1992	Foi desenvolvida uma modelagem matemática para o Destilador Molecular com refluxo.
Lutisan and Cvangros	1995	<ul style="list-style-type: none"> • Foi estudado o efeito da pressão do gás. • Foi verificado que o sistema de condensação do vapor deve ser eficiente, ou seja, o condensador deve estar a temperaturas bem abaixo do evaporador.
Batistella e Maciel	1996(a)	Foram apresentadas as modelagens matemáticas e simulações dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo: desenvolveram o simulador DISMOL.
	1996(b)	Foram mostradas análises de sensibilidade paramétrica da Destilação Molecular para os dois tipos de equipamentos de Destilação Molecular (centrífugo e de filme descendente).
	1996(c)	Foi feita uma análise comparativa entre ambos os equipamentos, enfatizando características particulares entre eles, como por exemplo, tempos relativos de destilação e perfis de temperaturas.
Batistella e Maciel	1997(a)	Foram realizadas modelagens e simulações de processos de Destilação Molecular, usando o destilador centrífugo operando em cascata e em refluxo.
	1997(b)	Foi apresentada a aplicação da Destilação Molecular na obtenção de carotenos a partir do óleo de palma.

Autor(es)	Ano	Contribuição ao desenvolvimento do Processo de Destilação Molecular
Batistella e Maciel	1998	Foram apresentados os desempenhos dos destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo para a concentração de carotenos do óleo de palma.
Batistella <i>et al.</i>	1999	Foi realizada uma comparação entre os destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo.
Batistella <i>et al.</i>	2000	Foram realizados estudos envolvendo modelagem e simulações do processo de Destilação Molecular e desenvolvimento de um simulador sob condições de não-idealidade de fase vapor.
Lutisan <i>et al.</i>	2002	Foi desenvolvido um modelo matemático complexo de Destilação Molecular que descreve os processos de transferência de massa e calor do filme do evaporador e o evaporador, de transferência de massa entre evaporador e condensador e também de transferência de calor e massa do filme do condensador e o condensador.
Sbaite <i>et al.</i>	2003	Foi desenvolvida a metodologia para determinação da curva de ponto de ebulição de petróleos pesados e ultrapesados.
**Batistella e Wolf-Maciel	2005	Foi desenvolvido o protótipo nacional do Destilador Molecular centrífugo (projeto e construção).
Chen <i>et al.</i>	2005	Foi utilizado o processo de Destilação Molecular para realizar a purificação de octacosanol a partir da cera do farelo de arroz transesterificado.
Fregolente <i>et al.</i>	2005	Foi desenvolvida uma estratégia de 4 re-destilações para obter monoglicerídeos utilizando o Destilador Molecular Centrífugo.
**Batistella, Maciel-Filho e Wolf Maciel	2006	Foi desenvolvido o protótipo nacional do Destilador Molecular de filme descendente (projeto e construção).
Fregolente	2006	Foi estudado o processo de concentração de monoglicerídeos a partir de misturas relativamente pobres nestes componentes, utilizando o processo de Destilação Molecular.
Martins	2006	Foi utilizado o processo de Destilação Molecular de filme descendente para concentrar tocoferóis fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleo de soja (DDOS). Foram feitos estudos a partir da eliminação de ácidos graxos livres em uma única etapa ou por re-destilações sucessivas. Foi realizada, também, a eliminação de glicerídeos através do DDOS bruto ou quimicamente modificado.

Autor(es)	Ano	Contribuição ao desenvolvimento do Processo de Destilação Molecular
Moraes <i>et al.</i>	2006	Foi estudado o processo de Destilação Molecular para a recuperação de tocoferóis a partir do destilado de desodorização do óleo de soja (DDOS).
Fregolente <i>et al.</i>	2007	Foi realizado o planejamentos fatorial 2^{4-1} para estudar as condições de operação do processo de Destilação Molecular (temperatura do evaporador, vazão de alimentação, temperatura de alimentação e temperatura do condensador) na concentração de monoglicérides.
Rodríguez <i>et al.</i>	2007	Foi utilizado o processo de Destilação Molecular para extrair tocotrienóis e outros componentes menores a partir do destilado ácido de óleo de palma (DAAP). Foram estudados os efeitos da vazão de alimentação e temperatura de destilação em termos da concentração, coeficientes de distribuição e volatilidades relativas dos componentes menores do DAAP.

** Projetos desenvolvidos nos Laboratórios de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

2.1.3. EQUIPAMENTOS EMPREGADOS NA DESTILAÇÃO MOLECULAR

Os equipamentos utilizados no processo de Destilação Molecular possuem duas configurações principais: o centrífugo (Figura 2.1) e o de filme descendente (Figura 2.2). A Tabela 2.2 apresenta as características mais relevantes dos equipamentos de Destilação Molecular.

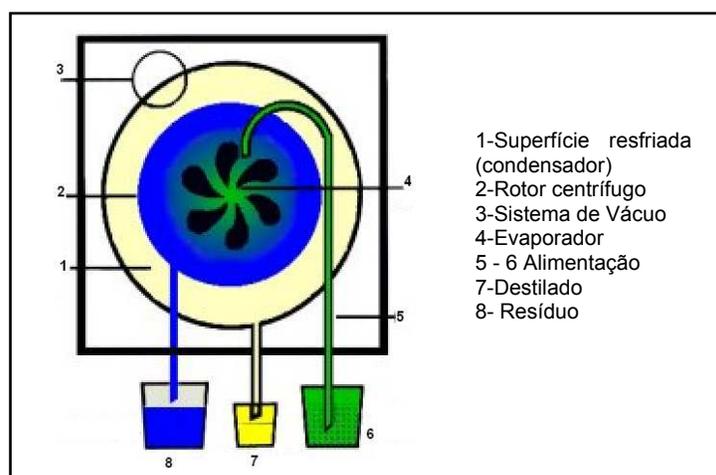


Figura 2.1: Destilador Molecular Centrífugo (MYERS VACUUM, 2007).

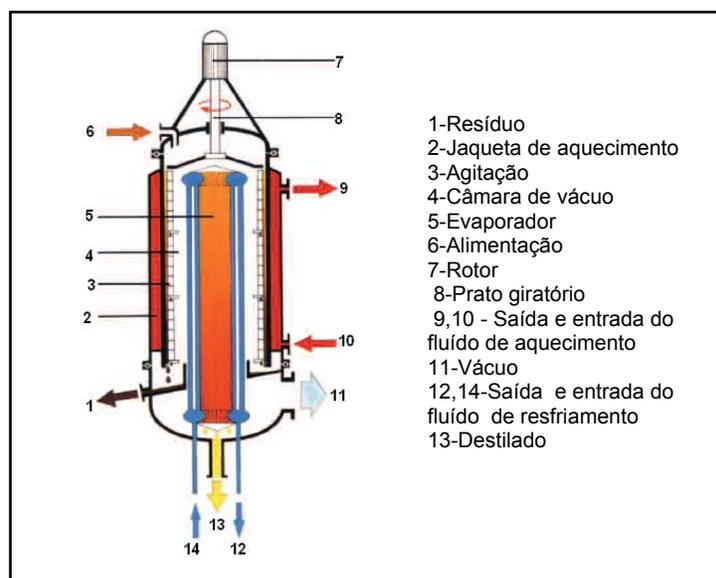


Figura 2.2: Destilador Molecular de filme agitado (UIC-GMBH, 2007).

Os destiladores moleculares são, basicamente, constituídos por um evaporador com facilidades para aquecimento e por um condensador, com facilidades para resfriamento (separado de alguns centímetros do evaporador, da ordem do livre percurso médio das moléculas). Ambos devem operar sob pressão da ordem de 1×10^{-3} mmHg a 1×10^{-6} mmHg. Os sistemas periféricos são constituídos de bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído, normalmente por dois ou mais estágios (BATISTELLA, 1996).

Tabela 2.2: Características dos Destiladores Moleculares: Centrífugo e de Filme Descendente.

Características	Destilador Molecular	
	Centrífugo	De filme Descendente
Equipamento	Constituído por um evaporador com forma de um funil cônico que gira rapidamente.	É uma versão do Destilador Molecular de filme agitado.
Alimentação do material	É feita no centro de um disco aquecido que gira a alta velocidade.	É realizada no topo do equipamento sobre um disco metálico giratório e que posteriormente, por efeito da força centrífuga, atinge a superfície aquecida do evaporador devido à força centrífuga.
Sistema de Agitação	Não é necessário o uso de um sistema de agitadores, pois o fluxo de material no evaporador já é constantemente renovado devido à força centrífuga.	Raspadores deslizantes, que estão numa armação cilíndrica, giram entre o evaporador, raspando-se este, e o condensador.
Formação do filme	Filme de rápido movimento e espessura uniforme.	O filme escoia pelas paredes do evaporador pela ação da força gravitacional.

2.1.3.1. DESTILADOR MOLECULAR DE FILME DESCENDENTE

A Figura 2.3 apresenta uma foto do Destilador Molecular de filme descendente, um dos tipos de destiladores existentes, disponível no LDPS (UNICAMP).

O líquido de alimentação é submetido ao vácuo e imediatamente se transforma em um filme muito fino na superfície do evaporador e, assim, rapidamente se evapora. As paredes aquecidas e o alto vácuo levam os compostos mais voláteis (que destilam) para um condensador interno fechado, gerando como produto a corrente de destilado, enquanto os compostos menos voláteis continuam no cilindro formando a corrente de resíduo, a qual é também um produto do processo. As frações resultantes constituem, portanto, fases separadas e saem individualmente. Dependendo da aplicação, o produto desejado pode ser tanto o material destilado quanto o resíduo obtido.



Figura 2.3: Destilador Molecular de filme descendente, disponível no LDPS.

2.1.3.2. DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

Os destiladores moleculares centrífugos, geralmente, operam em pressões ao redor de 1×10^{-3} mmHg – 1×10^{-4} mmHg. A força centrífuga possibilita a formação de um filme líquido fino que passa através do disco aquecido e entra em contato com a superfície do condensador. Os compostos mais leves evaporam e condensam em frações de segundos. Os resíduos (constituídos por compostos mais pesados) não evaporam e são recolhidos em coletores concêntricos. O uso do disco rotativo central aquecido, é a maneira mecânica de criar um filme fino de líquido uniformemente distribuído. O grau da separação é função da diferença de pesos moleculares da mistura a ser separada. Quanto maior a diferença dos pesos moleculares maior é a separação. Em misturas com pesos moleculares similares, a pureza obtida pode ser baixa, ocasionando a necessidade de destilações sucessivas.

A ausência de moléculas de ar (alto vácuo) também permite que as moléculas destiladas atinjam o condensador facilmente, o que diminui o retorno de moléculas para a superfície do líquido presente no evaporador (processo de não equilíbrio).

A Figura 2.4 apresenta uma foto do Destilador Molecular Centrífugo, disponível no LDPS (UNICAMP).



Figura 2.4: Destilador Molecular Centrífugo disponível no LDPS.

2.2. ÓLEOS ESSENCIAIS

As plantas alimentícias, forragens e culturas de fibras não são as únicas de importância no mercado atualmente. Outras espécies, cuja demanda é crescente, são os óleos essenciais, os quais são valorizados por suas características aromáticas e terapêuticas, ou por ser matéria-prima para a indústria, quer como ingredientes ativos de sabor e fragrâncias das indústrias de perfumaria e de cosméticos, quer como constituintes nas formulações de produtos para higiene e saúde, além de serem também muito utilizados na medicina alternativa (GIRARD, 2005).

Conforme a *International Standard Organization* (ISO), descrito por SIMÕES E SPITZER (2003), os óleos voláteis são definidos como produtos obtidos de partes de plantas através de destilação por arraste com vapor de água, bem como os produtos obtidos pela prensagem das sementes de frutos cítricos. De forma geral, são misturas complexas de substâncias lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas.

Também podem ser chamadas de óleos essenciais, óleos etéreos ou essências. Essas denominações derivam de algumas de suas características físico-químicas, como por exemplo, a de serem geralmente líquidos de aparência oleosa à temperatura ambiente, advindo, daí, a designação de óleo. Entretanto, sua principal característica é a volatilidade, diferindo-se, assim, dos óleos fixos, mistura de substâncias lipídicas, obtidos geralmente de sementes.

Outra característica importante é o aroma agradável e intenso da maioria dos óleos voláteis, sendo, por isso, também chamados de essências. Eles também são solúveis em solventes orgânicos pouco polares, como éter, recebendo, por isso, a denominação de óleos etéreos ou, em latim, *aetheroleum*. Em água, os óleos voláteis,

apresentam solubilidade limitada, mas suficiente para aromatizar as soluções aquosas, que são denominadas hidrolatos (RAMOS, 2007).

Outras de suas características são:

- Geralmente são de sabor acre (ácido) e picante;
- Quando recentemente extraídos são geralmente incolores ou ligeiramente amarelados; são poucos os óleos que apresentam cor, como o óleo volátil de camomila (coloração azulada, pelo seu alto teor em azulenos);
- Não são muitos estáveis, principalmente na presença de ar, luz, calor, umidade e metais;
- Possuem índice de refração e são opticamente ativos, propriedades estas usadas na sua identificação e controle da qualidade.

Os óleos essenciais encontram-se em diversas partes das plantas, principalmente folhas e flores, em estruturas especializadas, como os pelos glandulares, por tanto são de origem natural, extraídos de diversas espécies vegetais, a partir das suas folhas, frutos, caule e raízes.

Os óleos essenciais têm seu maior uso na União Européia, nos alimentos, perfumes (fragrâncias) e na indústria farmacêutica. Os componentes individuais dos óleos são usados também como alimento, extraídos do material da planta ou manufaturado sintético (OOSTERHAVEN *et al.*, 1995). Entre outras aplicações dos óleos essenciais, eles estão em plantas que atuam como inibidores da germinação, na proteção contra predadores, na atração de polinizadores, na proteção contra a perda de água e aumento de temperatura (BRUNETON, 1991; SIMÕES E SPITZER, 2000).

Um grande número de compostos químicos, presentes nos óleos essenciais, com atividades conhecidas apresentam ação antiinflamatória, pesticida, inseticida, anti-séptica, herbicida, antioxidante, entre outras atividades (DUKE, 1994), como mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Propriedades de substâncias presentes em óleos essenciais de plantas.

Componente	Propriedades
d-limoneno	Anticancerígeno, herbicida, insetífugo, insecticida.
Citral	Antiestamínico, bactericida, preventivo do câncer, herbicida.
1,8-cineol	Alopático, anestésico, antibronquítico, antiséptico, bactericida, expectorante, herbicida, insetífugo.
Timol	Antihelmíntico, antiinflamatório, antisseptico, bactericida, fungicida, larvicida, vermicida.
Linalol	Antisséptico, insetífugo, termitífugo.

Óleos essenciais cítricos são usados como aromatizantes em bebidas doces ou alcoólicas e em confeitaria. Em produtos farmacêuticos, são utilizados para disfarçar gostos desagradáveis dos medicamentos e na perfumaria formam a base de numerosas composições, puras ou ainda associadas a moléculas sintéticas (HUET, 1991).

2.2.1. CONSTITUINTES DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais podem estar constituídos por mais de 60 componentes individuais, sendo que os componentes principais podem compreender, aproximadamente, até 85% do óleo, sendo que outros componentes estão presentes como traço (SENATORE, 1996).

As espécies aromáticas, suas variantes genéticas e os óleos essenciais delas extraídos, são freqüentemente reconhecidos com base nos constituintes químicos que elas possuem. A grande maioria dos óleos essenciais é constituída de diferentes classes

químicas, seja de derivados fenilpropanóides ou de terpenóides, sendo que estes últimos predominam (Figura 2.5) (SIMÕES E SPITZER, 2000).

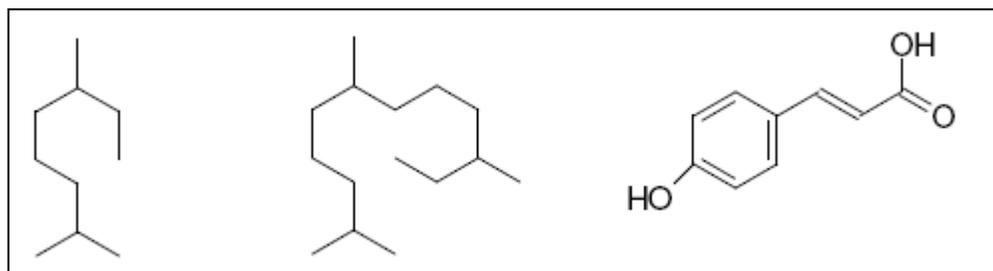


Figura 2.5: Estrutura de terpenóides e fenilpropanóides.

2.2.1.1. FENILPROPANÓIDES

Os fenilpropanóides formam-se a partir do ácido chiquímico, que forma as unidades básicas dos ácidos cinâmico e p-cumárico. Esses últimos, por meio de reduções enzimáticas produzem propenilbenzenos e/ou alilbenzenos e, por meio de oxidações com degradação das cadeias laterais, geram aldeídos aromáticos. Ciclizações enzimáticas intramoleculares produzem cumarinas (SIMÕES E SPITZER, 2000).

Os fenilpropanóides presentes são indispensáveis no sentido de fornecer sabor e odor aos óleos.

2.2.1.2. TERPENÓIDES

Terpenos, hidrocarbonetos e derivados oxigenados terpenóides são os principais constituintes dos óleos essenciais. Estes compostos são formados por unidades do

isopreno (5 carbonos). Os monoterpenos são compostos por duas unidades do isopreno (10 carbonos), os sesquiterpenos, por sua vez, são compostos por três unidades do isopreno (15 carbonos), os diterpenos por 20 unidades de carbono, os triterpenos por 30 unidades de carbono e os tetraterpenos por 40 unidades de carbono (BRUNETON, 1991; DEY E HARBORNE, 1997).

Os monoterpenos podem, ainda, ser divididos em três grupos: acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Em cada um desses subgrupos há ainda outras classificações: hidrocarbonetos insaturados (por exemplo, o d-limoneno), álcoois (linalol), aldeídos ou cetonas, lactonas e tropolonas. As variações estruturais dos sesquiterpenos são da mesma natureza que as precedentes, podendo ser acíclicos (nerolidol), monocíclicos ou bicíclicos (β -selineno) ou lactonas sesquiterpênicas (BRUNETON, 1991; SIMÕES E SPITZER, 2000).

2.2.2. ÓLEOS ESSENCIAIS NO MERCADO MUNDIAL

Segundo dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC), a participação brasileira no cenário das exportações mundiais cresceu de 0,97% em 2003, para 1,06% em 2004. No ano de 2005, a balança comercial do Brasil registrou, no período de janeiro a outubro, para o mercado de óleos essenciais os valores de US\$ 80.006,00 em exportação e US\$ 30.266,00 para a importação. Os principais óleos exportados estão apresentados na Figura 2.6.

Os mercados destinados à exportação de óleos essenciais brasileiros foram EUA (40,25%), Países Baixos (11,23%), Reino Unido (6,15%), França (4,36%), Espanha (3,49%) e China (3,47%). Os principais estados brasileiros exportadores foram São Paulo

(91,42%), Rio Grande de Sul (2,36%), Amazonas (1,19%), Minas Gerais (1,17%) e Sergipe (0,86%) (MDIC, 2006).

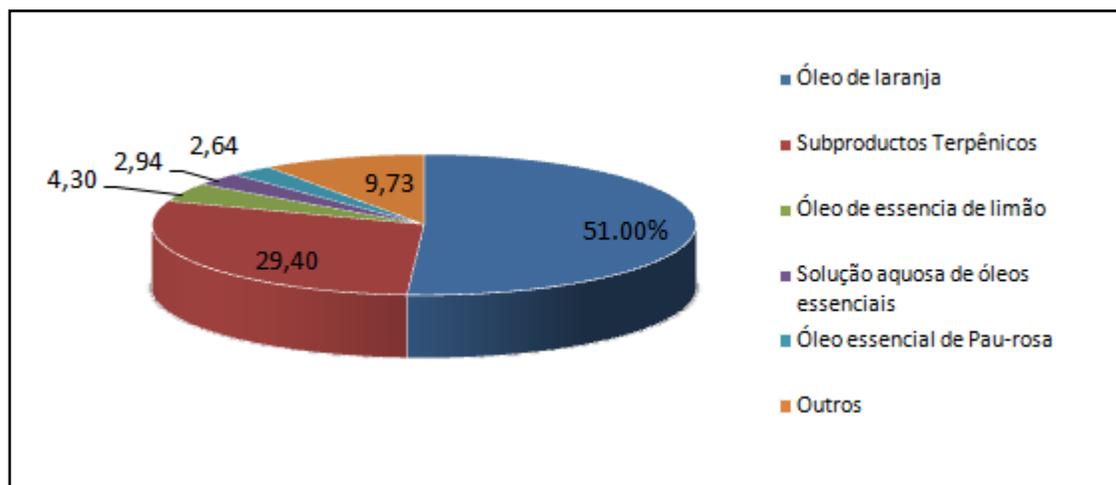


Figura 2.6: Principais óleos exportados pelo Brasil.

2.2.3. DESCRIÇÃO DA ESPÉCIE PESQUISADA

O *Cymbopogon Citratus* (Figura 2.7), pertence à Poaceae, família de plantas que compreende aproximadamente 500 gêneros e cerca de 8.000 espécies herbáceas, denominadas genericamente de gramíneas (UNIVERSITY, 2007). O nome deste gênero, *Cymbopogon*, deriva de *kymbe* (barco) e *pogon* (barba) em referência ao arranjo das suas espigas (PLANTS, 2007); e tem sido utilizado em muitas culturas, algumas delas estão listadas na Tabela 2.4.

O *Cymbopogon Citratus* (D.C.) Stapf, nome científico do Capim-Limão e conhecido internacionalmente como *lemongrass* é uma espécie originária da Índia e Sudeste

asiático; distribuída por vários países tropicais, entre eles o Brasil, onde assume diferentes sinonímias conforme a região onde se encontra.



Figura 2.7: Foto do Capim-Limão (VEGETABLE, 2007).

Como características principais se têm que apresentam odor aromático agradável, característico de limão; sabor aromático e ardente e coloração verde-pálida (FARMACOPÉIA, 2003; AKISUE *et al.*, 1996). O óleo essencial se caracteriza por ser um líquido amarelo, de odor característico, sabor aromático e ardente (FARMACOPÉIA, 2003).

Tabela 2.4: Alguns nomes do Capim-Limão em Diferentes culturas.

Língua ou região	Nome para o Capim-Limão
Árabe	حشيشة الليمون , حشيشة الليمون Hashisha al-limun
Bulgária	Лимонова трева, Цимбопогон
Brasil*	Cana-cidreira, cana-limão, caninha-limão, Capim-cidrão, Capim-cheiroso, Capim-cidreira, Capim-cidrilho, Capim-cidrô, Capim-jossá, Capim-limão, Capim-santo, chá-de-estrada, erva-cidreira, facapé, jaçapé, patchuli, verbena-da-Índia
Chinesa	草薑 [cǎo jiāng], 風茅 [fēng máo], 檸檬草 [níng méng cǎo] (Mandarin)
Czech	Citrónová tráva
Danish	Citrongræs
Dutch	Citroengras, Sereh, Kamelhewe
English	Lemon grass, Citronella, Squinant
Esperanto	Citronelo
French	Verveine des Indes
Galician	Herba de Limón
German	Zitronengras, Citronella, Lemongras
Greek	Λεμονόχορτο, Κίτρονέλλα (<i>Cymbopogon nardus</i>) Lemonochorto; Kitronella (<i>Cymbopogon nardus</i>)
Hindi	Sera, Verveine
Hungarian	Citromfű, Citronella
Italian	Cimbopogone
Japanese	レモングラス, レモンソウ (Remonsō, Remonso, Remonguraso)
Korean	레몬그라스 (Remon-gurasu)
Malayalam	ഇഞ്ചിപ്പുല്ല് (Enchipullu)
Portuguese	Erva-príncipe; Capim-santo, Capim-cidrão, Erva-cidreira (Brasil)
Romanian	Citronella, Ierba de Lămâie
Russian	Лимонное сорго, Лимонная трава (Limonnoe sorgo, Limmonaya trava)
Spanish	Zacate de limón, Te de limón, Caña de Limón, Citronella, Hierba de Limón
Swedish	Citrongräs
Vietnamese	Sả chanh, Xả (Sa chanh, Xa)

Fonte: KATZER, 2007.

*(FARMACOPÉIA, 2003; PAVIANI, 1964; SILVA E BAUER; 1971; REITZ, 1982; AKISUE *et al.*, 1996 ; BRASIL, 1998).

2.2.3.1. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DO CAPIM-LIMÃO

Dentro da cultura popular, estas plantas são indicadas como calmantes, sedativas, em problemas gastrointestinais, como repelente de insetos, em casos de febre e até dor de cabeça. Além do uso medicinal, o óleo essencial do Capim-Limão é também usado nas indústrias de alimentos, perfumaria e cosméticos (BHATTACHARYYA, 1970; LORENZETTI *et al.*, 1991), sendo esta utilização de razoável importância econômica.

Na Tabela 2.5, são apresentados alguns dos usos dados à planta e ao óleo essencial de Capim-Limão nas diferentes regiões nacionais e internacionais.

Tabela 2.5: Alguns dos usos do Capim-Limão.

Região	Apresentação do Capim Limão	Uso
Índia	Óleo essencial	Problemas gastrintestinais
China	Geraniol, um dos componentes do óleo essencial	Ansiolítico
Ilhas Maurício e na península Malaia	Chá das folhas	Gripe, febre, pneumonia, problemas gástricos e como sudoríferos.
Nigéria	chá das folhas	Antifebril, e por seus efeitos estimulantes e antiespasmódico.
África e Ásia	Óleo essencial, chá das folhas	Antitussígeno, antisséptico, sudorífero, estomáquico, anti-reumático e para tratar lombagos, entorses e hemopatias.
Brasil	Chá das folhas, óleo essencial, planta	Medicinal

2.2.3.2. ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO

A essência do Capim-Limão é uma das mais importantes, isto é devido ao fato desta espécie apresentar em seu óleo essencial três componentes principais, mirceno, geranial e neral (CZEPAK E CRUCIOL, 2003). O nome Capim-Limão lhe foi dado devido à semelhança com o odor do limão, que é devido ao seu elevado teor de Citral (ROGERS, 1981) e refere-se à mistura dos dois isômeros, geranial e neral, os quais constituem dois isômeros de aldeídos acíclicos. Na Figura 2.8, pode ser observada a estrutura química dos isômeros.

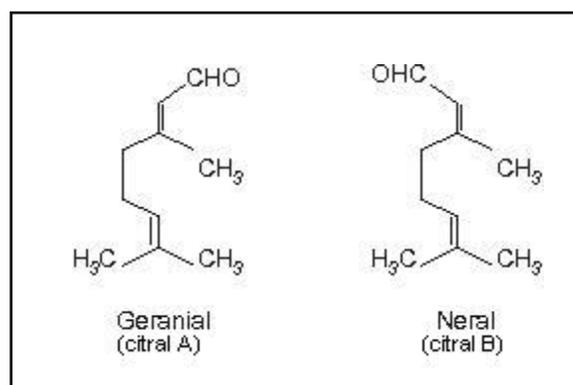


Figura 2.8: Estruturas dos isômeros do Citral.

Comercialmente, distinguem-se dois tipos. O tipo *West Indian* (produzido na Guatemala, Haiti, Brasil, Madagascar e Indochina, dentre outros) e o *East Indian*. A composição química do óleo pode ser bastante variável, de acordo com a diversidade genética, o hábitat, os tratos culturais e a técnica utilizada na extração e fracionamento do óleo. Mesmo com esta oscilação, análises do óleo essencial de Capim-Limão de várias regiões identificam o Citral sempre como o principal constituinte volátil presente.

2.2.4. MÉTODOS PARA A ANÁLISE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS

Todos os materiais de uso industrial, sejam de fontes naturais ou não, precisam comprovar a sua identidade e qualidade. Assim, torna-se importante aprofundar os métodos analíticos padronizados de modo a permitir uma melhor avaliação da pureza, não somente das matérias primas como também dos produtos finais obtidos.

Por exemplo, a metodologia da Farmacopéia Brasileira para o Capim-Limão (definido como tendo 0,5% de óleo essencial, 60% de Citral) descreve o teste de identificação por cromatografia em camada delgada para confirmação da identidade deste composto, pureza e determinação de Citral A e B por cromatografia gasosa (CG) para avaliação da pureza do material (FARMACOPÉIA, 2003). Devido às características destes compostos envolvidos, também é apropriada a utilização da cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) para uma avaliação mais detalhada tanto da identidade dos compostos obtidos, quanto das purezas dos mesmos.

2.2.4.1. ANÁLISE DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR CROMATOGRAFIA

A cromatografia é um método físico-químico de separação. Ela está fundamentada na migração diferencial dos componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. A grande variedade de combinações entre fases móveis e estacionárias a torna uma técnica extremamente versátil e de grande aplicação.

Na continuação, serão descritas algumas das técnicas utilizadas na caracterização dos óleos essenciais apresentadas por RAMOS (2007).

2.2.4.1.1. *Análise por cromatografia em camada delgada*

A cromatografia em camada delgada, mais comumente conhecida como TLC (*Thin Layer Chromatography*) consiste na separação dos componentes de uma mistura através da migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana. O grande desenvolvimento desta técnica é consequência natural das múltiplas vantagens que ela oferece, tais como: fácil compreensão e execução, separações em breve espaço de tempo, versatilidade, grande reprodutibilidade e baixo custo (COLLINS *et al.*, 1987).

A TLC é um método bastante usado na análise de óleos voláteis em curto espaço de tempo, com pouca amostra e com poucos custos. Geralmente, são usadas placas de gel de sílica como fase fixa e, como fase móvel, existe uma grande variedade de sistemas de solventes (RAMOS, 2007). Pequenas gotas de solução das amostras a serem analisadas são aplicadas em um ponto próximo ao extremo inferior da placa. Deixa-se a placa secar e, então, coloca-se a mesma em um recipiente contendo a fase móvel (solvente ou mistura de solventes). A polaridade do solvente deverá ser de acordo com a substância que se deseja separar. Como somente a base da placa fica submersa, o solvente começa a molhar a fase estacionária e sobe por capilaridade. Deixa-se secar a placa após o deslocamento da fase móvel sobre ela. A revelação da placa é feita com a aplicação de um reativo que de cor às substâncias de interesse (PERES, 2002)

O perfil cromatográfico em TLC é característico para cada óleo e permite, em muitos casos, uma confirmação da identidade de um óleo. Também é possível usar esse método como um método semiquantitativo: aplicam-se padrões de concentração conhecida ao lado dos componentes onde suas manchas são comparadas visualmente com as manchas dos padrões (RAMOS, 2007).

2.2.4.1.2. *Análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas*

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica com poder de resolução excelente, possibilitando a análise de várias substâncias em uma mesma amostra de óleo volátil. Como os óleos são suficientemente voláteis, estes somente precisam ser solubilizados em solventes como hexano, etanol, entre outros, antes de ser injetada no cromatógrafo. Para a separação, utilizam-se, atualmente, colunas capilares (COLLINS *et al.*, 1987).

A identificação dos compostos individuais pode ser realizada através da comparação do tempo de retenção relativo da amostra com padrões. Para facilitar a comparação entre o cromatograma de uma amostra e o de um padrão, usando as mesmas condições de análise, pode-se superpor os dois cromatogramas, o que já é realizado através de programas específicos de computadores, que permitem fazer esse tipo de comparação (RAMOS, 2007).

Para quantificar a composição de um óleo volátil, é usado o método de normalização ou o método dos 100%: o valor total das áreas de cada pico é considerado como 100%. Esse método não é muito exato, pois a resposta do detector é diferente para cada composto. Às vezes, é necessário quantificar um ou mais componentes com mais precisão. Nesse caso, o método de padrão interno ou método de adição é usado (COLLINS *et al.*, 1987; RAMOS, 2007).

Para ter mais segurança na identificação dos picos individuais e controlar a pureza de um pico cromatográfico, é recomendável analisar um óleo volátil também por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM). Esse método permite, como a CG, a separação dos compostos e fornece, ainda, um espectro de massa para cada pico. O espectro de massas geralmente indica a massa molar e o padrão de fragmentação. A massa molar já informa sobre a classe de substâncias. O padrão de

fragmentação pode ser comparado com aqueles constantes da biblioteca de espectros de massas, que, normalmente, é instalada no computador. Em alguns segundos, o espectro da amostra é comparado com os das substâncias da biblioteca e o computador faz propostas de probabilidade quanto à identidade da substância analisada. Mesmo que esse sistema constitua em um grande avanço, o analisador tem que decidir se a resposta do computador é correta (RAMOS, 2007).

2.2.4.1.3. Análise por cromatografia líquida de alta eficiência

Embora de desenvolvimento mais recente do que a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, em inglês conhecida como HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*) vem sendo empregada na avaliação qualitativa e quantitativa de óleos voláteis. Vários nomes têm sido utilizados para denominar esta técnica de cromatografia líquida: alta velocidade, alta pressão, alto desempenho, alta resolução e alta eficiência.

A CLAE é um tipo de cromatografia líquida que emprega pequenas colunas, cheias de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sob altas pressões. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade (COLLINS *et. al*, 1987). As razões para a popularidade do método é sua sensibilidade, a fácil adaptação para determinações quantitativas acuradas, sua adequação à separação de espécies não-voláteis ou termicamente sensíveis e, acima de tudo, sua ampla aplicabilidade a substâncias de grande interesse para a indústria (SKOOG, 2006).

Os componentes de um cromatógrafo líquido são: bomba, coluna cromatográfica, detector e o sistema de aquisição de dados.

A fase móvel da CLAE deve ser um solvente que respeite algumas características impostas por esse método analítico. A principal característica é que a fase móvel dissolva a amostra sem qualquer interação química entre ambas. Esta fase deve ter alto grau de pureza ou ser de fácil purificação, para que se possa fazer análises de alta sensibilidade, pois as impurezas podem interferir na detecção do analito por ultravioleta (UV). A fase móvel deve ser compatível com o detector empregado e, também possuir polaridade adequada para permitir uma separação conveniente dos componentes da amostra. Embora existam vários solventes, três deles são mais utilizados: água, metanol e acetonitrila. Como fase estacionária, utilizam-se sólidos ou semirígidos, cujas partículas porosas esféricas ou irregulares apresentam diferentes diâmetros e suportam pressão até 350 bar (PERES, 2002).

As colunas utilizadas em CLAE são, geralmente, de aço inoxidável, com diâmetro interno de cerca de 0,45 cm para separações analíticas e na faixa de 2,2 cm para preparativas. O comprimento é variável, sendo comuns colunas analíticas de 10 cm - 25 cm e preparativas em torno de 25 cm - 30 cm. Essas colunas são reaproveitáveis, sendo empacotadas com suportes de alta resolução, não sendo necessária sua regeneração após cada separação (DEGANI *et al.*, 1998; SKOOG, 2006).

O detector mais utilizado para separações por CLAE é o detector de ultravioleta, sendo também empregados detectores de fluorescência, de índice de refração, e eletroquímicos, entre outros. Detectores de polarimetria para HPLC, recentemente desenvolvidos, diferenciam compostos quirais, através da rotação de seus estereoisômeros frente à luz plano-polarizada (DEGANI *et al.*, 1998; SKOOG, 2006).

O registro de dados pode ser feito através de um registrador, um integrador ou um microcomputador.

Collins *et. al.* (1987) descrevem a execução da CLAE com fase reversa e, particularmente, o uso de equipamentos para uma perfeita eluição com gradiente, bem como de métodos especiais, tais como a formação de pares iônicos. Metodologias isocráticas e em gradiente, utilizando colunas de fase reversa, especialmente C8, estão descritas na literatura para diversos óleos voláteis.

2.2.4.2. ANÁLISE DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO

A ressonância magnética nuclear de carbono -13 (RMN C^{13}) é muito usada na elucidação estrutural de compostos orgânicos. Geralmente, é aplicada para substâncias puras, mas os óleos voláteis podem também ser analisados diretamente, após diluição em clorofórmio deuterado. Para a análise de misturas, é recomendável usar um aparelho de RMN de pelo menos 300 MHz. Com um pouco de experiência e dados da literatura ou padrões de comparação, pode-se identificar os compostos principais, inclusive diferenciando os estereoisômeros. O método é especialmente útil quando aplicado em conjunto com os dados de retenção da análise paralela por CG. Por outro lado, as desvantagens da RMN C^{13} são a falta de sensibilidade e o alto custo do equipamento (RAMOS, 2007).

2.3. CONCLUSÕES

Os processos de industrialização de muitos compostos necessitam de uma série de etapas, dentre as quais estão a obtenção e a purificação destes. Entre os processos de separação é comum o uso do processo de destilação. No caso particular da Destilação Molecular, esta apresenta grandes vantagens, principalmente por trabalhar em alto vácuo e baixo tempo de residência. No processo de Destilação Molecular podem ser utilizadas temperaturas mais brandas em relação aos procedimentos convencionais utilizados, devido ao alto vácuo empregado, evitando, assim, a possível degradação térmica do material estudado (óleo essencial de Capim-Limão).

Este trabalho de dissertação tem por finalidade o desenvolvimento de estratégias operacionais para concentrar o Citral, componente bioativo do óleo essencial de Capim-Limão (conhecido internacionalmente como *lemongrass*), dando continuidade aos trabalhos experimentais desenvolvidos nas linhas de pesquisa do LDPS/FEQ/UNICAMP.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA EXPERIMENTAL PARA
DESTILAÇÃO MOLECULAR, PLANEJAMENTOS
FATORIAIS E CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O objetivo deste capítulo é descrever os materiais, metodologias e equipamentos utilizados no desenvolvimento do trabalho. Inicialmente, refere-se à matéria-prima em estudo, continuando com a descrição completa do equipamento empregado na operação de Destilação Molecular, assim como o modo operativo do mesmo. A seguir, será apresentada a descrição das análises realizadas nas amostras obtidas do processo de Destilação Molecular e, finalmente, serão apresentados os procedimentos experimentais analíticos realizados na caracterização físico-química.

3.1. MATÉRIA-PRIMA

Para a condução dos experimentos foram adquiridos os óleos essenciais de Capim-Limão da empresa FERQUIMA Ind. E Com. Ltda., São Paulo, Brasil. As características do óleo essencial fornecido pela empresa estão apresentadas na Tabela

3.1. Estas amostras permaneceram armazenadas durante, aproximadamente 03 meses a -2 °C, até o processamento das mesmas através do processo de Destilação Molecular.

Tabela 3.1: Características do óleo essencial de Capim-Limão adquirido da empresa FERQUIMA Ind. E Com. Ltda, São Paulo – Brasil.

CAS Number:	8007-02-1	
Ítens Controlados	Resultados	Especificações
Aparência	Líquido Límpido	Líquido Límpido
Cor	Amarelo	Amarelo
Impurezas	Isento	Isento
Odor	Característico	Característico
Massa específica (20 °C) (g/mL)	0,885	0,875-0,905
Índice de Refração (20 °C)	1,482	1,475-1,495

3.2. O DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

3.2.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

O equipamento utilizado nos experimentos realizados foi o destilador centrífugo da *Myers Vacuum Inc.* disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) (Figura 3.1).

O Destilador Molecular Centrífugo foi adquirido através do projeto FAPESP 96/0327-2, em 1996 pelo LDPS. O Destilador Molecular Centrífugo é constituído do destilador propriamente dito, todo em aço inoxidável dotado de sistema de aquecimento elétrico, evaporador, um sistema de refrigeração-condensação (marca *Tecnal TE-184*) e um sistema de alimentação. Contém, também, unidades de controle de temperatura,

pressão e vazão. O módulo do destilador se completa com uma unidade geradora de vácuo composta por duas bombas de vácuo: uma bomba de vácuo mecânica e outra difusora, que permitem obter pressões da ordem de 1×10^{-4} mmHg.

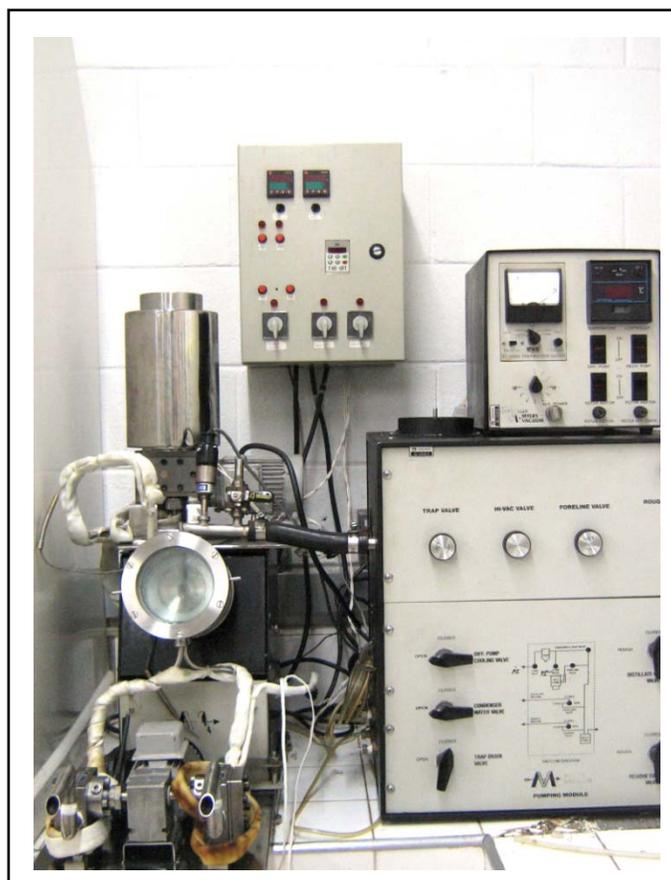


Figura 3.1: Foto do Destilador Molecular Centrífugo utilizado no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).

As correntes de interligação e os principais elementos do módulo de destilação estão esquematicamente mostrados na Figura 3.2. A Figura 3.3 apresenta um esquema simplificado de um Destilador Molecular Centrífugo com suas correntes de saída, as quais são denominadas: corrente de destilado (formada pelas moléculas mais leves que são

evaporadas e atingem a superfície do condensador) e corrente de resíduo (formada pelas moléculas mais pesadas que permaneçam no evaporador).

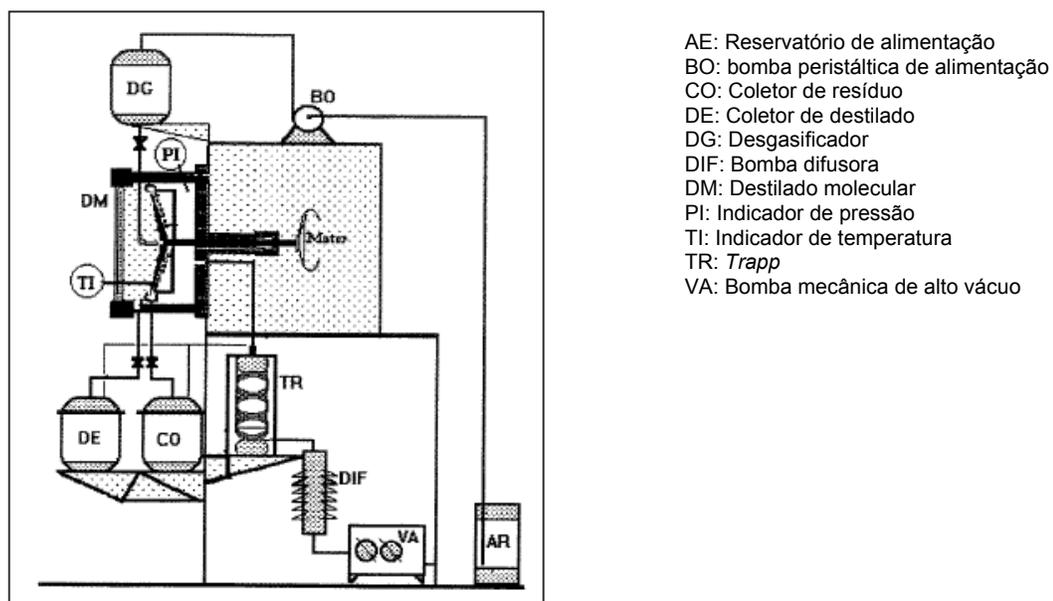


Figura 3.2: Esquema do módulo do Destilador Molecular Centrífugo (BATISTELLA, 1999).

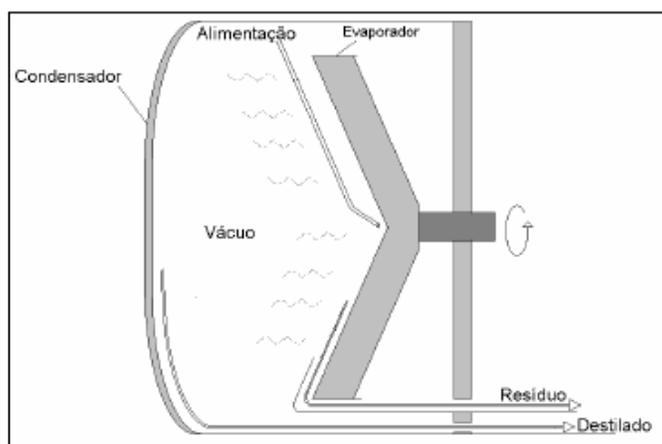


Figura 3.3: Ilustração simplificada de um Destilador Molecular Centrífugo. (FREGOLENTE, 2005).

3.2.2. CARACTERÍSTICAS MAIS ESPECÍFICAS DO EQUIPAMENTO

A cúpula que envolve o destilador é composta por um tubo em inox e por um vidro frontal, os quais têm a finalidade de isolar o processo do meio externo, permitindo o vácuo. As placas em vidro operam também como condensador, resfriado com água. Este tem a forma de um disco, de diâmetro próximo ao do evaporador, e se localiza a uma distância média de alguns centímetros do evaporador cônico. O evaporador tem um formato cônico e é conferido a ele um movimento de rotação promovido por um motor elétrico. O evaporador é fixado por meio de rolamentos e um sistema de gaxetas e é aquecido por meio de um sistema de calefação elétrica, disponível de maneira ótima para o favorecimento da transferência de calor (BATISTELLA, 1996).

O vapor condensado é conduzido, por gravidade, até a parte inferior do destilador, que através de uma chicana, segue até o recipiente coletor de condensado. O equipamento também dispõe de um controlador que manipula as variáveis do processo. Essas variáveis são a temperatura da alimentação, temperatura do condensador, temperatura do evaporador, leitura da pressão e temperatura das mantas de aquecimento da saída do equipamento (neste trabalho, as mantas de aquecimento não foram acionadas, visto que não foi necessário aquecer o óleo essencial para reduzir a sua viscosidade).

As principais características técnicas estão relacionadas a seguir:

- Capacidade de operação: 0,06 Kg/h a 1,0 Kg/h
- Evaporador
 - Área do evaporador: 0,048 m²
 - Diâmetro do rotor (evaporador): 0,075 m

Ângulo de meio cone: 82,5°

Rotação do rotor: 1350 rpm

Temperatura do evaporador: 40 a 200 °C

- Condensador

Área do condensador: 0,008 m²

Temperatura do condensador (banho termostático): 5 a 100 °C

- Sistema de vácuo

Capacidade da bomba mecânica: 1,65x10⁻³ m³/s

Capacidade da bomba difusora: 0,115 m³/s.

Pressão final: 1,33x10⁻⁵ KPa

Pressão de operação: 1,33x10⁻⁴ KPa

- Centro de controle

Sistema de medição e controle de vácuo e alto vácuo

Sistema de aquecimento térmico do evaporador, do condensador e da alimentação com controle de temperatura, controle de rotação das pás de agitação do evaporador e

Controle do sistema de alimentação de material para o destilador (bomba peristáltica).

3.3. DESENVOLVIMENTO DOS ENSAIOS NO DESTILADOR MOLECULAR CENTRÍFUGO

Antes de alimentar e operar o Destilador Molecular, deve-se:

- Conhecer as características da matéria-prima: A matéria-prima, utilizada na condução dos experimentos, foi caracterizada, inicialmente, em relação a seus constituintes químicos, utilizando a técnica de CG-EM. Posteriormente, de forma

paralela ao desenvolvimento dos ensaios referentes à caracterização analítica, a matéria-prima do óleo essencial de Capim-Limão foi avaliada segundo os parâmetros de qualidades que serão descritos nas seções 3.6 e 3.7.

- Conhecer o objetivo da Destilação Molecular: Neste trabalho a Destilação molecular foi utilizada para concentrar o Citral presente no óleo essencial de Capim-Limão. As condições de temperatura do evaporador e vazão de alimentação dos ensaios foram selecionadas em função dos componentes da mistura do óleo, segundo os planejamentos experimentais descritos no Capítulo 4.

Definidas as condições de vazão e temperatura do evaporador, os ensaios foram iniciados. Primeiramente, o equipamento foi ligado e as condições operacionais desejadas foram atingidas. Aproximadamente, 34 minutos foram necessários para estabilizar o sistema.

O equipamento foi constantemente alimentado com nitrogênio líquido no *trapp* que fica entre o sistema e as bombas a vácuo para impedir que moléculas voláteis, presentes na matéria-prima migrassem para as bombas e contaminassem o óleo das mesmas.

Depois de estabilizado o sistema, a matéria-prima na forma líquida foi alimentada no vaso de alimentação. Acionando a bomba peristáltica de alimentação, a matéria-prima é conduzida até o evaporador, a uma vazão de alimentação predeterminada, onde o material é aquecido e posteriormente conduzido por um tubo até o centro do rotor, onde apresenta uma cavidade para espalhar o líquido destilante. O evaporador apresenta uma rotação fixa em 1350 rpm. Através dessa rotação, existe uma força centrífuga que é responsável pela formação de um fino filme líquido uniforme presente na superfície do evaporador (FREGOLENTE *et al.*, 2005). Pela força centrífuga gerada pela rotação do disco, o líquido destilante é conduzido até as bordas do evaporador. Nas bordas, o destilando livre dos componentes mais voláteis (resíduo) provocado pela evaporação

durante o escoamento pelo evaporador, é coletado por uma calha concêntrica ao rotor e conduzido fora do destilador até um recipiente. O condensado (destilado) resultante é conduzido até a parte inferior do destilador onde também é coletado num recipiente.

A temperatura do condensador foi controlada através de um banho termostático a 10 °C. A pressão de operação foi fixada a 37 mtorr ou aproximadamente 5 Pa (SI). Para sistemas em que se precisa trabalhar a pressões mais baixas, é necessário o uso de uma bomba mecânica, conhecida também como bomba auxiliar e, posteriormente, de uma bomba difusora para atingir a pressão mínima requerida. As duas bombas funcionam em série. Este sistema de bombas em série também conta com válvulas e um sistema de armadilha, que retém possíveis voláteis do processo, que podem comprometer a operação das bombas.

As massas de destilado e resíduo foram determinadas da seguinte forma: Os frascos coletores foram pesados numa balança analítica e identificados antes de serem colocados nas saídas do equipamento. Após a destilação, os frascos foram novamente pesados. As massas de destilado e resíduo foram calculadas pela diferença entre o peso do frasco contendo o material destilado ou resíduo e o peso do frasco antes da destilação.

Durante os ensaios, as massas de cada corrente (destilado e resíduo) foram medidas para calcular as vazões de destilado e fazer uma avaliação global do processo de Destilação Molecular.

3.3.1. ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

A “redestilação” é o nome dado ao processo que consiste em submeter o óleo essencial de Capim-Limão a várias etapas sucessivas de Destilação Molecular (Figura 3.4) (MARTINS, 2006). O objetivo desta etapa do trabalho foi processar o óleo essencial

de Capim-Limão utilizando as condições mais brandas de temperatura e mais de uma etapa de destilação.

Dos fundamentos da Destilação Molecular, sabe-se que na corrente de destilado serão obtidas as moléculas mais voláteis da mistura e o restante do material será recolhido no resíduo. Os ensaios analíticos (por CG-EM descrita no item 3.5) mostraram que não é suficiente um estágio de Destilação Molecular para retirar a maior parte dos componentes voláteis e para concentrar o Citral, por isso, o resíduo da primeira destilação (R1) foi submetido a uma nova destilação originando as correntes D2 e R2. A corrente R2 foi novamente submetida à destilação para avaliar a concentração de Citral. Esse procedimento foi realizado durante quatro processos de destilação.

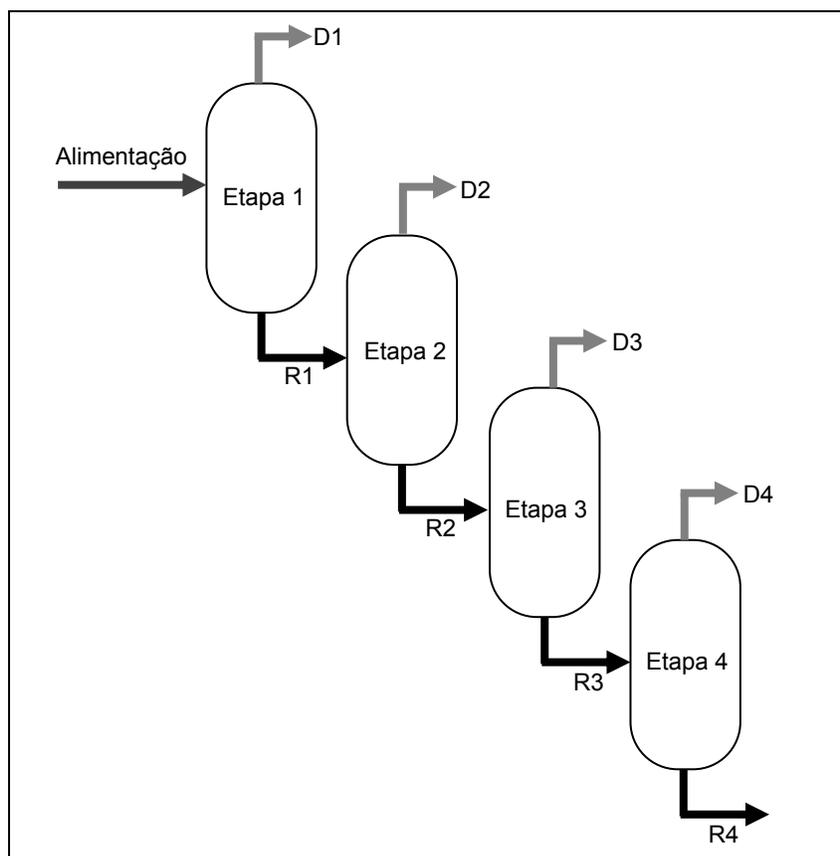


Figura 3.4: Esquema utilizado no procedimento de destilações sucessivas.

3.4. PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS

O Planejamento de Experimentos (em inglês *Design of Experiments*, DOE) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, ou seja, para definir quais dados, em que quantidade e em que condições devem ser coletados durante um determinado experimento. É, portanto, uma técnica de extrema importância para a indústria, pois seu emprego permite resultados mais confiáveis economizando dinheiro e tempo, parâmetros fundamentais em tempos de concorrência acirrada. A sua aplicação no desenvolvimento de novos produtos é muito importante, onde uma maior qualidade dos resultados dos testes pode levar a um projeto com desempenho superior seja em termos de suas características funcionais como também sua robustez.

Um fator que tem impulsionado a aplicação industrial do planejamento de experimentos são as ferramentas computacionais de análise estatística e soluções corporativas que cada vez mais facilitam a realização das análises e manutenção e gerenciamento de dados. Neste sentido, a tendência é que tais técnicas tornem-se cada vez mais próximas de aplicações práticas e, portanto, cada vez mais utilizadas.

O planejamento experimental é uma destas técnicas, que atualmente vem sendo usada em grande escala. Através dele, pesquisadores podem determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado:

- Redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;
- Redução do tempo do processo;
- Redução do custo operacional;

- Melhoria no rendimento do processo.

Algumas aplicações típicas do planejamento de experimentos são:

- Avaliação e comparação de configurações básicas de projeto;
- Avaliação de diferentes materiais;
- Seleção de parâmetros de projeto;
- Determinação de parâmetros de projeto que melhorem o desempenho de produtos.
- Obtenção de produtos que sejam mais fáceis de fabricar, que sejam projetados, desenvolvidos e produzidos em menos tempo, que tenham melhor desempenho e confiabilidade que os produzidos pelos competidores.

3.4.1. ETAPAS PARA O DESENVOLVIMENTO DOS PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS

Coleman e Montgomery (1993) propõem as seguintes etapas para o desenvolvimento de um Planejamento de Experimentos na Indústria:

- Caracterização do problema
- Escolha dos fatores de influência, níveis e seleção das variáveis de resposta
- Determinação de um modelo de planejamento de experimento
- Condução do experimento
- Análise dos dados
- Conclusões e recomendações

As experiências são realizadas subsequente e são usadas para definir os níveis das variáveis críticas identificadas anteriormente, que resultam em um melhor desempenho do processo.

Em soma, o que se quer aqui é obter um modelo matemático apropriado para descrever um certo fenômeno, utilizando o mínimo possível de experimentos.

3.4.2. PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS

Trabalhos preliminares (SBAITE, 2005; WINTER *et al.*, 2006; FREGOLENTE *et al.*, 2007) já mostraram que as variáveis operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação são as variáveis manipuladas que têm efeito significativo na variável resposta no processo de Destilação Molecular.

Dessa forma, somente foram avaliadas a temperatura do evaporador (TEV) e a vazão de alimentação (Q).

A temperatura do condensador respeitou a diferença de temperatura mínima com relação à temperatura do evaporador, necessária para uma troca térmica eficaz. Novamente, de acordo com estudos anteriores (WINTER *et al.*, 2006), a temperatura do condensador não influencia significativamente na variável resposta e, portanto, não haveria problemas em manipulá-la de acordo com a diferença de temperatura mínima necessária. As demais variáveis foram fixadas como são apresentadas no Capítulo 4 (de Resultados).

Os planejamentos foram realizados para a corrente de destilado do processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão, para avaliar quais são as melhores condições operacionais para as destilações moleculares, qual(is) é(são) a(as) variável(is) (TEV (°C) e/ou (Q (mL/min))) que influenciam mais no processo (analisando: o

efeito de cada uma na variável de resposta, (Concentração de Citral no Destilado (CCD) (mg Citral/g amostra)), a superfície de resposta e o diagrama de contorno), e qual é o modelo estatístico que descreve o comportamento do processo na faixa operacional estudada.

É importante salientar que os modelos estatísticos obtidos nos planejamentos fatoriais completos são iniciais e dão apenas um indicativo de como se comportaria a variável de resposta na faixa de trabalho experimental.

Para a execução destes estudos estatísticos foi utilizado o software *Statistica 7.0* da *Statsoft Inc.* disponível no Laboratório de Otimização e Controle Avançado (LOPCA) da UNICAMP. Seu princípio básico permite variar de uma só vez todos os níveis de todas as variáveis, discretas ou contínuas (chamadas de fatores), a cada etapa, de maneira programada e racional.

O tipo de planejamento realizado foi do tipo fatorial completo (tipo replicada e com ponto central), e é um planejamento que leva em consideração todos os graus de liberdade. Pode-se representar este tipo de planejamento da seguinte forma 2^n , onde 2 representa os dois níveis de trabalho (que corresponde às condições de operação das variáveis analisadas). Os níveis são identificados por nível inferior (-1) e nível superior (+1) e n o número de fatores (TEV e Q).

Finalmente, o modelo matemático obtido dos planejamentos, foi avaliado pela técnica da análise de variância (ANOVA). O objetivo desta técnica foi analisar a variação média dos resultados dos experimentos e demonstrar quais são os fatores que realmente produzem efeitos (principais e de interação) significativos na resposta do sistema estudado. Assim, ao se fazer a análise de variância se buscou verificar se o modelo algébrico produzido pelas análises estatística do planejamento reproduz os dados experimentais do processo de Destilação Molecular dentro da faixa operacional estabelecida para a condução do trabalho.

3.5. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

3.5.1. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADO À ESPECTROMETRIA DE MASSA

As unidades fundamentais do sistema cromatográfico *Saturn® 2000 CG/EM* (Figura 3.5) foram:

- Gás de Arraste
- Injetor
- Coluna
- Controle de temperatura
- Espectrômetro de massa
- Registrador ou sistema de tratamento de dados

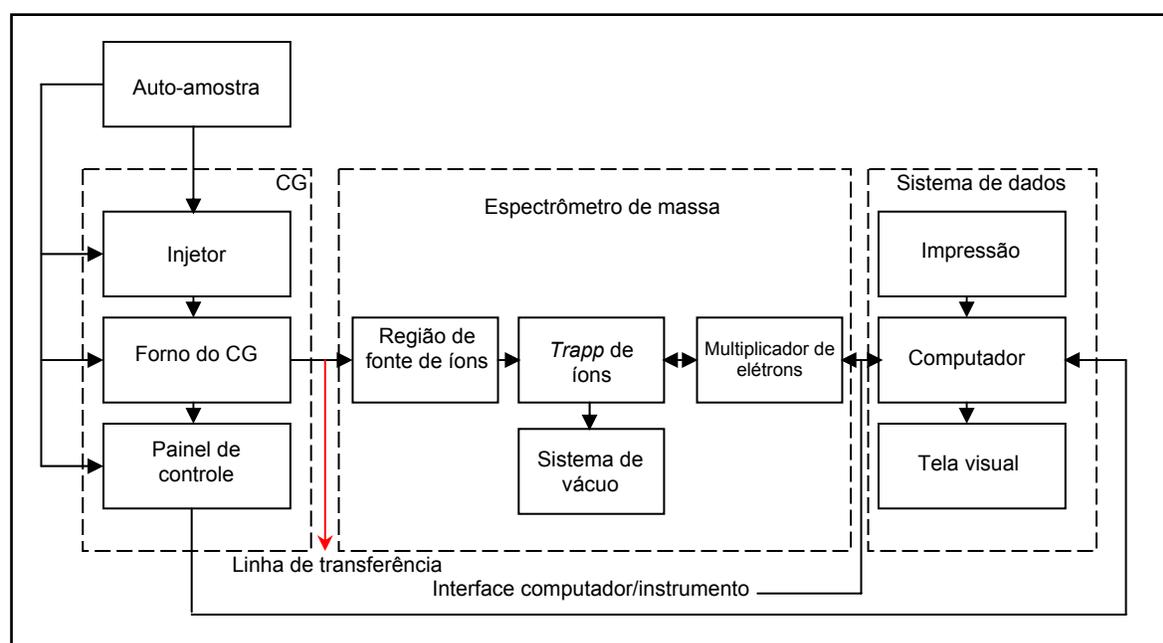


Figura 3.5: Diagrama de blocos do sistema cromatográfico CG-EM.

3.5.1.1. GÁS DE ARRASTE

A função do gás de arraste é levar as moléculas a serem separadas do ponto de injeção até o detector, passando pela coluna onde a separação irá ocorrer. Idealmente, deve apresentar as seguintes características: Não interagir com a fase estacionária e nem com a amostra, ser barato, ser adequado com o detector em uso e ser de fácil obtenção.

Escolhido o gás de arraste (Hélio), foi necessário estabelecer um fluxo ideal para garantir a boa eficiência da coluna. O fluxo é medido conectando-se uma bureta ou pipeta graduada, contendo solução aquosa de sabão, na saída da coluna. Comprimindo-se uma borracha colocada na parte inferior do dispositivo, várias bolhas de sabão tendem a elevar-se pelo cilindro de vidro. Escolhe-se uma dessas bolhas e com um cronômetro, mede-se o tempo gasto para ela percorrer certo volume. Dividindo-se o volume pelo tempo gasto, obtém-se o fluxo do gás de arraste.

A uma dada temperatura, este fluxo constante elui os componentes com tempos característicos (tempos de retenção). Uma vez que a taxa de fluxo é constante, os componentes têm também um volume característico de gás de arraste (volume de retenção) necessário para eluí-los.

3.5.1.2. INJEÇÃO

A obtenção de picos ideais em cromatografia gasosa é altamente dependente da forma pela qual a amostra é introduzida na coluna (injeção). A escolha apropriada das condições de injeção (tais como volume da amostra, temperatura do injetor e tipo de injeção), dependem do estado físico da amostra.

Como as amostras que foram analisadas eram líquidas, necessitou-se que a temperatura do injetor estivesse entre 20 °C a 30 °C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil, para garantir que toda amostra volatilizasse.

O volume de injeção varia de acordo com o tipo da coluna que se trabalha; porém é importante lembrar-se que, para se obter a forma ideal dos picos e maximização da resolução, deve-se empregar o menor volume possível de amostra.

A técnica de injeção é fundamental para que se tenha boa repetibilidade de área e de resultados quando se analisa uma amostra, uma vez que quanto maior o volume injetado, maior serão as áreas correspondentes a cada composto da amostra.

Assim, para realizar a injeção, inicialmente, deve-se expulsar todo o ar da seringa a ser utilizada para injetar a amostra na coluna e, posteriormente, a seringa é introduzida através do septo de silicone no vaporizador.

Influência da temperatura

Na cromatografia gasosa, o coeficiente de partição de um componente é bastante dependente da temperatura do forno. Uma consequência imediata do aumento da temperatura é a diminuição do tempo de análise.

O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito, para evitar alargamento dos picos.

3.5.1.3. COLUNA E CONTROLE DE TEMPERATURA

Depois de injetada e vaporizada, a amostra foi introduzida na coluna capilar cromatográfica, onde foi efetuada a separação.

Alguns dos critérios tidos em conta para o controle de temperatura da coluna foram: se a temperatura da coluna for excessivamente baixa, todos os constituintes da amostra terão pressões de vapor muito baixas e ficarão quase que todo o tempo dissolvidos na fase estacionária, fazendo com que a sua migração pela coluna seja muito lenta. O resultado pode ser um tempo excessivo de análise e picos muito largos e baixos (quanto mais tempo a substância passa na coluna, mais ela se espalha). Por outro lado, uma temperatura muito alta implica pressões de vapor também muito grandes e os compostos quase não passam tempo nenhum dissolvidos na fase estacionária, saindo muito rapidamente da coluna sem serem separados. Assim, a temperatura da coluna deveu ser rigorosamente controlada, para assegurar a reprodutibilidade das análises.

Programação da temperatura

A programação da temperatura consistiu em estabelecer uma mudança controlada da temperatura da coluna durante as análises. Assim se conseguiu simplificar e acelerar a separação, que é uma condição básica para fazer a identificação e quantificação dos componentes nas amostras. Nas análises das amostras de óleo essencial, foi necessário iniciar com uma temperatura baixa, para separar os componentes voláteis, que depois foi aumentada controladamente para a separação dos outros componentes (JENNINGS, 1980).

3.5.1.4. ESPECTRÔMETRO DE MASSA

Um espectrômetro de massas mede a razão massas/carga (m/z) de íons que são produzidos pela amostra. O diagrama de blocos de um espectrômetro de massas moleculares é mostrado na Figura 3.6. No caso do CG, a amostra está na forma de vapor e a entrada deve ser interfaceada entre a pressão atmosférica do sistema de CG e a baixa pressão do sistema do espectrômetro de massas. Um sistema complexo de vácuo é necessário para manter a pressão baixa. No espectrômetro de massas, as moléculas da amostra entram em uma fonte de ionização que ioniza a amostra. As fontes de ionização para a espectrometria de massas moleculares são energéticas o suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas da amostra, mas não o suficientemente energéticas para decompor as moléculas da amostra em seus átomos constituintes (SKOOG, 2006).

A fonte de ionização utilizada foi aquela de impacto de elétrons. Nessa fonte, as moléculas são bombardeadas com um feixe de elétrons de alta energia. Isso produz íons positivos, íons negativos e espécies neutras. Os íons positivos são dirigidos, por repulsão eletrostática, para o analisador onde os íons são separados de acordo com seus valores crescentes de m/z . O tipo de analisador utilizado nos ensaios de CG-EM foi do tipo que emprega armadilha de íons (*ion trap*). A seguir, os íons separados atingem um detector (tipo multiplicador de elétrons), no qual produzem um sinal elétrico que é registrado e representado na forma de gráfico pelo sistema de dados.

3.5.1.5. SISTEMA DE DADOS

O software utilizado para realizar a integração das áreas dos picos e as respectivas análises foi o *Workstation Varian 5.0*, o qual é um programa interativo que

opera sob *Microsoft Windows*®. O software apresenta funções como a apresentação dos cromatogramas e espectros de massa, reportes detalhados das análises, comparação entre cromatogramas, entre outros.

3.5.1.6. MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPREGADO NAS ANÁLISES

A quantificação do Citral e a identificação dos constituintes voláteis nos produtos obtidos no processo de Destilação Molecular de óleo essencial de Capim-Limão foram realizadas por CG-EM, com auxílio da biblioteca desenvolvida, no equipamento pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), pertencente à Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas (FEQ/UNICAMP) (Figura 3.6).

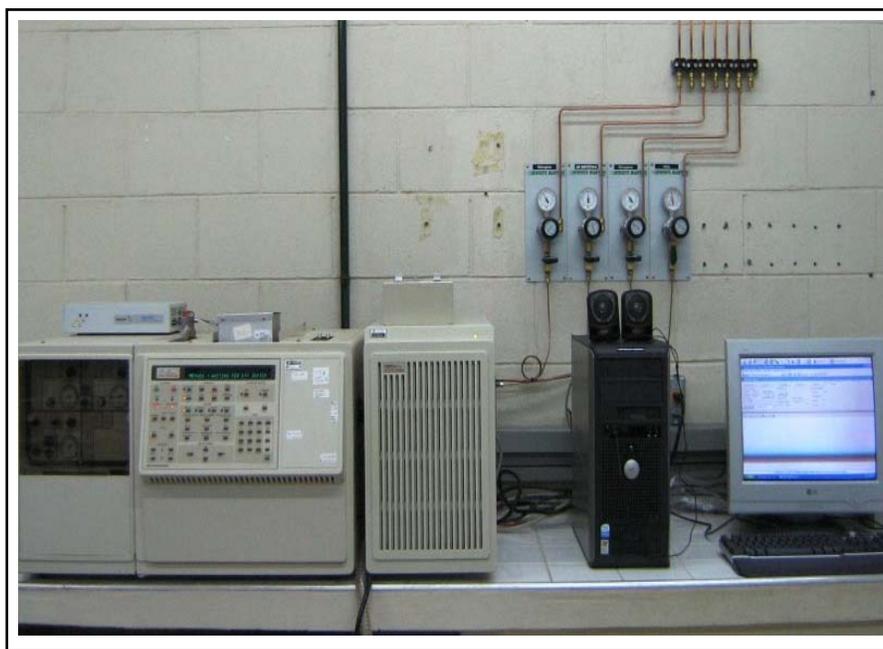


Figura 3.6: Cromatógrafo Gasoso acoplado com Espectrômetro de Massas disponível no LRAC.

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso modelo *Star 3600 CX*, acoplado ao espectrômetro de massas modelo *Varian Saturn 2000*, sendo empregada uma coluna capilar tipo *CP-WAX*, modelo *58/FFAP* marca *Varian*, com 50 m de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm, espessura do filme interno de 0,2 μm e hélio como gás carreador. As condições de operação do cromatógrafo a gás foram: pressão interna da coluna de 58,61 kPa; razão de *split* de 1:26; fluxo de gás na coluna de 44 mL/min; temperatura no injetor de 250 °C e temperatura no detector de 200 °C. A temperatura da coluna foi programada para iniciar a 50 °C e permanecer por 2 min, posteriormente houve incremento de 5 °C por minuto, até se atingir 200 °C, quando novamente foi mantida durante 2 minutos, totalizando o tempo de 34 minutos. O espectrômetro de massas foi programado para realizar leituras na faixa de 20 m/z – 650 m/z, em intervalos de 1 s e temperatura do detector de 200 °C.

Como as amostras de óleo essencial e os produtos da Destilação Molecular (destilado e resíduo) exibem alta concentração em relação aos componentes voláteis, não puderam ser diretamente injetadas no equipamento cromatográfico utilizado para as análises. Assim, as amostras foram diluídas em etanol. Foram preparadas soluções etanólicas (1:50 v/v) de concentração 0,02 g/mL das frações obtidas do processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão (destilado, resíduo e *trapp*).

Um volume de amostra de 1 μL foi injetado no equipamento.

3.5.1.6.1. Identificação dos componentes

Os componentes presentes foram identificados ao comparar os tempos de retenção dos picos obtidos para os padrões com os tempos retenção dos picos presentes

nas amostras em análise. Para isto, foram injetados padrões de alta pureza. A lista destes padrões é apresentada na Tabela 3.2. Cada padrão foi injetado separadamente no cromatógrafo para a determinação dos tempos de retenção e seu espectro de massa, os quais foram utilizados na identificação dos componentes das amostras em estudo.

Tabela 3.2: Lista de padrões injetados.

Composto	Porcentagem de pureza (%)	Fabricante
2,3 Butanediano (Diacetil)	97	Aldrich B8,530-7
Cariofileno		
α -Pino	99	Aldrich 26,807
Citral	96	Aldrich W23030-8
Citronela	85	Aldrich W23071-5
Linalool	97	Fluka 62140
Valenceno	90	Fluka 94505
Mirceno	90	Fluka 70049
Terpinen-4-ol	96	Aldrich 21,838-3

3.5.1.6.2. Quantificação do Citral

Para quantificar o Citral, constituinte presente nos produtos destilado e resíduo obtidos após a Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão, foram realizadas integrações das áreas geradas e calculadas pelo programa, *Workstation Varian 5.0*, presente no próprio computador conectado ao GC-EM, sendo os resultados expressos em percentual proporcional de área.

Apesar deste método oferecer o porcentual do Citral presente nas amostras, este dado não foi utilizado para as análises, pois não oferecia uma informação certa da Concentração de Citral nas amostras (CC) devido ao fato de que a integração foi realizada como uma normalização de áreas. Portanto, estabeleceu-se uma relação entre a área de pico de Citral em cada uma das amostras analisadas, a área de pico do padrão do mesmo componente e a concentração do padrão injetado (0,4 mg/mL).

Como a amostra foi diluída, o valor obtido para a Concentração de Citral foi dividido pela concentração da solução injetada, com o propósito de expressar a concentração em termos de $\left[\frac{\text{mg citral}}{\text{g amostra}} \right]$.

$$CC_{amostra} \left[\frac{\text{mg citral}}{\text{g amostra}} \right] = \frac{\left(\frac{\text{Área de pico de citral da mostra}}{\text{Área de pico de citral do padrão}} \right) * \text{Concentração do padrão} \left[\frac{\text{mg de citral}}{\text{mL de solução}} \right]}{\text{Concentração da solução} \left[\frac{\text{g de amostra}}{\text{mL de solução}} \right]}$$

3.6. DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS ANALÍTICOS

3.6.1. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

Os ácidos graxos livres (AGL) foram determinados por titulação de acordo com o método oficial AOCS Ca 5a-40 (1990) com modificações nas quantidades de solventes proporcionais às quantidades de óleo analisadas. Este método determinou o teor de AGL existentes na amostra, em porcentagem expressa como ácido oléico (C-18:1, *cis*-octadeceno-9-óico).

3.6.1.1. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Reagentes: Álcool etílico 95 % neutralizado; solução de fenolftaleína como indicador-1% em álcool 95% e solução de hidróxido de sódio (0,01 N) (Figura 3.7).



Figura 3.7: Materiais e reagentes para a determinação de AGL.

Procedimento:

As amostras tinham que estar bem misturadas e estar líquidas antes de pesá-las; entretanto, não aquecer a amostra mais do que 10 °C acima do ponto de fusão no caso de que elas sejam sólidas.

A massa de amostra pesada foi determinada com testes iniciais de titulação e foi próximo de 1 g, adicionando-se 25 mL de álcool neutralizado e 2 mL de indicador.

Titula-se com hidróxido de sódio 0,01 N, agitando vigorosamente até o aparecimento da coloração rosa permanente de mesma intensidade daquela obtida do álcool neutralizado antes da adição da amostra. A coloração deve permanecer por 30 s (Figura 3.8a - 3.8c).

A porcentagem de AGL na maioria dos óleos é calculada como porcentagem de ácido oléico, podendo, para alguns óleos, ser expresso como ácido linoléico e palmítico.

A acidez livre é expressa em % de ácido oléico pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ Ácido oléico} = \frac{V * N * 28,2}{P}$$

onde:

V = volume de hidróxido de sódio gasto na titulação (mL);

N = normalidade do hidróxido de sódio (N);

P = peso da amostra (g).

Os AGL são freqüentemente expressos em termos do índice de acidez em vez da porcentagem de ácidos graxos livres. O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessário para neutralizar 1 g da amostra.

O procedimento anterior foi feito em triplicata, para cada uma das correntes obtidas do processo de Destilação Molecular (destilado e resíduo).

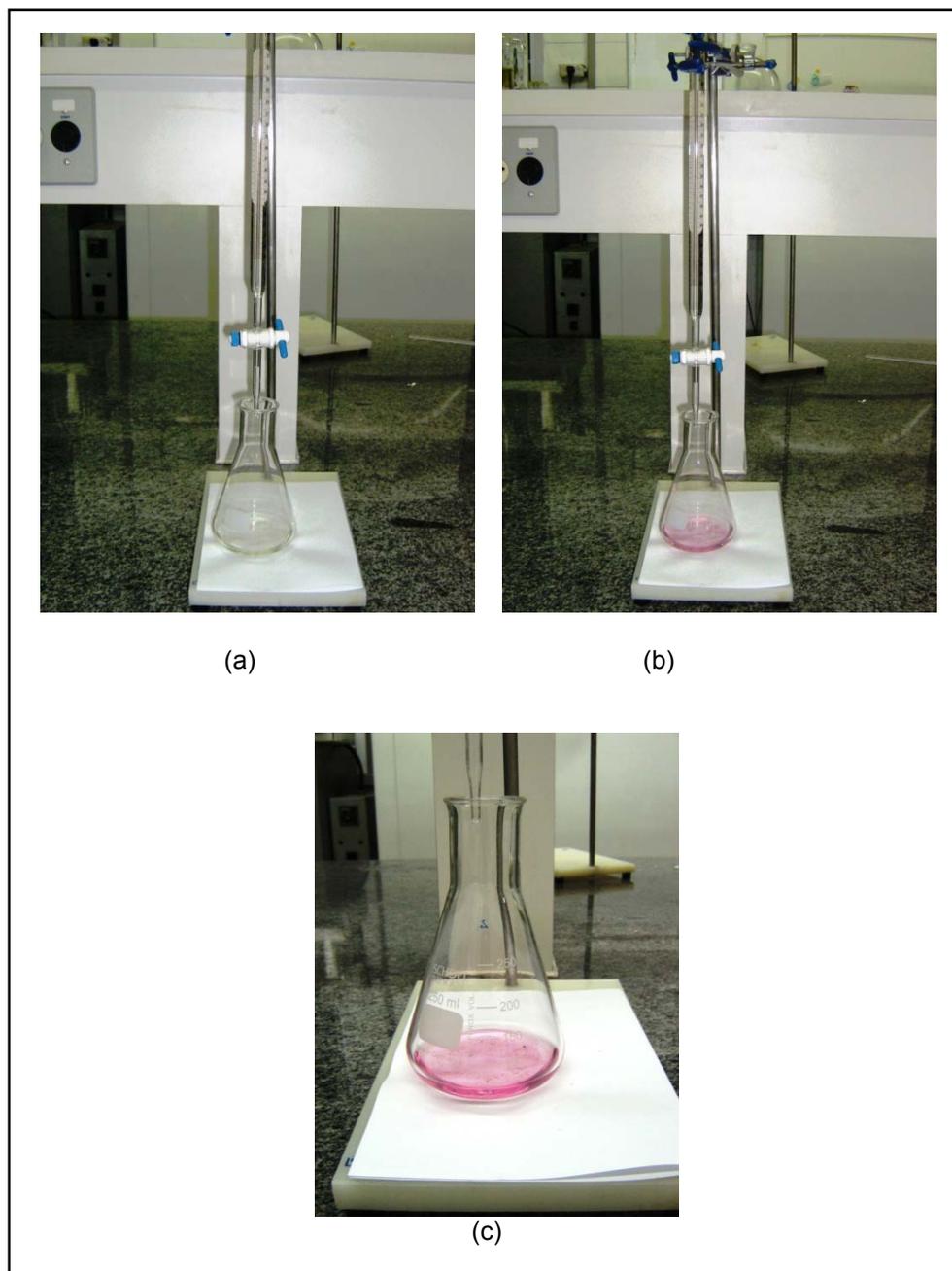


Figura 3.8: Montagem para a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,01 N. (a) Antes de alcançar o ponto da viragem; (b) Momento do ponto de equivalência da titulação; (c) Coloração rosa característica do ponto final.

3.6.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

A massa específica ($\bar{\rho}$) de uma substância é definida como a relação entre a sua massa (m) e o seu volume (V) (INCZÉD *et al.*, 1997):

$$\bar{\rho} = \frac{m}{V}$$

A massa específica é uma propriedade física importante e pode ser utilizada para distinguir um material puro de um impuro, pois a massa específica dos materiais que não são puros (misturas) é uma função da sua composição. Ela também pode ser utilizada na identificação e no controle de qualidade de um determinado produto industrial, bem como ser relacionada com a concentração de soluções.

Entretanto, no caso dos líquidos, uma alteração relativamente pequena na temperatura pode afetar consideravelmente o valor da massa específica, enquanto que a alteração de pressão tem que ser relativamente alta para que o valor da massa específica seja afetado (SIENKO E PLANE, 1972).

3.6.2.1. DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E PROCEDIMENTO DESENVOLVIDO

Foram necessárias uma micropipeta (marca *Transferpette-Merse* de capacidade de 2000 μL), uma balança analítica (marca *Himer AG 200*) e as amostras (Figura 3.9).



Figura 3.9: (a) Balança analítica, (b) Micropipeta e (c) Amostras obtidas do processo de Destilação Molecular.

3.6.2.1.1. A micropipeta

A micropipeta *Transferpette* é uma pipeta de deslocamento positivo que garante exatidão e precisão na manipulação de materiais que outros tipos de pipetas não oferecem.

Algumas das partes mais importantes da micropipeta estão esquematizadas na Figura 3.10

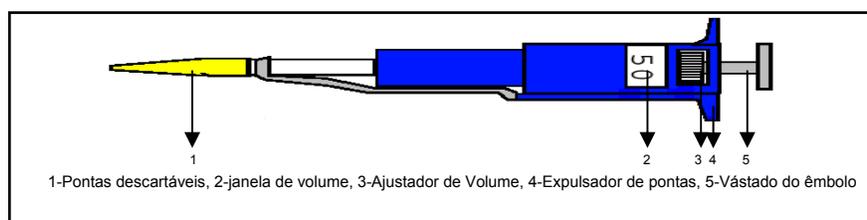


Figura 3.10: Partes principais da micropipeta.

Modo de operação da micropipeta

Seleção do volume: O volume a ser transferido se fixa pulsando o ajustador de volume ou bem na janela do volume selecionando os números.

A faixa da micropipeta é de 0 μL a 2000 μL com divisões de 1 μL .

Seleção do recipiente de amostra: Selecione o recipiente de amostra ao qual quer dirigir a pipeta, fazendo *click* sobre o corpo do tubo, não sobre a tampa ou etiqueta, o tubo se abre e a pipeta se desloca até o recipiente.

Aspiração – Expulsão: Fazendo *click* sobre o ramo do êmbolo se muda da posição superior à inferior do mesmo e ao inverso. Quando o ramo vai para abaixo expulsa o conteúdo da ponta da pipeta. Quando o ramo vai para acima aspira o líquido do tubo na ponta.

Mudança de pontas: Para evitar a contaminação, as pontas devem mudar-se ao variar a amostra.

3.6.2.2. PROCEDIMENTO PARA OS ENSAIOS DE MASSA ESPECÍFICA

Para a determinação da massa específica, da amostra inicial do óleo essencial de Capim-Limão e das amostras de destilado e de resíduo obtidas após o processo de Destilação Molecular, determinou-se a massa de um volume fixo de amostra.

As massas foram determinadas da seguinte forma: A micropipeta, sem amostra, foi pesada numa balança. Após, a micropipeta com o conteúdo de amostra foi novamente pesada. As massas foram calculadas pela diferença entre o peso da micropipeta contendo o material e o peso da micropipeta sem conteúdo.

Um volume de amostra de 1000 μL foi medido com a micropipeta.

Estes ensaios foram realizados em triplicata.

3.7. AVALIAÇÃO DE COR POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL

Hoje, os óleos essenciais são importantes na área industrial, com aplicações em cosméticos, alimentos e fármacos. Porém, para que estes produtos possam ser utilizados torna-se necessária a avaliação para certificar-se de seu grau de pureza.

Os parâmetros de qualidade adotados oficialmente pelo Comitê Oleícola Internacional (COI), de acordo com estes regulamentos são: grau de acidez, índice de peróxidos, características espectrofotométricas na região ultravioleta e a valoração organoléptica.

A cor do óleo essencial é uma importante propriedade organoléptica e pode ser, um primeiro critério de qualidade e de preferência do consumidor (PAGLIARINI *et al.*, 1994). A cor influencia no sabor, na aceitabilidade e, conseqüentemente, na preferência por certos alimentos e bebidas (DOWNHAM E COLLINS, 2000), portanto, é um dos parâmetros importantes na caracterização de um produto, pois este pode influenciar na aceitação do mesmo.

3.7.1. FUNDAMENTOS E INTRODUÇÃO À ANÁLISE DA COR

Cor é o atributo da percepção visual que pode ser descrito através dos nomes usados para identificar as cores, como branco, cinza, preto, amarelo, etc., ou da combinação delas. As diferentes cores, ou espectros luminosos, que podem ser percebidos pelo sistema visual humano correspondem a uma pequena faixa de freqüências do espectro eletromagnético (Figura 3.11). A cor de um material é determinada pelas médias de freqüência dos pacotes de onda que as suas moléculas

constituintes refletem. Um objeto terá determinada cor se não absorver justamente os raios correspondentes à frequência daquela cor.

A cor é relacionada com os diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético e é percebida pelas pessoas numa faixa específica (zona do visível).

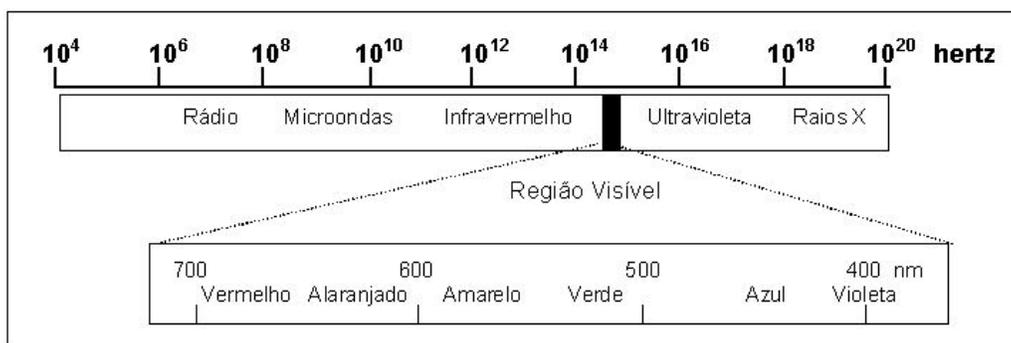


Figura 3.11: O Espectro Eletromagnético.

3.7.2. ATRIBUTOS DA COR

Cada cor tem sua própria aparência baseada em três elementos: matiz, luminosidade e croma. Ao descrever uma cor usando estes três atributos se identifica com precisão uma cor específica e se distingue de qualquer outro.

Matiz: Para identificar uma cor, uma das características mais importantes é o matiz. Simplificadamente, o matiz é como se percebe a cor de um objeto: vermelho, alaranjado, verde, azul, etc.

Croma: Refere-se à contribuição do matiz e descreve o atraente ou o apagado de uma cor, em outras palavras, a saturação ou intensidade de pigmentação. A Figura 3.12 mostra como muda o croma conforme se move do centro para a periferia. As cores no centro são cinza (apagados ou sujos) e conforme avançamos para a periferia se voltam mais saturados (vivos ou limpos). O croma também se conhece como saturação.

Luminosidade: Chama-se valor à intensidade luminica, isto é, seu grau de clareza. As cores podem ser classificadas como tênues ou obscuras ao comparar seus valores. Este valor se consegue misturando cada cor com alvo ou negro e a escala varia de 0 (negro puro) a 100 (alvo puro). Freqüentemente, da-se o nome de vermelho claro àquele matiz de vermelho próximo ao alvo, ou de vermelho escuro quando o vermelho se aproxima do negro.

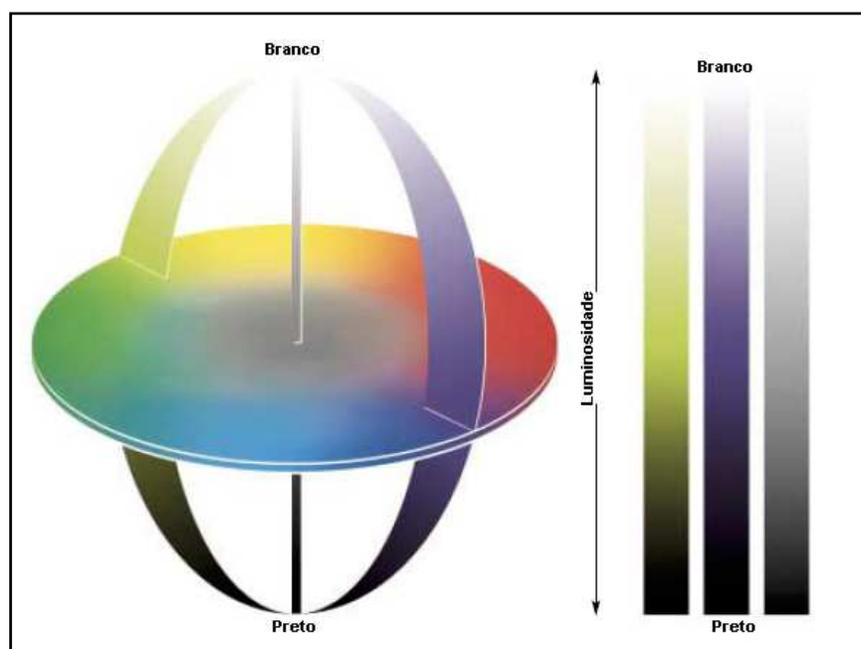


Figura 3.12: Esquema qualitativo da luminosidade.

3.7.3. MEDIÇÃO DA COR

3.7.3.1. O SISTEMA CIE 1931

Em 1931, a Comissão Internacional da Iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage*, CIE) desenvolveu um sistema para especificar os estímulos cromáticos baseando-se em valores triestímulo de três primários imaginários. A base deste sistema foi o chamado observador regular CIE 1931.

O sistema XYZ de cores primárias da CIE é um sistema aditivo que descreve as cores através de 03 cores primárias virtuais **X**, **Y** e **Z**. Esse sistema foi criado devido à inexistência de um conjunto finito de cores primárias que produza todas as cores visíveis possíveis. Nesse sistema, as cores **C** podem ser expressas pela seguinte equação:

$$C = \mathbf{XX} + \mathbf{YY} + \mathbf{ZZ}$$

em que **X**, **Y** e **Z** especificam as quantidades dos padrões primários necessários para descrever uma cor espectral. A normalização dessa quantidade em relação à luminância ($X + Y + Z$) possibilita a caracterização de qualquer cor. As cores desse sistema podem ser expressas como combinações das quantidades normalizadas abaixo:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

Com $x + y + z = 1$. Assim, qualquer cor pode ser definida apenas pelas quantidades de x e y que, por dependerem apenas do matiz e da saturação, são chamadas de

coordenadas de cromaticidade. A descrição completa de uma cor é dada pelas coordenadas de cromaticidade e pelo valor de um dos 03 estímulos originais, normalmente do Y , que contém a informação de luminância. Essa descrição possibilita a obtenção das quantidades de X e Z com as equações abaixo:

$$X = \frac{x}{y}Y \quad Z = \frac{z}{y}Y \quad \text{onde} \quad z = 1 - x - y$$

O traçado dos valores normalizados de x e y para as cores no espectro visível resulta na curva ilustrada no diagrama de cromaticidade (Figura 3.13).

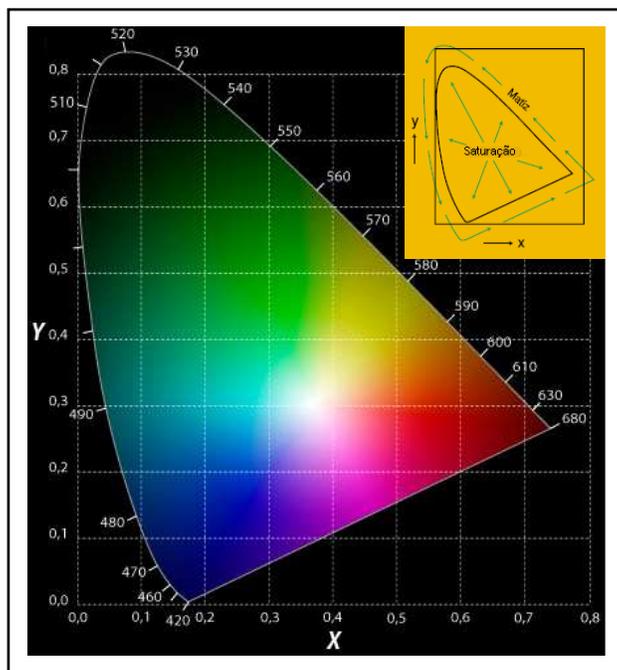


Figura 3.13: Diagrama de cromaticidade CIELAB 1931.

3.7.4. A EXPRESSÃO NUMÉRICA DA COR

A CIE recomendou duas escalas de cor uniforme alternativas: a CIE 1976 ($L^* a^* b^*$) ou CIELAB ou ($L^* u^* v^*$) CIELUV e a CIELH ($L^* C^* h^\circ$). Estas escalas de cor se baseiam na teoria das cores opostas que estabelece que uma cor não pode ser verde e vermelho ao mesmo tempo. Como resultado, pode-se usar valores singelos para descrever os atributos vermelho/verde e amarelo/azul. A expressão numérica da cor do modelo XYZ, descrita no item anterior, não serve ao propósito da quantificação da cor, pois as cores não são facilmente interpretáveis em termos das dimensões psicofísicas da percepção da cor (tom, luminosidade e saturação). A necessidade de um espaço de cor uniforme conduziu à aplicação de uma série de transformações não lineares do espaço CIE XYZ 1931 que deram forma o que se conhece como espaço de cor CIE 1976 $L^* a^* b^*$ (CIELAB) ou o equivalente a $L^* u^* v^*$ (CIELUV) (Figura 3.14).

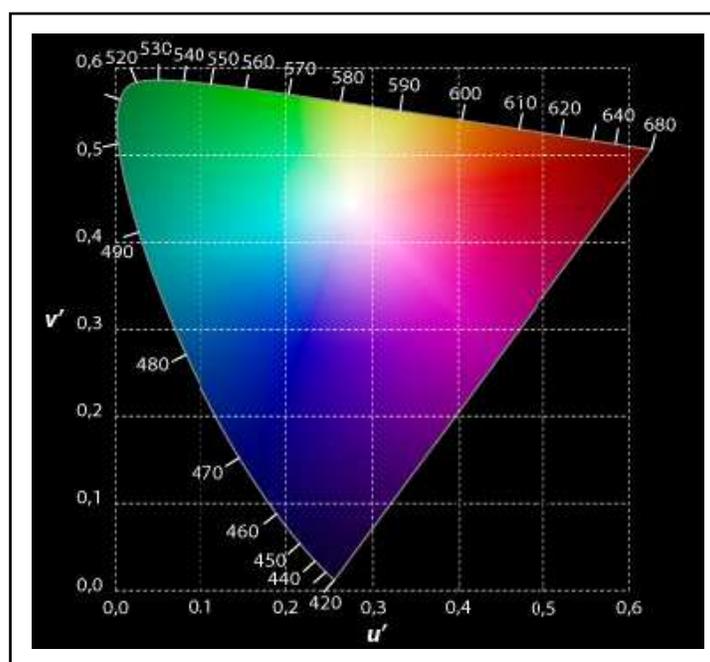


Figura 3.14: Diagrama de Cromaticidade CIE 1976.

3.7.5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA/VISÍVEL (UV-VIS)

Ela utiliza luz na faixa do visível, do ultravioleta (UV) próximo e do infravermelho próximo. Nessas faixas de energia, as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares.

O instrumento usado na espectroscopia UV-VIS é chamado de **espectrofotômetro**. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto da luz foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I . A transmitância da amostra é definida pela razão (I / I_0), a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorbância de ambos é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda.

3.7.5.1. DESCRIÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO DE UV-VIS

3.7.5.1.1. Marca, modelo e características

O equipamento utilizado nos experimentos da análise da cor foi o espectrofotômetro GBU-UV-visível marca Cintra 10e disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da UNICAMP (Figura 3.15).



Figura 3.15: Espectrofotômetro UV-VIS disponível no Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS/FEQ/UNICAMP).

3.7.5.1.2. Componentes básicos do espectrofotômetro de UV-VIS

Os componentes principais do espectrofotômetro disponível no laboratório LDPS estão esquematizados na Figura 3.16 e descritos na continuação.

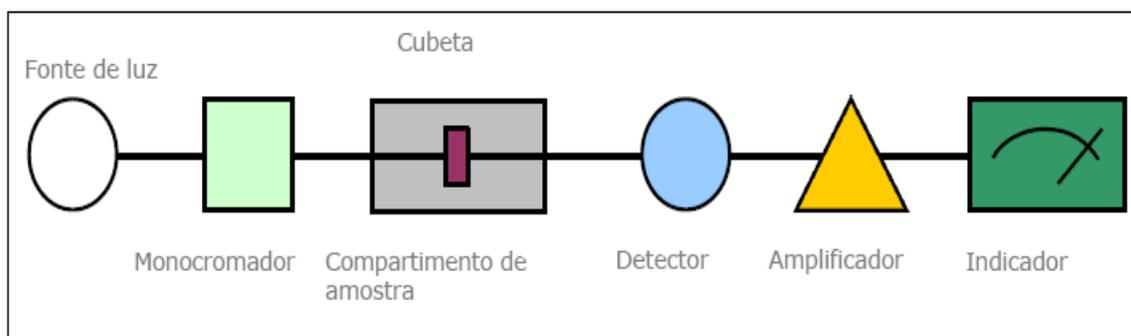


Figura 3.16: Componentes básicos do Espectrofotômetro de UV-VIS.

Fonte de luz:

No espectrofotômetro UV-VIS, geralmente, usa-se uma lâmpada de deutério para a região UV e uma de tungstênio ou tungstênio-halogênio para a região visível e infravermelha próximo.

Lâmpada de Deutério: Normalmente, usa-se a lâmpada de deutério para comprimentos de onda entre 180 nm a 370 nm. A Radiação espectral, característica da lâmpada de deutério fornece muitas linhas espectrais ao longo do comprimento de onda acima de 370 nm, inclusive duas fortes linhas espectrais em 486,0 nm e 651,1 nm, que freqüentemente são utilizados para checar a precisão do comprimento de onda.

Lâmpada de Tungstênio e Tungstênio-Halogênio: O filamento da lâmpada de tungstênio vaporiza-se e esses vapores fixam-se na face interna do bulbo da lâmpada. O efeito da evaporação catódica ou sublimação reduz a transmissão de luz e deteriora o filamento. A lâmpada de tungstênio-halogênio tem longa vida útil e previne a queda da intensidade provocada pela evaporação catódica. Ela contém uma mistura de gás inerte e certa quantidade de traço de gás iodeto (halogênio), o que retarda a vaporização do filamento de tungstênio através do ciclo halogênio sob condições de aquecimento, resultando em maior vida útil e mantendo uma forte radiação por maior período de tempo. É usada para comprimentos de onda entre 300 nm - 2000 nm.

Monocromadores:

Os monocromadores, de acordo com tipo dos seus elementos de dispersão, são classificados em monocromadores de prisma, de grade, de difração, de filtros e outros.

Monocromador de Prisma: Os prismas são quartzo fundido e foram largamente empregados até alguns anos atrás, devido ao alto custo de fabricação das grades de difração.

Um prisma só pode cobrir uma grande faixa de 185 nm a 2500 nm. Não há necessidade de filtros dispostos em uma distribuição posto que os mesmos são utilizados nos monocromadores de grade. O monocromador de prisma, comparado a um monocromador de grade, obtém grande dispersão e melhor resolução na região do UV (180 nm – 300 nm)

Monocromador de grade: As grades em comparação com o prisma permitem obter grande dispersão bem como melhor resolução, tanto na região do visível como no infravermelho próximo.

As grades asseguram grande exatidão do comprimento de onda, desde que o pequeno desvio devido à mudança de temperatura seja negligenciável.

Com a largura fixa de fenda, a resolução em relação ao comprimento de onda é constante devido à dispersão sempre igual sob a largura da faixa do comprimento de onda. Para assegurar a exatidão linear da escala de comprimento de onda, é necessário um complicado sistema mecânico “*sine bar*”.

Os monocromadores de grade têm também algumas desvantagens, tais como o espectro de ordem alta que é atirado para o espectro da primeira ordem e o uso obrigatório de filtros de distribuição de ordens.

Compartimento de amostra e cubetas:

O compartimento de amostra está provido de tampa e protege o detector da luz forte externa. As cubetas são disponíveis em várias formas e dimensões. Uma das mais

populares é a cubeta plana retangular com dimensões – 10 mm de largura (comprimento do caminho ótico), 10 mm de profundidade e 45 mm de altura.

Na fabricação das cubetas usa-se como matéria prima o vidro e a sílica, também chamada de quartzo.

As cubetas de vidro servem na faixa de comprimento de onda de 340 nm a 2500 nm e as de sílica (quartzo) de 180 nm a 2500 nm.

Detector de Radiação:

Em todos os aparelhos utilizados para análises por absorção, a existência de um sistema que possa medir ou comparar as intensidades de radiação é fundamental. O detector converte os sinais luminosos (óticos) em elétricos, tornando possível a sua medição ou comparação. Em princípio, qualquer dispositivo fotosensível pode ser utilizado, desde que tenha resposta linear na porção do espectro usado e sensibilidade adequada.

3.7.5.2. MÉTODO PARA A AVALIAÇÃO E ANÁLISE DA COR

Para realizar a análise da cor, utilizou-se o espectrofotômetro GBC-UV-visível Cintra 10e, com o software *Spectral 1.70*, fazendo-se uma varredura em modo de absorbância com comprimento de onda 380,0 nm a 780,0 nm, resolução de 1,5 nm, e intervalo de dados de 0,640 nm. As amostras foram injetadas sem diluição.

Dentro dos parâmetros determinados e as análises da cor realizadas com o software *Spectral 1.70* para as amostras em estudo tem-se: os triestímulos CIELAB e seu equivalente CIELCH, o índice de brancura das amostras, o índice de amarelamento, o comprimento de onda dominante e a pureza de excitação. Todos os parâmetros

anteriores constituem uma análise qualitativa que está relacionada com o grau de pureza das amostras.

A seguir, descreve-se a significância de cada um dos parâmetros anteriores.

3.7.5.2.1. CIELAB ($L^* a^* b^*$)

Quando uma cor se expressa em CIELAB, o L^* define o grau de clareza, a^* denota o valor vermelho/verde (o matiz) e b^* o valor amarelo/azul (a croma). As Figuras 3.17 e 3.18 mostram o diagrama da cor para $L^* a^* b^*$. O eixo a^* corre da esquerda para a direita. Uma medição de cor na direção $+a^*$ mostra um deslocamento para o vermelho. No eixo b^* , um movimento para $+b^*$ representa uma mudança para o amarelo. O centro do eixo L^* mostra $L=0$ (negro ou absorção total) no fundo. O centro deste plano é neutro ou cinza (MCGUIRE, 1992).

3.7.5.2.2 CIELCH ($L^* C^* h^\circ$)

Enquanto CIELAB utiliza coordenadas cartesianas para calcular a cor num espaço, o CIELCH emprega coordenadas polares. Esta expressão de cor pode ser derivada de CIELAB. O L^* define a clareza, C^* especifica o croma e a h° denota o ângulo numa medição polar.

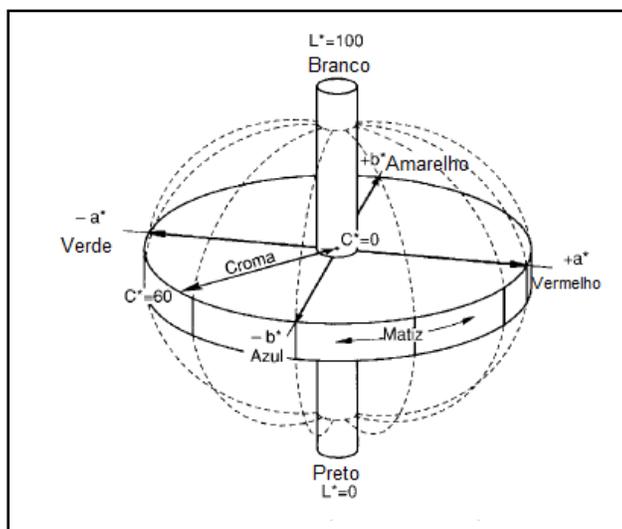


Figura 3.17: O valor de L^* se representa no eixo central. Os eixos a^* e b^* aparecem sob o plano horizontal.

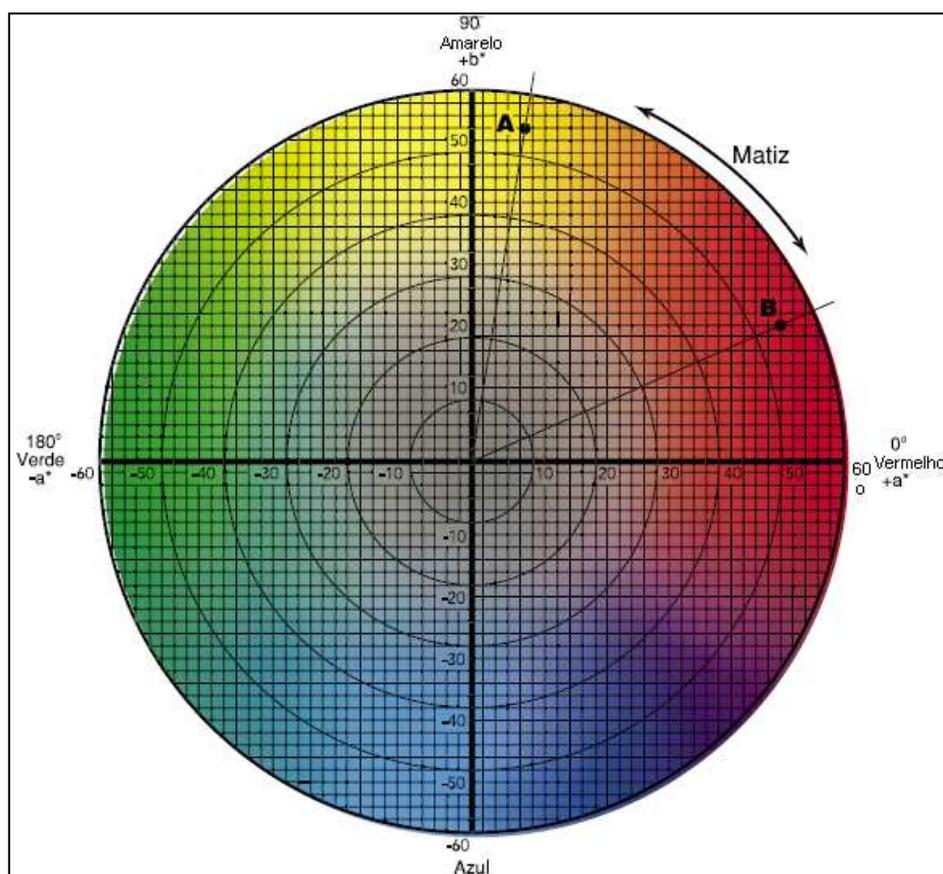


Figura 3.18: Gráfico da cor CIELAB.

3.7.5.2.3. *Índice de Brancura - Whiteness (W)*

Várias definições de brancura têm sido propostas e utilizadas como um índice da cor. Novos padrões de brancura recomendados por CIE foram introduzidos. O método está baseado na reflectância azul.

Sob o termo de brancura se entende a percepção produzida por objeto que mostra a aparência de cor branca; existe uma diferença muito grande entre objeto que aparecem ser brancos e aqueles que são fisicamente brancos. Estes são dois conceitos muito diferentes, por mais que estejam relacionados, não devem ser confundidos.

Para isso, são úteis as seguintes definições:

- Cor branca: corresponde a uma saturação nula e uma luminosidade muito elevada. Todas as cores que se encontram ao longo do “eixo acromático” são percebidas como branco dependendo de seu valor de luminosidade.
- Brancura é a propriedade daqueles objetos que são percebidos como brancos ao observador (referente ao grau de transparência das amostras). Em geral, possuem um valor finito de saturação na região azul do espaço de cores e um nível alto de luminosidade.

3.7.5.2.4. *Índice de amarelamento - Yellowness Index (YI)*

O índice de amarelamento mostra o grau onde o matiz se torna branco ou a cor acromática para amarelo. Se isto possui um valor positivo, isto se move na direção amarela. Para valor negativo, isto se move na direção azul.

3.7.5.2.5 Comprimento de onda dominante

É denominado comprimento de onda dominante a luz que é observada e corresponde a uma quantidade de matiz. Quando a cor é expressa pelo comprimento de onda dominante, a pureza de excitação (pe) é utilizada para dar a cromaticidade.

3.8. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos neste trabalho de dissertação de mestrado foram apresentados em quatro capítulos a seguir. No Capítulo 4, os resultados das análises que foram obtidos nos planejamentos experimentais são apresentados. Objetivou-se investigar e analisar a influência das variáveis do processo de Destilação Molecular (temperatura do evaporador (TEV), vazão de alimentação (Q) e a interação entre elas), sobre a variável concentração de Citral nos destilado (CCD).

No Capítulo 5, é apresentada a avaliação de uma etapa de Destilação Molecular.

No Capítulo 6, objetivou-se descrever as análises cromatográficas do óleo essencial de Capim-Limão e das amostras obtidas após o processo de Destilação Molecular.

No Capítulo 7, são apresentadas as análises químicas e espectrofotométricas (grau de acidez, massa específica, valoração organoléptica e características colorimétricas) do conjunto de mostras de obtidas do processo de Destilação Molecular.

Finalmente, no Capítulo 8 é apresentada a avaliação do processo em etapas sucessivas de Destilação Molecular. De maneira equivalente, é apresentada a caracterização respectiva para as amostras obtidas.

3.9. CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados no destilador molecular centrífugo foram gerados dados experimentais que são importantes para o alcance dos objetivos propostos nessa tese, permitindo um estudo, em termos de aplicação do processo de Destilação Molecular, análises estatísticas das variáveis de processo por planejamentos experimentais e caracterizações realizadas para as correntes de destilado e resíduo obtidas por destilação molecular.

A metodologia para o desenvolvimento das caracterizações físico-químicas das correntes de destilado e de resíduo obtidas após Destilação Molecular é de grande importância, uma vez que, conhecendo mais detalhadamente os produtos de processo (destilado e resíduo), torna-se possível avaliar possíveis aplicações nas indústrias de cosméticos, farmacêutica e de alimentos.

CAPÍTULO 4
PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS

4. *PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS*

Este capítulo descreve os resultados obtidos das análises estatísticas que objetivaram investigar e analisar a influência das variáveis do processo de Destilação Molecular (temperatura do evaporador (TEV) e vazão de alimentação (Q)), sobre a variável Concentração de Citral no Destilado (CCD).

Foram realizados Planejamentos de Experimentos Fatoriais, partindo de um planejamento 2^2 em replicada, numa faixa experimental de 60 °C - 80 °C para TEV e de 1,5 mL/min – 6,0 mL/min para Q. Este primeiro planejamento foi estendido a um planejamento 2^2 com repetições no ponto central, numa faixa experimental de 60 °C - 120 °C para TEV e de 1,5 mL/min – 4,5 mL/min para Q. O conteúdo do Citral foi analisado por CG-EM.

4.1. *PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2^2 EM REPLICADA*

Estes primeiros ensaios mostraram uma dependência da concentração de Citral dos produtos em estudo, com a temperatura do evaporador, TEV, e a vazão de alimentação, Q.

Assim, foram realizados 4 ensaios (em replicada) com condições de temperatura do evaporador, TEV, na faixa de 60 °C – 80 °C e vazão de alimentação, Q, na faixa 1,5 mL/min – 6,0 mL/min, segundo o planejamento fatorial completo 2^2 , em replicada.

Na Tabela 4.1 apresentam-se as condições de operação e na Tabela 4.2 encontram-se os rendimentos, em termos da variável resposta (Concentração de Citral) dos produtos do processo de Destilação Molecular (destilado e resíduo).

Tabela 4.1: Condições de operação para os ensaios segundo o planejamento fatorial completo 2^2 .

Ensaio	TEV (°C)	Q (mL/min)
1	60	1,5
1*	60	1,5
2	60	6,0
2*	60	6,0
3	80	1,5
3*	80	1,5
4	80	6,0
4*	80	6,0

*Corresponde às replicas dos ensaios
TEV: Temperatura do evaporador (°C)
Q: Vazão de alimentação (mL/min)

No caso de estudo deste trabalho, para um planejamento fatorial com dois fatores (TEV e Q), no qual desejamos estudar apenas a influência destas sobre a Concentração de Citral na corrente de destilado (CCD), foram necessários 2^2 experimentos para que todas as possíveis combinações de níveis sejam feitas (cada um dos experimentos foi feito em duplicada).

Tabela 4.2: Rendimentos dos destilados e dos resíduos obtidos dos ensaios de Destilação Molecular em termos da variável CC.

Ensaio	TEV (°C)	Q (mL/min)	CC (mg Citral/g amostra)	
			Destilado	Resíduo
1	60	1,5	$8,829 \times 10^2$	$1,143 \times 10^3$
1*	60	1,5	$8,740 \times 10^2$	$1,097 \times 10^3$
2	60	6,0	$1,232 \times 10^3$	$1,132 \times 10^3$
2*	60	6,0	$1,230 \times 10^3$	$1,116 \times 10^3$
3	80	1,5	$1,217 \times 10^3$	$1,189 \times 10^3$
3*	80	1,5	$1,014 \times 10^3$	$1,186 \times 10^3$
4	80	6,0	$1,495 \times 10^3$	$9,563 \times 10^2$
4*	80	6,0	$1,490 \times 10^3$	$8,946 \times 10^2$

* Corresponde às replicas dos ensaios
 TEV: Temperatura do evaporador (°C)
 Q: Vazão de alimentação (mL/min)
 CC: Concentração de Citral (mg Citral/g amostra)

Na Tabela 4.3 apresentam-se os níveis dos fatores que foram utilizados no planejamento; o nível inferior foi comumente representado por (-1), e nível superior por (+1). A faixa de valores foi estipulada de acordo com as características da matéria-prima segundo os resultados obtidos utilizando a técnica de CG-EM; e com o objetivo do processo a ser analisado estando em função dos componentes voláteis do óleo essencial.

Tabela 4.3: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2² em replicada

Variáveis	Nível -1 (inferior)	Nível +1 (superior)
TEV (°C)	60	80
Q (mL/min)	1,5	6,0

TEV: Temperatura do evaporador (°C)
 Q: Vazão de alimentação (mL/min)

Depois de definir os níveis das variáveis, montou-se a tabela do planejamento e executou-se no software *Statistic 7.0*, obtendo-se a resposta como é demonstrado na Tabela 4.4.

No caso em estudo analisou-se a concentração de Citral dos Destilados. A análise desta variável foi realizada por CG-EM.

Tabela 4.4: Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada e reposta do mesmo.

Ensaio	TEV (°C)	Q (mL/min)	CCD (mg Citral/g amostra)	
1	-1	-1	$8,829 \times 10^2$	$^*8,740 \times 10^2$
2	1	-1	$1,217 \times 10^3$	$^*1,014 \times 10^3$
3	-1	1	$1,232 \times 10^3$	$^*1,230 \times 10^3$
4	1	1	$1,495 \times 10^3$	$^*1,496 \times 10^3$

* Corresponde às replicas dos ensaios

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

CCD: Concentração de Citral no Destilado (mg Citral/g amostra)

Após a obtenção da matriz de planejamento da Tabela 4.4, aplica-se esta no software *Statistica 7.0* (*Statsoft Inc.*). Os efeitos principais das duas variáveis estudadas (TEV e Q) e o efeito de interação entre elas são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada.

Fator	Efeito	Erro	t ^a	p ^b	-95% ^c	+95% ^c
Média*	1179,662	25,425	46,398	0,000	1109,073	1250,252
(1)TEV (°C)*	251,675	50,849	4,949	0,008	55,248	196,427
(2)Q (mL/min)*	367,175	50,849	7,221	0,002	112,998	254,177
1 X 2	12,825	50,849	0,252	0,813	-64,177	77,002

*Estatisticamente significativo para um nível de confiança de 95%

^a Valor do coeficiente de regressão pelo erro, mede o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão ou resíduo

^b Probabilidade de significância. Se o nível de confiança é de 95%, p pode ter seu valor máximo de 0,05=5% para que o resultado seja significante.

^c Limites de confiança=efeito \pm valor de t tabelado (segundo tabela de distribuição de probabilidade (BARROS, 2001))

Os efeitos são estatisticamente confiáveis quando os limites não passam pelo zero.

A Figura 4.1 mostra uma análise dos efeitos através de gráfico de barras. Nele é considerado o valor máximo de $p\text{-level}=0,05$, relacionado com probabilidade de significância. No presente caso, o nível de confiança foi de 95%, assim p pode ter seu valor máximo de 0,05 o equivalente para um 5% para que o resultado seja significativo.

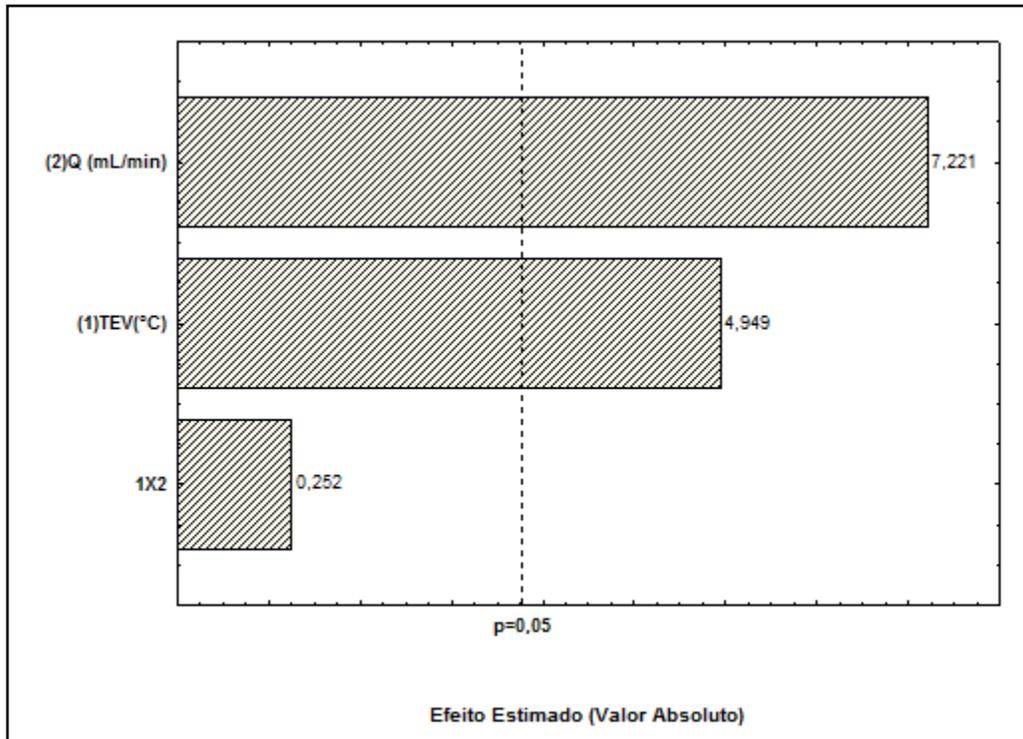


Figura 4.1: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada.

Através da Tabela 4.5 e da Figura 4.1, percebe-se que os efeitos que têm maior influência estatística, para um nível de confiança de 95%, sobre a variável de resposta, CCD, são TEV e Q, dentro da faixa de estudo pré-determinada (Tabela 4.2).

4.1.1. MODELO ESTATÍSTICO PARA O PLANEJAMENTO 2² EM REPLICADA

O modelo matemático que descreve o processo em estudo em termos de variáveis codificadas (nos níveis +1 e -1) e em termos dos efeitos significativos é:

$$\overline{CCD} = 1179,662 + 125,838 * \overline{TEV} + 183,588 * \overline{Q} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

Onde:

\overline{CCD} : Variável codificada para concentração de Citral no destilado;

\overline{TEV} : Variável codificada para a temperatura do evaporador no Destilador Molecular

\overline{Q} : Variável codificada para a vazão de alimentação no Destilador Molecular

Os valores codificados são utilizados para facilitar a análise sem que seja necessário falar de números. Em contrapartida, a tabela da ANOVA e os coeficientes da equação com dados reais tornam-se mais adequados para utilização. Assim, o modelo matemático que descreve o processo em estudo em termos de variáveis reais é:

$$CCD = -7,179 + 12,584 * TEV + 81,594 * Q \quad \text{Eq. (4.2)}$$

Onde:

CCD : Variável real para a concentração de Citral no destilado (mg Citral/ g amostra);

TEV : Variável real para a temperatura do evaporador no Destilador Molecular (°C)

Q : Variável codificada para a vazão de alimentação no Destilador Molecular (mL/min)

A validação do modelo foi determinada através da análise de variância (ANOVA). Os dados são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Análise de variância do planejamento fatorial completo 2^2 com replicada.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	396315,57	2	198157,79	47,15	5,79
Resíduos	21014,09	5	4202,82		
Falta de ajuste	328,96	1	328,96	0,064	7,71
Erro puro	20685,13	4	5171,28		
Total	417329,66	7			

% De Variação explicável	$\frac{SQ_R}{SQ_T} = 0,9496 \rightarrow 94,96\%$
% Máximo de variação explicável	$\frac{SQ_T - SQ_{EP}}{SQ_T} = 0,9504 \rightarrow 95,04\%$

R : Regressão; r : Resíduo; FAJ : Falta de ajuste; EP : Erro puro; SQ : Soma quadrática; GL : Graus de liberdade; MQ : Média quadrática; F_{cal} : Porcentagem de distribuição F calculada; F_{tab} : Porcentagem de distribuição F tabelada para o 95% de nível de confiança.

A razão entre a média quadrática da regressão (MQ_R) e a média quadrática dos resíduos (MQ_r) é utilizada para se dizer se o modelo é estatisticamente significativo, bastando para isso utilizar um teste F. Deve-se comparar a razão ($\frac{MQ_R}{MQ_r}$) com o F_{tab} correspondente ao nível de confiança de 95%. Para se considerar o modelo significativo, o valor da razão deve ser maior do que o valor de $F_{2,5}$ tabelado (BARROS *et al.*, 2003).

$$MQ_R / MQ_r > F_{2,5} \Rightarrow 47,15 > 5,79$$

Também pode-se usar um teste F da razão MQ_{FAP} / MQ_{EP} para avaliar se o modelo está bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{FAP} / MQ_{EP} significarão muita falta de ajuste, assim, para que não haja evidências de falta de ajuste do modelo, o valor desta razão deve ser menor do que o valor do ponto da distribuição $F_{1,4}$ tabelado, no nível de significância desejado.

$$MQ_{FAJ} / MQ_{EP} < F_{1,4} \Rightarrow 0,064 < 7,71$$

A partir dos dados mostrados na Tabela 4.6, nota-se que a porcentagem de variação explicada pelo modelo (94,96%) é alta e muito próxima da máxima variação explicável (95,04%). Além disso, a razão MQ_R / MQ_r (47,15) é mais de 8 vezes maior do que o valor tabelado de $F_{2,5}$ (5,79), a 95% de confiança e a razão MQ_{FAP} / MQ_{EJ} (0,064) é muito menor do que o valor $F_{1,4}$ (7,71). Com isso, pode-se estabelecer a boa qualidade do modelo.

A relação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados preditos pelo modelo é apresentada na Figura 4.2. Pode-se mostrar uma correspondência razoável dos dados experimentais ao modelo matemático.

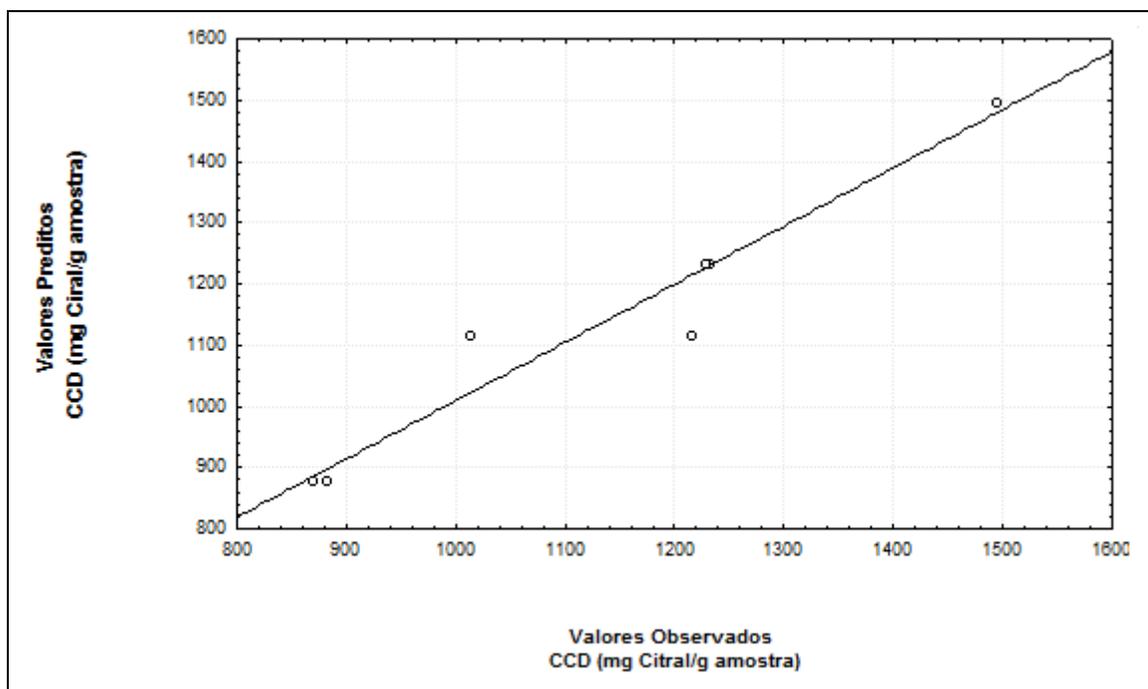


Figura 4.2: Correspondência entre os dados experimentais e o modelo matemático estabelecido a partir do planejamento fatorial completo 2^2 em replicada.

Os modelos acima descritos, equações 4.1 e 4.2, são válidos para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 4.2. Analisando-se a superfície de resposta na Figura 4.3(a) – 4.3(b), observa-se que há um aumento da Concentração de Citral no destilado com o aumento da temperatura do evaporador, e com o valor de vazão de alimentação. Para se obter uma concentração de Citral no destilado acima de $1,400 \times 10^3$ mg Citral/g amostra, é necessário trabalhar a uma temperatura superior a 80°C e vazões de alimentação dentro da faixa de estudo inicial.

Note-se através da Figura 4.3(a) e 4.3(b), que para aumentar a Concentração de Citral na corrente de Destilado, deve-se deslocar a faixa operacional no sentido do aumento da temperatura e aumento da vazão de alimentação.

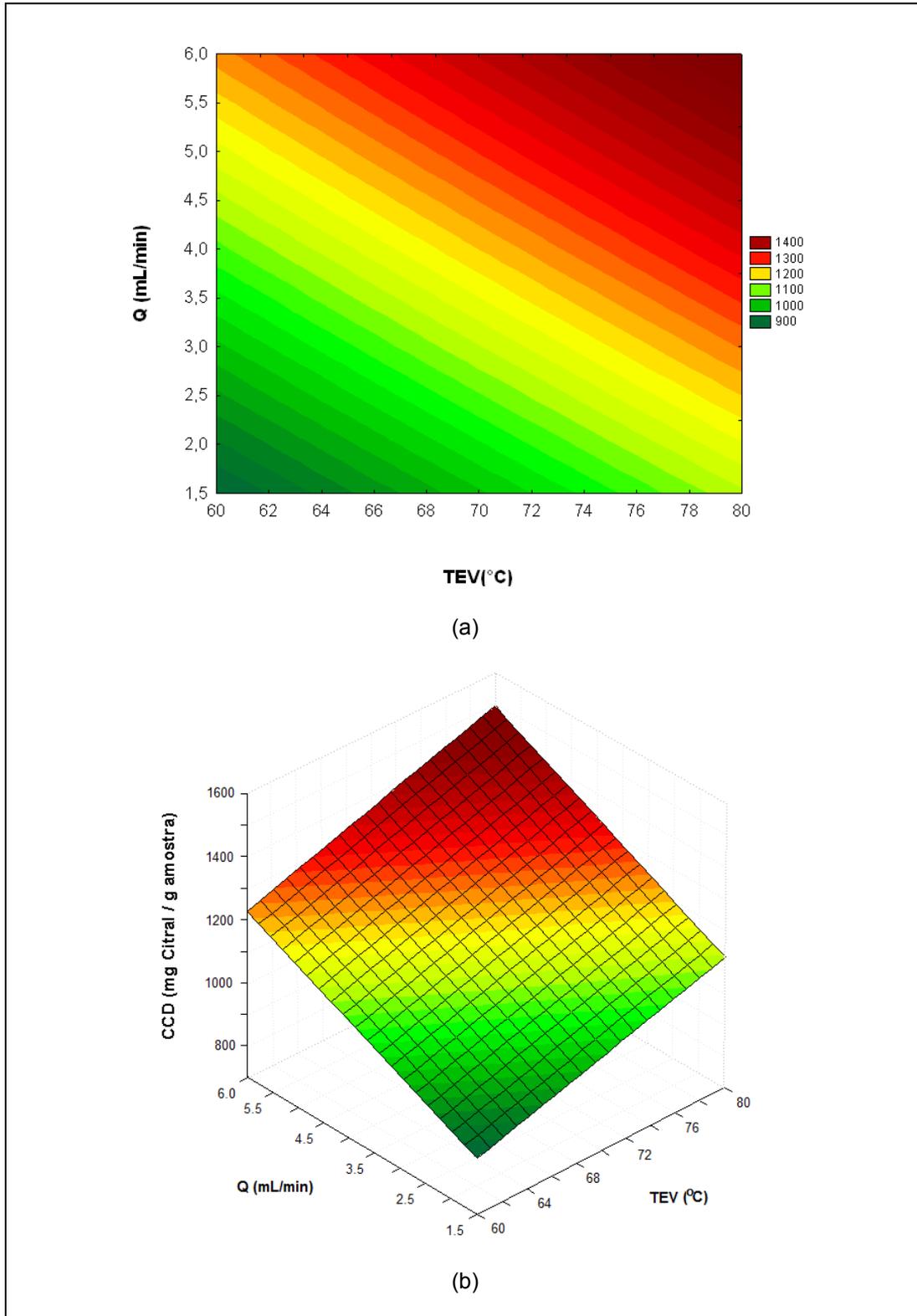


Figura 4.3: (a) Diagrama de contorno e (b) Superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2 com replicada.

4.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 2² COM PONTO CENTRAL

Com as conclusões obtidas pelo planejamento fatorial completo 2² em replicada, novos ensaios experimentais foram realizados seguindo o um planejamento 2² com repetições no ponto central. Um total de 06 ensaios com condições de temperatura do evaporador, TEV, na faixa de 60 °C – 120 °C e vazão de alimentação, Q, na faixa 1,5 mL/min – 4,5 mL/min, se realizassem. Nestes ensaios, foi considerada, novamente, a variação da Concentração de Citral no Destilado, CCD, com a vazão de alimentação, Q, e a variação com a temperatura do evaporador, TEV.

Devido aos resultados obtidos da avaliação operacional, descrita nas sessões 5.2 e 5.3, que evidenciam uma diminuição graúda no rendimento do processo em estudo (em termos das frações de produtos) com o aumento da quantidade do material no evaporador; a faixa da vazão de alimentação foi diminuída até 4,5 mL/min.

Na Tabela 4.7 apresentam-se as condições de operação e na Tabela 4.8 se encontram os rendimentos, em termos da variável resposta (Concentração de Citral) dos produtos do processo de Destilação Molecular (destilado e resíduo).

Tabela 4.7: Condições de operação para os ensaios segundo o planejamento fatorial completo 2² com ponto central.

Ensaio	TEV (°C)	Q(mL/min)
1	60	1,5
2	60	1,5
3	90	3,0
4	90	3,0
5	120	4,5
6	120	4,5

TEV: Temperatura do evaporador (°C)
Q: Vazão de alimentação (mL/min)

Tabela 4.8: Rendimentos dos destilados e dos resíduos obtidos dos ensaios de Destilação Molecular em termos da variável Concentração de Citral para o planejamento fatorial completo 2² com ponto central.

Ensaio	TEV (°C)	Q (mL/min)	CC (mg Citral/g amostra)	
			Destilado	Resíduo
1	60	1,5	8,829x10 ²	1,143x10 ³
2	60	4,5	1,181x10 ³	1,060x10 ³
3	90	3,0	1,309x10 ³	9,401x10 ²
4	90	3,0	1,277x10 ³	9,548x10 ²
5	120	1,5	1,679x10 ³	7,449x10 ²
6	120	4,5	2,048x10 ³	6,086x10 ²

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

CC: Concentração de Citral (mg Citral/g amostra)

Novamente, foi imprescindível verificar os limites do sistema; o nível inferior é comumente representado por (-1), e o nível superior por (+1). Na Tabela 4.9, apresentam-se os níveis dos fatores que serão utilizados no planejamento. A faixa de valores foi estipulada de acordo com o objetivo do processo em estudo e com as conclusões obtidas do planejamento anterior descrito na seção 4.1..

Tabela 4.9: Níveis das variáveis do planejamento fatorial completo 2² com ponto central.

Variáveis	Nível -1 (inferior)	Nível +1 (superior)
TEV (°C)	60	120
Q (mL/min)	1,5	4,5

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

Depois de definir os níveis das variáveis, montou-se a matriz do planejamento obtendo-se a resposta como demonstrada na Tabela 4.10. Novamente, analisou-se a concentração de Citral nos destilados. A análise desta variável foi realizada por análise de CG-EM.

Após a obtenção dos resultados da Tabela 4.10, aplicam-se estes no software *Statistica 7.0 (Statsoft Inc.)*. Os efeitos principais das duas variáveis estudadas (TEV e Q) e o efeito de interação entre elas são mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.10: Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central e reposta do mesmo.

Ensaio	TEV (°C)	Q (mL/min)	CCD (mg Citral/g amostra)
1	-1	-1	$8,829 \times 10^2$
2	1	-1	$1,679 \times 10^3$
3	-1	1	$1,181 \times 10^3$
4	1	1	$2,048 \times 10^3$
5	0	0	$1,309 \times 10^3$
6	0	0	$1,277 \times 10^3$

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

CCD: Concentração de Citral no Destilado (mg Citral/g amostra)

Tabela 4.11: Resultados do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

Fator	Efeito	Erro	t ^a	p ^b	-95% ^c	+95% ^c
Média*	1396,150	9,238	151,138	0,004	1278,775	1513,525
(1)TEV (°C)*	831,550	22,627	36,750	0,017	272,021	559,529
(2)Q (mL/min)*	333,550	22,627	14,741	0,043	23,021	310,529
1 X 2	35,450	22,627	1,567	0,362	-126,029	161,479

*Estatisticamente significativo para um nível de confiança de 95%

^a Valor do coeficiente de regressão pelo erro, mede o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão ou resíduo.

^b Probabilidade de significância. Se o nível de confiança é de 95% ,p pode ter seu valor máximo de 0,05=5% para que o resultado seja significativo.

^c Limites de confiança=efeito \pm valor de t tabelado (segundo a tabela de distribuição de probabilidade (BARROS, 2003)) Os efeitos são estatisticamente confiáveis quando os limites não passam pelo zero.

A Figura 4.4 mostra uma análise dos efeitos através de gráfico de barras. Nele é considerado o valor máximo de $p\text{-level}=0,05$, relacionado com probabilidade de significância. No presente caso, o nível de confiança é de 95%, assim p pode ter seu valor máximo de 0,05 (equivalente a 5%) para que o resultado seja significativo.

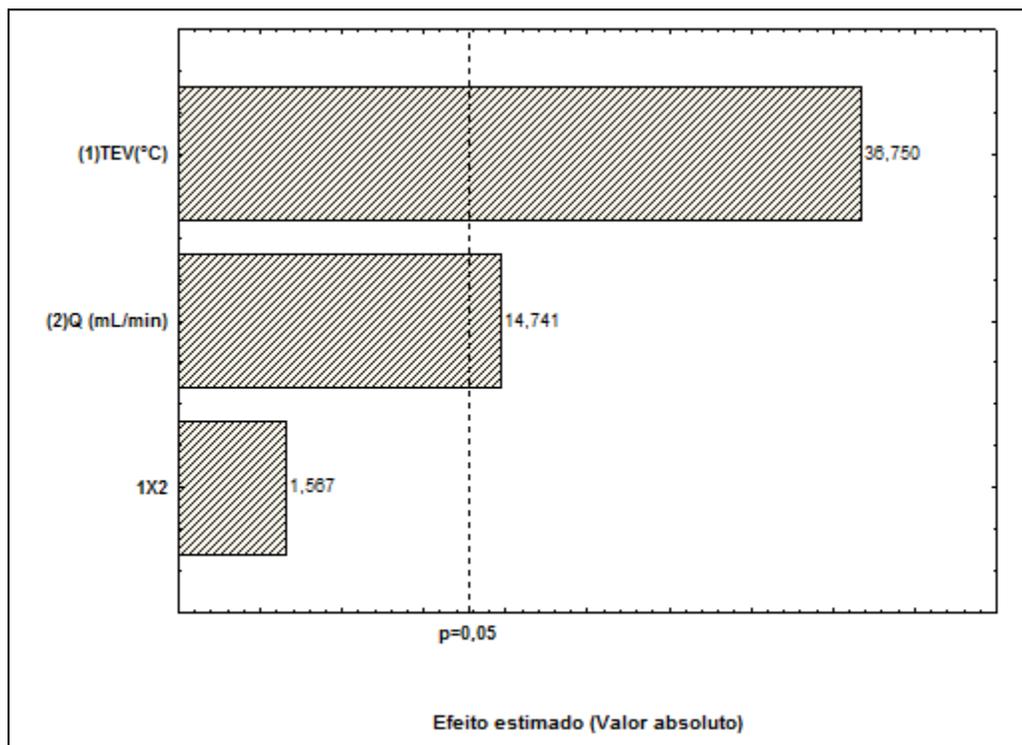


Figura 4.4: Gráfico de Pareto dos efeitos estimados do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

Através da Tabela 4.11 e da Figura 4.4, percebe-se novamente que são os efeitos das variáveis TEV e Q os que representam a maior influência estatística, para o nível de confiança de 95% na variável de resposta (CCD), dentro da faixa de estudo pré-determinada (Tabela 4.8).

4.2.1. MODELO ESTATÍSTICO DO PLANEJAMENTO 2² COM PONTO CENTRAL

Foi obtido o seguinte modelo matemático de primeira ordem para a variável CCD em termos de variáveis codificadas (nos níveis +1 e -1) e os efeitos significativos (TEV e Q):

$$\overline{CCD} = 1396,150 + 415,775 * \overline{TEV} + 166,775 * \overline{Q} \quad \text{Eq. (4.3)}$$

Onde:

\overline{CCD} : Variável codificada para porcentagem de conteúdo de Citral;

\overline{TEV} : Variável codificada para a temperatura do evaporador no Destilador Molecular

\overline{Q} : Variável codificada para a vazão de alimentação no Destilador Molecular

Os valores codificados são utilizados para facilitar a análise e não precisar falar em números. Em contrapartida, a tabela da ANOVA e os coeficientes da equação com dados reais tornam-se mais adequados para utilização. Assim, o modelo matemático que descreve o processo termos de variáveis reais é:

$$CCD = -184,725 + 13,859 * TEV + 111,183 * Q \quad \text{Eq. (4.4)}$$

Onde:

CCD : Variável real para a porcentagem de conteúdo de Citral (mg Citral/ g amostra)

TEV : Variável real para a temperatura do evaporador no Destilador Molecular (°C)

Q : Variável codificada para a vazão de alimentação no Destilador Molecular (mL/min)

A validação do modelo foi determinada através da análise de variância (ANOVA) para a resposta concentração de Citral na corrente de Destilado. Os dados da ANOVA são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Análise de variância do planejamento fatorial completo 2^2 com replicada

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	F_{cal}	F_{tab}
Regressão	802731,01	2	401365,50	35,74	9,55
Resíduos	33688,47	3	11229,49		
Falta de ajuste	33176,47	2	16588,24	32,40	199,5
Erro puro	512,00	1	512,00		
Total		5			

$$\% \text{ De Variação explicável} \quad \frac{SQ_R}{SQ_T} = 0,9597 \rightarrow 95,97\%$$

$$\% \text{ Máximo de variação explicável} \quad \frac{SQ_T - SQ_{EP}}{SQ_T} = 0,9994 \rightarrow 99,94\%$$

R : Regressão; r : Resíduo; FAJ : Falta de ajuste EP : Erro puro; SQ : Soma quadrática; GL : Graus de liberdade; MQ : Média quadrática; F_{cal} : Porcentagem de distribuição F calculada; F_{tab} : Porcentagem de distribuição F tabelada para o 95% de nível de confiança.

Para se considerar o modelo significativo, no nível de confiança do 95%, o valor da razão $\frac{MQ_R}{MQ_r}$ deve ser maior do que o valor de $F_{2,3}$ tabelado.

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{2,3} \Rightarrow 35,74 > 9,55$$

Também pode-se usar o teste F da razão MQ_{FAJ}/MQ_{EP} para avaliar se o modelo está bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{FAJ}/MQ_{EP} significarão muita falta de ajuste; assim para que não haja evidências de falta de ajuste do modelo, o valor desta razão deve ser menor do que o valor do ponto da distribuição $F_{2,1}$ tabelado, no nível de significância desejado.

$$MQ_{FAJ}/MQ_{EP} < F_{2,1} \Rightarrow 32,40 < 199,50$$

A partir dos dados mostrados na Tabela 4.12, nota-se que a porcentagem de variação explicada pelo modelo (95,97%) é próxima da máxima variação explicável (99,94%). Além disso, a razão MQ_R/MQ_r (35,74) é mais de 03 vezes maior do que o valor tabelado de $F_{2,3}$ (9,55), a 95% de confiança e a razão MQ_{FAP}/MQ_{EP} (32,40) é menor do que o valor $F_{2,1}$ (199,5). Com isso, pode-se estabelecer a boa qualidade do modelo obtido para a previsão da Concentração de Citral nos produtos de destilado obtidos do processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão.

A relação entre os dados obtidos experimentalmente e os dados preditos pelo modelo é apresentada na Figura 4.5. Pode-se mostrar a boa correspondência dos dados experimentais ao modelo matemático.

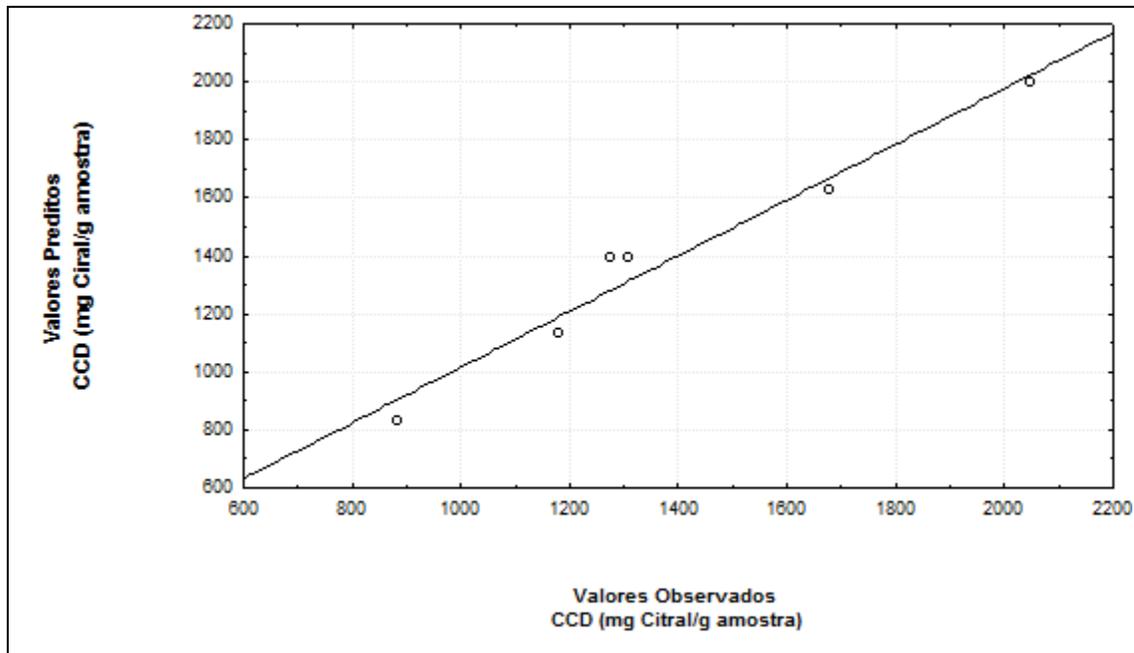


Figura 4.5: Correspondência entre os dados experimentais e o modelo matemático estabelecido a partir do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

Os modelos acima descritos (equações 4.3 e 4.4) são válidos para a faixa de trabalho mencionada na Tabela 4.8. As Figura 4.6 (a) e (b) apresentam as superfícies geradas pelos modelos obtidos nas equações 4.3 e 4.4, representando a influência da temperatura do evaporador (TEV) e a vazão de alimentação (Q) sob a resposta estudada.

Analisando-se a superfície de resposta na Figura 4.6(a) – (b), observa-se que há um aumento do percentual de conteúdo do Citral com o aumento da temperatura e com o valor de vazão de alimentação.

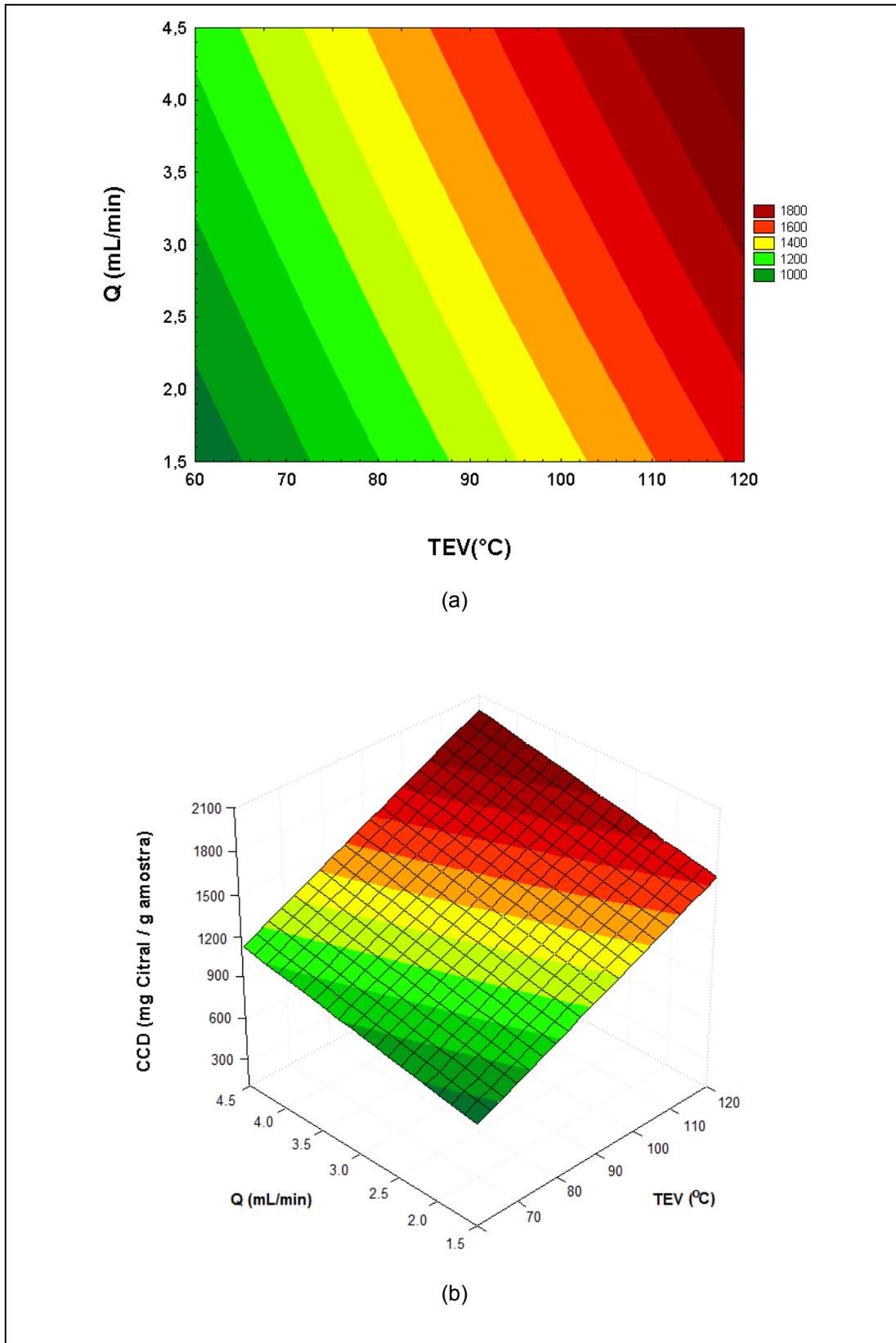


Figura 4.6: (a) Diagrama de contorno e (b) Superfície de resposta do planejamento fatorial completo 2^2 com repetição no ponto central.

4.3. CONCLUSÕES

Através do planejamento fatorial, realizou-se a avaliação das variáveis do processo. Os resultados mostram que a vazão de alimentação (Q) e a temperatura do evaporador (TEV) são variáveis significativas para o intervalo experimental estudado. Também, é evidente que a temperatura deve ser a maior possível, pois quando este valor aumenta a Concentração de Citral no Destilado também aumenta.

Os modelos algébricos em termos das variáveis de processo, obtidos pelos planejamentos fatoriais completos (em réplica e com ponto central), mostram-se eficientes e significativas para estimar a Concentração de Citral na corrente de destilado obtida após o processo de Destilação Molecular.

CAPÍTULO 5
AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO
MOLECULAR

5. *AValiação DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR*

Neste capítulo, será apresentada a avaliação de uma etapa de Destilação Molecular a partir das frações de destilado e de resíduo (rendimento do processo), da razão D/R (Destilado/Resíduo) e pela Concentração de Citral nos destilados e nos resíduos.

5.1. *ANÁLISE DE UMA ETAPA DE DESTILAÇÃO MOLECULAR*

Com os ensaios realizados segundo os planejamentos experimentais, já descritos no Capítulo 4, condições operacionais de temperatura do evaporador (TEV) e vazão de alimentação (Q) foram testadas para avaliar e analisar o processo de Destilação Molecular. O resumo dessas condições operacionais está descrito na Tabela 5.1.

Nesta avaliação, não serão expostas as réplicas dos ensaios realizados.

Tabela 5.1: Condições operacionais dos ensaios do processo de Destilação Molecular.

TEV (°C)	Q (mL/min)	Volume de Alimentação (mL)	Temperatura do Condensador (°C)	Pressão (mtorr)
60	1,5	100	10	37
	4,5	100	10	37
	6,0	100	10	37
80	1,5	100	10	37
	4,5	100	10	37
	6,0	100	10	37
90	3,0	100	10	37
120	1,5	100	10	37
	4,5	100	10	37

TEV: Temperatura do evaporador (°C)
Q: Vazão de alimentação (mL/min)

5.2. ANÁLISE A PARTIR DAS FRAÇÕES DE PRODUTOS DO PROCESSO

O óleo essencial de Capim-Limão foi submetido a uma etapa de Destilação Molecular que foi conduzida em uma pressão constante (37 mtorr) e produziu duas correntes de saída: uma de destilado e outra de resíduo. Para cada ensaio realizado, as massas destas correntes foram medidas (Tabela 5.2). Com estas medições foi possível calcular as frações mássicas de destilado e de resíduo através da seguinte expressão:

$$\text{Fração de destilado ou resíduo}(\%) = \frac{\text{massa de destilado ou resíduo}}{\text{massa de produto}} * 100$$

onde a massa de produto constitui a soma das massas de destilado e resíduo obtidas.

A Tabela 5.2 apresenta os cálculos das frações de destilado e de resíduo para cada um dos ensaios realizados. Através de uma interpretação gráfica, pode-se estabelecer melhor a influência das condições operacionais sob o rendimento do processo em estudo. Ao analisar todas as temperaturas do evaporador consideradas (60°C; 80°C e 120°C), nota-se que a fração de destilado tem uma tendência de diminuição com o aumento da vazão de alimentação (Figura 5.1). O caso contrario acontece com a corrente de resíduo (Figura 5.2). O anterior deve-se ao efeito da vazão de alimentação sobre a transferência de massa, pois ao se aumentar a vazão de alimentação ocorre uma diminuição na transferência de massa, o que causa o aumento do material dentro do evaporador. Assim, a fração de destilado diminui com a redução da transferência de massa e, portanto, a fração de resíduo aumenta.

Tabela 5.2: Determinação das massas e das frações de destilado e de resíduo.

TEV (°C)	Q (mL/min)	Massa de destilado (g)	Massa de resíduo (g)	Fração de destilado (%)	Fração de resíduo (%)
60	1,5	14,8919	59,0239	20,1471	79,8529
	4,5	1,4485	78,8498	1,8039	98,1961
	6,0	1,1313	80,8737	1,3796	98,6204
80	1,5	29,7062	60,6876	32,8631	67,1369
	4,5	2,5888	75,6961	3,3069	96,6931
	6,0	2,0073	79,5858	2,4601	97,5399
90	3,0	11,3398	76,3622	12,9299	87,0701
120	1,5	56,9794	23,9524	70,4042	29,5958
	4,5	7,3559	76,7174	8,7494	91,2506

TEV: Temperatura do evaporador (°C)
Q: Vazão de alimentação (mL/min)

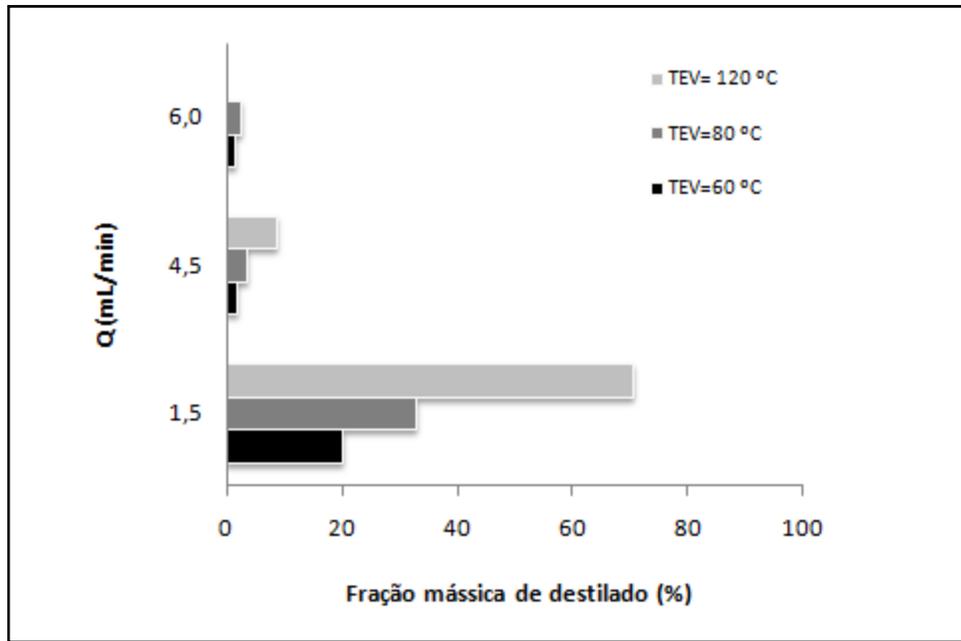


Figura 5.1: Fração mássica de destilado em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).

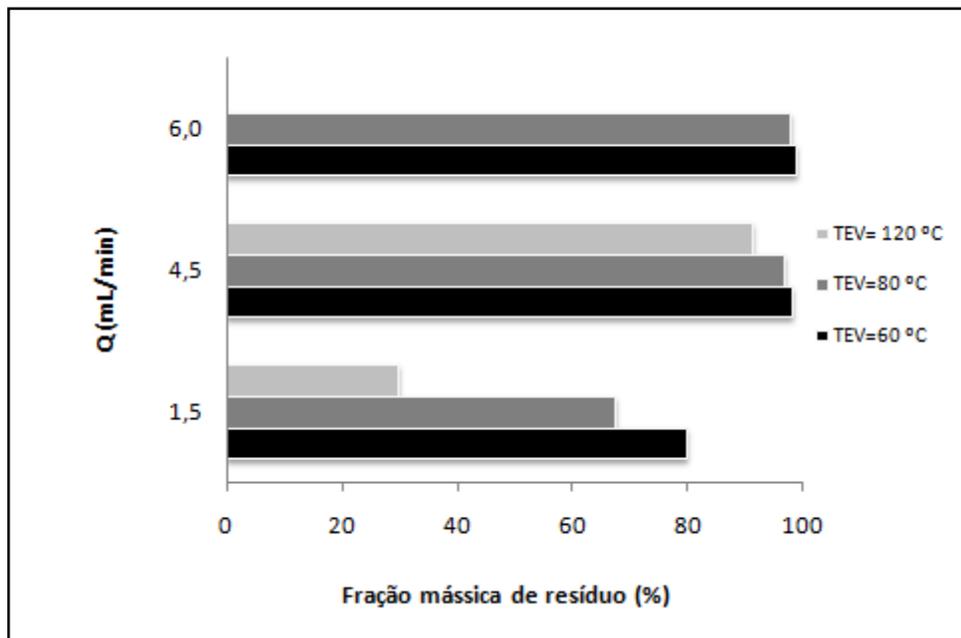


Figura 5.2: Fração mássica de resíduo em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).

5.3. ANÁLISE A PARTIR DA RAZÃO DE PRODUTOS (D/R) DO PROCESSO

O estudo anterior indicou que baixas vazões de alimentação e altas temperaturas devem ser utilizadas para obter um rendimento do processo aproximadamente igual a 70%; mas com estes resultados, torna-se difícil estabelecer uma estratégia de operação como a mais propícia para concentrar o Citral.

O objetivo agora foi realizar outra análise do processo para continuar discutindo acerca das estratégias operacionais para condução das corridas de Destilação Molecular para concentrar o Citral. Assim, se estabeleceu como outra abordagem a avaliação do processo de Destilação Molecular pela razão destilado/resíduo, também conhecida como *split ratio* (MARTINS *et al.*, 2006).

A razão destilado/resíduo ou D/R é calculada da seguinte forma: quando a matéria-prima é submetida à Destilação Molecular, as frações leves do líquido migram para a superfície do condensador, formando um produto mais leve denominado destilado (*D*). As frações menos voláteis, que não migram do evaporador para o condensador formam um produto denominado resíduo (*R*). As massas destas duas correntes foram medidas e a razão é calculada através da seguinte expressão:

$$\text{Razão } D/R = \frac{\text{massa de destilado}}{\text{massa de resíduo}}$$

A razão D/R constitui um importante parâmetro de avaliação do processo de Destilação Molecular que incorpora os efeitos da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, no qual os resultados a serem obtidos podem ser utilizados no *scale up* do equipamento (MARTINS *et al.*, 2006).

O critério de avaliação deste parâmetro foi em relação às condições operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação. A Tabela 5.3 resume os resultados obtidos para as faixas de operação e em resposta está à razão D/R.

Tabela 5.3: Condições operacionais da Destilação Molecular em função da razão D/R.

TEV (°C)	Q (mL/min)	Massa de destilado (g)	Massa de resíduo (g)	D/R
60	1,5	14,8919	59,0239	0,2523
	4,5	1,4485	78,8498	0,0184
	6,0	1,1313	80,8737	0,0140
80	1,5	29,7062	60,6876	0,4895
	4,5	2,5888	75,6961	0,0342
	6,0	2,0073	79,5858	0,0252
90	3,0	11,3398	76,3622	0,1485
120	1,5	56,9794	23,9524	2,3789
	4,5	7,3559	76,7174	0,0959

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

D/R: Razão Destilado/Resíduo

A Figura 5.3 permite mostrar uma relação de proporcionalidade direta com a temperatura do evaporador, ou seja, que com o aumento da temperatura obtem-se um aumento da razão D/R. Todavia, existe uma proporcionalidade inversa com a vazão de alimentação, ou seja, as baixas vazões de alimentação permitem obter as maiores razões entre os produtos da Destilação Molecular.

Dos resultados obtidos fica claro que, para vazões superiores a 4,5 mL/min, a razão D/R tem uma tendência quase constante ou pouco variável para cada uma das temperaturas do evaporador em estudo. Assim, as vazões dos resíduos são maiores do que as vazões dos destilados, fato que se encontra evidenciado nas massas das correntes obtidas após o processo de Destilação Molecular.

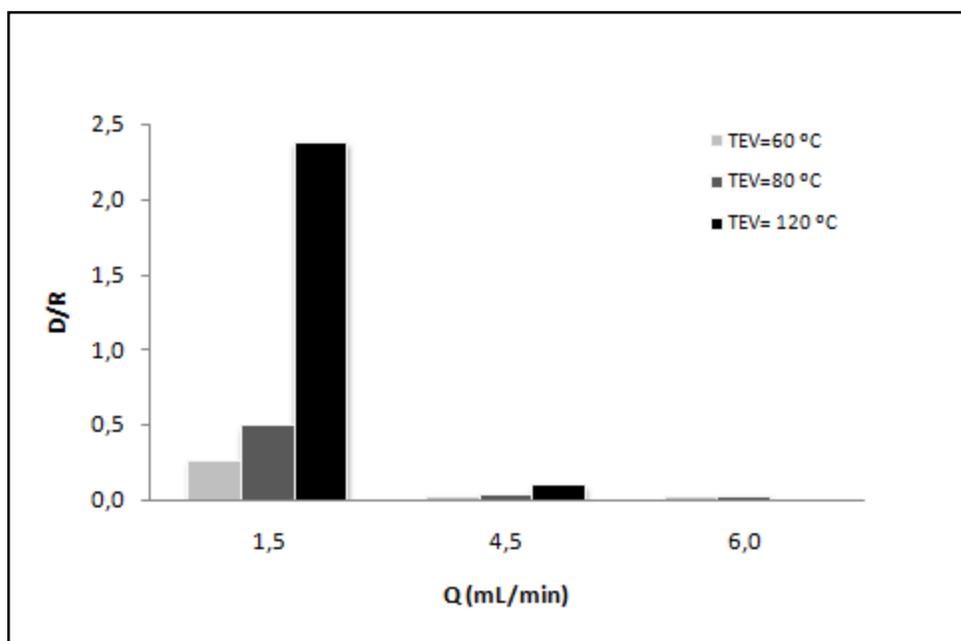


Figura 5.3: Relação entre a razão D/R com a vazão de alimentação (Q) e a temperatura do evaporador (TEV).

Na continuação, será discutida a influência das variáveis operacionais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação sobre a variável Concentração de Citral.

5.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PELA CONCENTRAÇÃO DE CITRAL NOS DESTILADOS E NOS RESÍDUOS

As correntes obtidas após o processo de Destilação Molecular (destilado e resíduo) foram analisadas por CG-EM para quantificar o Citral. Assim, conseguiu-se avaliar a concentração deste componente para cada uma das condições operacionais, em relação à concentração de Citral na matéria-prima inicial ($9,908 \times 10^2$ mg Citral/g amostra).

Na Tabela 5.4, encontram-se os resultados das análises para cada um dos produtos do processo; no qual se observa a influência das condições operacionais no processo de geração das correntes e, conseqüentemente, na concentração de Citral nas correntes de destilado.

Tabela 5.4: Concentração de Citral nas correntes obtidas após processo de Destilação Molecular.

TEV (°C)	Q (mL/min)	Concentração de Citral (mg Citral/g amostra)	
		Destilado	Resíduo
60	1,5	$8,829 \times 10^2$	$1,143 \times 10^3$
	4,5	$1,181 \times 10^3$	$1,060 \times 10^3$
	6,0	$1,232 \times 10^3$	$1,132 \times 10^3$
80	1,5	$1,217 \times 10^3$	$1,189 \times 10^3$
	4,5	$1,275 \times 10^3$	$1,101 \times 10^3$
	6,0	$1,495 \times 10^3$	$9,563 \times 10^2$
90	3,0	$1,309 \times 10^3$	$9,401 \times 10^2$
120	1,5	$1,679 \times 10^3$	$7,449 \times 10^2$
	4,5	$2,048 \times 10^3$	$6,086 \times 10^2$

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram o comportamento da concentração de Citral nos destilado e no resíduo, em função da vazão de alimentação (Q) e a temperatura do evaporador (TEV). Evidencia-se que, para a corrente de destilado (Figura 5.4), quanto menor for a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, a transferência de calor diminui e, como consequência, a Concentração de Citral na corrente é menor. Com o aumento da temperatura do evaporador até 120 °C e uma vazão de alimentação de 4,5 mL/min, a concentração de Citral no destilado aumenta devido ao aumento na taxa de evaporação dos componentes mais voláteis nesta corrente.

Ao analisar de forma independente o efeito da vazão de alimentação (Q) sobre a concentração de Citral no destilado, observa-se pouca influência resultando em pequenas variações da concentração de Citral na corrente de destilado para uma mesma temperatura do evaporador.

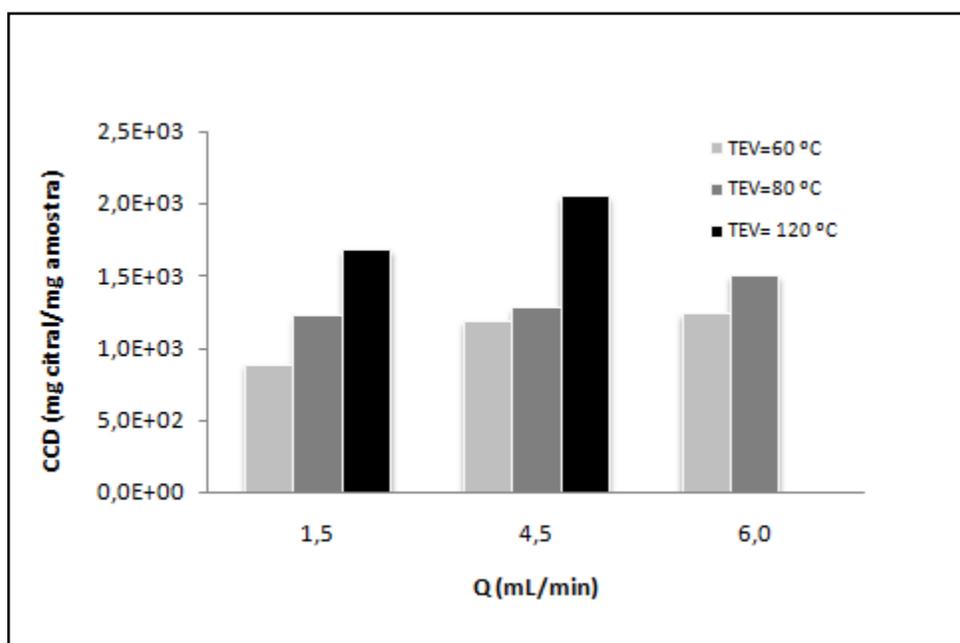


Figura 5.4: Concentração de Citral na corrente de Destilado (CCD) em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).

A concentração de Citral na corrente de resíduo está descrita na Tabela 5.4 e graficada na Figura 5.5. Nesta última, a Concentração de Citral apresenta uma tendência, inicial, de um leve aumento da Concentração de Citral nos resíduos até a temperatura de 80 °C e depois uma diminuição considerável com o aumento da temperatura do evaporador (TEV), que, de forma geral, poderia interpretar-se como um comportamento oposto à corrente de destilado e que estabelece que as duas correntes, destilado e resíduo, têm comportamentos e tendências complementares segundo as condições operacionais experimentais.

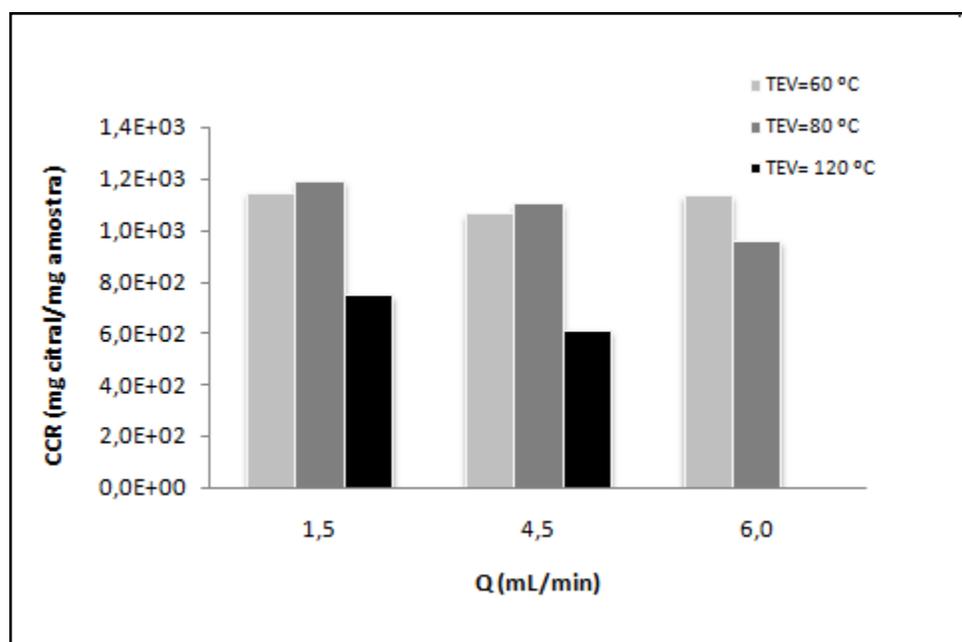


Figura 5.5: Concentração de Citral na corrente de Resíduo (CCR) em função da vazão de alimentação (Q) e temperatura do evaporador (TEV).

Assim, foram a estas baixas temperaturas testadas (60 °C e 80 °C), onde a concentração de Citral no resíduo foi maior ou um pouco menor que na corrente de

destilado, fato que é devido à presença de componentes mais voláteis, com pesos moleculares e pressões de vapor intermediários, que são recuperados na corrente de resíduo; como consequência do anterior, mais de uma etapa de destilação foi necessária para concentrar o Citral na corrente de destilado com brandas temperaturas de operação.

5.5. CONCLUSÕES

Os resultados alcançados neste trabalho mostraram que, nas condições experimentais estudadas, a eficiência do processo de Destilação Molecular (em termos das frações mássicas de produtos de processo (destilado e resíduo)) é altamente dependente da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação.

O estudo de avaliação de uma etapa de Destilação Molecular mostrou que, dentre os parâmetros e as variáveis estudadas, a razão mássica dos produtos de processo (destilado/resíduo, D/R) foi bastante dependente das condições experimentais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação, apresentando uma relação de proporcionalidade direta com a temperatura do evaporador e uma relação de proporcionalidade inversa com a vazão de alimentação.

Partindo-se da amostra de óleo essencial de Capim-Limão, com uma etapa de Destilação Molecular, foi possível se obter experimentalmente concentrações de Citral em torno de $2,048 \times 10^3$ mg Citral/g amostra, quando comparado com a amostra de óleo essencial inicial, que apresenta uma concentração de Citral de $9,908 \times 10^2$ mg Citral/g amostra.

CAPÍTULO 6
ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

6. ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

O objetivo deste capítulo é descrever as análises cromatográficas do óleo essencial de Capim-Limão e das amostras obtidas após o processo de Destilação Molecular.

6.1. ANÁLISES POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSA DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR DESTILAÇÃO MOLECULAR DO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO

As análises realizadas através de cromatografia gasosa constituíram um método físico de separação no qual os componentes voláteis das amostras em estudos foram distribuídos entre duas fases: uma denominada estacionária e a outra denominada móvel. Estes ensaios não só permitiram separar estes componentes, mas também identificar e quantificar alguns dos componentes presentes nas amostras.

A amostra de óleo essencial de Capim-Limão e as amostras obtidas por Destilação Molecular foram injetadas no cromatógrafo a gás. A análise qualitativa dos compostos voláteis consistiu na comparação dos tempos de retenção e dos espectros de massas, obtidos na espectrometria de massas na faixa da relação massa/carga de 20 m/z a 650 m/z.

O tempo de retenção constituiu uma propriedade que foi característica em cada amostra. Com as condições adequadas de temperatura e fluxo (descritas no Capítulo 3) foi reproduzido o tempo de retenção de cada padrão com os tempos de retenção dos picos detectáveis em cada uma das amostras analisadas, além disso, as análises dos espectros de massas obtidas para nove compostos voláteis predominantes indicaram a presença de 2,3-butanedieno, α -pineno, mirceno, citronela, linalool, terpinen-4-ol, cariofileno, citral e valenceno. A identificação dos compostos enumerados é mostrada na Tabela 6.1, juntamente com seu peso e fórmula molecular.

Tabela 6.1: Compostos identificados no óleo essencial de Capim-Limão e nas amostras obtidas do processo de Destilação Molecular.

Pico	Composto	Peso Molecular (g/mol)	Fórmula Molecular
0	Solvente (etanol)	46,07	C ₂ H ₆ O
1	2,3-butanedieno	86,09	C ₄ H ₆ O ₂
2	α -pineno	136,23	C ₁₀ H ₁₆
3	Mirceno	136,23	C ₁₀ H ₁₆
4	Citronela	124,25	C ₁₀ H ₁₈ O
5	Linalool	124,25	C ₁₀ H ₁₈ O
6	Terpinen-4-ol	154,25	C ₁₀ H ₁₈ O
7	Cariofileno	204,36	C ₁₅ H ₂₄
8	Citral	152,23	C ₁₀ H ₁₆ O
9	Valenceno	204,35	C ₁₅ H ₂₄

Algumas classes químicas de compostos importantes foram identificadas como grupos químicos pertencentes às amostras em estudo; tais classes químicas foram:

- Os terpenos, no qual pode ser classificado o mirceno.
- Os sesquiterpeno, no qual está o valenceno o cariofileno.
- Os alcoóis que correspondem a o grupo conformado pelo linalool, e pelo terpinen-4-ol.
- Os aldeídos, ao qual pertencem o citral e a citronela.

A análise quantitativa foi realizada para o componente de Citral e foi estabelecida como uma relação entre a área produzida por este pico que foi proporcional à concentração do mesmo em cada uma das amostras injetadas.

Um cromatograma típico do óleo essencial de Capim-Limão é apresentado na Figura 6.1. Observa-se, que o componente majoritário, pico 8, corresponde ao composto Citral formado pelos isômeros neral e geranial pertencentes à classificação química dos aldeídos. A Concentração de Citral foi determinada pela injeção do padrão de concentração 0,4 mg/mL e os resultados destas análises foram apresentados no Capítulo 4.

O óleo essencial de Capim-Limão foi processado por meio da Destilação Molecular, utilizando-se diferentes condições de operação para a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Cada corrida de destilação molecular originou duas correntes: uma de destilado e uma de resíduo, as quais foram analisadas com relação à Concentração de Citral. O perfil cromatográfico obtido para cada um destes produtos evidenciou que, com o aumento da temperatura, as amostras de destilado apresentaram maior quantidade de Citral do que as amostras de resíduo (Figuras 6.2 a 6.5), como era esperado, pois as moléculas dos componentes mais voláteis estão sendo concentradas no destilado.

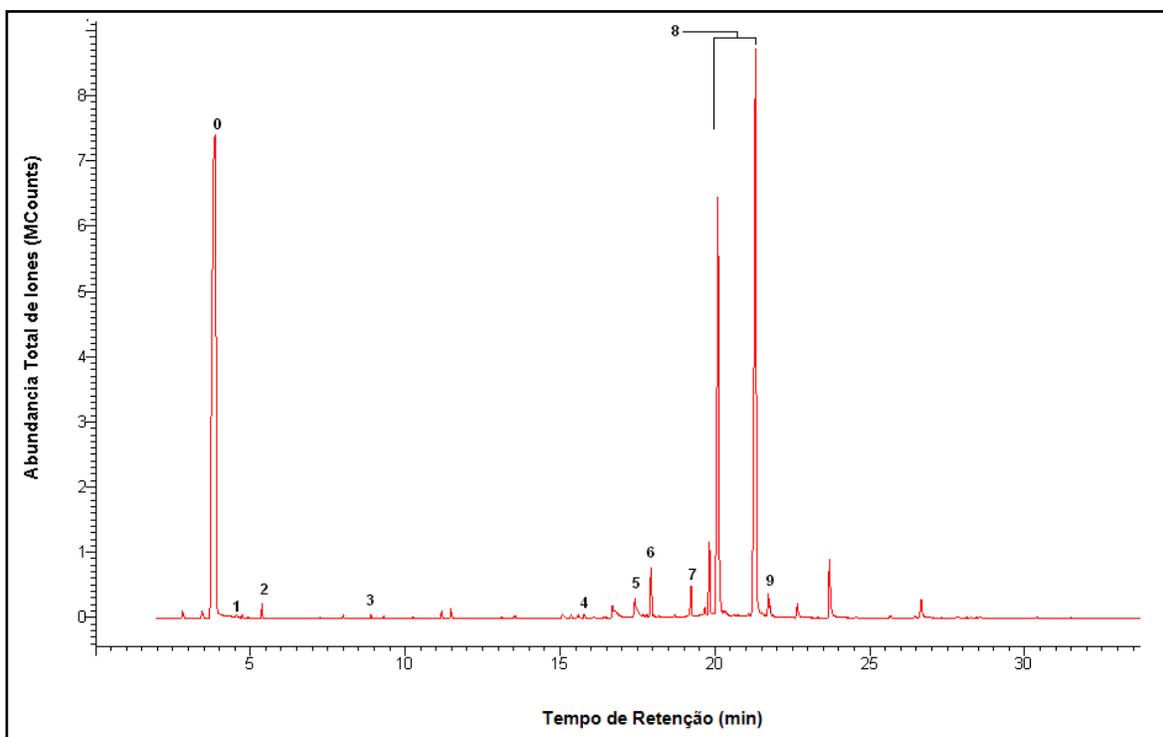


Figura 6.1: Cromatograma obtido por CG-EM da amostra de óleo essencial de Capim-Limão.

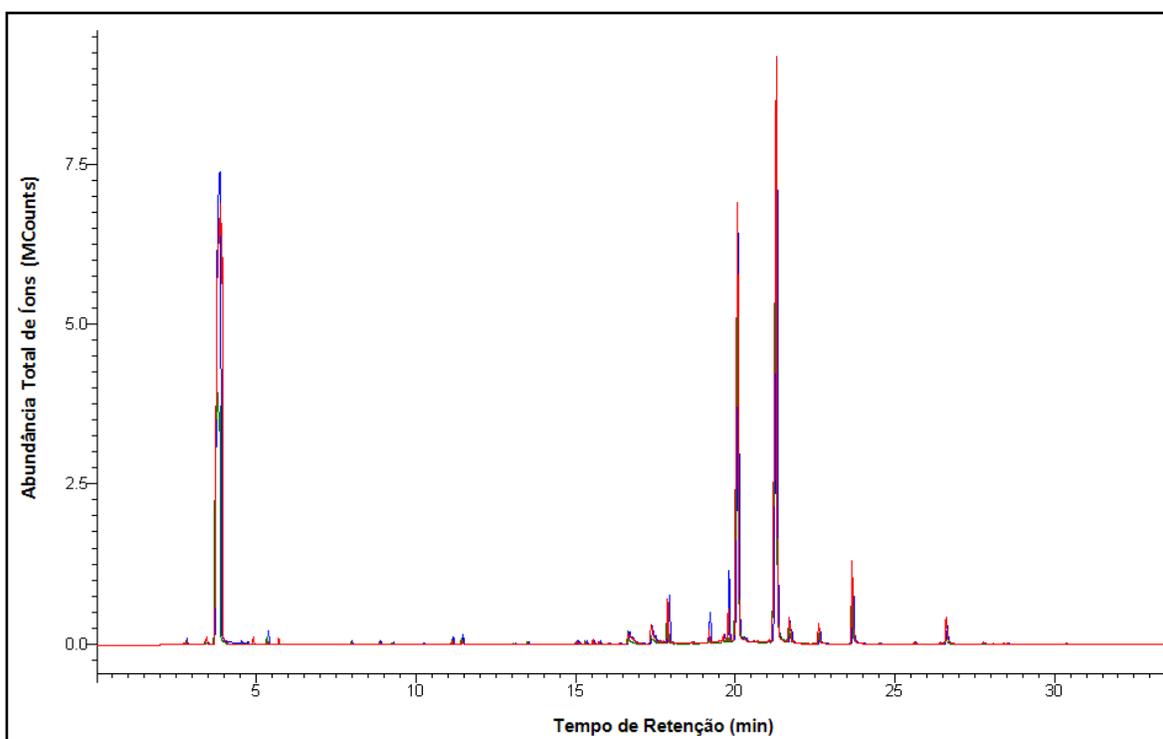


Figura 6.2: Cromatogramas obtidos por CG-EM a $TEV= 60^{\circ}C$ e $Q=1,5mL/min$ (— amostra; — destilado e — resíduo).

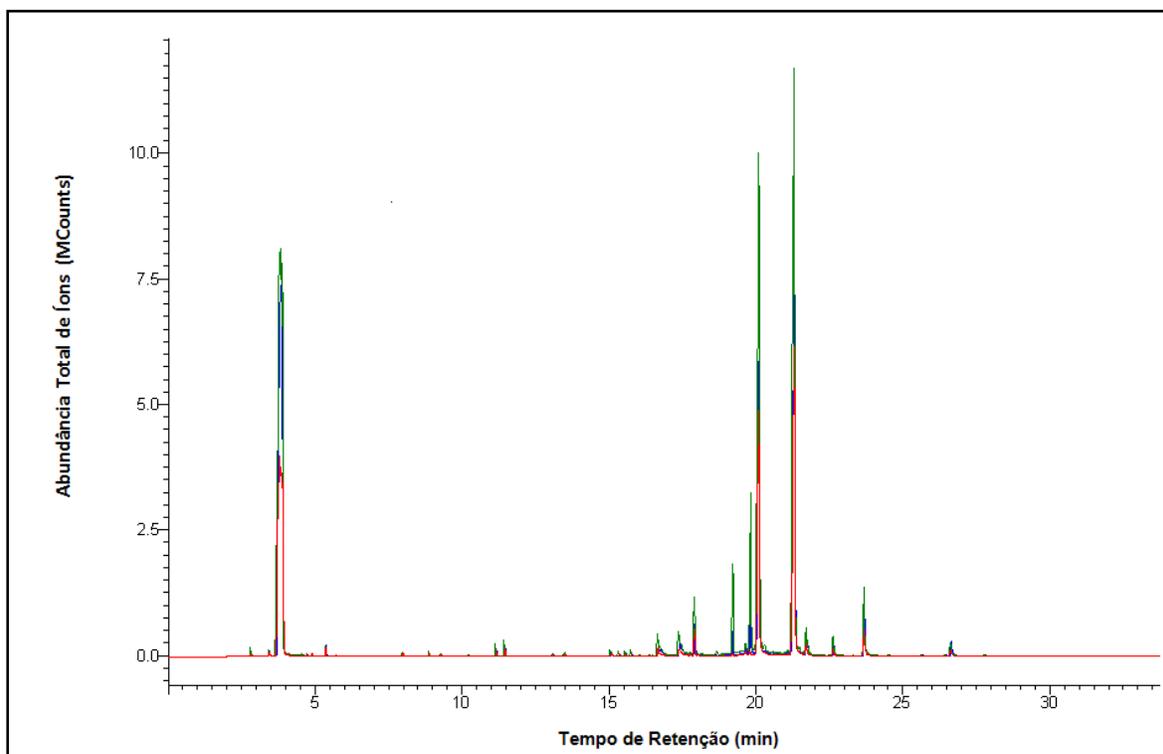


Figura 6.3: Cromatogramas obtidos por CG-EM a $TEV= 120^{\circ}C$ e $Q=1,5mL/min$ (___ amostra; ___ destilado e ___ resíduo).

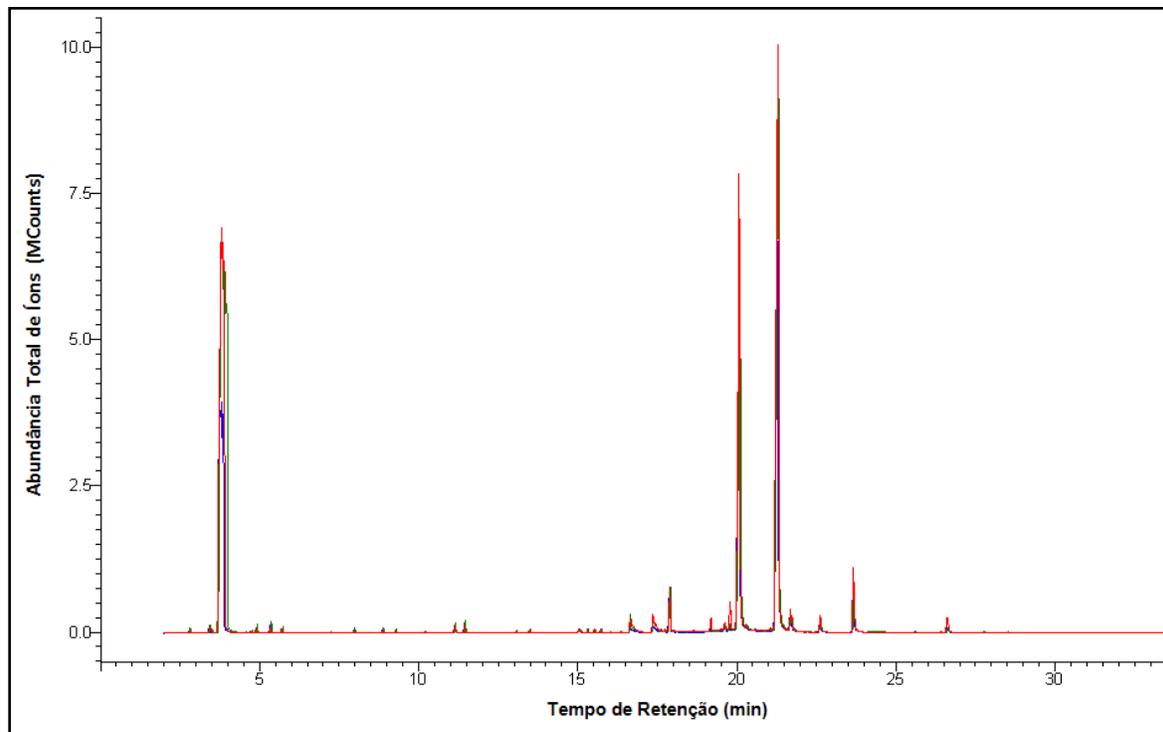


Figura 6.4: Cromatogramas obtidos por CG-EM para destilados a $TEV= 60^{\circ}C$ e ___ $Q=1,5 mL/min$; ___ $Q=4,5 mL/min$ e ___ $Q=6,0 mL/min$.

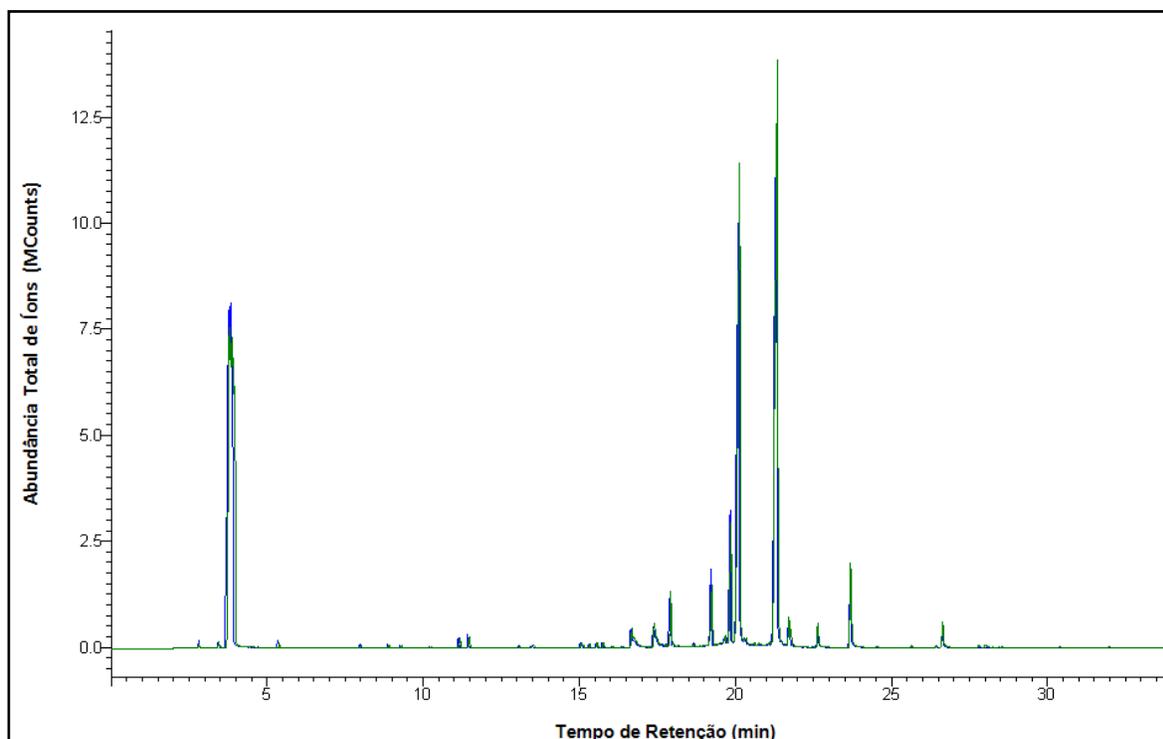


Figura 6.5: Cromatogramas obtidos por CG-EM para destilados a $TEV = 120^{\circ}C$ e $Q = 1,5 \text{ mL/min}$ e $Q = 4,5 \text{ mL/min}$.

6.2. CONCLUSÕES

A CG-EM tem sido utilizada com grande êxito, pela capacidade como técnica analítica de resolução das amostras complexas como é o caso dos óleos essenciais. Os objetivos destas análises foram estabelecer a composição química parcial do óleo, testar a qualidade e pureza e determinar a quantidade de seu principal componente bioativo, o Citral.

Realizou-se a identificação de nove (09) compostos (2,3-butanedieno, α -pineno, mirceno, citronela, linalool, terpinen-4-ol, cariofileno, citral e valenceno), presentes nas amostras do óleo essencial de Capim-Limão e nas correntes obtidas após o processo de Destilação Molecular (destilado e resíduo), por meio de métodos de reconhecimento de

padrões, de alta pureza química, aplicados a dados procedentes das análises realizadas por CG-EM. Os dados utilizados foram o tempo de retenção, o espectro de massa e as áreas dos picos representativos do cromatograma.

CAPÍTULO 7
CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS

7. CARACTERIZAÇÕES ANALÍTICAS

Este capítulo apresenta as análises químicas e espectrofotométricas (grau de acidez, massa específica e características colorimétricas) do conjunto de mostras de obtidas do processo de Destilação Molecular. Este estudo permitirá avaliar a adequação da incorporação da cor como um parâmetro avaliador da qualidade destas frações.

7.1. AVALIAÇÃO DE COR POR ESPECTROFOTOMETRIA UV-VISÍVEL

7.1.1. COORDENADAS DA COR NO SISTEMA CIELAB

A valoração organoléptica da cor foi realizada pela comparação da coloração que apresentaram as amostras obtidas do processo de Destilação Molecular. Esta comparação das cores pode ser evidenciada nas Figuras 7.1 e 7.2, mostrando uma gama de cores amarelas. Para uma maior sustentação da percepção da coloração das amostras, foram realizadas análises de espectrometria UV - VIS. Esta avaliação permitiu determinar uma coloração específica para cada uma das amostras.

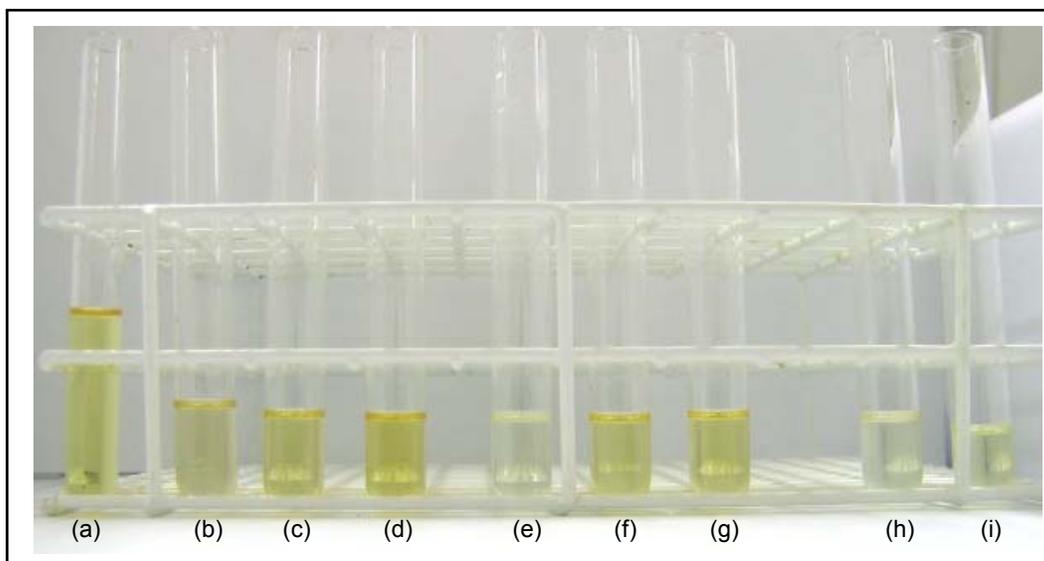


Figura 7.1: Comparação organoléptica de amostras de destilado obtidas do processo de Destilação Molecular com condições: (a) amostra inicial de óleo essencial (b) TEV=60 °C e Q=1,5 mL/min, (c) TEV=60 °C e Q=4,5 mL/min, (d) TEV=60 °C e Q=6,0 mL/min, (e) TEV=80 °C e Q=1,5 mL/min, (f) TEV= 80 °C e Q=4,5 mL/min, (g) TEV=80 °C e Q=6,0 mL/min, (h) TEV=120 °C e Q=1,5 mL/min, (i) TEV= 120 °C e Q=4,5 mL/min.

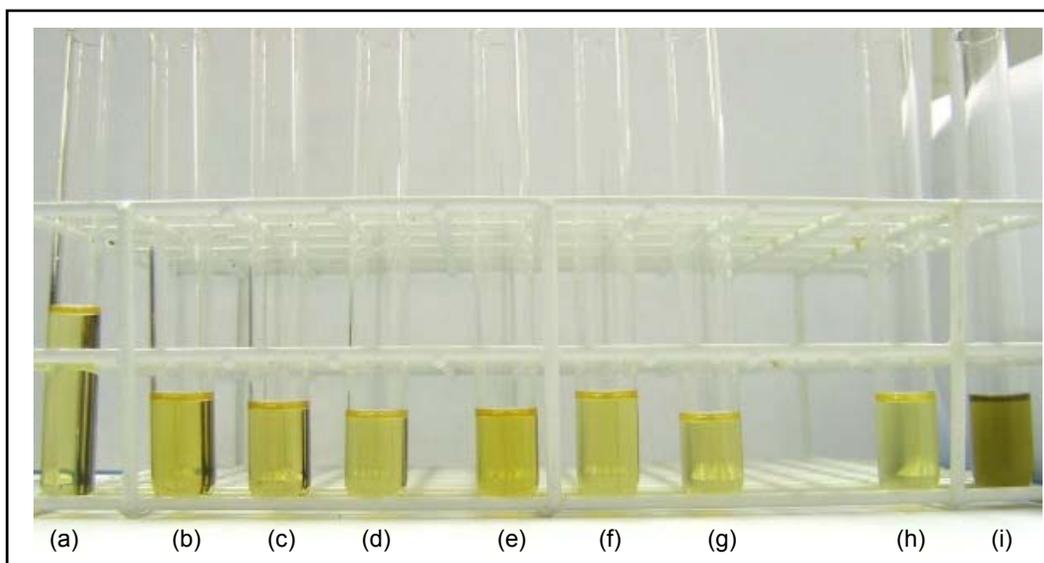


Figura 7.2: Comparação organoléptica de amostras de resíduo obtidas do processo de Destilação Molecular com condições: (a) amostra inicial de óleo essencial (b) TEV=60 °C e Q=1,5 mL/min, (c) TEV=60 °C e Q=4,5 mL/min, (d) TEV=60 °C e Q=6,0 mL/min, (e) TEV=80 °C e Q=1,5 mL/min, (f) TEV= 80 °C e Q=4,5 mL/min, (g) TEV=80 °C e Q=6,0 mL/min, (h) TEV=120 °C e Q=1,5 mL/min, (i) TEV= 120 °C e Q=4,5 mL/min.

No processamento dos dados obtidos, foi utilizado o software *Spectral 1.70* que incorpora o sistema CIELAB (L^* a^* b^*), com o qual a cor é definida numericamente em um espaço tridimensional esférico, definido por três eixos perpendiculares; o eixo L^* (luminosidade); o eixo a^* , do verde (-a) ao vermelho (+a) e o eixo b^* , do azul (-b) ao amarelo (+b).

A Tabela 7.1 apresenta cada um dos parâmetros determinados do sistema CIELAB (claridade (L^*), coordenada a^* (coordenada vermelho-verde), coordenada b^* (coordenada azul-amarelo), saturação (C^*), ângulo de tonalidade (h°), entre outros).

Tabela 7.1: Caracterização cromática (CIE $L^*a^*b^*$) das amostras obtidas por Destilação Molecular.

Corrente	TEV (°C)	Q (mL/min)	L^*	a^*	b^*	C^*	h°	
Amostra	-	-	101,006	-5,087	15,704	16,507	88,742	
Destilado	60	1,5	98,831	-2,451	10,311	10,598	88,663	
		4,5	99,600	-4,534	15,129	15,749	88,721	
		6,0	98,966	-5,526	20,588	21,317	88,691	
	80	1,5	102,098	-1,966	4,355	4,778	88,853	
		4,5	100,270	-4,706	15,082	15,844	88,731	
		6,0	100,450	-5,028	15,962	16,735	88,739	
	90	3,0	98,587	-3,055	12,418	12,826	88,682	
	120	1,5	101,626	-2,450	6,276	6,738	88,801	
		4,5	101,540	0,355	11,290	7,586	88,810	
		60	1,5	99,049	5,061	41,839	29,218	88,699
	Resíduo	60	4,5	100,720	-6,913	20,294	21,439	88,756
			6,0	99,287	-6,294	21,824	22,714	88,710
80			1,5	97,895	-8,434	34,332	35,352	88,670
80		4,5	99,475	-6,488	22,537	23,452	88,710	
		6,0	100,051	-6,451	21,271	22,228	88,724	
		90	3,0	100,160	-8,192	25,779	27,049	88,737
120		1,5	85,250	-7,422	43,785	44,909	88,597	
		4,5	101,540	-2,819	7,042	7,586	88,810	

Ao estabelecer a localização das coordenadas cromáticas, no diagrama da cor CIELAB (Figura 3.18), as frações encontram-se entre o primeiro e o segundo quadrante com os valores de a^* menores que 16 e os valores de b^* menores que 50, o qual é um indicativo de que a tonalidade dos produtos após o processo de Destilação Molecular é majoritariamente amarela intensa (para os resíduos) e amarela clara (para os destilados).

Para obter uma estimativa do escurecimento e/ou a clareza, a coordenada L^* tem sido freqüentemente utilizada, assim, quanto maior seu valor, mais clara é a amostra, e, portanto, menor é o escurecimento. A Tabela 7.1 e a Figura 7.3 apresentam e ilustram os valores da coordenada L^* das amostras. Desta forma, ao analisar vazões específicas de alimentação, para os destilados, houve uma tendência de aumento na luminosidade da coloração amarela com a temperatura do evaporador, fato que é benéfico como parâmetro da qualidade do produto como matéria prima para alimentos, fármacos e cosméticos.

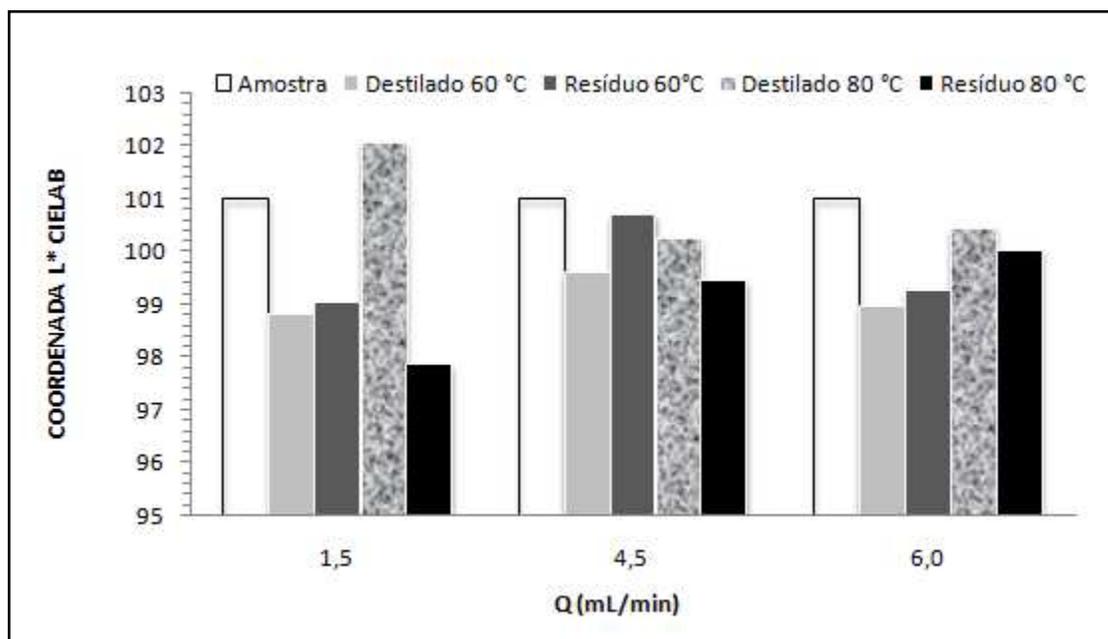


Figura 7.3: Coordenada L^* CIELAB.

Analisando-se os dados para L^* cujas leituras foram realizadas entre os 60 °C e 120 °C, observou-se que houve uma evolução nos índices L^* dos destilados e dos resíduos, apresentando os destilados maior luminosidade (Tabela 7.1). Estes dados não mostram maiores modificações no teor de luminosidade, pois todos os valores estão muito próximos.

Ao se avaliar as amostra de destilado e de resíduo (por exemplo, TEV= 60 °C e TEV=120 °C), nota-se (Tabela 7.1 e Figuras 7.4, e 7.5) a dependência dos valores da coordenada b^* com a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação. Assim, analisando-se os destilados, para um mesmo valor da vazão de alimentação (por exemplo, $Q=1,5$ mL/min), o aumento da temperatura do evaporador e, por tanto, com a concentração do Citral, principalmente para a faixa 60 °C – 120 °C, indicam a diminuição na intensificação da cor amarela das amostras ($b^*_{TEV_D=60^\circ C}=10,311$ e $b^*_{TEV_D=120^\circ C}=6,276$).

Todos os resultados obtidos são valores intermediários para a croma, o que indica que o produto final (os destilados) não apresenta muita intensidade de cor, o que é esperado para produtos de cores claras.

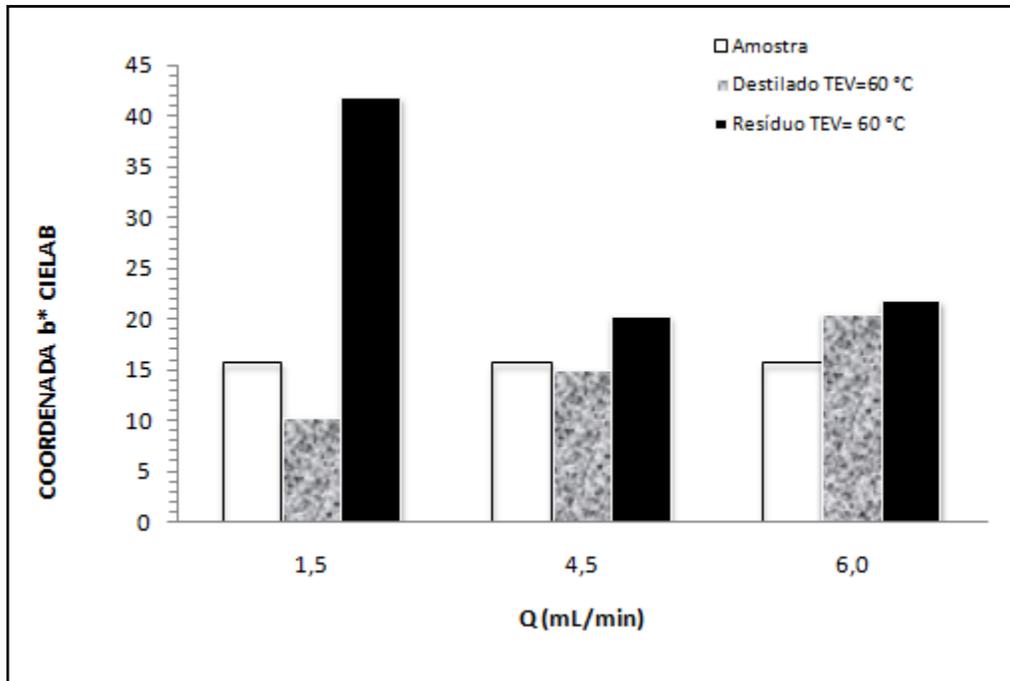


Figura 7.4: Coordenada b* para as correntes do processo de Destilação Molecular, TEV= 60 °C.

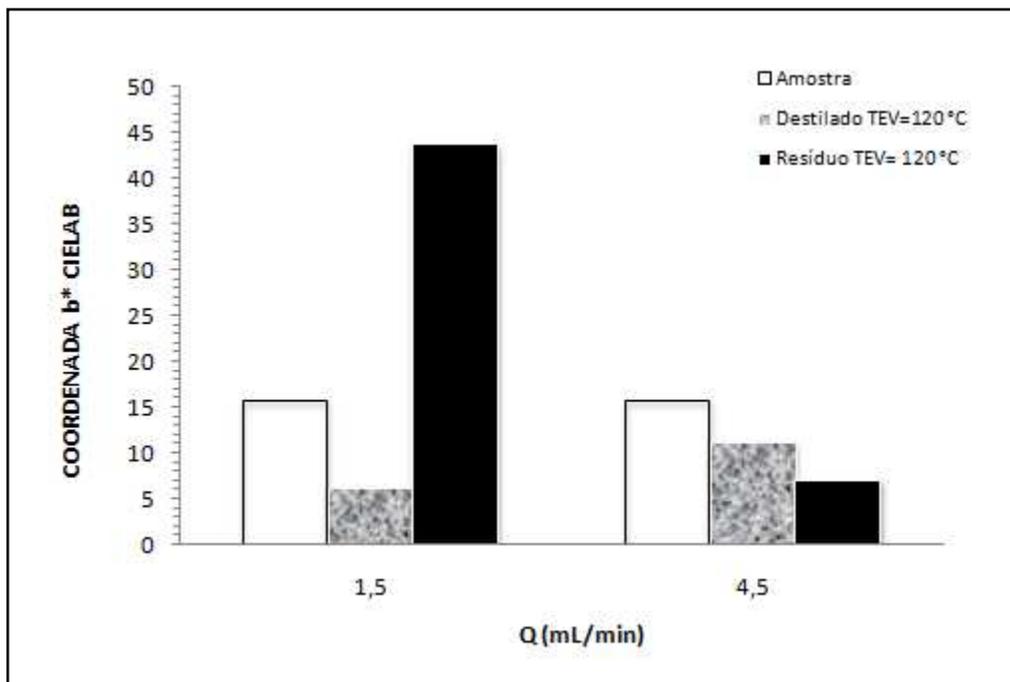


Figura 7.5: Coordenada b* para as correntes do processo de Destilação Molecular, TEV= 120 °C.

7.1.2. CARACTERIZAÇÃO DA COR AMARELA

Uma vez determinadas as coordenadas da cor das amostras obtidas após o processo de Destilação Molecular, foram determinados parâmetros que contribuem na caracterização da cor das amostras em estudo. Os parâmetros, índice de amarelamento (YI), brancura (W), o comprimento de onda dominante (WL) e a pureza de excitação (pe) contribuem na quantificação dos atributos da cor estabelecidos com o sistema CIELAB.

A partir da Tabela 7.2, observa-se que todos os valores para o índice de amarelamento (YI) são positivos, o que estabelece, uma vez mais, que a cor das amostras está na região amarela, segundo o espectro visível.

Tabela 7.2: Parâmetros da caracterização da cor amarela.

Tipo de amostra	TEV (°C)	Q (mL/min)	YI	W	WL (nm)	% pe
Óleo	-	-	22,926	33,975	570,81	14,19
	60	1,5	16,429	51,957	572,40	9,62
		4,5	22,597	32,309	571,23	13,85
6,0		30,501	5,785	571,66	19,13	
Destilado	80	1,5	6,316	86,773	568,95	3,79
		4,5	22,428	34,193	571,05	13,79
		6,0	23,471	31,069	570,96	14,52
	90	3,0	19,436	41,160	572,01	11,59
	120	1,5	9,315	77,107	569,93	5,55
		4,5	10,364	73,515	569,73	6,22
Resíduo	60	1,5	39,787	-28,559	571,34	26,13
		4,5	28,666	12,688	570,39	18,34
		6,0	31,705	1,253	571,28	20,15
	80	1,5	47,801	-59,159	571,75	32,18
		4,5	32,565	-1,281	571,27	20,78
		6,0	30,595	6,245	571,03	19,46
	90	3,0	35,809	-13,472	570,65	23,49
	120	1,5	65,304	-150,097	572,91	46,00
		4,5	73,515	10,364	569,73	6,22

Outro parâmetro a se analisar é a brancura (W) (interpretado neste trabalho como o grau de transparência) da cor. Assim, os valores mais altos deste parâmetro correspondem às frações de destilado, como é de se esperar, pois os níveis altos de luminosidade da cor garantem, de forma qualitativa, a eficiência do processo em estudo no qual os componentes voláteis são coletados na corrente de destilado.

Outra forma de definir a cor para as amostras é determinando o comprimento de onda dominante. Quando a cor é expressa pelo comprimento de onda dominante, a pureza de excitação (pe) é utilizada para dar a cromaticidade. Os valores destes parâmetros estão listados na Tabela 7.2 para cada uma das amostras em análise.

O comprimento de onda dominante corresponde à matiz da cor amarela que apresenta as amostras, neste caso, a faixa de comprimento de onda dominante foi desde 568 nm a 573 nm, valores que estão na faixa de comprimento de onda da cor amarela determinada no espectro eletromagnético (aproximadamente entre 565 nm a 590 nm).

7.2. DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES

A partir da análise realizada, foi possível determinar a porcentagem de AGL e o valor de índice de acidez (em mg KOH/g amostra) presentes nas amostras de destilado e de resíduo, obtidas através do processo de Destilação Molecular.

As Tabelas 7.3 e 7.4 demonstram os valores médios de índice de acidez do óleo extraído das amostras, proporcionando a relação entre a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação sobre a porcentagem de AGL.

Tabela 7.3: Teor de AGL existentes na amostra de destilado do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.

Tipo de amostra	TEV (°C)	Q (mL/min)	*%AGL % ácido oléico	*Índice de acidez (mg KOH/g amostra)
Óleo	-	-	2,13±0,03	4,23±0,05
	60	1,5	1,26±0,05	2,51±0,11
		4,5	1,77±0,07	3,52±0,14
		6,0	2,18±0,05	4,34±0,10
Destilado	80	1,5	1,80±0,07	3,59±0,14
		4,5	1,95±0,03	3,88±0,06
	90	6,0	1,99±0,02	3,97±0,05
		3,0	1,61±0,07	3,20±0,15
	120	1,5	1,99±0,09	3,96±0,17
		4,5	2,11±0,08	4,20±0,15

* Dados expressos como média de três determinações ± desvio padrão

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

AGL: Ácidos Graxos Livres

Tabela 7.4: Teor de AGL existentes nas amostras de resíduo do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.

Tipo de amostra	TEV (°C)	Q (mL/min)	* %AGL % ácido oléico	*Índice de acidez (mg KOH/g amostra)
Óleo	-	-	2,13±0,03	4,23±0,05
	60	1,5	3,10±0,04	6,16±0,08
		4,5	2,37±0,02	4,71±0,03
		6,0	2,26±0,04	4,50±0,09
Resíduo	80	1,5	3,39±0,07	6,75±0,14
		4,5	2,35±0,03	4,67±0,05
	90	6,0	2,30±0,05	4,57±0,09
		3,0	2,80±0,02	5,57±0,05
	120	1,5	3,50±0,05	6,97±0,09
		4,5	2,36±0,06	4,69±0,11

* Dados expressos como média de três determinações ± desvio padrão

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

AGL: Ácidos Graxos Livres

A velocidade de formação de AGL é influenciada por vários fatores, entre os quais estão a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação.

Ao analisar as frações de destilado e resíduo (Figuras 7.6 e 7.7, respectivamente), na faixa de temperatura operacional estudada (60 °C – 120 °C), pode-se observar que a porcentagem de AGL para o destilado é menor, para vazões de alimentação baixas (1,5 mL/min – 4,5 mL/min), do que a determinada para a amostra de óleo essencial (2,13 %). Situação contrária acontece com os resíduos, cujos valores da porcentagem de acidez são maiores do que a determinada para a amostra de óleo essencial.

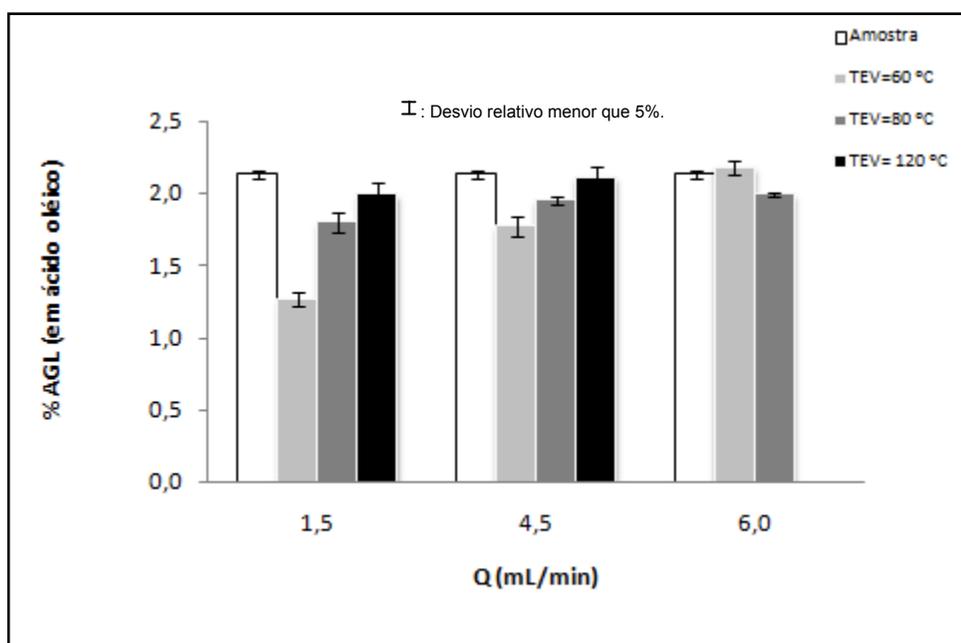


Figura 7.6: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de destilado do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.

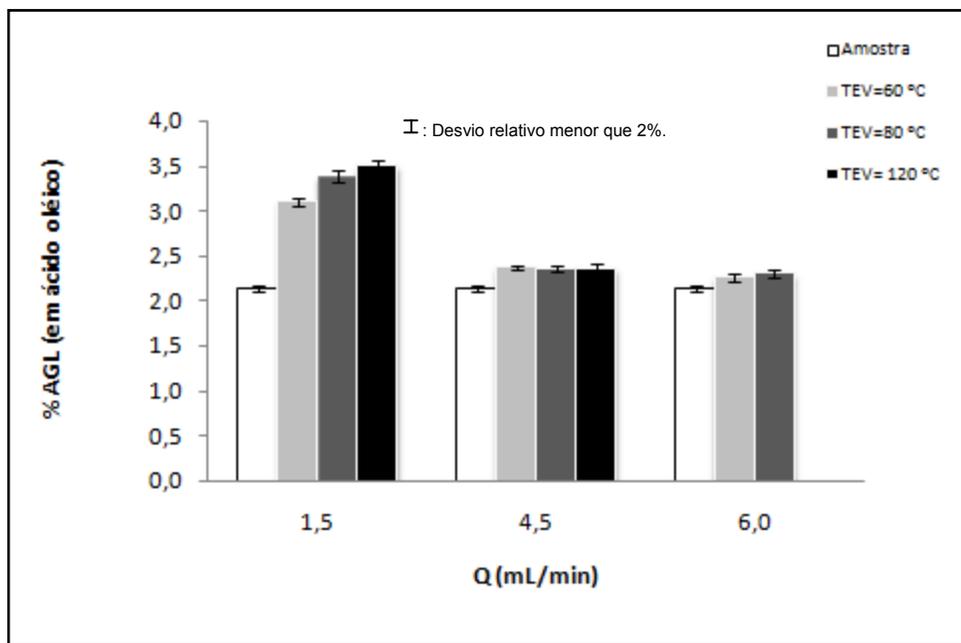


Figura 7.7: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de resíduo do óleo essencial de Capim-Limão após o processo de Destilação Molecular.

Observando-se a Figura 7.6 e 7.7, pode-se perceber que a relação entre a porcentagem de AGL e a temperatura do evaporador é praticamente linear, enquanto que para temperaturas superiores, essa linearidade não acontece mais, apresentando comportamentos constantes ou pouco variáveis.

Ao se considerar o grau de acidez como um indicador da qualidade para os óleos, os resíduos do óleo essencial de Capim-Limão obtido após o processo de Destilação Molecular possuem uma alta porcentagem de AGL os quais devem ser removidos para o consumo humano. Segundo os parâmetros da qualidade (OLIVIRGEN, 2008), os óleos destinados para o consumo humano devem apresentar um teor de acidez inferior a 2,0%. Se os AGL presentes nas amostras se encontram numa proporção superior ao 2,0%, pode-se acarretar ao óleo essencial um sabor forte e desagradável. Inclusive uma grande quantidade de AGL indica que o produto poderia estar em acelerado grau de

deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais.

7.2.1. ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A PORCENTAGEM DE ACIDEZ

O planejamento experimental completo, com ponto central e réplica em todos os níveis das variáveis, foi realizado para avaliar qual a variável (TEV e/ou Q) influencia mais o processo (analisando-se o efeito de cada uma na variável de resposta (Porcentagem de ácidos graxos livres nos destilados (% AGL-D)), e qual é o erro associado. Na Tabela 7.5, são mostrados os dados do planejamento fatorial completo, obtidos por meio dos 15 experimentos em diferentes níveis (-1, 0 e +1).

Na Tabela 7.6, o efeito representa a influência estatística das variáveis do processo (TEV, Q e a interação entre elas) na variável de resposta (%AGL-D), dentro da faixa de estudo pré-determinada (tabela de níveis). O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos 03 ensaios. O **teste p** é a probabilidade de significância e, nesse caso, como o nível de confiança é de 95%, o **teste p** pode ter seu valor máximo de 0,05 (igual a 5%) para que o resultado seja significativo.

Tabela 7.5: Dados do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central para a estimação de efeitos sobre a porcentagem de AGL-D.

Ensaio	Réplica	TEV (°C)	Q (mL/min)	%AGL-D
1	1	-1 (60)	-1 (1,5)	1,26
2	1	+1 (120)	-1 (1,5)	2,02
3	1	-1 (60)	+1 (4,5)	1,77
4	1	+1 (120)	+1 (4,5)	2,02
5 (C)	1	(0) (90)	(0) (3,0)	1,60
6	2	-1 (60)	-1 (1,5)	1,21
7	2	+1 (120)	-1 (1,5)	2,06
8	2	-1 (60)	+1 (4,5)	1,69
9	2	+1 (120)	+1 (4,5)	2,17
10 (C)	2	(0) (90)	(0) (3,0)	1,54
11	3	-1 (60)	-1 (1,5)	1,31
12	3	+1 (120)	-1 (1,5)	1,89
13	3	-1 (60)	+1 (4,5)	1,84
14	3	+1 (120)	+1 (4,5)	2,14
15 (C)	3	(0) (90)	(0) (3,0)	1,68

TEV: Temperatura do evaporador (°C); Q: Vazão de alimentação (mL/min); AGL-D: Ácidos Graxos Livre no Destilado

Tabela 7.6: Efeitos estimados sobre a porcentagem AGL-D segundo o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

Fator	Efeito	Erro	Teste p
Média*	1,747	0,019	0,000
(1)TEV (°C)*	0,537	0,043	0,000
(2)Q (mL/min)*	0,313	0,043	0,000
1 x 2*	-0,193	0,043	0,001

*significante para um nível de confiança de 95%

Analisando-se o gráfico de barras na Figura 7.8, observa-se que há um aumento percentual de acidez com o aumento da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, mas uma diminuição significativa com a interação das duas variáveis de processo.

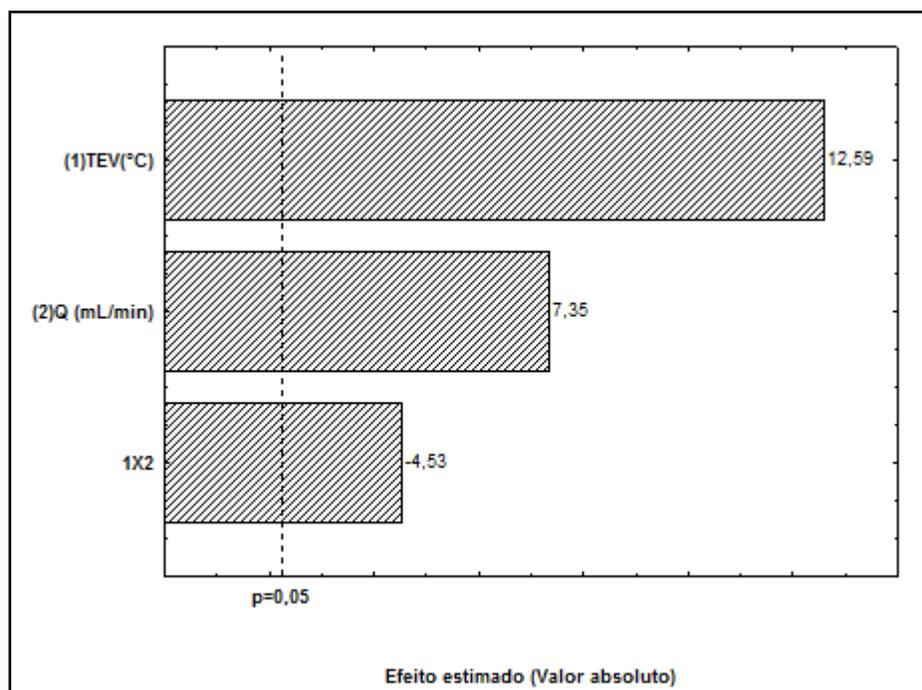


Figura 7.8: Gráfico de barras dos efeitos estimados sobre a porcentagem de AGL-D segundo o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

O efeito da temperatura do evaporador é relevante na faixa operacional estudada. Assim, quando se aumenta a temperatura do evaporador (TEV) do nível inferior (-1) para o superior (+1), ocorre um aumento de 57,94 % (mantendo Q no nível -1) e um incremento de 19,21% (mantendo Q no nível +1) na porcentagem de acidez de ácidos graxos livres no destilado (% AGL-D). No caso da vazão de alimentação (Q), quando se aumenta do nível inferior (-1) para o superior (+1), ocorre um aumento de 40,48% (mantendo TEV no nível -1) e de 6,03% (mantendo TEV no nível +1) na porcentagem de acidez de ácidos graxos livres no destilado (% AGL-D). Quando se aumenta a vazão de alimentação e a temperatura do evaporador, ao mesmo tempo, nota-se um efeito significativo de diminuição frente às variáveis principais.

7.3. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

A massa específica é uma das mais importantes propriedades que devem ser determinadas para as diferentes amostras de óleo essencial obtidas do processo de Destilação Molecular por ser um bom indicador da qualidade do óleo.

Com os dados apresentados nas Tabelas 7.7 e 7.8, pode-se observar que as massas específicas dos resíduos são maiores do que as massas específicas obtidas para os destilados, fato que garante que as substâncias voláteis estão sendo encaminhadas para a corrente de destilado como é determinado pelos fundamentos do processo de Destilação Molecular. Contudo, as tabelas também indicam que, tanto para as amostras de destilado coletadas quanto para os resíduos, as massas específicas variam pouco, não apresentando influência representativa da temperatura do evaporador e vazão de alimentação, como é constatada com as análises estatísticas no numeral 7.3.1..

Tabela 7.7: Massa específica das amostras de destilado obtidas após o processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão.

Tipo de amostra	TEV (°C)	Q (mL/min)	* Massa específica a 27 °C (g/mL)
Óleo	-	-	0,900±0,001
Destilado	60	1,5	0,903±0,003
		4,5	0,910±0,003
		6,0	0,911±0,002
	80	1,5	0,907±0,004
		4,5	0,903±0,003
		6,0	0,923±0,016
	90	3,0	0,902±0,008
	120	1,5	0,903±0,003
		4,5	0,907±0,004

* Dados expressos como média de três determinações ± desvio padrão
TEV: Temperatura do evaporador (°C)
Q: Vazão de alimentação (mL/min)

Tabela 7.8: Massa específica das amostras de resíduo obtidas após o processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão.

Tipo de amostra	TEV (°C)	Q (mL/min)	* Massa específica a 27 °C (g/mL)
Óleo	-	-	0,900±0,001
Resíduo	60	1,5	0,929±0,012
		4,5	0,925±0,003
		6,0	0,932±0,004
	80	1,5	0,933±0,000
		4,5	0,935±0,001
		6,0	0,935±0,003
	90	3,0	0,943±0,002
	120	1,5	0,946±0,002
		4,5	0,955±0,007

* Dados expressos como média de três determinações ± desvio padrão
TEV: Temperatura do evaporador (°C)
Q: Vazão de alimentação (mL/min)

Comparando-se os dados obtidos com os estudos realizados, dados bibliográficos, e catálogo da *Sigma-Aldrich* que reportam que para o óleo comercial de Capim-Limão (*lemongrass*), destinada para as múltiplas aplicações, a massa específica deve estar na faixa de 0,896 g/mL – 0,911 g/mL (Tabela 7.9), assim os destilados obtidos nas condições experimentais estudadas, ao considerar o erro experimental, estes estão dentro da especificação comercial estabelecida como aceita para a disposição destes matérias-primas em nível industrial. Para as frações obtidas no resíduo numa única etapa de Destilação Molecular, fica evidente que não podem ser destinadas para usos comerciais devido aos altos valores obtidos para a massa específica (maiores que 0,911 g/mL).

Tabela 7.9: Massa específica do óleo essencial de Capim-Limão comercial.

Massa específica do óleo essencial de Capim-Limão (g/mL)	Referência
0,887 a 25 °C (<i>Lemongrass oil Guatemalan rectified</i>)	SIGMA-ALDRICH (2007)
0,896 a 25 °C (<i>Lemongrass oil, East Indian</i>)	SIGMA-ALDRICH (2007)
0,899 – 0,911 (Tipo <i>East Indian</i>)	FERRUA, 1994
0,816 – 0,882 (Tipo <i>West Indian</i>)	FERRUA, 1994
0,848 – 0,938	PAVIANI, 2004

7.3.1. ANÁLISE DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO SOBRE A MASSA ESPECÍFICA

O planejamento experimental completo, com ponto central e réplica em todos os níveis das variáveis, foi aplicado novamente para avaliar qual a variável (TEV e/ou Q) influencia mais o processo (analisando-se o efeito de cada uma na variável de resposta

massa específica nos destilados (MED)), e qual é o erro associado. Na Tabela 7.10 são mostrados os dados do planejamento fatorial completo, obtidos por meio dos 15 experimentos em diferentes níveis (-1, 0 e +1).

Tabela 7.10: Dados do planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central para a estimação de efeitos sobre a MED.

Ensaio	Réplica	TEV (°C)	Q (mL/min)	MED a 27 °C (g/mL)
1	1	-1 (60)	-1 (1,5)	0,8997
2	1	+1 (120)	-1 (1,5)	0,9013
3	1	-1 (60)	+1 (4,5)	0,9100
4	1	+1 (120)	+1 (4,5)	0,9071
5 (C)	1	(0) (90)	(0) (3,0)	0,9029
6	2	-1 (60)	-1 (1,5)	0,9022
7	2	+1 (120)	-1 (1,5)	0,9062
8	2	-1 (60)	+1 (4,5)	0,9078
9	2	+1 (120)	+1 (4,5)	0,9111
10 (C)	2	(0) (90)	(0) (3,0)	0,9101
11	3	-1 (60)	-1 (1,5)	0,9061
12	3	+1 (120)	-1 (1,5)	0,9008
13	3	-1 (60)	+1 (4,5)	0,9132
14	3	+1 (120)	+1 (4,5)	0,9038
15 (C)	3	(0) (90)	(0) (3,0)	0,8941

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

MED: Massa específica no Destilado (g/mL)

Na Tabela 7.11, apresenta-se a influência estatística da variável Q na variável de resposta (MED), dentro da faixa de estudo pré-determinada. O erro puro é o erro associado aos experimentos e é calculado pelos 03 ensaios.

Tabela 7.11: Efeitos estimados sobre a MED segundo o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

Fator	Efeito	Erro	Teste p
Média*	0,905	0,001	0,000
(1)TEV (°C)	-0,001	0,003	0,594
(2)Q (mL/min)*	0,006	0,003	0,043
1 x 2	-0,002	0,003	0,570

*significante para um nível de confiança de 95%

Analisando-se o gráfico de barras na Figura 7.9, observa-se que há um aumento na massa específica com o aumento da vazão de alimentação. Assim, quando se aumenta a vazão de alimentação (Q) do nível inferior (-1) para o superior (+1), ocorre aumento de 0,78% (mantendo TEV no nível -1) e um incremento do 0,44% (mantendo TEV no nível +1) na MED. Quando se aumenta a temperatura do evaporador do nível inferior para o nível superior, nota-se um efeito não significativo frente à variável Q.

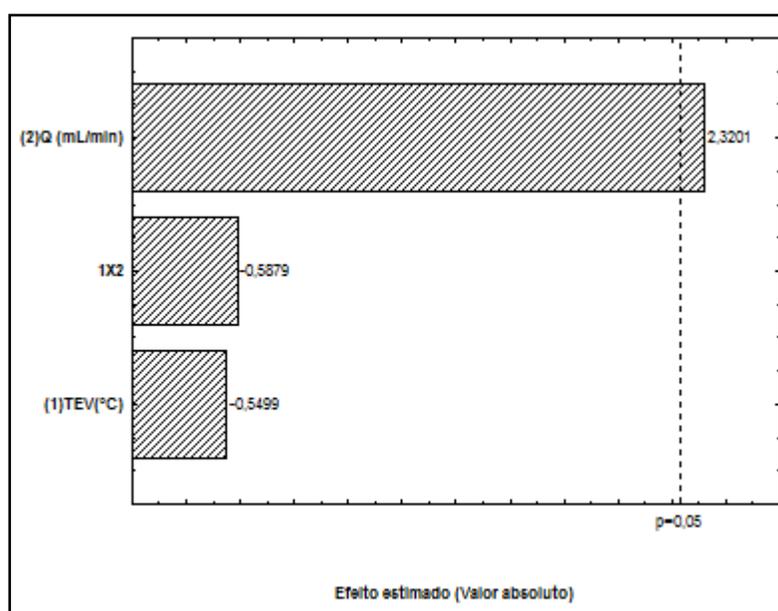


Figura 7.9: Gráfico de barras dos efeitos estimados sobre a MED segundo o planejamento fatorial completo 2^2 com ponto central.

7.4. CONCLUSÕES

Devido à importância da caracterização das amostras de destilado e resíduo obtidas após o processo de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão, este trabalho teve como objetivo avaliar a cor destas amostras, através da colorimetria quantitativa. A determinação da cor realizou-se por meio do sistema CIELAB, 1976, através de coordenadas cromáticas, tais como a claridade (L^*), coordenada a^* (vermelho-verde), coordenada b^* (amarelo-azul), saturação (C^*) e ângulo de tonalidade (h).

Para obter uma estimativa do escurecimento, a coordenada L^* foi avaliada. Assim, os destilados apresentaram maiores valores, em relação aos resíduos, e, portanto, mais claras foram as amostras de destilado coletadas. Assim, os valores de C^* , relacionados com o aumento na intensidade da coloração, aumentam até, aproximadamente, 21 nos destilados, sendo que, para os resíduos este valor aumenta até 44.

O ângulo de tonalidade, com um valor em torno de 89° para a tonalidade amarela, não apresentou diferença significativa entre as amostras estudadas.

A partir dos produtos de processo, utilizando-se uma etapa de Destilação Molecular, foram obtidos destilados com porcentagens de ácidos graxos inferiores ou muito próximas a 2%, valor estabelecido como valor crítico, em toda a faixa das condições experimentais de temperatura do evaporador e vazão de alimentação.

A influência das variáveis de processo, temperatura do evaporador e vazão de alimentação, sobre as porcentagens de ácidos graxos nos destilados, foi avaliada através da análise estatística, evidenciando que há um aumento percentual de acidez com o aumento da temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, mas uma diminuição significativa com a interação das duas variáveis de processo.

Os valores de massa específica obtidos para os destilados são aceitáveis para ser destinados para usos comerciais. Também, percebe-se que os destilados apresentam massas específicas menores às obtidas para os resíduos, provando a presença de componentes menos voláteis nos destilados finais.

CAPÍTULO 8
ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

8. ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Este capítulo apresenta os resultados e as caracterizações físico-químicas das amostras obtidas de etapas sucessivas do processo de Destilação Molecular. Nesta etapa do trabalho, foram utilizadas e avaliadas diferentes estratégias de “re-destilação” a diferentes condições operacionais de temperatura do evaporador a uma vazão fixa de alimentação para obter uma maior Concentração de Citral na corrente de Destilado com características de qualidade melhoradas.

8.1. ESTRATÉGIAS DESENVOLVIDAS NAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Para a avaliação de etapas sucessivas de Destilação Molecular, foi estudada somente a variável: da temperatura do evaporador (TEV). A vazão de alimentação utilizada nestes ensaios foi fixada em 1,5 mL/min.

Foram estudadas três estratégias de Destilação Molecular (Tabela 8.1), duas delas a TEV constante (quatro etapas de destilação) e outra a TEV variável (três etapas de destilação). Estes ensaios permitiram avaliar qual das estratégias estudadas fornece melhores resultados, ou seja, maior Concentração de Citral no Destilado com parâmetros de qualidade aceitáveis nos mercados comercial e industrial.

Estas avaliações mostram a importância do processo, uma vez que se pode obter uma corrente de destilado com características dentro dos parâmetros de qualidade sem degradação térmica do material durante o processo, pois as temperaturas utilizadas na Destilação Molecular são mais brandas devido ao alto vácuo usado (50 mTorr).

Tabela 8.1: Estratégias e condições operacionais das etapas sucessivas de Destilação Molecular.

EST	TEV (°C)	EDM	Q (mL/min)	Pressão (mTorr)	Temperatura do condensador (°C)
1	60	1	1,5	50	10
		2	1,5	50	10
		3	1,5	50	10
		4	1,5	50	10
2	80	1	1,5	50	10
		2	1,5	50	10
		3	1,5	50	10
		4	1,5	50	10
3	60	1	1,5	50	10
	80	2	1,5	50	10
	120	3	1,5	50	10

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

Q: Vazão de alimentação (mL/min)

EST: Estratégia operacional de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

EDM: Número da etapa de Destilação Molecular

8.2. AVALIAÇÃO OPERATIVA DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

O óleo essencial de Capim-Limão foi submetido a etapas sucessivas de Destilação Molecular a partir de três estratégias operacionais à pressão constante (50 mtorr) e produziu, como sempre, duas correntes de saída: uma de destilado e outra de resíduo. Para cada ensaio realizado, as massas destas correntes foram medidas.

Nas Tabelas 8.2 e 8.3 são apresentados os resultados das avaliações operacionais para cada uma das etapas sucessivas de Destilação Molecular (segundo as estratégias descritas) a partir das frações de destilado e resíduo (rendimento do processo), da razão D/R e pela Concentração de Citral nos Destilados e nos Resíduos.

Tabela 8.2: Razão D/R e Fração de destilado e de resíduo em função das estratégias em etapas sucessivas de Destilação Molecular.

EST	EDM	MIOE (g)	TEV (°C)	Massa de Destilado (g)	Massa de Resíduo (g)	D/R	% Destilado	% Resíduo
1	1	800	60	51,20	691,98	0,07	6,89	93,11
	2			143,80	442,89	0,32	24,51	75,49
	3			71,31	262,32	0,27	21,37	78,63
	4			40,98	148,06	0,28	21,68	78,32
2	1	850	80	157,31	678,14	0,23	18,83	81,17
	2			176,85	394,95	0,45	30,93	69,07
	3			93,88	187,84	0,50	33,32	66,68
	4			36,44	74,05	0,49	32,98	67,02
3	1	650	60	76,60	548,16	0,14	12,26	87,74
	2		80	126,75	252,30	0,50	33,44	66,56
	3		120	55,34	93,16	0,59	37,27	62,73

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

EST: Estratégia operacional de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

EDM: Número da etapa de Destilação Molecular

MIOE: Massa inicial de óleo essencial alimentado na primeira etapa de Destilação Molecular (g).

8.2.1. ANÁLISES DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PELAS FRAÇÕES DE PRODUTO

Com as medições das massas das correntes do processo em estudo foi possível calcular as frações mássicas de destilado e de resíduo através da seguinte expressão:

$$\text{Fração de destilado ou resíduo}(\%) = \frac{\text{massa de destilado ou resíduo}}{\text{massa de produto}} * 100$$

Com os resultados fornecidos para cada estratégia de re-destilação (Tabela 8.2), pode-se estabelecer a influência da TEV e do número de etapas de processo sobre o rendimento do processo expresso como porcentagem do destilado e do resíduo. Ao analisar as estratégias operacionais a TEV constante, é evidente que uma variação significativa do rendimento do processo acontece até a terceira etapa de destilação. Na etapa 04, a variação do rendimento é pequena estabelecendo-se, assim, que são suficientes três etapas de destilação para alcançar variações significativas nos valores das porcentagens para a fração de destilado e de resíduo.

A Figura 8.1 revela que das estratégias a TEV constante, as maiores frações de destilado são obtidas com a estratégia 02 (TEV=80 °C), onde o processo alcançou na etapa 01 um rendimento em torno de 18%. Na etapa 02, um valor de 30% e para a etapa 03 um resultado aproximado de 33% foram alcançados, o equivalente a um aumento em 1,8 vezes o rendimento de uma única etapa de destilação (etapa 01).

A influência do número de etapas de destilação nos resultados expõe que para estratégia 03 (a TEV variável), na corrente de destilado, na etapa 01 o processo alcançou um rendimento em torno dos 12%; na etapa 02 um valor de 33% e para a etapa 03 um resultado aproximado de 37%, o que equivale a um aumento de 3,1 vezes o rendimento

do processo em termos da fração da corrente de destilado com respeito à fração obtida numa única etapa de destilação (etapa 01).

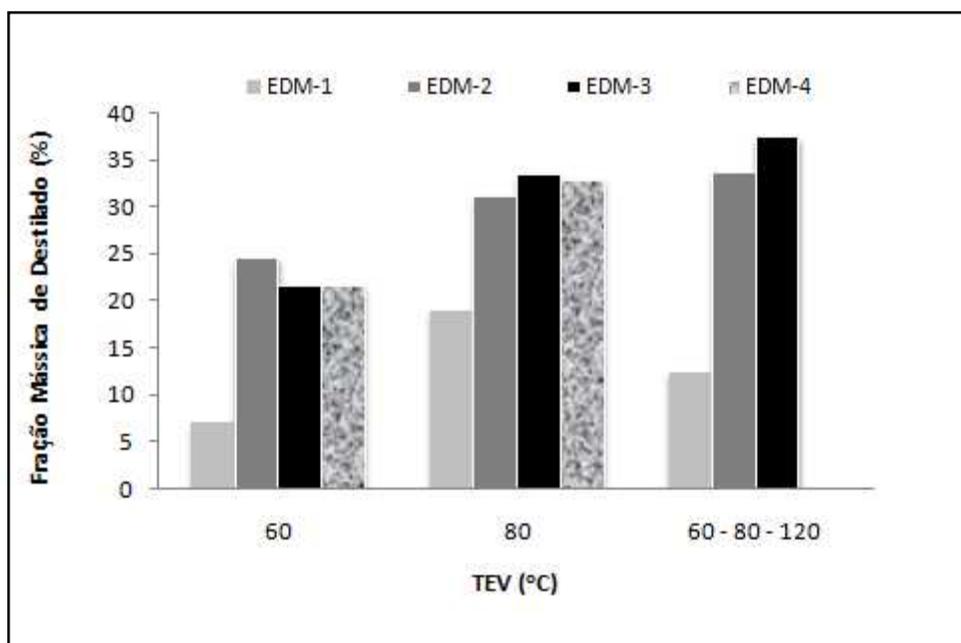


Figura 8.1: Fração mássica de destilado em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

As frações de resíduo podem ser acompanhadas na Figura 8.2. Estas frações foram graficadas em função das diversas estratégias operacionais, onde é apreciável que esta corrente exhibe um comportamento inverso à corrente de destilado pelo fato de serem estas duas correntes de processo complementares.

Para todas as estratégias consideradas, nota-se que a fração de destilado diminui (Figura 8.1) enquanto a fração de resíduo aumenta (Figura 8.2) quando há um aumento da temperatura do evaporador. Quando a temperatura do evaporador é a menor dos ensaios, segundo as estratégias operacionais estudadas, a eficiência da transferência de

massa diminui. Por isso a fração de destilado diminui e, em razão disto, a fração de resíduo aumenta para compensar este fenômeno.

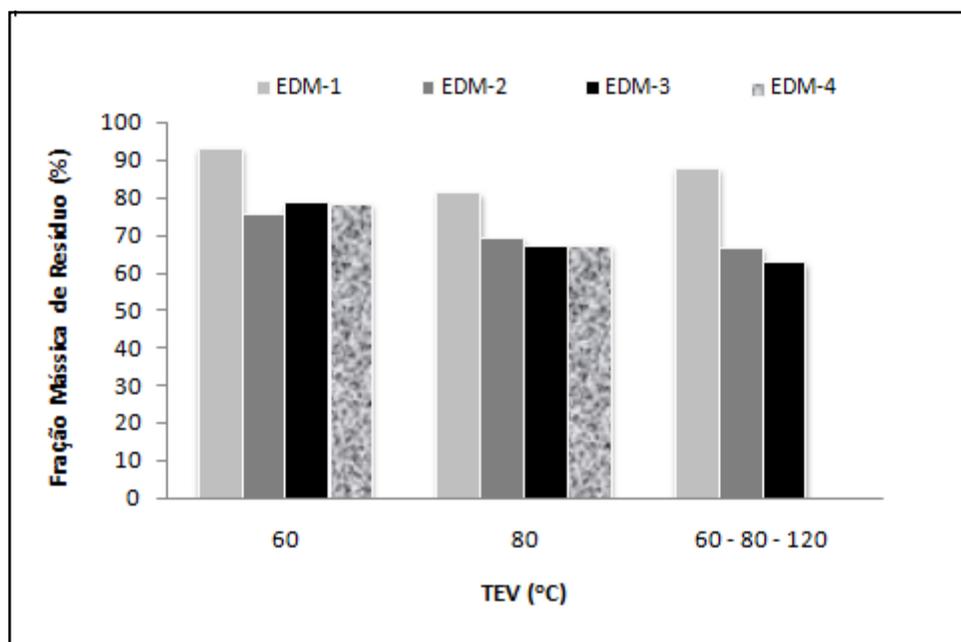


Figura 8.2: Fração mássica de resíduo em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

Com relação às correntes de destilado e de resíduo, o comportamento da eficiência do processo de Destilação Molecular mostrou-se altamente sensível às condições operacionais. Notou-se que, a representação do rendimento do processo, em termos das frações de produto, se altera significativamente com a temperatura do evaporador.

8.2.2. ANÁLISE DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR A PARTIR DA RAZÃO DE PRODUTOS (D/R) DO PROCESSO

Como outra abordagem da avaliação das etapas sucessivas do processo de Destilação Molecular, foi analisada a razão destilado/resíduo (D/R).

A razão D/R, também é conhecida por *split ratio*. A razão D/R é um parâmetro importante para avaliar o processo de destilação molecular, pois incorpora os efeitos da temperatura do evaporador e vazão de alimentação, facilitando a análise dos resultados. Além disso, outra vantagem de apresentar os resultados em função da razão D/R é que, os resultados podem ser utilizados diretamente no *scale up* do equipamento (MARTINS, 2006).

Os critérios de avaliação deste parâmetro consideraram as condições operacionais de temperatura do evaporador e o número de etapas de destilação. A Tabela 8.2 resume os resultados obtidos para as estratégias de destilação analisadas e como resposta está a razão D/R.

Com os resultados fornecidos para cada estratégia de re-destilação, pode-se estabelecer novamente a influência da temperatura do evaporador e do número de etapas de processo sobre a razão D/R. Igualmente, as variações significativas da razão D/R, para cada estratégia estudada, são dadas até a terceira etapa de destilação. A razão D/R aumentou nas três primeiras destilações; após a quarta etapa de destilação, a razão D/R resultante foi muito próxima à obtida na terceira etapa.

Observando-se a Figura 8.3, pode ser visto que ao se comparar as estratégias a TEV constante com a estratégia a TEV variável, as maiores razões D/R são obtidas com a estratégia 03 (TEV variável), onde para o processo se alcançou um valor de D/R de 0,6; o

equivalente a um aumento próximo a 02 vezes o valor registrado na estratégia 01 nas mesmas etapas de destilação.

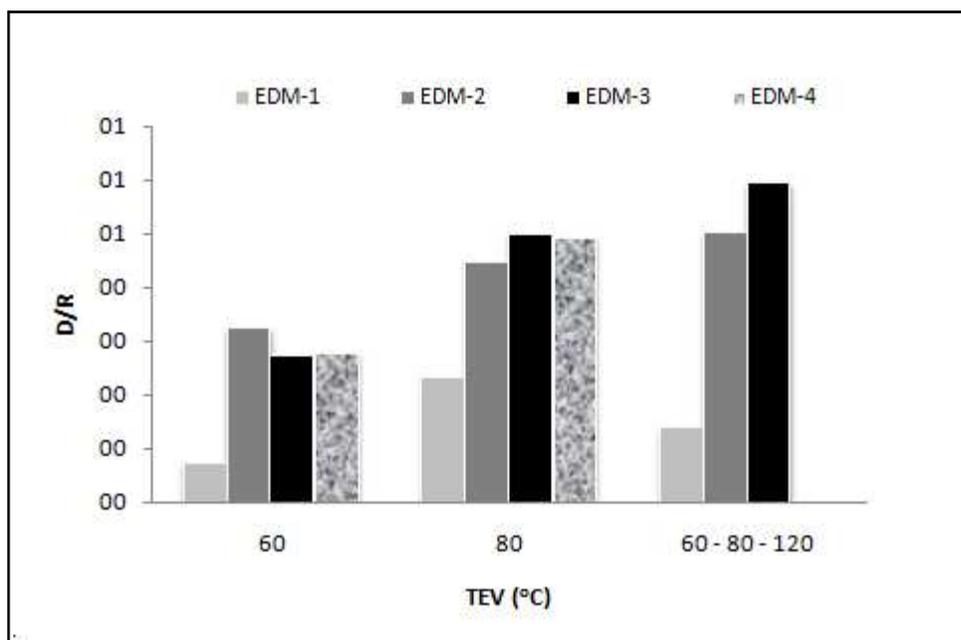


Figura 8.3: Razão D/R em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

8.2.3. ANÁLISE DAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR PELA CONCENTRAÇÃO DE CITRAL NOS DESTILADOS E NOS RESÍDUOS

A Concentração de Citral no destilado e no resíduo foi acompanhada em cada etapa de Destilação Molecular realizada (Tabela 8.3 e Figuras 8.4 e 8.5). A cada etapa de destilação, a fração de destilado aumentou. A fração de resíduo exibe comportamento inverso, já que se trata de uma corrente complementar.

Tabela 8.3: Concentração de Citral nas correntes obtidas após as etapas sucessivas de Destilação Molecular.

EST	EDM	TEV (°C)	CCD (mg Citral/g amostra)	CCR (mg Citral/g amostra)
1	1	60	$7,658 \times 10^2$	$8,853 \times 10^2$
	2		$8,712 \times 10^2$	$8,842 \times 10^2$
	3		$1,056 \times 10^3$	$7,458 \times 10^2$
	4		$1,108 \times 10^3$	$7,356 \times 10^2$
2	1	80	$6,701 \times 10^2$	$7,738 \times 10^2$
	2		$6,971 \times 10^2$	$4,938 \times 10^2$
	3		$8,869 \times 10^2$	$4,874 \times 10^2$
	4		$8,979 \times 10^2$	$3,154 \times 10^2$
3	1	60	$6,582 \times 10^2$	$7,565 \times 10^2$
	2	80	$8,956 \times 10^2$	$7,120 \times 10^2$
	3	120	$1,024 \times 10^3$	$6,570 \times 10^2$

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

EST: Estratégia operacional de etapas sucessivas de Destilação Molecular

EDM: Número da etapa de Destilação Molecular

CCD: Concentração de Citral no Destilado (mg Citral/g amostra)

CCR: Concentração de Citral no Resíduo (mg Citral/g amostra)

Nas Figuras 8.4 e 8.5, observa-se a variação da Concentração de Citral em função das etapas sucessivas de Destilação Molecular e a(s) temperatura(s) do evaporador utilizada(s) segundo a estratégia de avaliação. Durante as primeiras etapas de destilação, (etapa 01 e 02), a Concentração de Citral é menor em referência à concentração analisada para a amostra inicial do óleo essencial de estudo ($9,908 \times 10^2$ mg Citral/g amostra), apresentando uma maior quantidade do componente volátil no resíduo.

Partindo-se de uma amostra de óleo essencial de Capim-Limão de Concentração de Citral de $9,908 \times 10^2$ mg Citral/g amostra, foi possível concentrar este componente na corrente de destilado, com a estratégia 01, até $1,108 \times 10^3$ mg Citral/g amostra utilizando

uma temperatura do evaporador de 60 °C e 04 etapas de destilação; e até $1,024 \times 10^3$ mg Citral/g amostra com uma temperatura de trabalho de 120 °C na terceira etapa de destilação com a estratégia 03.

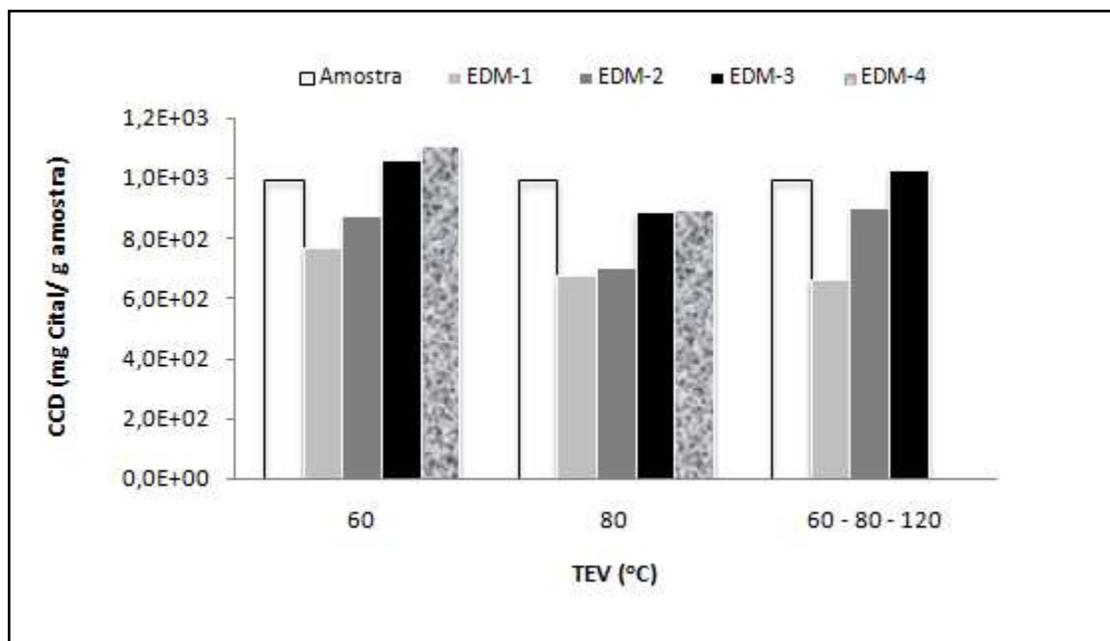


Figura 8.4: Concentração de Citral na corrente de destilado (CCD) em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

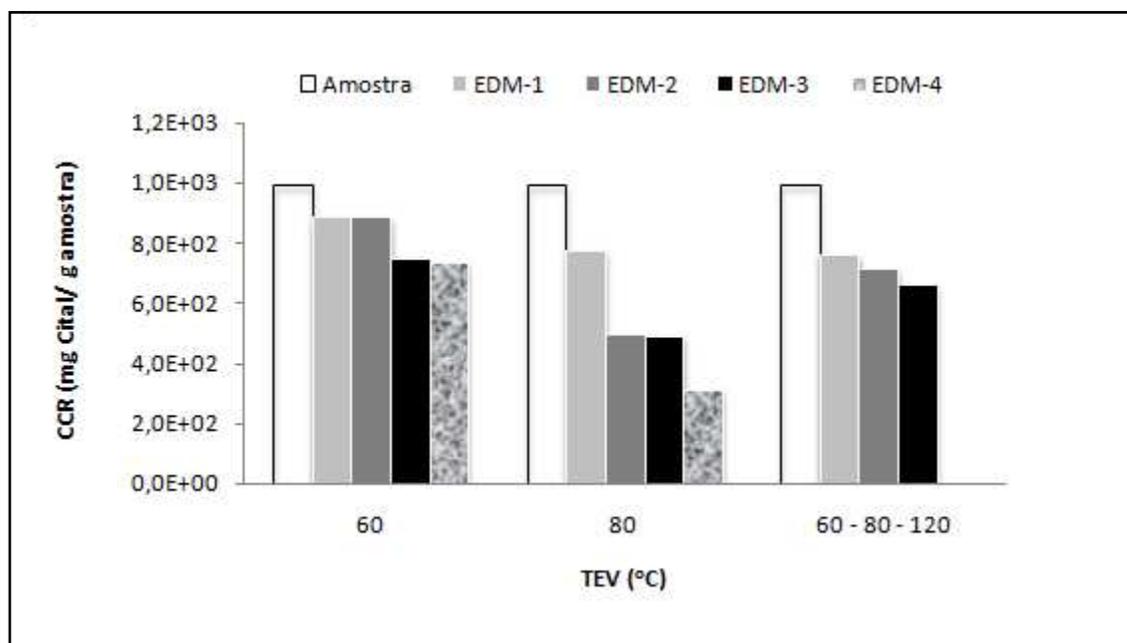


Figura 8.5: Concentração de Citral na corrente de resíduo (CCR) em função das estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

A Tabela 8.4 indica a porcentagem de Concentração de Citral no destilado e no resíduo em cada etapa de destilação (%CCDE e %CCRE, respectivamente). Este parâmetro é um indicativo de quanto do Citral foi concentrado em cada etapa de Destilação Molecular.

Para calcular a porcentagem, deve-se considerar a Concentração de Citral obtida em cada etapa de destilação individualmente. As porcentagens foram calculadas tomando como 100% o conteúdo de Citral presente em cada uma das alimentações realizadas em cada etapa. Para a etapa 01, o 100% foi o Citral presente na amostra inicial de óleo essencial de Capim-Limão; para a etapa 02, o 100% foi a Concentração de Citral determinada no resíduo obtido da Destilação Molecular na etapa 01, estabelecendo-se, de forma geral, que o 100% equivale à Concentração de Citral na corrente de resíduo da destilação da etapa anterior (que foi a alimentação para a etapa posterior).

Tabela 8.4: Porcentagem de Concentração de Citral em cada etapa de Destilação Molecular.

EST	EDM	TEV (°C)	%CCDE	%CCRE
Amostra	0	-	-	-
1	1	60	-22,71	-10,65
	2		-1,58	-0,12
	3		19,39	-15,66
	4		48,52	-1,36
2	1	80	-32,37	-21,90
	2		-9,91	-36,19
	3		79,61	-1,28
	4		84,21	-35,30
3	1	60	-33,57	-23,65
	2	80	18,38	-5,89
	3	120	43,86	-7,72

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

EST: Estratégia operacional de etapas sucessivas de Destilação Molecular

EDM: Número da etapa de Destilação Molecular

%CCDE: Porcentagem da Concentração de Citral no Destilado em cada etapa de Destilação Molecular

%CCRE: Porcentagem da Concentração de Citral no Resíduo em cada etapa de Destilação Molecular

Dentro das considerações estabelecidas para este cálculo, tem-se:

- Um valor de referência correspondeu a etapa inicial (etapa 0 na Tabela 8.4) análogo à amostra inicial de óleo essencial de Capim-Limão.
- Valores positivos para estas porcentagens indicam que a Concentração de Citral é maior em relação à concentração determinada para a corrente de alimentação em cada etapa.
- Valores negativos para estas porcentagens indicam que a Concentração de Citral é menor em relação à concentração determinada para a corrente de alimentação em cada etapa.

Na Figura 8.6, pode-se observar que:

- Para a estratégia 01 (TEV=60 °C), após três destilações, a Concentração de Citral alcançou 19,39% e após quatro destilações, 48,52% na corrente de destilado.
- Para a estratégia 03 (TEV variável), o aumento na Concentração de Citral acontece a partir da segunda etapa de destilação. Após duas destilações, a Concentração de Citral alcançou 18,38% e, após três destilações 48,86% na corrente de destilado.

Em geral, a Concentração de Citral aumentou na corrente de destilado a partir da segunda e/ou terceira etapas de destilação (segundo a estratégia analisada). A diminuição da Concentração de Citral na corrente de destilado nas primeiras etapas de destilação sugere que pode haver perdas consideráveis do Citral. Este valor de concentração deve ser avaliado antes de se eleger uma estratégia de destilação.

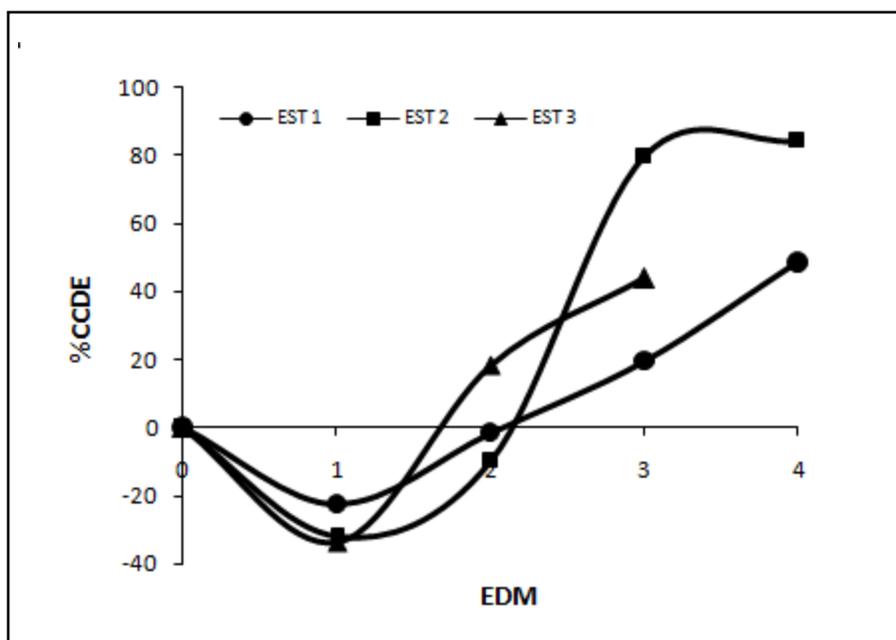


Figura 8.6: Porcentagem de Concentração de Citral no Destilado em cada etapa de Destilação Molecular.

8.3. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Esta etapa envolve a realização da caracterização físico-química dos produtos obtidos das etapas sucessivas de Destilação Molecular segundo as estratégias de operação já descritas. Análises químicas e espectrofotométricas (grau de acidez, massa específica, características colorimétricas) do conjunto de amostras obtidas no processo permitiram a incorporação destes parâmetros para avaliar a qualidade dessas frações.

Na Tabela 8.4, pode-se acompanhar os resultados para estas caracterizações de acidez e de massa específica nas correntes de destilado e de resíduo em cada etapa de destilação e na Tabela 8.5 a avaliação da cor.

8.3.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

O comportamento da massa específica em função das condições operacionais não evidenciou variação significativa entre os valores obtidos para cada uma das amostras em estudo. O que ficou evidente é a diminuição nos valores com respeito aos obtidos numa única etapa de destilação expostos no numeral 7.5 devido ao aumento da pressão do sistema (50 mTorr). Assim, com relação às correntes de destilado e resíduo, o comportamento da massa específica mostra-se altamente sensível às condições operacionais relativas ao vácuo.

8.3.2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

A Tabela 8.5 demonstra os valores médios da porcentagem de acidez para as amostras obtidas pelo processamento do óleo essencial de Capim-Limão por Destilação Molecular, proporcionando a relação entre as estratégias de operação das etapas sucessivas de destilação e a TEV sobre a porcentagem de AGL.

Tabela 8.5: Porcentagem de AGL e massa específica das amostras em função das estratégias em etapas sucessivas de Destilação Molecular.

EST	EDM	TEV(°C)	Destilado		Resíduo	
			* %AGL (ácido oléico)	*Massa específica a 27°C	* %AGL (ácido oléico)	*Massa específica a 27 °C
1	1	60	1,33±0,03	0,873±0,003	2,53±0,05	0,882±0,002
	2		1,42±0,00	0,886±0,003	3,09±0,02	0,883±0,002
	3		1,41±0,02	0,887±0,009	3,69±0,04	0,888±0,001
	4		1,44±0,01	0,886±0,002	4,13±0,06	0,888±0,004
2	1	80	1,28±0,04	0,878±0,002	2,51±0,01	0,891±0,010
	2		1,41±0,01	0,884±0,002	3,03±0,04	0,887±0,003
	3		1,55±0,02	0,886±0,002	3,79±0,03	0,892±0,002
	4		2,06±0,02	0,890±0,009	4,93±0,09	0,907±0,011
3	1	60	1,19±0,03	0,874±0,003	2,50±0,05	0,890±0,006
	2	80	1,25±0,01	0,886±0,001	3,04±0,03	0,887±0,001
	3	120	1,71±0,07	0,883±0,003	4,01±0,08	0,897±0,011

* Dados expressos como média de três determinações ± desvio padrão
 TEV: Temperatura do evaporador (°C)
 EST: Estratégia operacional de etapas sucessivas de Destilação Molecular
 EDM: Número da etapa de Destilação Molecular
 AGL: Ácidos Graxos Livres

Tanto para as estratégias a TEV constante (estratégias 01 e 02) como para a estratégia a TEV variável (estratégia 03), pode-se observar que a porcentagem AGL para os destilados é menor que 2%, limite adotado como parâmetro da qualidade (OLIVIRGEN, 2007) e aceitação para os óleos destinados para o consumo humano.

Até o momento, verifica-se que para os destilados, as porcentagens de acidez são aceitáveis. As Figuras 8.7 e 8.8 apresentam a comparação para cada uma das estratégias de destilação com a porcentagem de AGL.

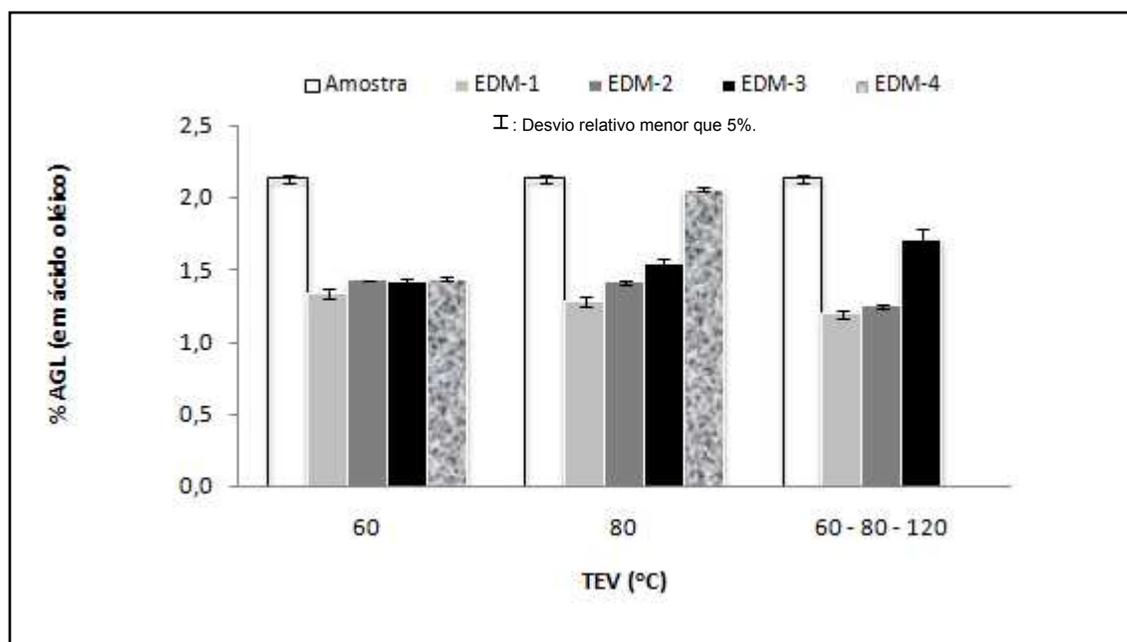


Figura 8.7: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de destilado após as estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

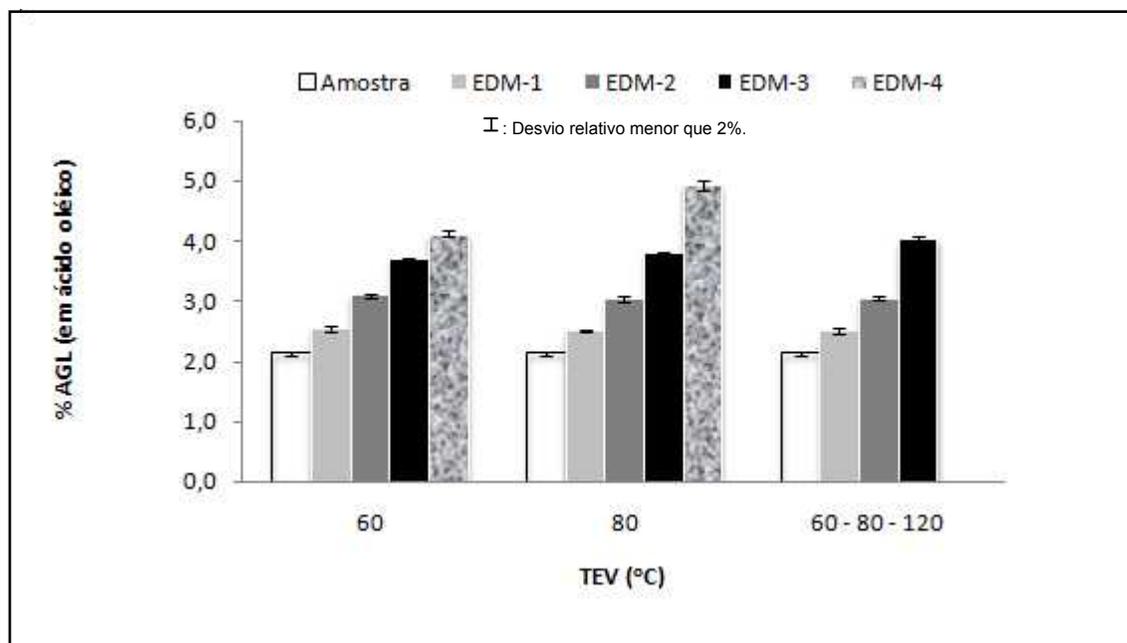


Figura 8.8: Porcentagem de AGL expressos como ácido oléico nas amostras de resíduo após as estratégias de etapas sucessivas de Destilação Molecular.

Pode-se observar que na estratégia 01, a porcentagem de acidez apresenta um leve aumento a partir da segunda etapa de destilação, significando que, para baixas TEV o grau de acidez das amostras de destilado é independente do número de etapas de processo, resultando em mínimas variações deste parâmetro.

Com o aumento da temperatura do evaporador na estratégia 02, até a 80 °C, a porcentagem de acidez mostra um comportamento crescente com o número de etapas de destilação o que é claro a dependência da porcentagem de acidez com estas duas variáveis.

Para evidenciar o anteriormente descrito, a estratégia 03, além de expor a mesma tendência de aumento, revela, também, que os valores obtidos para a porcentagem de acidez nos destilados resultam ser menores que os resultados obtidos para as temperatura de 60 °C, 80 °C e 120 °C numa única etapa de destilação (Tabela 7.3). O

anterior, desde o ponto de vista operacional, é viável para obter melhoras na qualidade dos produtos finais do processo, garantindo o baixo risco de degradação do óleo essencial.

8.3.3. AVALIAÇÃO DA COR DAS AMOSTRAS OBTIDAS PELAS ETAPAS SUCESSIVAS DE DESTILAÇÃO MOLECULAR

Destaca-se o óleo essencial de Capim-Limão por apresentar substâncias de interesse para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, tornando-se importante o conhecimento das propriedades químicas e a concentração de cada componente do seu óleo essencial, bem como a avaliação da cor desta matéria-prima.

A avaliação da cor por espectrofotometria de UV-visível de algumas das amostras obtidas após o processo de Destilação Molecular em etapas sucessivas foi realizada segundo descrito no item 3.7. Assim, a qualidade dos produtos em estudo também foi acompanhada a partir da estimativa das coordenadas e propriedades colorimétricas segundo a teoria de triestímulos CIELAB 1976 (L^* a^* b^* ; L : coordenada referente à luminosidade; a^* : coordenada vermelho/verde; b^* : coordenada amarelo/azul).

As características cromáticas das amostras em estudo encontram-se na Tabela 8.6. Com relação à análise colorimétrica, não obstante a existência de poucas variações significativas entre os resultados obtidos, todas as amostras localizaram-se dentro do primeiro e segundo quadrante do digrama cromático CIELAB (Figura 3.19), apresentando valores positivos e negativos de a^* e positivos de b^* , ou seja, cores amarelas, mostrando a presença de compostos classificados na espécie química de terpenos.

De acordo com a Tabela 8.6, as amostras de destilado, em comparação com as amostras de resíduo, apresentaram os mais baixos valores de amarelo ($6,2761 < b^* < 15,1290$) e de C^* ($4,778 < C^* < 15,8440$), mas os mais elevados valores de luminosidade ($98,8311 < L^* < 102,0979$), caracterizando uma cor clara, amarelada e pouco intensa. As amostras de resíduo apresentaram uma tendência mais escura e obteve-se valores de L^* chegando a 85,2502.

*Tabela 8.6: Caracterização cromática (CIE $L^*a^*b^*$) em função das estratégias em etapas sucessivas de Destilação Molecular.*

Corrente	EST	TEV (°C)	EDM	L^*	a^*	b^*	C^*	h°
Amostra	-	-	-	101,006	-5,087	15,704	16,507	88,742
Destilado	1	60	1	98,831	-2,451	10,311	10,598	88,663
			4	99,600	-4,534	15,129	15,749	88,721
	2	80	1	102,098	-1,966	4,355	4,778	88,853
			4	100,270	-4,706	15,082	15,844	88,731
	3	120	1	101,626	-2,450	6,276	6,738	88,801
			3	101,540	0,355	11,290	7,586	88,810
Resíduo	1	60	1	99,049	5,061	41,839	29,218	88,699
			4	100,720	-6,913	20,294	21,439	88,758
	2	80	1	97,895	-8,434	34,332	35,352	88,670
			4	99,475	-6,488	22,537	23,452	88,710
	3	120	1	85,250	-7,422	43,785	44,909	88,597
			3	101,540	-2,819	7,042	7,586	88,810

TEV: Temperatura do evaporador (°C)

EST: Estratégia operacional de etapas sucessivas de Destilação Molecular

EDM: Número da etapa de Destilação Molecular

8.4. COMPARAÇÃO DAS ESTRATÉGIAS DE OPERAÇÃO PARA A CONCENTRAÇÃO DE CITRAL NO ÓLEO ESSENCIAL DE CAPIM-LIMÃO

Os resultados obtidos para concentrar o Citral utilizando apenas uma ou várias etapas de Destilação Molecular foram comparados para analisar e avaliar qual deles seria o mais adequado para alcançar este objetivo. Para realizar esta comparação, foram considerados os resultados nos quais foram obtidas a menor e a maior Concentração de Citral na corrente de Destilado numa etapa de destilação e os resultados obtidos após a terceira etapa de destilação de cada uma das estratégias descritas.

Foram comparados os parâmetros operativos (D/R e CCD) e o parâmetro de qualidade da porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) referentes ao destilado, em função das variáveis de processo TEV e Q. Os parâmetros da avaliação da cor e da massa específica não foram discutidos aqui, pois não apresentaram variação significativa com as variáveis independentes de processo.

A Figura 8.9 revela a comparação entre os parâmetros operativos D/R e CCD. Assim, o parâmetro D/R apresenta seus maiores valores para a vazão de alimentação de 1,5 mL/min, atingindo um valor próximo de 2,5 a TEV=120 °C. Comparando-se a utilização de uma etapa de destilação, verifica-se o aumento da Concentração de Citral no Destilado num 90,17% com o aumento de temperatura de 60 °C para 120 °C (a Q=1,5 mL/min) e de 21,35% com o aumento de temperatura de 60 °C para 80 °C (a Q=6,0 mL/min) com respeito a concentração obtida no nível inferior deste parâmetro.

Verifica-se que, quanto maior a temperatura, maior será a Concentração de Citral no destilado, ou seja, maior será a extração do componente bioativo do óleo essencial de Capim-Limão, uma vez que se deseja que as moléculas deste componente volátil permaneçam na corrente de destilado. Entretanto, ao se considerar uma vazão de

alimentação fixa, as maiores temperaturas favorecem a evaporação de uma maior quantidade de moléculas voláteis e, conseqüentemente, há um aumento de vazão destilado (D) e a diminuição da vazão de resíduo (R) e, portanto, um aumento da razão D/R com a temperatura.

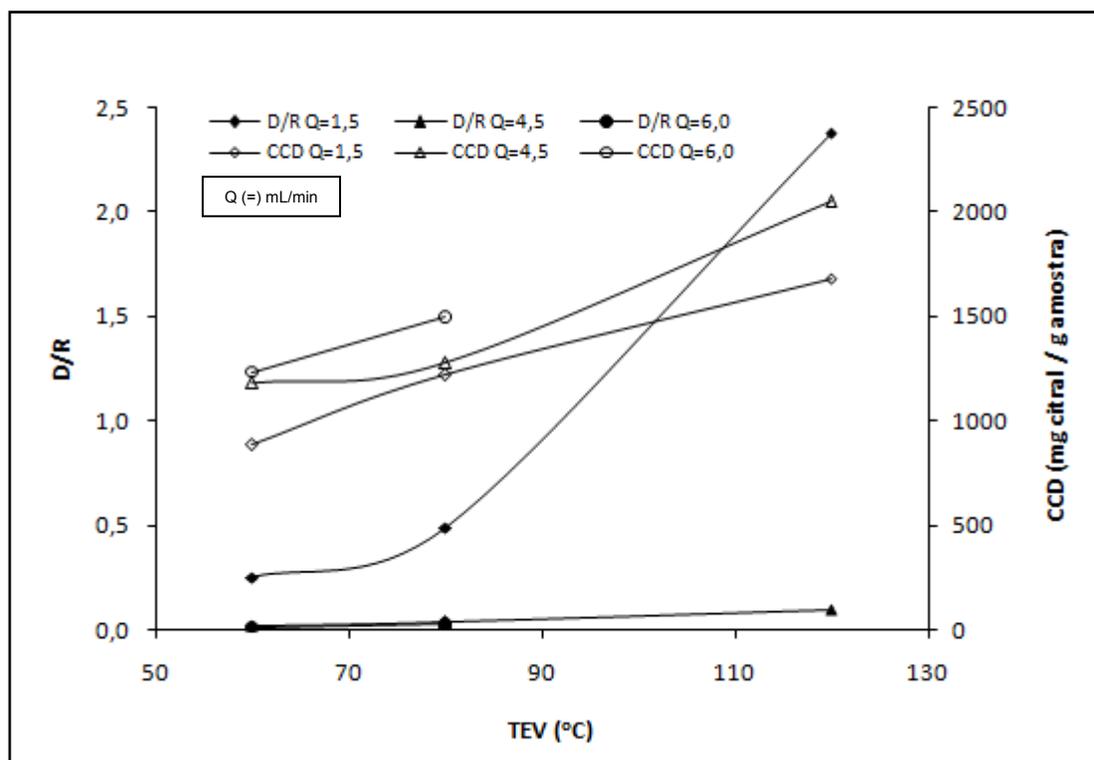


Figura 8.9: Comparação entre o parâmetro D/R e a Concentração de Citral no Destilado (CCD) como função de TEV e Q para uma etapa de destilação.

O estudo para a Concentração de Citral pela aplicação de uma única etapa de Destilação Molecular do óleo essencial de Capim-Limão demonstrou que as condições operacionais que produziram maiores incrementos nas Concentrações de Citral no destilado foram às temperaturas superiores (dentro da faixa operacional estudada) e

vazões de alimentação baixas e intermediárias (1,5 mL/min e 4,5 mL/min), mas também, foram responsáveis por apresentar valores da massa específica e da porcentagem de AGL muito próximas dos valores aceitos para a distribuição do óleo em nível comercial (0,911 g/mL e 2,0% AGL (Figura 8.10), respectivamente).

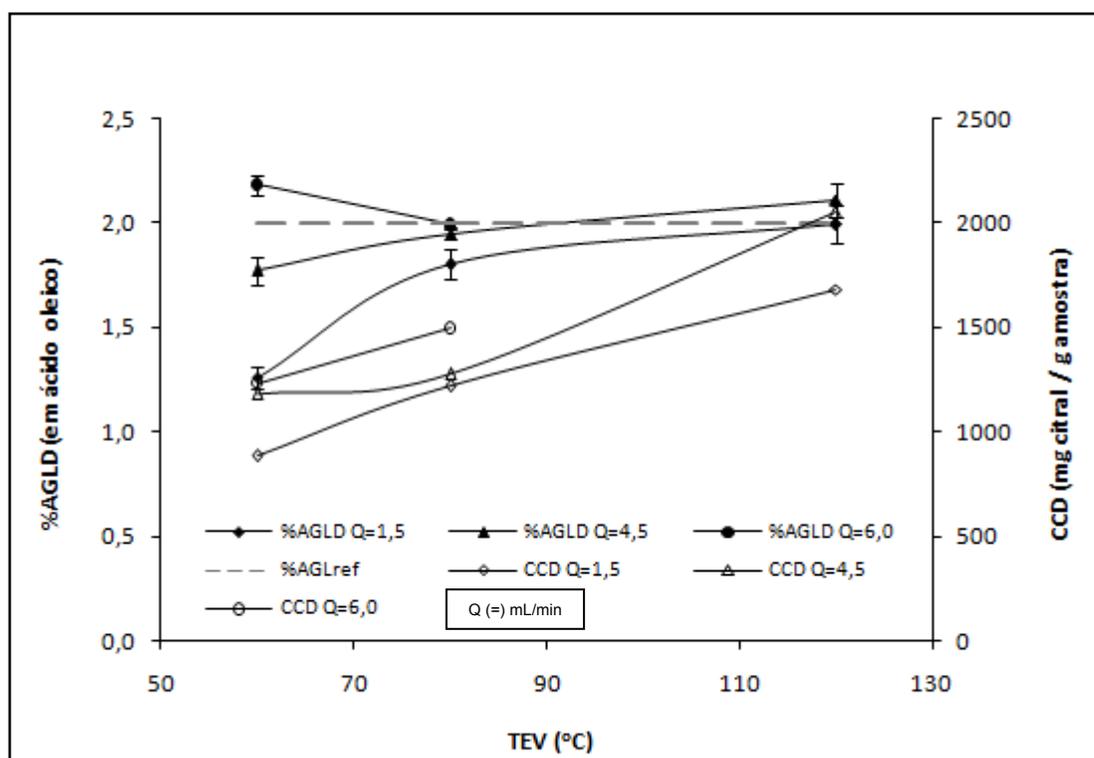


Figura 8.10: Comparação entre os parâmetros Concentração de Citral no Destilado (CCD) e porcentagem de ácidos graxos livres no destilado (%AGLD) como função de TEV e Q para uma etapa de destilação.

Dessa forma, procurou-se avaliar a melhora gradual das características de qualidade e aumentar a Concentração de Citral, na corrente de destilado através de

destilações sucessivas, utilizando as temperaturas mais brandas de trabalho (60 °C – 80 °C).

Nota-se na Figura 8.11 que, com a estratégia de temperatura variável, se alcança maiores Concentrações de Citral no Destilado em comparação com as estratégias à temperatura constante. Com isso, aumenta-se a qualidade, mas as Concentrações de Citral no Destilado são menores com respeito às obtidas numa etapa de destilação aumentando a temperatura do evaporador.

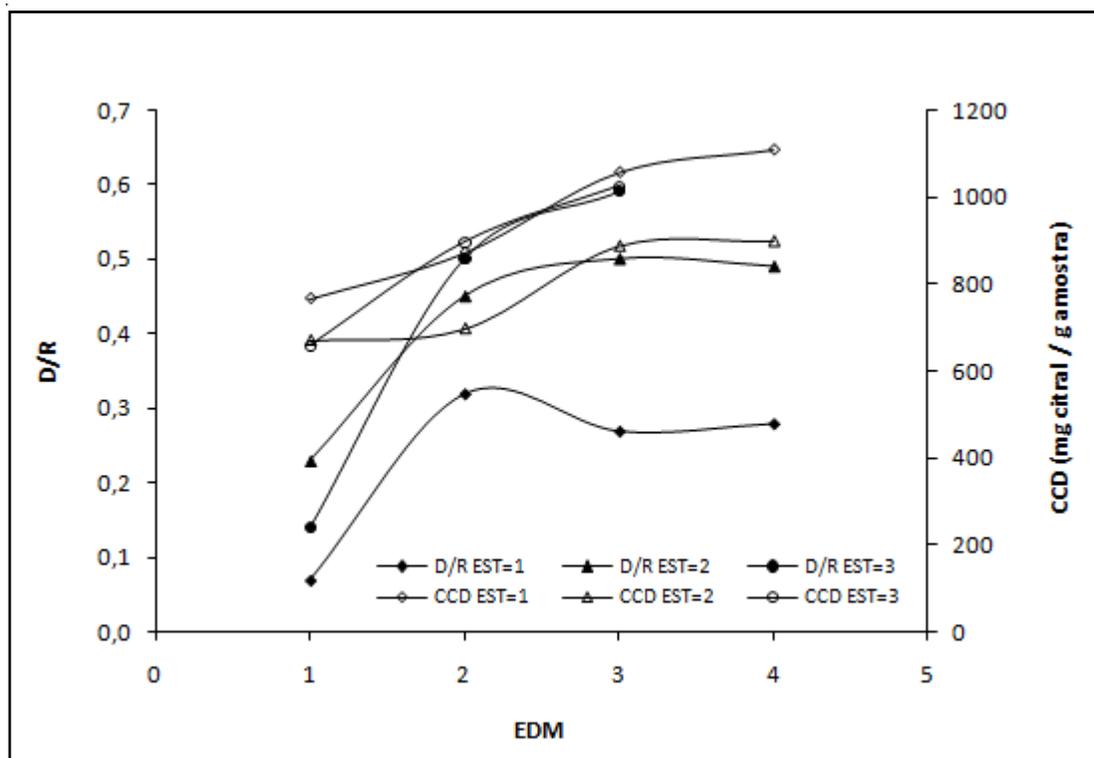


Figura 8.11: Comparação entre o parâmetro D/R e a Concentração de Citral no Destilado (CCD) como função de TEV e Q para etapas sucessivas de destilação.

8.5. CONCLUSÕES

A definição das melhores condições operacionais, neste caso, dependerá das especificações que se deseja obter no produto final. Caso o interesse seja obter um produto com a menor porcentagem de AGL possível, deve-se realizar entre 03 e 04 etapas de Destilação Molecular, entretanto, isso acarretará, em maiores perdas de Citral. Para se obter, por outro lado, uma maior Concentração de Citral, deve-se operar a uma etapa de destilação aumentando a temperatura do evaporador.

CAPÍTULO 9
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS
FUTUROS

9. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, os objetivos propostos nesta dissertação foram alcançados, desenvolvendo cada uma das etapas experimentais e analíticas. As conclusões dos resultados mais importantes serão apresentadas a seguir:

A condução dos experimentos utilizando-se o Destilador Molecular Centrifugo em escala laboratorial permitiu constatar que:

- O processo de Destilação Molecular se viabilizou como uma estratégia para trabalhar com matérias-primas oriundas de fontes naturais como foi evidenciado na concentração do composto bioativo do óleo essencial de Capim-Limão, o Citral, obtendo-se um excelente desempenho devido a possibilitar o seu isolamento, por operar a alto vácuo e utilizar temperaturas mais brandas em relação aos procedimentos convencionais utilizados, evitando, assim, a possível degradação térmica dos materiais estudados.

- Através dos experimentos realizados no Destilador Molecular Centrífugo, para o óleo essencial de Capim-Limão, foram gerados dados experimentais que são importantes tanto para o trabalho desenvolvido como para novos projetos referentes aos óleos essenciais ou matérias-primas oriundas de fontes naturais, permitindo um estudo completo, em termos de aplicação do processo de Destilação Molecular, análises estatísticas das variáveis de processo, determinação de identidade e caracterizações analíticas dos produtos do processo em estudo.

Através do planejamento experimental uma avaliação das variáveis do processo foi feita. As análises dos efeitos significativos, das superfícies de resposta e dos modelos algébricos estatísticos, revelaram que:

- Os planejamentos experimentais realizados mostraram que a temperatura do evaporador (TEV) e a vazão de alimentação (Q) são variáveis significativas. Isso pode ser observado quando foi avaliado o comportamento da variável de resposta, Concentração de Citral nos Destilados (CCD), em função das variáveis do processo.
- Este estudo mostrou, também, que a temperatura do evaporador deve ser a mais alta dos experimentos, para conseguir Concentrar o Citral no Destilado, o que é de grande interesse, uma vez que pode-se ter uma maior concentração do composto bioativo nos destilados sem correr o risco de degradar termicamente o material durante o processo.
- O aumento da vazão de alimentação permitiu atingir maiores valores da CCD, entretanto, altas vazões de alimentação diminuíram o rendimento do processo operacional. Portanto, é recomendável operar a valores de vazão de alimentação

baixos para não diminuir o rendimento operacional do processo em função dos produtos coletados (destilado e resíduo).

- As expressões algébricas, obtidas pelos planejamentos fatoriais completos (tipo replicada e com ponto central), mostraram-se eficiente para representar os dados experimentais do processo de Destilação Molecular para a faixa operacional estabelecida na condução dos experimentos. Deste modo, com estas equações, é possível estimar a CCD que será obtida com o processamento do óleo essencial de Capim-Limão por Destilação Molecular, através dos dados de TEV e Q.

A avaliação de uma etapa de Destilação Molecular a partir das frações de destilado e resíduo (rendimento do processo) e da razão D/R (Destilado/Resíduo) evidenciou:

- O efeito da vazão de alimentação sobre a transferência de massa está indicado no fato que as frações mássicas de destilado são menores com respeito às frações mássicas de resíduo. Isto deve-se à diminuição na transferência de massa devido ao aumento do material dentro do evaporador. Também é importante ressaltar que, para um valor fixo de vazão de alimentação, os maiores rendimentos do processo foram obtidos nas altas temperaturas (segundo a faixa operacional estudada).
- As análises em função da razão D/R incorporam os efeitos da temperatura do evaporador e da vazão de alimentação. O efeito de aumento da razão D/R está no comportamento inverso destas variáveis, é dizer, altas temperaturas do evaporador e baixas vazões de alimentação.
- A maior Concentração de Citral no destilado foi obtida com uma razão D/R em torno de 2,3 (numa única etapa de destilação).

- Também, evidenciou-se que foram nas baixas temperaturas que se obtiveram as menores Concentrações de Citral nos destilados em relação às concentrações de Citral obtidas na corrente de resíduo. Assim, foi proposta a estratégia operacional de “re-destilação”, que consistiu em submeter a etapas sucessivas de destilação a corrente de resíduo obtida na primeira etapa de Destilação Molecular; com o objetivo de concentrar mais o componente bioactivo, o Citral, na corrente de destilado a temperaturas mais brandas de operação.

Devido à importância da caracterização e padronização da cor das amostras obtidas do processo de Destilação Molecular, foi preciso avaliar a variabilidade da cor por espectrofotometria de UV-Visível. A determinação da cor foi realizada por meio do sistema CIELAB, 1976, através de coordenadas cromáticas: claridade (L^), coordenada a^* (coordenada vermelho-verde), coordenada b^* (coordenada azul-amarelo), saturação (C^*) e ângulo de tonalidade (h°). Pelos resultados obtidos, foi possível concluir que:*

- A coordenada b^* foi a variável de maior influência na determinação da cor das correntes do processo em estudo obtendo valores intermediários para a cor, o que indica que o produto final (os destilados) não apresenta muita intensidade de cor, o que é esperado para produtos de cores claras.
- As análises visuais do destilado mostraram um efeito negativo para o escurecimento, sendo que valores maiores apresentaram maior grau de brancura. Esta maior brancura foi acompanhada pelo aumento dos valores de L^* .
- As leituras realizadas para o ângulo h° , que representa a tonalidade de cor da amostra, 0° vermelho; 90° amarelo; 180° verde e 270° azul, mostraram que todas as amostras evidenciam uma tonalidade amarela, próxima aos 90° .

As análises de AGL e massa específica, realizadas na amostra inicial do óleo essencial de Capim-Limão e nas amostras obtidas como produtos do processo de Destilação Molecular indicam que:

- Ao considerar o 2% como porcentagem limite para a maioria dos óleos destinados para o consumo humano, as porcentagens de AGL, expressos como ácido oléico, determinadas nas amostras de destilado foram, em algumas situações, muito próximas a 2% (a altas temperaturas do evaporador e vazões de alimentação) mas em outras situações, a baixas temperaturas do evaporador e vazões de alimentação, foi possível obter valores abaixo de 2%, garantindo, assim, a aplicação destas frações de processo. O contrário acontece com as frações de resíduo, as quais apresentam teores de AGL acima do valor estabelecido como valor crítico.
- Os valores de massa específica determinados para as amostra de destilado obtidas após o processo de Destilação Molecular, estão próximos ao valor registrado por referências para a utilização comercial do óleo essencial em estudo, estando em torno de 0,899 g/mL, considerando inclusive o erro experimental.

A comparação das estratégias operacionais utilizadas no processo de Destilação Molecular para a Concentração de Citral na corrente de Destilado demonstraram que:

- Uma etapa de processo, a TEV=120 °C, permite Concentrar na corrente de Destilado, em 02 vezes, o Citral presente na matéria-prima inicial de óleo essencial de Capim-Limão.
- Três etapas de Destilação com temperatura variável promovem uma Concentração de Citral de $9,908 \times 10^2$ mg Citral/g amostra até $1,024 \times 10^3$ mg Citral/g amostra com

características de qualidade superiores e aceitáveis no mercado comercial e industrial.

- A definição das melhores condições operacionais para a purificação do óleo essencial de Capim-Limão dependerá das especificações que se deseja obter no produto final. Caso o interesse seja obter um produto com a menor porcentagem de AGL possível, deve-se realizar entre 03 e 04 etapas de Destilação Molecular, entretanto, isso acarretará, em maiores perdas de Citral. Para se obter, por outro lado, uma maior Concentração de Citral, deve-se operar a uma etapa de destilação aumentando a temperatura do evaporador.

9.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Análise e caracterização da matéria-prima e dos produtos obtidos após o processo de Destilação Molecular (destilado e resíduo) em função dos componentes não voláteis, de forma a quantificar os princípios ativos que possuem ação antioxidante e estão presentes no óleo essencial de Capim-Limão, utilizando cromatografia líquida de alta eficiência.

CAPÍTULO 10
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKISUE, G., AKISUE, M. K., SILVA, J. R., ANDALUZ, M. I. Padronização da Droga e do Extrato Fluido de *Cymbopogon Citratus* (D.C.) Stapf. *Lecta. Bragança Paulista*, v.14, n.2, p.109-119, 1996.
- AOCS, Ca5a-40, Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 4th ed., 1990.
- BARROS, B. N., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos, 2nd Ed. São Paulo: Editora da UNICAMP- Brazil, 2003, 251-266p.
- BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W. **(a)** Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Computers & Chemical Engineering*, v. 20, Suppl., pp. S19-S24, 1996; **(b)** Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *6th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, Maio 26-29, Atenas, Grécia, 1996; **(c)** Application of Molecular Distillation on the Fine Chemical Separations. *12th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Agosto 25-30, Praga, República Tcheca, 1996.
- BATISTELLA, CESAR BENEDITO. Modelagem e simulação de destiladores

- moleculares de filme descendente e centrífugo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996, Tese (Mestrado).
- BATISTELLA, C.B. e MACIEL, M.R.W. **(a)** Comparing Centrifugal Molecular Still Using Reflux and Cascade. The First European Congress on Chemical Engineering, Florença, Itália, Maio 4-7, 1997; **(b)** Obtenção de Beta-Carotenos a Partir do Óleo de Palma através da Destilação Molecular, *1º Congresso de Ingenieria de Procesos del Mercosur*, 1-4 Setembro, Bahia Blanca, Argentina, 1997.
 - BATISTELLA C.B. e MACIEL, M.R.W. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation, *Computers & Chemical Engineering*, v. 22, S53-S60, suppl. S, 1998.
 - BATISTELLA, CESAR BENEDITO. Tecnologia da Destilação Molecular: da Modelagem Matemática à Obtenção de Dados Experimentais Aplicada a Produtos de Química Fina. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999, Tese (Doutorado).
 - BATISTELLA, C.B., MORAES, E.B., MACIEL, M.R.W. Comparing Centrifugal and Falling Film Molecular Stills Using Reflux and Cascade for Fine Chemical Separations, *Computers & Chemical Engineering*, S767-S770, 1999.
 - BATISTELLA C.B., MACIEL, M.R.W., MACIEL FILHO, R. Rigorous Modeling and Simulation of molecular distillations: development of a simulator under conditions non ideality of the vapor phase, *Computers & Chemical Engineering*, v. 24, S1309-S1315, 2000.
 - BHATTACHARYYA, S. C. Perfumery Chemicals from Indigenous Raw Materials. *Journal of the Indian Chemical Society Calcutta*, v.47, p.307-313, 1970.
 - BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria da SVS n. 519 de 26 de junho de 1998. Regulamentos técnicos para fixação de identidade e qualidade

- de chás – plantas destinadas à preparação de infusões ou decocções. Diário Oficial da União, Brasília, 29 jun. 1998.
- BRASIL. Resolução nº. 482, de 23 de setembro de 1999. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. Diário Oficial da União, Brasília-DF, v. 196, 13 out. 1999. Seção I, p. 82-87.
 - BRUNETON, J. Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia. Editorial Acribia, Zaragoza, 1991.
 - BURCH, C.R. Oils, Greases, and High Vacuum. *Nature*, v.72, p.729, 1928.
 - BURROWS, G. Molecular Distillation. Oxford University Press, Oxford, 1960.
 - CHANG, J., TSUBAKI, N., FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an Effective Promoter for the Catalytic Hydrocracking of Arabian vacuum Residue. *Fuel*, v.80, p.1639-1643, 2001.
 - CHEN, F., CAI, T., ZHAO, G., LIAO X., GUO, L., HU, X. Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analysed using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, v.70, 1, p.47-53, 2005.
 - CIE Publication No. 15.2, Colorimetry (Technical Report), CIE Central Bureau, Vienna 1986.
 - COLEMAN, D. E.; MONTEGOMERY, D. C. A Systematic Approach to Planning for a Designed Industrial Experiment. *Technometrics*, v.35, n.1, 1993.
 - COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. Introdução a Métodos Cromatográficos. 6ª. Ed. Campinas: Editora da UNICAMP-Basil, 1987, 57p; 179-185p.
 - COSTA, A. F. Farmacognosia. Lisboa: Fundação Caloutre Gulbenkian, v.1, 5ª ed. 1994, p. 1031.

- CVENGROS, J., MIKOV, M., LUTISAN, J. Modelling of Fractionation in a Molecular Evaporator with Divided Condenser. *Chemical Engineering and Processing*, v.39, p.191-199, 2000.
- CZEPAK, M.P.; CRUCIOL, C.A.C. Produtividade e Composição do Óleo Essencial de Capim-Limão *Cymbopogon Citratus stapf* em Diferentes Arranjos Espaciais. *II Simpósio Brasileiro de Óleos Essenciais*, 113, IAC, Campinas, São Paulo. 2003.
- DEAGNI, A. L.; CASS, Q. P.; VIERIA, P. C. Cromatografia um Breve Ensaio. Química Nova na Escola. *Cromatografia*, n.7, p.21-25, 1998.
- DEY, P.M.; HARBONE, J. B. Plant biochemistry. London: Academic Press, p.529. 1997.
- DOWNHAM, A.; COLLINS, P. Colouring our foods in the last and next millennium. *International Journal of Food Science and Technology*. v.35, p.5-22, 2000.
- DUKE, J A. Biologically-Active Compounds Important Spices. Spices, Herbs and Edible Fungi. Edited by George Charalambous, 1994.
- Farmacopéia Brasileira IV, p.220, 2003.
- FERRON, J.R. Evaporation and Condensation of Mixture under Rarefied Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, v.25, p.594-602, 1986.
- FERRUÁ, F.Q.; MARQUES, M.O.M.; MEIRELLES, M.A.M. Cinética de Extração do Óleo Essencial de Capim-Limão com Dióxido de Carbono Líquido. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* v.14 (Suppl.) p.83, 1994.
- FREGOLENTE, L. V. Obtenção de monoglicerídeos de alta concentração através do processo de destilação molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006, Tese (Mestrado).

- FREGOLENTE, L. V., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., MACIEL, M. R. W. Optimization of Distilled Monoglycerides Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.131 p.129-132, 2005.
- FREGOLENTE, L. V., FREGOLENTE, P. B. L., CHICUTA, A. M., BATISTELLA, C. B., MACIEL FILHO, R., MACIEL, M. R. W., Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides using Molecular Distillation. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, v.85(A11), p.1524-1528., 2007.
- GREENBERG, D.B. A theoretical and experimental Study of the Centrifugal Molecular Still. *AICHE*, v.18, p.269-276, 1972.
- GIRARD, EDUARDO AGUIAR. Volume, Biomassa e Rendimento de Óleos Essenciais do Craveiro (*Pimenta Pseudocaryophyllus*(Gomes) Landrum) em Floresta Ombrófilamista. Curitiba: Área de Concentração em Manejo Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2005, Tese (Mestrado).
- HEIDEGER, W. J. AND BOUDART, M. Interfacial Resistance to Evaporation. *Chemical Engineering Science*, v.17, p.1-10, 1962.
- HICKMAN, K. C. D. Identification of Vitamins by Molecular Distillation. *Nature*, v.88, p. 881-882, 1936.
- HICKMAN, K. C. D. High-Vacuum Short-Path Distillation – A Review. *Chemical Reviews*, v.34, p. 51-106, 1943.
- HICKMAN, K. C. D. AND TREVOY, D. J. Studies in High Vacuum Evaporation. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.44, p.1882-1888, 1952.
- HINCHLIFFE , A.B., E PORTER , K.E. A Comparación of Membrane Separation and Distillation, *Trans. Institution of Chemical Engineers*, v.78, Part A, p.255-268, 2000.
- HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. The Applications of Molecular Distillation. Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1971.

- HUET, R. Les Huiles Essentielles d'Agurmes. *Fruits*, v.46, n.4, p.501-513, 1991.
- INCZÉD, J., LENGYEL. T., URE, A.M. IUPAC - Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 3^a ed., Blackwell Science Ltd., Oxford, Cap. 1, p.1-5, 1997.
- ISHIKAWA, H., INUZUKA, M., MORI, H., HIRAOKA, S. YAMADA, I. Numerical Analysis of Separation Efficiency in a Centrifugal Molecular Still. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, v2. B167-B173, 1992.
- JENNINGS, W. Gas Chromatography With Glass Capillary Columns (Academic Press, New York, 2nd ed., 1980).
- JIANG, S.T., SHAO, P., PAN, L.J., AND ZHAO, Y.Y. Molecular Distillation for recovering Tocopherol and Fatty Acid Methyl Esters from Rapessed Oil Deodoriser Distillate. *Biosystems Engineering*, v.93, n.4, p.383-391, 2006.
- **Katzer**, G. Katzer's Spice Pages. Lemon grass. Disponível em: <http://www.uni-graz.at/~katzer/engl/Cymb_cit.html>. Acesso em: 23/03/2007.
- KAWALA, Z. A Dibutyl Phthalate-Dibutyl Sebacate Mixture as a System for Testing Molecular Distillation Columns. *International Chemical Engineering*, v.14, p.536-543, 1974.
- KAWALA, Z. Kinetik der Oberflächenverdampfung unter den Bedingungen der Molekulardestillation. Wydawnictwo Politechniki Wronclawskiej, Wroclaw, 1983.
- KAWALA, Z. e STEPHAN, K. Evaporation Rate and Separation Factor of Molecular Distillation in a Falling Film Apparatus. *Chemical Engineering and Technology*, v. 12, p. 406-413, 1989.
- KAWALA, Z. Modelling of Short-Path High Vacuum Distillation. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, v.2. B195-B203, 1992.

- LANGMUIR, I. The Vapor Pressure of Metallic Tungsten. *Physical Review*, v.2, n.5, p. 329-342, 1913.
- LORENZETTI, B. B. et al. Myrcene mimics the peripheral analgesic activity of lemon grass tea. *Journal of Ethnopharmacology*, Lausanne, v. 34, n.1, p.43-48, 1991.
- LUTISAN, J. e CVENGROS, J. Mean Free Path of Molecular Distillation. *The Chemical Engineering Journal*, v.56, p.39-50, 1995.
- LUTISAN, J., CVENGROS, J., MICOV, M., Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator, *Chemical Engineering Journal*, v.85, p.225-234, 2002.
- MAA, J.R. e TSAY, S.Y. The Separation Efficiency of the Molecular Distillation. *Journal of Vacuum Science and Technology*, v. 10, p. 472-477, 1973.
- MARTINS, PATRICIA FAZZIO. Estudos e experimentos para a concentração de Tocoferóis e fitoesteróis por meio Da Destilação Molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006, Tese (Doutorado).
- MCGUIRE, R. G. Reporting of objective color measurements. *Horticultural Science*, v.27, n.12, p.1254-1555, 1992.
- MDIC. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Brasília: Secretária de Comercio Exterior, 2006. Disponível em < www.desenvolvimento.gov.br >. Acesso em 25/10/2007.
- MORAES, E. B.; MARTINS, P.F.; BATISTELLA, C.B.; ALVAREZ, M. E.T. MACIEL FILHO, R. AND WOLF MACIEL, M.R., Molecular Distillation: a Powerful Technology for obtaining Tocopherols from Soya Sludge. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.129-132, 2006.
- **Myers vacuum**. Disponível em:<<http://www.myers-vacuum.com/stillaps.shtml>>. Acesso em 17/05/2007.

- **Olivirgen.** Aceite y Salud. Disponível em <<http://www.olivirgen.com/salud/aceitesalud.htm>>. Acesso em 09/01/2008.
- OOSTERHAVEN, K., POOLMAN, B., SMID, E. J. S-carvone as a natural potato sprout inhibiting, fungistatic and bacteristatic compound. *Industrial Crops and Products*. v. 4,. p.23-31. 1995.
- PAGLIARINI, E., STRAMBA, P., SEMERIA, L. Study of the subjective affective meaning and motivational aspects towards extra virgin olive oil. *Grasas y Aceites*, n.45, p.65-67, 1994.
- PAVIANI, L. C. Extração com CO₂ a altas pressões e fracionamento do óleo essencial de capim- limão utilizando peneiras moleculares. Campus de Erechim-RS: Faculdade de Engenharia de Alimentos, universidade Regional Integrada do Alto Uruguai, 2004, Tese (Mestrado).
- PAVIANI, T. I. Algumas considerações acerca da anatomia foliar de *Cymbopogon citratus* (D.C.) Stapf. *Revista da Faculdade de Farmácia de Santa Maria, Santa Maria*, v. 10, p.97-108, 1964.
- PERES, T.B. Noções básicas de cromatografia. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Proteção Ambiental-Instituto Biológico, São Paulo, v.64, n.2, p.227-229, 2002.
- PERRY, R.H. e CHILTON, C.H. Manual de Engenharia Química, Seção 13. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- **Plants.** Plants data base. *Cymbopogon citratus*. Disponível em: <<http://www.plantsdatabase.com/botanary/go/1728>>. Acesso em: 11/03/2007.
- QUEIROZ, FABIANA FERRUA. Estudo da cinética de extração do óleo essencial de capim-limão com dióxido de carbono líquido. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1993, Tese (Mestrado).

- Ramos. Disponível em: <<http://pensologosou.no.sapo.pt/etnobotanica/oleosessenciais.htm>>. Acesso em 08/03/2007.
- REITZ, R. Flora ilustrada catarinense. Itajaí: [s.n], p.1309-1314, 1982.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 10, n.1, p.1-37, 1997.
- RODRIGUEZ, M. R., OLIVEIRA, J. V., DARIVA, C., CARAMÃO, E. B. SANTOS, J. G. The effects of temperature and pressure on the characteristics of the extracts from high-pressure CO₂ extraction of *Majorana hortensis* Moench. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 51, p.453-456, 2003.
- RODRÍGUEZ, L. P., SHI, J., KAKUDA, Y., XUE, S. J. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. *Separation and Purification technology*, v. 57, n.2, p.220-229, 2007.
- ROGERS, J. A. Encyclopedia os Chemical Techhology. v.16, 3ª Ed., 1981.
- RUCKENSTEIN, E., HASSINK, W.J., GOURISANKAR, S. M. The Combined Effect of Diffusion and Evaporation on the Molecular Distillation of Ideal Binary Liquid Mixtures. *Separation Science and Technology*, v. 18, p.523-545, 1983.
- SBAITE, P. D. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2005, Tese (Doutorado).
- SBAITE, P. D., VASCONCELOS, C.J.G., MARTINS, P.F., BATISTELLA, C.B., WOLF MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., MEDINA, L., KUNERT, R. Extending the True Boiling Point curve of heavy petroleum fractions through Molecular Distillation. In: 4th European Congress in Chemical Engineering (ECCE4), Granada, Espanha, 2003.

- SENATORE, F. Influence of harvesting time on yield and composition of the essential oil of a Thyme (*Thymus pulegioides* L.) Growing Wild in Campania (Southern Italy). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v.44, p.1327-1332. 1996.
- SIENKO, M.J.; PLANE, R.A. *Experimental Chemistry*. New York: 4th edition, McGraw-Hill, 1972, 31-35p.
- **SIGMA-ALDRICH**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/homepage/Site_level_pages/CatalogHome.html>. Acesso em: 01/11/2007.
- SILVA, G. A.; BAUER, L. O óleo essencial de *Cymbopogon citratus* no Rio Grande do Sul. *Revista Brasileira de Farmácia*, Rio de Janeiro, v.52, n.4, p.193-196, 1971.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos Voláteis. In: Simões, C. M. O. et al. – *Farmacognosia*, Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- SIMÕES, C. M. O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: Simões, C.M.O et al. *Farmacognosia: da planta ao medicamento*. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/ Editora UFSC, 2003, 467-495p.
- SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de Química analítica*. 8^a ed. São Paulo/Brasil: Editora Thomson, 2006, 900-915p.
- **UIC-GMBH**. Disponível em: <<http://www.uic-gmbh.de/>>. Acesso em 21/11/2006.
- UNIVERSITY. University of Hawaii. Botany Department. Poaceae (Gramineae). Disponível em: < <http://www.botany.hawaii.edu/faculty/carr/po.htm>>. Acesso em: 04/07/2007.
- **Vegetable**. Vegetable Garden. Disponível em: <http://schools.moe.edu.sg/CONCORDPS/LivingClassroom/study_vegegarden_flora.htm>. Acesso em 14/10/2007.

- WINTER, A. et al. Split Fraction of Basic Lubricant Oils by Falling Film Molecular Distiller. CHISA 2006. *17th International Congress Of Chemical And Process Engineering*, Prague - Czech Republic, p.27-31, august 2006.
- WORWOOD, S. Aromaterapia. Um Guia de A a Z para o uso terapêutico dos óleos essenciais. São Paulo: Editora Best Seller, 1985, 251p.