



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPEQ**

FERNANDA MANUELA GANEM SOUZA

**DESTERPENAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL UTILIZANDO LÍQUIDOS
IÔNICOS**

Salvador

Fevereiro de 2024

FERNANDA MANUELA GANEM SOUZA

**DESTERPENAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL UTILIZANDO LÍQUIDOS
IÔNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como forma de avaliação do doutorado acadêmico.

Orientador: Profa. Dra. Silvana Mattedi

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góis

Salvador

Fevereiro de 2024

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete

Sinay Neves, Escola Politécnica - UFBA.

S729 Souza, Fernanda Manuela Ganem.
Desterpenação de óleo essencial utilizando líquidos iônicos/ Fernanda
Manuela Ganem Souza. – Salvador, 2024.

143f.: il. color.

Orientadora: Profa. Dra. Silvana Mattedi.
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góis.

Tese (doutorado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2024.

1. Óleo essencial. 2. Desterpenação. 3. Destilação a vácuo. 4.
Líquido iônico. I. Mattedi, Silvana. II. Góis, Luiz Mário Nelson de. III.
Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDD: 661.806

AGRADECIMENTOS

Enfim, cheguei ao final de mais uma conquista, mas não teria chegado até aqui sem a fé e a força de Deus. A vivência do doutorado me tornou uma pessoa mais forte e resiliente, porém, não teria sido desta maneira se não tivesse uma rede de apoio incrível e incansável. Portanto, começo os meus agradecimentos enaltecendo a minha família por todo amor, suporte e incentivo, principalmente aos meus pais, Sandra e Nivaldo, aos meus irmãos, Gabriel, Igor e Daniel, ao meu sobrinho e afilhado, Davi. Agradeço também à Tia Liliane, Lilian e Breno, por estarem sempre presentes.

Gostaria de deixar registrado o meu agradecimento a Emanuel, por estar comigo na maior parte desta caminhada, por ser o meu apoio emocional, meu maior incentivador, e por me ajudar a reconhecer a minha força. Muito obrigada por todo amor e dedicação.

Agradeço imensamente às amigas construídas nesta trajetória, que já transcendem a vida acadêmica. Em especial, à Lane, Cah, Gabi. Gru (Fábio), Gabriel, Joca, Jarlon, Bela, João, Gala, Celito e Xande. Sem vocês, jamais essa caminhada seria a mesma. Obrigada por todo apoio e companheirismo. Agradeço à Flávia, Marcel, Isis e Rejane, por estarem ao meu lado sempre. Meu muito obrigado também a todos os colegas do grupo de Santiago de Compostela, por serem a minha família por 8 meses.

Agradeço à minha orientadora, professora Silvana Mattedi, por sempre acreditar no meu potencial e me oferecer infinitas oportunidades. Ao professor Luiz Mário Nelson de Góis, por me acompanhar desde o mestrado. Ao professor Lúcio Cardoso, por me receber tão bem em Maringá e me apresentar ao processo de desterpenação. Aos professores Ana Soto, Eva Rodil e Óscar Rodríguez, por toda paciência e orientação.

Por fim, agradeço à FAPESB pela concessão da bolsa. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa a nível de Doutorado Sanduíche.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente na realização de mais este sonho.

RESUMO

Souza, F. M. G. – **DESTERPENÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL UTILIZANDO LÍQUIDOS IÔNICOS** . 141 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Bahia UFBA, Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química, Salvador, 2024.

Resumo – Estima-se que 3000 óleos essenciais são conhecidos, destes, 300 são comercialmente atraentes. A maior parte dos óleos essenciais são destinados ao mercado de aromas e fragrâncias. Os óleos cítricos são um dos mais utilizados em diferentes ramos da indústria, no entanto, devido à grande quantidade de compostos terpênicos e a sua instabilidade química, um processo de remoção de terpenos, denominado desterpenação, precisa ser empregado para preservação das características organolépticas do óleo. Assim, o presente estudo tem como objetivo principal a investigação da desterpenação de óleos essenciais cítricos utilizando líquidos iônicos ($[C_2mim][OAc]$ e $[C_4mim][OAc]$) como solventes. Para tanto, foi necessária a determinação experimental dos dados ELV a 5 kPa a partir de um destilador Fischer e a modelagem termodinâmica considerando as equações de NRTL e UNIQUAC. Diferentes operações unitárias para a desterpenação foram simuladas no *Aspen Plus*, incluindo extração, destilação simples e destilação extrativa, com uma corrente de alimentação de óleo modelo de laranja (limoneno e linalol) de 1000 kg/h. Na extração líquido-líquido, usando líquidos iônicos, a desterpenação atingiu apenas 70% de pureza. A destilação simples sob pressão atmosférica mostrou-se inviável, mas a destilação à vácuo exigiu muitos estágios e alto consumo energético para obter purezas de 99%. A destilação extrativa com líquidos iônicos foi a mais promissora, alterando a volatilidade dos componentes com sucesso. Com 15 pratos e razão de refluxo de 1,0, obteve-se linalol puro com 25 kg/h de solvente. Aumentando para 100 kg/h de solvente, foram necessários apenas 10 pratos e razão de refluxo de 0,5. No entanto, a recuperação do líquido iônico foi um desafio, assim, uma configuração alternativa foi investigada, a destilação extrativa com uma coluna de stripping. Os resultados foram competitivos, sendo vantajosa para altas purezas e altas taxas de fluxo de solvente, embora exigisse mais energia. Os líquidos iônicos destacaram-se como solventes devido às interações favoráveis, impulsionadas pelo caráter aceitador de ligação de hidrogênio do ânion. Por conclusão, o estudo desempenha um papel crucial na área de óleos essenciais, destacando a eficácia dos líquidos iônicos na desterpenação via destilação extrativa.

Palavras-Chave: óleo essencial cítrico, desterpenação, destilação a vácuo, simulação, líquido iônico

ABSTRACT

Souza, F. M. G. – **DESERPENING ESSENTIAL OIL USING IONIC LIQUIDS**. 143f
pós-Graduação em Engenharia Química, Salvador, 2024.

Abstract - It is estimated that 3000 essential oils are known, of which 300 are commercially attractive. Most essential oils are destined for the aroma and fragrance market. Citrus oils are among the most widely used in different industrial branches; however, due to the large amount of terpene compounds and their chemical instability, a terpene removal process, called deterpenation, needs to be employed to preserve the organoleptic characteristics of the oil. Therefore, the main objective of the present study is to investigate the deterpenation of citrus essential oils using ionic liquids ([C2mim][OAc] and [C4mim][OAc]) as solvents. To achieve this, it was necessary to experimentally determine ELV data at 5 kPa using a Fischer distiller and thermodynamic modeling considering the NRTL and UNIQUAC equations. Various unit operations for deterpenation were simulated in Aspen Plus, including extraction, simple distillation, and extractive distillation, using a model orange oil feed stream (limonene and linalool). In liquid-liquid extraction, using ionic liquids, deterpenation reached only 70% purity. Simple distillation under atmospheric pressure proved unfeasible, but vacuum distillation required many stages and high energy consumption to achieve purities of 99%. Extractive distillation with ionic liquids was the most promising, successfully altering the volatility of the components. With 15 trays and a reflux ratio of 1.0, pure linalool was obtained with 25 kg/h of solvent. Increasing to 100 kg/h of solvent, only 10 trays and a reflux ratio of 0.5 were required. However, the recovery of the ionic liquid was challenging, so an alternative configuration was investigated: extractive distillation with a stripping column. The results were competitive, being advantageous for high purities and high solvent flow rates, although it required more energy. Ionic liquids stood out as solvents due to favorable interactions, driven by the hydrogen bond-accepting character of the anion. In conclusion, the study plays a crucial role in the area of essential oils, highlighting the effectiveness of ionic liquids in deterpenation via extractive distillation.

Keywords: Essential oil, deterpenation, vacuum distillation, simulation, ionic liquid.

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Perfil químico do óleo de laranja bruto (adaptado ALVAREZ <i>et al.</i> , 2017) | 32 |
| Tabela 2 - Propriedades físicas e organolépticas de óleos essenciais obtidos por extração MAD e HD de cascas de laranja frescas (adaptado FERHAT <i>et al.</i> , 2006) | 33 |
| Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do limoneno (adaptado de Ruiz e Flotats, 2014) | 34 |
| Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do linalol (adaptado de LETIZIA <i>et al.</i> , 2003) | 37 |
| Tabela 5 – Composição mássica do óleo essencial de laranja com diferentes concentrações (adaptado ALVAREZ <i>et al.</i> , 2017) | 38 |
| Tabela 6 – Parâmetros críticos para os líquidos iônicos (VALDERRAMA <i>et al.</i> 2008) | 66 |
| Tabela 7 – Coeficientes para a equação de capacidade calorífica (cp) a pressão constante para os líquidos iônicos | 67 |
| Tabela 8 - Parâmetros para a correlação de pressão de vapor | 67 |
| Tabela 9 - Dados físico-químicos dos componentes utilizados no presente estudo | 74 |
| Tabela 10 – Coeficientes para a equação de Antoine estendida | 75 |
| Tabela 11 - Correlação para os dados de ELV através do NRTL para os binários | 75 |
| Tabela 12 - Correlação para os dados de ELV através do NRTL para os ternários | 76 |
| Tabela 13 - Correlação para os dados de ELV através do UNIQUAC para os binários | 76 |
| Tabela 14 - Correlação para os dados de ELV através do UNIQUAC para os ternários | 76 |
| Tabela 15 - Comparação dos diferentes tipos de destilação fixando $N = 5$ e $RR = 1,5$ | 96 |
| Tabela 16 – Comparativo dos resultados dos diferentes tipos de destilação para $N = 10$ e $RR = 1$ considerando a pressão do vaso flash de 5 kPa | 111 |
| Tabela 17 - Comparativo dos resultados dos diferentes tipos de destilação para $N = 10$ e $RR = 1$ considerando a pressão do vaso flash de 0,1 kPa | 111 |
| Tabela 18 - Comparação entre a destilação extrativa utilizando a unidade de flash e a destilação extrativa com a coluna de stripper ($N = 20$ e $RR = 2$) | 115 |
| Tabela 19 - Dados experimentais de pressão de vapor para o limoneno e linalol | 140 |
| Tabela 20 – Dados experimentais de ELV para o sistema binário Limoneno (1) e Linalol (2) a 5 kPa | 141 |
| Tabela 21 - Dados experimentais de ELV para o sistema binário Linalol (1) + Líquido iônico (2) a 5 kPa | 141 |
| Tabela 22 – Dados de ELV a 5 kPa para limoneno (1) + linalol (2) + [C ₂ mim][OAc] (3) | 142 |
| Tabela 23 - Dados de ELV a 5 kPa para limoneno (1) + linalol (2) + [C ₄ mim][OAc] (3) | 143 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura do α -pineno..... | 21 |
| Figura 2 - Estrutura do geraniol..... | 21 |
| Figura 3 - Estrutura da piperina..... | 22 |
| Figura 4 - Estrutura do eugenol..... | 22 |
| Figura 5 - Produção mundial de frutas cítricas (USDA, 2024)..... | 27 |
| Figura 6 - Produção mundial de laranja por país (USDA, 2024)..... | 27 |
| Figura 7 - Comparativo da porcentagem de laranja para consumo domiciliar e para o processamento no Brasil (USDA, 2024)..... | 28 |
| Figura 8 - Exportação de óleo essencial de laranja (UN COMTRADE, 2024)..... | 29 |
| Figura 9 - Corte transversal da laranja e as suas estruturas (Adaptado de LIU, HEYING e TANUMIHARDJO, 2012)..... | 29 |
| Figura 10 – Micrografia ampliada 40 vezes da casca de laranja seca (Adaptado de ALLAF <i>et al.</i> , 2013)..... | 30 |
| Figura 11 - Fluxograma do processamento da laranja para a produção de suco (adaptado TETRA PAK, 1998 apud BENETI, 2009)..... | 31 |
| Figura 12 –Estrutura dos isômeros do limoneno..... | 34 |
| Figura 13 - As estruturas dos principais produtos de oxidação do limoneno formado durante o processo de oxidação (adaptado de MATURA <i>et al.</i> , 2006)..... | 36 |
| Figura 14 – Estrutura do linalol..... | 37 |
| Figura 15 – Perspectivas da utilização de líquidos iônicos e seu uso atual na indústria de alimentos (adaptado de Hijo <i>et al.</i> , 2016)..... | 45 |
| Figura 16 - N° de publicações por ano para as palavras-chave: “deterpenation” OR “terpenless” em título, abstract ou palavras-chave e “ionic liquid” como termo para a busca refinada (Scopus, 2023)..... | 50 |
| Figura 17- Fluxograma do aparato para o equilíbrio líquido-vapor <i>Labodest 602</i> | 61 |
| Figura 18 - Fotografia do destilador Fischer <i>Labodest 602</i> | 62 |
| Figura 19 - Estrutura dos cátions. (a) $[C_2mim]^+$ e (b) $[C_4mim]^+$ | 66 |
| Figura 20 - Estrutura do ânion acetato..... | 66 |
| Figura 21 - Fluxograma do processo de extração..... | 68 |
| Figura 22 – Destilação simples para o processo de desterpenação..... | 69 |
| Figura 23 - Destilação extrativa com líquido iônico para o processo de desterpenação..... | 71 |
| Figura 24 - Processo de desterpenação com uma coluna de <i>stripping</i> | 72 |
| Figura 25 – Dados de ELV para o limoneno (1) + linalol (2) a 5 kPa: (o) experimental e (-) modelo NRTL..... | 77 |
| Figura 26 – ELV do linalol (1) + $[C_2mim][OAc]$ (2) a 5 kPa: (o) experimental, (-) NRTL..... | 78 |
| Figura 27 - ELV do linalol (1) + $[C_4mim][OAc]$ (2) a 5 kPa: (o) experimental, (-) NRTL..... | 79 |
| Figura 28 – Comparativo do comportamento do ELV a 5 kPa do linalol (1) e (■) $[C_2mim][OAc]$, (●) $[C_4mim][OAc]$ | 79 |
| Figura 29 – ELV do limoneno + linalol + $[C_2mim][OAc]$ a 5 kPa: (-) experimental, (- - -) NRTL..... | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 30 - ELV do limoneno + linalol + [C ₄ mim][OAc] a 5 kPa: (-) experimental, (- - -) NRTL..... | 81 |
| Figura 31 - Comparativo da fração molar do limoneno na fase líquida a 5 kPa: (■) [C ₂ mim][OAc] e (●) [C ₄ mim][OAc]..... | 82 |
| Figura 32 -Desterpenação por meio de extração líquido-líquido com o [C ₂ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q_H) no tanque de flash, em função do número da pratos (N) e da relação solvente/vazão de alimentação (S/F) na coluna de extração. | 85 |
| Figura 33 -Desterpenação por meio de extração líquido-líquido com o [C ₄ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q_H) no tanque de flash, em função do número da pratos (N) e da relação solvente/vazão de alimentação (S/F) na coluna de extração. | 86 |
| Figura 34 - Comparativo das frações mássicas do limoneno na corrente de fundo da coluna de extração utilizando diferentes líquidos iônicos como solvente: (■) [C ₂ mim][OAc] e (●) [C ₄ mim][OAc]..... | 87 |
| Figura 35 – Composição do linalol na corrente de fundo da coluna de destilação simples a pressão atmosférica em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)..... | 88 |
| Figura 36 – Energia requerida pelo refeedor da coluna de destilação simples a pressão atmosférica em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)..... | 88 |
| Figura 37 - Composição do linalol na corrente de fundo da coluna de destilação simples a 5 kPa em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)..... | 89 |
| Figura 38 - Energia requerida pelo refeedor da coluna de destilação simples a 5 kPa em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)..... | 89 |
| Figura 39 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₂ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025..... | 92 |
| Figura 40 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₂ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05..... | 93 |
| Figura 41 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₂ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075..... | 94 |
| Figura 42 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₂ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da placa (N) para a relação solvente/carga = 0,1..... | 95 |
| Figura 43 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₂ mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025..... | 97 |

Figura 44 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05 98

Figura 45 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075 99

Figura 46 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,1 100

Figura 47 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025 102

Figura 48 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05 103

Figura 49 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075 104

Figura 50 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,1 105

Figura 51 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025 106

Figura 52 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05 107

Figura 53 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075 108

Figura 54 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,1 109

| | |
|---|-----|
| Figura 55 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₄ mim][OAc] e a coluna de <i>stripper</i> para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (wlinalol); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q _H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q _C), em função da razão de refluxo e do número da placa (N) para a relação solvente/carga = 0,025..... | 113 |
| Figura 56 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₄ mim][OAc] e a coluna de <i>stripper</i> para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (wlinalol); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q _H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q _C), em função da razão de refluxo e do número da placa (N) para a relação solvente/carga = 0,1..... | 114 |
| Figura 57 - Variação da vazão de linalol (kg/h) em resposta ao aumento da vazão de ar na coluna de <i>stripper</i> | 116 |
| Figura 58 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₄ mim][OAc] e a coluna de <i>stripper</i> para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (wlinalol); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q _H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q _C), em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05 | 144 |
| Figura 59 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C ₄ mim][OAc] e a coluna de <i>stripper</i> para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (wlinalol); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q _H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q _C), em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075 | 145 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1 | 14 |
| 1. INTRODUÇÃO | 15 |
| CAPÍTULO 2 | 19 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 20 |
| 2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS | 20 |
| 2.1.1. OBTENÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS..... | 23 |
| 2.1.2. ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA | 26 |
| 2.1.3. LIMONENO | 34 |
| 2.1.4. LINALOL..... | 36 |
| 2.2. DESTERPENACÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS..... | 37 |
| 2.2.1. MÉTODOS DE DESTERPENACÃO | 39 |
| 2.2.2. DESTILAÇÃO EXTRATIVA NO PROCESSO DE DESTERPENACÃO | 41 |
| 2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS | 43 |
| 2.3.1. LÍQUIDOS IÔNICOS E PRODUTOS NATURAIS | 44 |
| 2.3.2. LÍQUIDOS IÔNICOS E EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR (ELV) | 47 |
| 2.3.3. LÍQUIDOS IÔNICOS NA DESTILAÇÃO EXTRATIVA | 47 |
| 2.4. ANÁLISE DA LITERATURA | 49 |
| 2.5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO | 57 |
| CAPÍTULO 3 | 58 |
| 3. METODOLOGIA | 59 |
| 3.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO- VAPOR (ELV) | 59 |
| 3.1.1. REAGENTES | 60 |
| 3.1.2. DESTILADOR FISCHER..... | 61 |
| 3.1.3. DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR..... | 62 |
| 3.1.4. SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS | 63 |
| 3.2. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESTERPENACÃO | 65 |
| 3.2.1. EXTRAÇÃO COMO MÉTODO DE DESTERPENACÃO | 67 |
| 3.2.2. DESTILAÇÃO SIMPLES COMO MÉTODO DE DESTERPENACÃO | 69 |
| 3.2.3. DESTILAÇÃO EXTRATIVA COMO MÉTODO DE | 70 |
| DESTERPENACÃO | 70 |
| CAPÍTULO 4 | 73 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 74 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 4.1. | DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR | 74 |
| 4.1.1. | CORRELAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO | 75 |
| 4.1.2. | DIAGRAMAS DO ELV | 77 |
| 4.1.3. | SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE DESTERPENACÃO | 82 |
| 4.1.4. | SÍNTESE DOS RESULTADOS | 116 |
| CAPÍTULO 5 | | 118 |
| 5. | CONCLUSÕES | 119 |
| | REFERÊNCIAS | 122 |
| ANEXOS | | 138 |
| | ANEXO 1: Imagens dos processos simulados no <i>software</i> Aspen Plus | 138 |
| | ANEXO 2: Dados experimentais de temperatura e pressão de vapor para limoneno e linalol..... | 140 |
| | ANEXO 3: Dados experimentais dos ELV binários e ternários | 141 |
| | ANEXO 4: Resultado para a desterpenação utilizando uma coluna de <i>stripping</i> | 144 |

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são originários do metabolismo secundário de algumas plantas e são responsáveis por conferir odor e sabor a elas, também estão relacionados a diversas funções de adaptação devido as suas propriedades bioquímicas, tais como, antioxidantes, inseticidas, antimicrobiana e organolépticas. Estes óleos podem estar concentrados em diversas partes como nas folhas, nas flores, no caule e nas sementes (BURT, 2004). A composição e o rendimento podem mudar de acordo com as diferenças de cultivo, origem, fase vegetativa e estágio de crescimento das plantas (SAHIN *et al.*, 2004). Estima-se que 3000 óleos essenciais são conhecidos, destes, 300 são comercialmente atraentes (BURT, 2004). A maior parte dos óleos essenciais é destinada ao mercado de aromas e fragrâncias, podendo ser utilizados em diversas áreas, como nas formulações alimentícias, cosméticas e farmacêuticas.

Em relação a composição química, os óleos essenciais correspondem a uma mistura complexa de componentes, podendo conter de 20 a 60 variedades de substâncias. No entanto, a maioria destes óleos apresenta basicamente um ou dois grupos com frações majoritárias em comparação aos outros componentes que estão presentes apenas em traços (AIT-OUAZZOU *et al.*, 2011). Os grupos principais são formados, na maioria das vezes, por terpenos e oxiterpenos, enquanto os outros constituintes são compostos orgânicos de baixo peso molecular (alcanos alifáticos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos) e substâncias não voláteis como ceras e pigmentos (MEHL *et al.*, 2014).

Dentre todos os óleos essenciais, os cítricos possuem uma elevada importância para o Brasil, uma vez que esses óleos são produzidos pelas indústrias alimentícias, como subprodutos da fabricação de sucos cítricos. De acordo com o Departamento de agricultura dos Estados Unidos - USDA (USDA, 2021), o Brasil é o maior produtor de suco de laranja concentrado congelado, no período de 2018 até janeiro de 2024. Em 2023 a indústria brasileira foi responsável por 74% da produção global. De acordo com o Banco de dados estatísticos do comércio de mercadorias das Nações Unidas (UN comtrade, 2024), o país também lidera a produção do óleo essencial de laranja, exportando aproximadamente 32 mil toneladas no ano de 2023.

Além da importância pela expressiva produção brasileira, o óleo essencial de laranja pode ter variadas aplicações, como, na indústria alimentar (aromatizantes), na indústria química (fragrâncias de produtos químicos e como agente de limpeza de

máquinas e produtos) e na indústria de perfumes, como matéria-prima primária para a formulação de artigos de higiene pessoal e perfumes (GONÇALVES *et al.*, 2018). Por estas razões, o óleo essencial de laranja foi o escolhido como alvo de estudo do presente trabalho.

Geralmente, as propriedades organolépticas dos óleos essenciais cítricos são determinadas pelos compostos oxigenados (KONDO *et al.*, 2000). Por este motivo uma maior quantidade destes componentes, indica um óleo de maior qualidade, tornando-se um parâmetro importante na determinação do preço (ARCE, MARCHIARO e SOTO, 2004). Os terpenos, por sua vez, são substâncias indesejáveis, já que possuem carbonos insaturados ao longo da sua cadeia, o que os tornam susceptíveis a reações de degradação e oxidação por exposição ao ar, à luz e ao calor, gerando compostos desagradáveis. Este processo de deterioração, acarreta óleos “*off-flavor*”, ou seja, óleos com mudanças significativas no seu aroma original e nas suas propriedades químicas e biológicas (GONÇALVES *et al.*, 2015).

Para minimizar o efeito da deterioração e aumentar a qualidade, estabilidade e o valor no mercado, os óleos essenciais passam por uma etapa de tratamento denominada de desterpenação (DUGO *et al.*, 1995; FRANCISCO *et al.*, 2010; OZTURK, *et al.*, 2018). Este processo permite a retirada seletiva dos compostos terpênicos e por consequência, um aumento na concentração dos oxigenados. Vários métodos de separação podem ser empregados, tais como: destilação (PERINI *et al.*, 2017), extração por solvente (GONÇALVES, *et al.*, 2016); separação com fluido supercrítico (FRANCESCHI *et al.*, 2004); extração por membrana (SAKAMOTO *et al.*, 2003), entre outros.

Os dois primeiros métodos citados são considerados clássicos no processo de desterpenação e ainda hoje são os mais utilizados em escala industrial (GONÇALVES *et al.*, 2017; PERINI *et al.*, 2017). Os principais motivos são a simplicidade de operação e os menores custos de processo quando essas técnicas são comparadas às tecnologias mais recentes. A extração por fluido supercrítico, por exemplo, apesar de ter vantagens como a utilização de um solvente não tóxico e não inflamável, ser facilmente separado do produto e apresentar baixas temperaturas de operação, requer altos investimentos em equipamentos mais robustos e em segurança de processo o que limita a sua utilização em larga escala (DIAZ, ESPINOSA e BRIGNOLE, 2005; DANIELSKI *et al.*, 2008). O mesmo ocorre com a separação por membrana que apesar da alta eficiência de separação e qualidade do produto, está atrelado a elevados custos.

Para otimizar a eficiência da desterpenação de óleos essenciais, líquidos iônicos estão sendo empregados como solventes em processos de separação, principalmente quando utiliza-se a extração líquido-líquido (ARCE *et al.*, 2007; FRANCISCO *et al.*, 2010; LAGO *et al.*, 2014). Os líquidos iônicos são considerados substitutos promissores dos solventes orgânicos convencionais devido às suas principais características como, baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e química, não serem inflamáveis nas condições ambientes, apresentarem, na maioria das vezes, menor toxicidade em comparação com os outros solventes (YANG *et al.*, 2018). Além disso, as suas propriedades podem ser ajustadas de acordo com a seleção dos íons que formam a sua estrutura.

Apesar da utilização promissora dos líquidos iônicos como aditivos no processo de desterpenação por extração com solvente, o mesmo não ocorre para o outro método aplicado em larga escala, a destilação. O estudo sobre como a inserção de líquidos iônicos interfere no equilíbrio líquido vapor (ELV) entre os componentes de um óleo essencial não é muito difundido na literatura, portanto, este trabalho se propõe a dar o passo inicial na investigação das vantagens da utilização dos líquidos iônicos como solvente na técnica de desterpenação por destilação extrativa, com isso, espera-se que o líquido iônico estabeleça uma interação com os compostos do óleo essencial de laranja e altere as condições de equilíbrio líquido vapor, facilitando a separação dos compostos terpênicos e oxigenados e corroborando para a utilização desta técnica em larga escala.

Como dito anteriormente, óleos essenciais podem conter diversos tipos de substâncias, então para facilitar as investigações, muitos trabalhos adotam um óleo essencial modelo (ARCE *et al.*, 2006; LAGO *et al.*, 2014). No caso do óleo modelo de laranja, o limoneno e o linalol são as substâncias consideradas. O primeiro, é um terpeno que se encontra em quantidade elevada nesse tipo de óleo, já o segundo é um componente oxigenado e o principal responsável pelas propriedades organolépticas. Vale salientar que ambas as substâncias estão listadas no Código de regulação federal dos Estados Unidos como moléculas geralmente reconhecidas como seguras (GRAS) (CODE OF FEDERAL REGULATIONS, 2020).

Portanto, o principal objetivo do presente trabalho é uma avaliação da eficiência de um processo de desterpenação do óleo modelo de laranja utilizando uma destilação extrativa a vácuo (5kPa) com líquido iônico como solvente, por meio do simulador comercial Aspen Plus v.10. O efeito do comprimento da cadeia catiônica do líquido iônico

também será investigado, sendo assim, dois líquidos iônicos apróticos serão empregados: acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [C₂mim][OAc] e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio [C₄mim][OAc]. Para uma análise de eficiência mais efetiva, será realizada também simulações com os métodos tradicionais de desterpenação; a extração líquido-líquido e a destilação simples. Além disso, dados de equilíbrio líquido vapor (ELV) serão obtidos experimentalmente a 5kPa para uma investigação mais eficiente.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade operacional do método de desterpenação do óleo modelo de laranja, utilizando o método de destilação extrativa a vácuo com líquidos iônicos como solvente.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) experimentais para o óleo modelo de laranja e dois líquidos iônicos apróticos: [C₂mim][OAc] e [C₄mim][OAc];
- Aplicar os modelos NRTL e UNIQUAC para modelar termodinamicamente os dados de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV);
- Estudar a influência da cadeia dos líquidos iônicos apróticos utilizados nos dados de ELV;
- Estudar as interações entre os líquidos iônicos utilizados e os compostos encontrados no óleo essencial de laranja;
- Realizar simulações no Aspen Plus v.10 com os métodos mais comuns de desterpenação: a extração e a destilação simples;
- Avaliar a influência do comprimento da cadeia do líquido iônico nos processos de desterpenação;

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS

De maneira geral, o óleo essencial, também chamado de étero ou volátil, corresponde a uma fração volátil sintetizada pelo metabolismo secundário de algumas plantas e não participa, diretamente, do seu desenvolvimento e crescimento, mas está relacionado principalmente aos processos de defesa, tanto contra doenças quanto predadores, já que podem ser tóxicos para alguns insetos e animais herbívoros (ANULIKA *et al.*, 2016), de adaptação ao ambiente, além de serem um atrativo para os seres polinizadores. Os óleos essenciais apresentam alta solubilidade em solventes apolares e solubilidade parcial em água, a essas soluções aromatizadas dá-se o nome de hidrolatos.

Os óleos essenciais são misturas complexas que podem conter várias classes de compostos orgânicos de acordo com a sua origem biosintética. No entanto, Anulika *et al.* (2016) afirmam que os três principais grupos químicos dos óleos essenciais são os terpenos, os compostos fenólicos e os nitrogenados. São catalogados aproximadamente 25.000 tipos de terpenos e terpenos oxigenados, 8.000 de compostos fenólicos e 12.000 de compostos nitrogenados (CROTEAU, KUTCHAN e LEWIS, 2000). Estes componentes são usados desde a civilização egípcia, principalmente pela sua importância na natureza, por sua grande variedade e por apresentarem inúmeras aplicações na saúde humana (MARTINS *et al.*, 2016).

Os terpenos são definidos por um grupo de moléculas cuja estrutura está baseada em unidades isoprênicas que são hidrocarbonetos alifáticos com cinco carbonos e duas ligações duplas conjugadas. Os terpenos são classificados a partir do número de isopreno na molécula e sua fórmula molecular pode ser representada por $(C_5H_8)_n$. Os tipos mais comuns são os monoterpenos ($C_{10}H_{16}$) que apresentam duas das tais moléculas, os sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$) que contém três e os diterpenos ($C_{20}H_{32}$) que dispõem de 4 isoprenos (KOSHIMA *et al.*, 2016). A figura 1 mostra a estrutura do α -pineno, um monoterpeno presente no óleo do pinheiro.

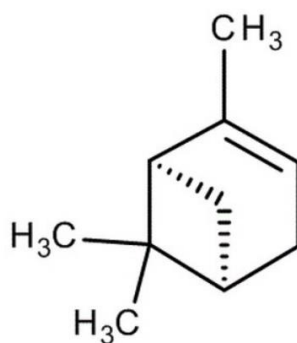


Figura 1 – Estrutura do α -pineno

Os oxiterpenos, terpenos oxigenados ou terpenóides, são originados de modificações bioquímicas que adicionam moléculas de oxigênio e movem ou removem o grupo metil (PRAKASH *et al.*, 2015). A figura 2 apresenta o geraniol, oxiterpeno obtido a partir do óleo de rosa.

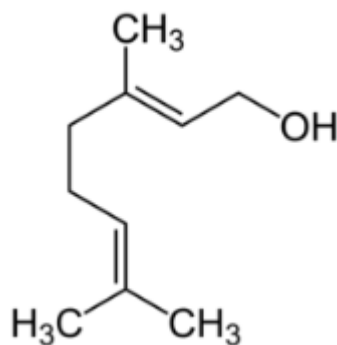


Figura 2 - Estrutura do geraniol

Os compostos nitrogenados ou alcaloides, por sua vez, correspondem a substâncias de caráter básico que possuem principalmente átomos de nitrogênio na sua estrutura. Estes compostos têm diversas funções fisiológicas para humanos e animais. As principais atividades farmacológicas dos alcaloides são: antibióticas, anticâncer e analgésica (KITTAKOOP, MAHIDOL e RUCHIRAWAT, 2014). A figura 3 exemplifica a estrutura do alcalóide piperina, molécula encontrada no óleo essencial de pimenta negra.

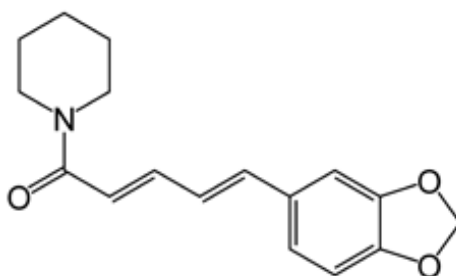


Figura 3 - Estrutura da piperina

Já os compostos fenólicos são uma classe de substâncias que apresentam um grupo de hidroxila ligada diretamente a uma cadeia aromática e são classificados como fenóis ou polifenóis de acordo com o número de unidades da molécula. Os óleos essenciais que apresentam estes compostos de maneira majoritária, possuem como característica principal, a propriedade antioxidante (CONSENTINO *et al.*, 1999). O eugenol, presente no óleo de cravo, muito utilizado em cosméticos e em formulações alimentícias é um dos maiores exemplos de compostos fenólicos em óleos essenciais, a estrutura deste composto é apresentada na figura 4.

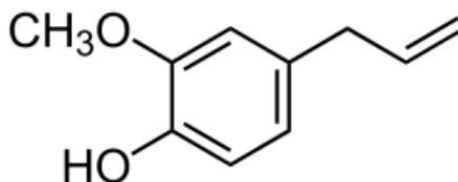


Figura 4 - Estrutura do eugenol

Em relação a importância socioeconômica dos óleos essenciais, Ventura *et al.* (2017) afirmam que estes compostos têm ampla aplicação nas indústrias, principalmente nas de cosméticos, perfumaria, produtos farmacêuticos e nutrição, por serem substitutos naturais dos princípios ativos sintéticos, uma vez que apresentam propriedades antioxidantes, aromatizantes, antibióticas, entre outras (SCHERER *et al.*, 2009). Além dessas, os óleos essenciais são uma alternativa aos produtos químicos sintéticos, garantindo um equilíbrio ecológico.

De acordo com os dados mais recentes fornecidos pela *Gran View Research* (2024), o mercado global de óleos essenciais foi avaliado em US\$ 23,74 bilhões em 2023 e é previsto que apresente um crescimento a uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 7,6% de 2024 a 2030. Este desdobramento é justificado pela crescente

inclinação do mercado consumidor por produtos mais naturais, orgânicos e de baixo impacto ambiental, em todos as categorias.

Conforme os dados econômicos disponíveis na plataforma da *United Nations Commodity Trade Statistics Database* (UNCOMTRADE, 2024), os maiores países importadores de óleo essencial no ano de 2022, foram os Estados Unidos (24,03%), a Alemanha (10,19%) e a França (5,32%). Já entre os maiores exportadores, destacam-se a Índia (17,82%) os Estados Unidos (12,79%) e a França (7,89%). O Brasil (7,59%) ocupa a 4ª posição dentre os maiores exportadores de óleo essencial do mundo, no entanto, a sua produção basicamente é voltada para os óleos cítricos.

Mesmo estando em uma posição de destaque, o Brasil ainda não tem uma participação efetiva no mercado mundial de aromatizantes (essências, perfumes e óleos fracionados), revelando a necessidade de mais estudos no desenvolvimento interno de um ramo que movimenta bilhões de dólares e apresenta crescimento todos os anos.

2.1.1. OBTENÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais podem ser obtidos a partir de diferentes processos. O que irá discernir qual técnica será empregada é o tipo da planta, a localização do óleo que se deseja extrair, o seu quimiotipo e principalmente, a finalidade do óleo extraído. Os métodos mais clássicos de obtenção de óleos essenciais são, a enfloração, o arraste por vapor d'água, a hidrodestilação, a extração com solventes orgânicos e a prensagem.

A enfloração é uma das técnicas mais antigas para a extração de óleos essenciais localizados nas pétalas das flores. Nesse caso, as pétalas são dispostas em uma camada de gordura por algumas horas e assim o óleo essencial é extraído. Posteriormente, quando essas pétalas atingem o esgotamento, elas são substituídas por novas. Esse processo pode ocorrer por horas ou dias, até que a gordura fique totalmente saturada (ABARCA *et al.*, 2015). A temperatura da gordura é um parâmetro que pode ser alterado dependendo da natureza e da finalidade do produto obtido. Para recuperar o óleo essencial presente na gordura, faz-se uma extração sólido-líquido com um solvente alcóolico, após isso, a mistura é destilada a baixa temperatura e o óleo é obtido. Atualmente, a enfloração é utilizada apenas quando a planta possui um óleo essencial de alto valor agregado, porém em um baixo teor.

O arraste por vapor d'água ou destilação a vapor é o processo no qual a planta ou uma parte dela, é colocada em contato com vapor d'água e devido às altas volatilidades, os óleos essenciais são extraídos (MASANGO, 2005; BICA, GAERTNER E ROGERS, 2011). A mistura gasosa passa por um condensador onde os vapores são resfriados e condensados. A fase aquosa também chamada de hidrolato é separada do óleo essencial devido a imiscibilidade de ambas as fases. O produto é encaminhado para uma etapa de secagem para posterior armazenamento. Esse processo é muito utilizado nas indústrias por apresentar o melhor custo/benefício em relação a outros métodos, principalmente por não utilizar nenhum tipo de solvente e ser relativamente mais rápido (WONG, MUDZAQQI e NURDIYANA, 2014).

A hidrodestilação é um método que apresenta os mesmos princípios apresentados da destilação a vapor, a única diferença consiste que a matriz vegetal está em contato direto com a água e não com o vapor. Nesse caso, a extração de óleos essenciais ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C, evitando ou minimizando, a degradação dos componentes dos óleos. As temperaturas mais brandas, deste método, são provenientes das pressões de vapor exercidas pelos dois líquidos imiscíveis (água e óleo essencial), fazendo com que a pressão total de vapor atinja a pressão atmosférica em temperaturas menores do que os pontos de ebulição dos componentes individuais (CHEN *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2020).

A extração por solvente parte do princípio do equilíbrio líquido-líquido, no qual um solvente que tem afinidade com o óleo essencial, geralmente apolares ou com baixa polaridade, é posto em contato com a planta e assim, os componentes lipofílicos são extraídos (GONÇALVES, *et al.*, 2018). Uma segunda etapa precisa ser realizada para separar o solvente do óleo essencial. Tradicionalmente, os solventes utilizados são compostos orgânicos voláteis, derivados da indústria petroquímica, muitas vezes tóxicos e inflamáveis (TERAMUKAI *et al.*, 2020). Existem muitos trabalhos na literatura que objetivam encontrar solventes alternativos, menos nocivos e com menor impacto ambiental quando comparados aos solventes convencionais, como é o caso do estudo proposto por Váron *et al.* (2017) que apresentam um *review* sobre a utilização de óleos vegetais como solventes para obtenção de compostos bioativos a partir de recursos naturais. Hijo *et al.* (2016) também apresentaram um levantamento com os principais trabalhos que utilizam líquidos iônicos como solventes alternativos na indústria alimentícia e na de bioprodutos.

A prensagem é o método mais empregado para obtenção de óleos essenciais localizados nas cascas das frutas, principalmente as cítricas. Nesse caso, a fruta é pressionada mecanicamente a frio e o óleo essencial é produzido juntamente com outros produtos, como por exemplo o suco (FERHAT; MEKLATI; CHEMAT, 2007). Após a liberação, o óleo é encaminhado para seções de centrifugação e separação para posteriormente ser comercializado.

Novas técnicas de obtenção de óleos essenciais estão sendo estudadas atualmente, principalmente visando a redução do consumo de energia, o atendimento aos requisitos legais de emissões de dióxido de carbono, além do aumento da qualidade do produto e a redução de custos (ISSARTIER et al., 2013). Dentre as tecnologias emergentes estão técnicas que utilizam o princípio de micro-ondas, sendo as mais difundidas, a destilação a vapor por micro-ondas (MSD) (ELYEMNI et al., 2019), a hidrodestilação assistida por micro-ondas (MWHHD) e a extração por micro-ondas sem solvente (SFME) (PUTRI et al., 2019). A principal vantagem da utilização de micro-ondas é que o processo de aquecimento é mais efetivo e a liberação do óleo essencial mais rápida, devido aos danos estruturais da matriz vegetal causados pela ação dessas ondas (NAVARRETI *et al.*, 2011). No entanto esta técnica pode provocar carbonização de partes da planta com baixa umidade e contaminar o óleo essencial com produtos liberados na pirólise, além de ser altamente custosa do ponto de vista industrial (MACÍAS, GARCÍA e PÉREZ, 2018).

A extração por fluído supercrítico (SFE) também está sendo bastante estudada com a finalidade de obtenção de óleo essencial através de tecnologias mais limpas (SALINAS et al., 2020; PÉREZ et al., 2018). Neste método, utiliza-se solventes como dióxido de carbono, etano, propano, pentano, entre outros, acima do ponto supercrítico. Em comparação com os solventes utilizados na extração convencional, as vantagens da extração com solvente supercrítico estão relacionadas com a maior seletividade, as menores temperaturas empregadas, a possibilidade de manipular a composição do extrato, o menor volume de solvente requerido, além de se adequar como uma técnica mais limpa em comparação com as tradicionais (POURMORTAZAVI, HAJIMIRSADEGHI, 2007).

Muitos estudos também estão focados na dissolução da matriz lignocelulósica das plantas para facilitar o processo de obtenção de óleos essenciais. A dissolução da biomassa aumenta a eficiência dos métodos de extração devido a um maior e melhor acesso aos componentes constituintes destes óleos essenciais. Alguns trabalhos relatam a

utilização de líquidos iônicos para este propósito, como é o caso de Bica, Gaertner e Rogers (2011), Liu *et al.* (2011) e Li *et al.* (2016).

2.1.2. ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

A obtenção de óleos essenciais cítricos é datada desde o século XVI, quando óleos de laranja e de limão eram isolados a partir do processo de destilação. Somente a partir do século XVIII, esses óleos começaram a ser produzidos através da extração mecânica, técnica mais utilizada atualmente (DUGO e GIACOMO, 2002). Os óleos cítricos são comumente obtidos a partir da indústria alimentícia como subproduto na fabricação de sucos e derivados (TRANCHIDA *et al.*, 2012), por este motivo, a produção de sucos cítricos está intrinsecamente ligada à de óleos essenciais.

Esses óleos podem ser extraídos de diversas partes da planta (casca, flores e folhas) e a composição dependerá da matriz utilizada, por exemplo, os óleos extraídos da casca da fruta apresentam uma porcentagem maior em terpenos, principalmente do limoneno, já o da flor exibem uma composição majoritária em componentes oxigenadas, como o linalol (PALAZZOLO, LAUDICINA e GERMANÀ, 2013).

De uma maneira geral, os óleos essenciais cítricos estão relacionados às propriedades inseticidas, antifúngicas (JING *et al.*, 2014), antibacteriana, além de ser uma fonte de antioxidantes (BOUDRIES *et al.*, 2017) e antidiabética (BORA *et al.*, 2020). A partir das diversas funções, esses óleos têm grande aplicabilidade em vários setores industriais, como o farmacêutico, a sanitária e a alimentícia.

De acordo com os dados fornecidos pelo Departamento de agricultura dos Estados Unidos - *USDA* (2024), pode-se afirmar que a laranja é a fruta cítrica mais produzida no mundo, seguida por tangerina, limão/lima e grapefruit. A figura 5 apresenta o panorama da produção dessas frutas, ao longo dos últimos anos.

Diante do exposto, é notória a importância da produção de laranja para o mundo, já que representa aproximadamente 50% da produção de todas as frutas cítricas consumidas mundialmente. Devido a essa relevância, a figura 6 ilustra a produção desta fruta setorizada por país.

Conforme os dados apresentados, o Brasil lidera mundialmente a produção de laranja e seus derivados. Isso é decorrente do fator climático e dos altos investimentos

neste ramo, inclusive, o país está entre os três principais polos de produção científica em processamento de laranja, ao lado dos Estados Unidos e Espanha.

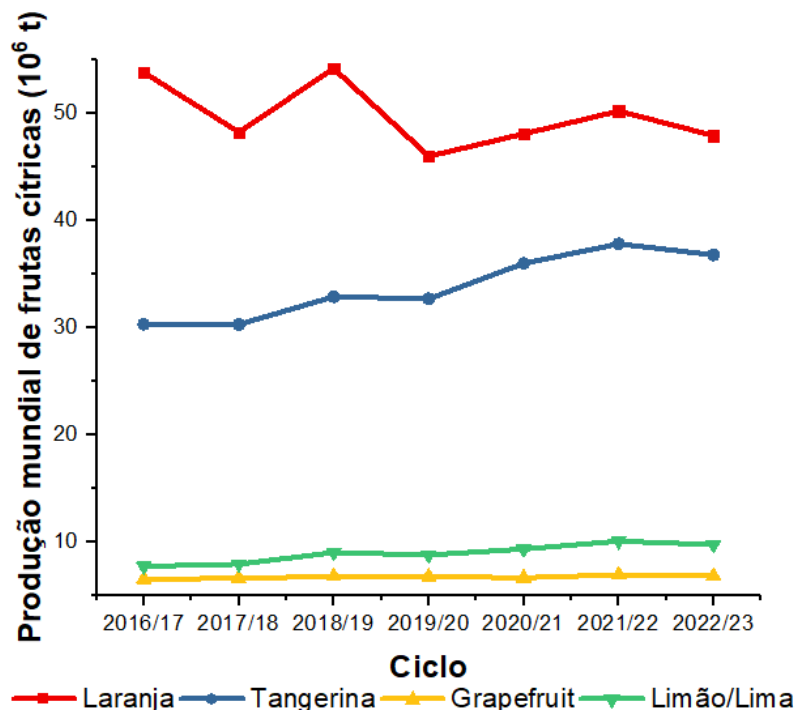


Figura 5 - Produção mundial de frutas cítricas (USDA, 2024)

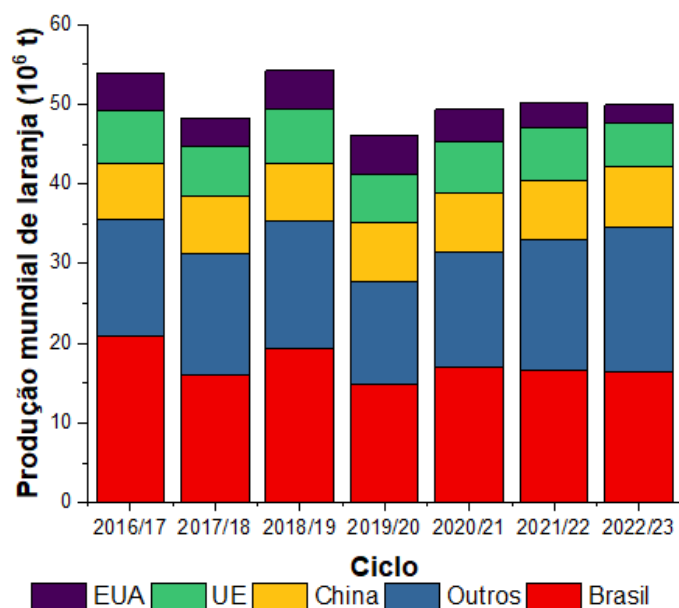


Figura 6 - Produção mundial de laranja por país (USDA, 2024)

A figura 7, por sua vez, apresenta o comparativo entre a quantidade de laranja destinada ao consumo domiciliar e ao processamento no Brasil, no decorrer dos anos.

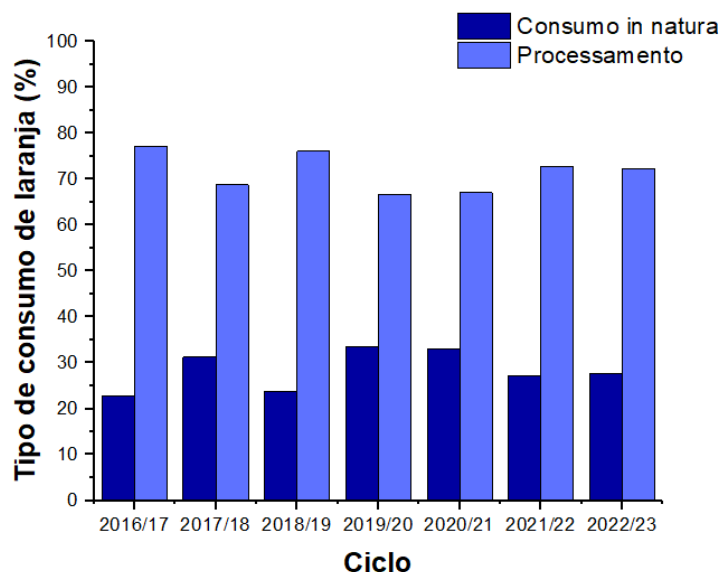


Figura 7 - Comparativo da porcentagem de laranja para consumo domiciliar e para o processamento no Brasil (USDA, 2024)

Dentre toda laranja produzida em território brasileiro, mais de 70% são destinadas ao processamento, tornando o Brasil o maior produtor de suco de laranja, responsável por mais de três quartos das exportações mundiais deste artigo alimentício (USDA, 2021) e consequentemente, o maior produtor de óleo essencial de laranja. A figura 8 informa os maiores países exportadores de óleo essencial de laranja, reiterando a sua importância nacional, além de justificar a utilização desse óleo para as próximas etapas do presente trabalho.

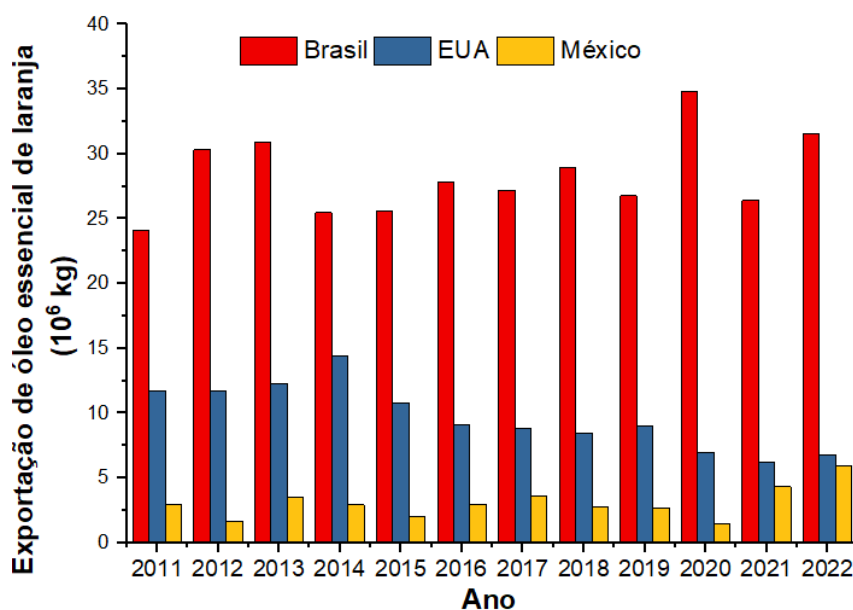


Figura 8 - Exportação de óleo essencial de laranja (UN COMTRADE, 2024)

Como já mencionado anteriormente, o óleo essencial de qualquer fruta cítrica é liberado juntamente com o suco durante o processamento, por estar armazenado, majoritariamente, em pequenas vesículas no pericarpo (casca) da fruta, como apresentado na figura 9. Apenas uma pequena poção deste óleo localiza-se no saco de suco da fruta. A figura 10 mostra com mais detalhes o formato das glândulas ductais da casca através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

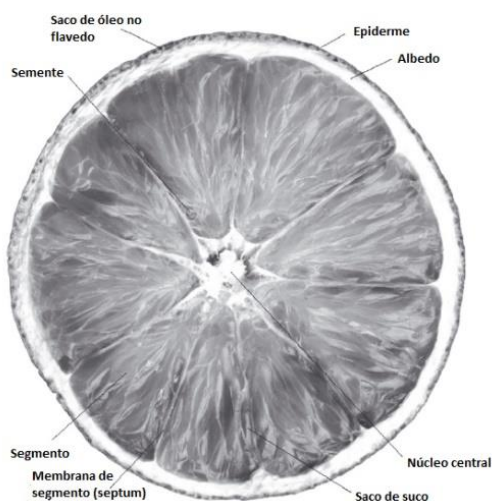


Figura 9 - Corte transversal da laranja e as suas estruturas (Adaptado de LIU, HEYING e TANUMIHARDJO, 2012)

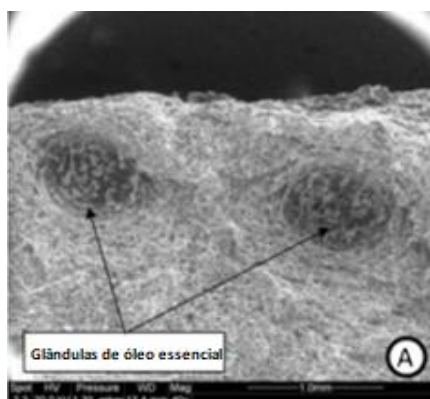


Figura 10 – Micrografia ampliada 40 vezes da casca de laranja seca (Adaptado de ALLAF *et al.*, 2013)

Já em relação à produção de sucos concentrados, as etapas apresentadas na figura 11 precisam ser seguidas. Primeiramente as frutas passam pela seleção, pesagem e lavagem e são encaminhadas para a extração do suco e consequentemente do óleo presente na casca por meio de uma prensagem a frio. A emulsão resultante (a fase oleosa e o suco) é enviada a um equipamento denominado *finisher* que tem por finalidade remover as partículas insolúveis (sementes, cascas e bagaços). Depois há uma etapa de lavagem e de centrifugação com a finalidade de separar o óleo do suco (SURBURG e PANTEN, 2006). Para ser concentrado, o suco de laranja passa por vários estágios de evaporação a vácuo, no entanto durante o processo há uma perda significativa de compostos aromáticos. Para contornar essa situação, um sistema de recuperação de essência é empregado (HYPEK *et al.*, 2000).

O rendimento máximo da produção de óleo essencial é de 0,4%, ou seja, para cada tonelada de laranja processada, 4 kg de óleo essencial é produzido (BIZZO, HOVELL e REZENDE, 2009).

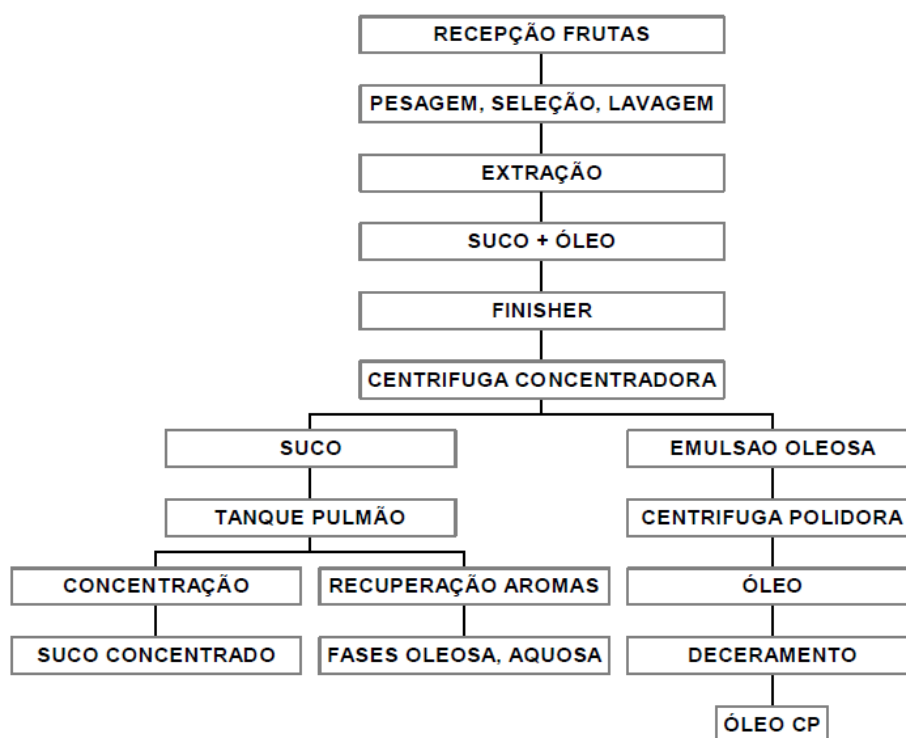


Figura 11 - Fluxograma do processamento da laranja para a produção de suco (adaptado TETRA PAK, 1998 apud BENETI, 2009)

No processamento para obtenção de suco de laranja concentrado, diferentes frações do óleo essencial são gerados. O óleo conhecido comercialmente como óleo prensado a frio (*cold pressed citrus oil*) corresponde a substância liberada na ruptura dos sacos ductais na etapa de prensagem a frio da fruta e por não receber nenhum tratamento térmico, é o que apresenta maiores propriedades antioxidantes. A fração de óleo recuperada do processo de concentração do suco, através da condensação de vapores gerados nos evaporadores, é o que apresenta uma maior concentração dos componentes responsáveis pelas características organolépticas, porém não possui antioxidantes naturais, uma vez que é submetido a temperaturas altas, sendo mais susceptível a reações de oxidação. Por fim, a fração aquosa resultante dos vapores condensados é denominada de essência aquosa (FERRUA, 2001).

De acordo com Torres-Alvarez *et al.* (2017), a composição química dos óleos essenciais cítricos, corresponde a uma fração volátil que pode conter de 85 a 99% da massa do óleo e pequena quantidade não volátil que é composta basicamente de hidrocarbonetos, esteróis, ácidos graxos e ceras. Os óleos essenciais cítricos, mais precisamente o de laranja, podem conter de 20 a 60 compostos, incluindo terpenos,

oxiterpenos e não voláteis. No entanto é importante frisar que a composição química do óleo de laranja, assim como a maioria dos óleos essenciais, é influenciada por vários fatores, como as diferenças genéticas entre variedades e espécies, fatores ambientais, práticas de cultivo, estágios de maturidade e tipos de clima (JING *et al.*, 2014). A tabela 1 apresenta, de maneira resumida, os principais compostos de um óleo de laranja bruto.

Tabela 1 - Perfil químico do óleo de laranja bruto (adaptado ALVAREZ *et al.*, 2017)

| Nº | Composto | % m/m |
|--------------------------------|------------------------|-------|
| 1 | α -Pineno | 1.11 |
| 2 | Sabineno | 0.41 |
| 3 | Mirceno | 4.11 |
| 4 | α -Phellandreno | 0.42 |
| 5 | Octanal | 0.15 |
| 6 | D-Limoneno | 91.12 |
| 7 | β -Ocimeno | 0.11 |
| 8 | Terpinoleno | 0.1 |
| 9 | Octanol | 0.1 |
| 10 | Linalol | 0.65 |
| 11 | Citronellal | 0.09 |
| 12 | α -Terpineol | 0.6 |
| 13 | Decanal | 0.44 |
| 14 | β -Cubebeno | 0.05 |
| 15 | Germacreno D | 0.05 |
| 16 | δ -Cadineno | 0.06 |
| Monoterpenos | | 97.37 |
| Monoterpenos oxigenados | | 1.78 |
| Compostos totais identificados | | 99.57 |

Raeissi e Peters (2005) afirmam que os terpenos podem representar até 95% da fração mássica deste óleo e o principal componente terpênico é o limoneno que corresponde a um monoterpeno, reativo, facilmente oxidado. Os compostos oxigenados também estão presentes no óleo essencial de laranja, embora em quantidades bem menores, além disso, são os principais responsáveis pelo aroma, pelas propriedades biológicas e organolépticas (STRANO *et al.*, 2014).

As propriedades físicas e organolépticas do óleo essencial de laranja podem sofrer pequenas alterações, dependendo da sua forma de obtenção. Ferhat *et al.* (2006) listou as diferenças encontradas quando o óleo é obtido por destilação acelerada por micro-ondas

(MAD) e por hidrodestilação (HD). A tabela 2 informa os valores encontrados no trabalho citado.

Tabela 2 - Propriedades físicas e organolépticas de óleos essenciais obtidos por extração MAD e HD de cascas de laranja frescas (adaptado FERHAT *et al.*, 2006)

| Propriedades físicas e organolépticas de óleo essencial de laranja | | |
|---|-----------------------------|---------------|
| | MAD | HD |
| Massa específica (ρ) | 0,86 | 0,86 |
| Índice de refração (η_D) | 1,475 | 1,477 |
| Solubilidade (v/v) em 95% etanol | 0,4 | 0,4 |
| Cor | Incolor | Amarelo claro |
| Odor | Fresco, leve e cítrico doce | Pungente |
| Aspecto | Líquido | Líquido |

O óleo de laranja é utilizado para fins medicinais desde o século IV (FISHER e PHILLIPS, 2008) e atualmente é empregado nas formulações alimentícias, de perfumaria e de cosméticos, tanto devido as suas características organolépticas quanto a sua capacidade antisséptica e conservante, inclusive, este óleo é considerado um agente bactericida (DAT *et al.*, 2020), como exemplo pode-se citar a sua capacidade antimicrobiana contra a propagação e desenvolvimento da *E. coli* e Salmonela, bactérias que podem causar diversos efeitos nocivos à saúde humana (LOU *et al.*, 2017). A utilização do óleo essencial de laranja também é justificada pela sua propriedade antioxidante, principalmente nas indústrias alimentícias, como substituto natural de agentes sintéticos (KAROUI e MARZOUK, 2013; SARROU *et al.*, 2013).

Diante da quantidade de componentes presentes nos óleos essenciais, alguns trabalhos na literatura consideram apenas os compostos majoritários e os de maiores interesses comerciais. No caso do óleo de laranja, o limoneno é utilizado como representante dos terpenos e o linalol dos compostos oxigenados. O principal motivo dessa escolha é a alta concentração do limoneno e as propriedades biológicas e organolépticas associadas ao linalol (LAGO *et al.*, 2014).

2.1.3. LIMONENO

O limoneno é um monoterpeneo que pode-se apresentar em duas formas isômeras, o D-limoneno (R-(+)-limoneno) e o L-limoneno (S-(+)-limoneno) e a mistura racêmica é denominada de dipenteno . A figura 12 apresenta a fórmula estrutural do limoneno (C₁₀H₁₆) e a tabela 3 informa as principais propriedades físico-químicas.

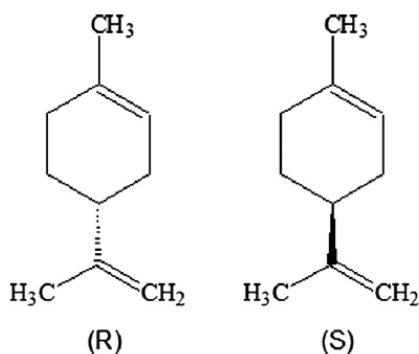


Figura 12 –Estrutura dos isômeros do limoneno

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do limoneno (adaptado de Ruiz e Flotats, 2014)

| Propriedades físico-químicas do limoneno | |
|--|-----------|
| CAS | 5989-27-5 |
| Peso molecular | 136.23 |
| Ponto de fusão (°C) | -74.35 |
| Ponto de ebulição (°C) | 175.5-176 |
| Densidade (g.cm ⁻³ a 20°C) | 0.84 |
| Pressão de vapor (Pa a 20°C) | 190 |
| Solubilidade em água (mg.L ⁻¹ a 25°C) | 13.8 |

Na temperatura ambiente, o limoneno se apresenta no estado líquido e incolor. No entanto, é uma substância instável e quando exposta a luz, ao calor e ao ar, sofre reações de degradação e se oxidam em componentes com odores desagradáveis, comprometendo a qualidade final de óleos essenciais cítricos que o contém (Gonçalves, *et al.*, 2018). Alguns estudos relataram que os componentes resultantes do processo de oxidação do limoneno podem ser nocivos à saúde humana (MATURA *et al.*, 2002; MATURA *et al.*, 2006).

A luz ultravioleta (UV) e a luz visível (Vis) aceleram as reações de oxidação porque promovem a quebra das ligações e conseqüentemente a formação de radicais alquílicos. Alguns trabalhos observam a ocorrência de reações de decomposição em óleos

essenciais na ausência de luz, no entanto, as mudanças de composição foram consideravelmente mais rápidas quando houve iluminação, principalmente quando tem-se monoterpenos envolvidos (MISHARINA *et al.*, 2003).

Já a temperatura é um fator que influencia a estabilidade de óleos essenciais, uma vez que a maioria dos compostos são termolábeis (TUREK e STINTZING, 2013). Por conta disso, a temperatura e o tempo de estocagem são parâmetros importantes na qualidade dos óleos. No caso do óleo essencial de laranja, estas variáveis foram estudadas por Njoroge, Ukeda e Sawamura (2003) e de acordo com os autores, quanto maior o tempo de armazenamento, mais mudanças na composição foram observadas. A concentração dos terpenos diminuíram com o aumento das variáveis tempo e temperatura de armazenamento, além disso, compostos que não estavam presentes no óleo fresco foram notados após a estocagem, indicando a ocorrência de reações de oxidação, principalmente do limoneno. Diante desses fatores, a figura 13 representa as reações de oxidação susceptíveis ao limoneno e os componentes resultantes dessa degradação.

No início dos anos 50, o limoneno começou a ser comercializado como alternativa para os solventes derivados de combustíveis fósseis. Então, o limoneno passou a ser utilizado para fins de limpeza em muitas áreas industriais, principalmente como substituto biodegradável dos solventes mais tóxicos, tais como, tolueno, n-hexano e solventes orgânicos clorados. Atualmente, os produtos de limpeza, tanto industrial quanto doméstico é o principal mercado para o limoneno purificado. (CIRIMINNA *et al.*, 2014). O limoneno também está presente na formulação de produtos pesticidas, como por exemplo, nos sprays inseticidas e larvicidas, nos repelentes de mosquitos e nos produtos para controle de pulgas e carrapatos em animais de estimação. Esta utilização é justificada pela baixa toxicidade oral e dérmica nos mamíferos, pássaros e peixes (HOLLINGSWORTH, 2005). Outras aplicações relevantes podem ser citadas para o limoneno, como a síntese de polímeros biodegradáveis (LAN *et al.*, 2020) e o desenvolvimento de micro e nanocápsulas para um melhoramento do emprego em perfumes e fragrâncias em diversas áreas (RADULOVA *et al.*, 2018).

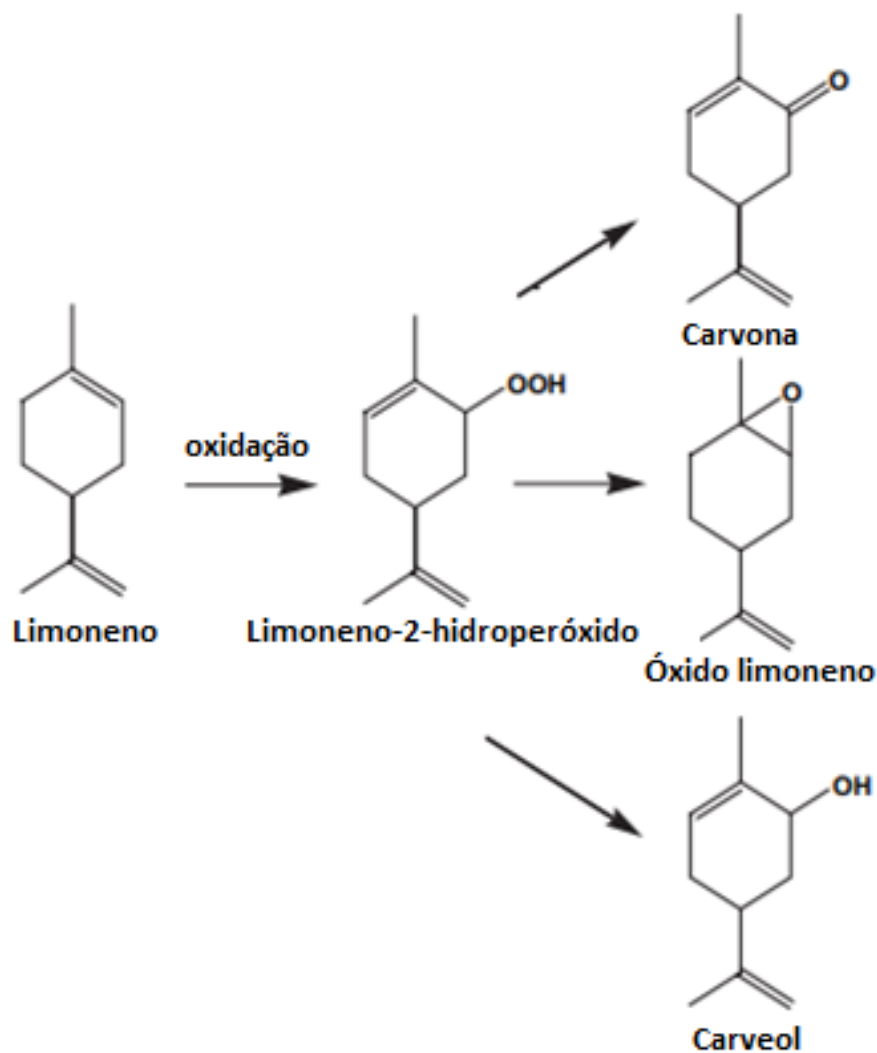


Figura 13 - As estruturas dos principais produtos de oxidação do limoneno formado durante o processo de oxidação (adaptado de MATURA *et al.*, 2006)

2.1.4. LINALOL

O linalol é um terpeno oxigenado e pode ser encontrado principalmente em óleos essenciais cítricos, apresenta-se como um líquido incolor na temperatura ambiente com um odor doce e fresco. A sua fórmula molecular é representada por $C_{10}H_{18}O$ e a sua estrutura é dada pela figura 14. A tabela 4 explana as propriedades físico-químicas do linalol.

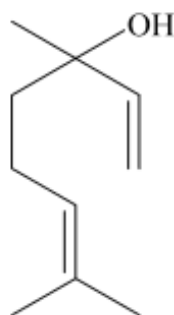


Figura 14 – Estrutura do linalol

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do linalol (adaptado de LETIZIA *et al.*, 2003)

| Propriedades físico-químicas do linalol | |
|---|---------------|
| CAS | 126-91-0 |
| Peso molecular | 154,25 |
| Ponto de ebulição (°C) | 198 |
| Massa específica (g.cm ⁻³ a 20°C) | 0,860 - 0,864 |
| Índice de Refração (a 20°C) | 1,460 - 1,463 |
| Solubilidade em água (g.L ⁻¹ a 25°C) | 1.589 |

De acordo com Kondo *et al.* (2000), os terpenos oxigenados determinam as propriedades organolépticas e biológicas dos óleos essenciais. A principal utilização do linalol está relacionada às indústrias cosméticas e farmacêuticas por apresentar uma série de vantagens, como, não ser tóxico nem irritável para a pele, não apresentar nenhuma atividade cancerígena, mutagênica e ausência de toxicidade fetal (DOSOKY, SETZER, 2018). Além desses benefícios, o linalol apresenta propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, anticâncer (KAMATOU, VILJOEN, 2008). Mais recentemente, sua capacidade repelente e larvicida também foram estudadas (PERINE *et al.*, 2017).

2.2. DESTERPENIZAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Os terpenos não contribuem de forma significativa nas propriedades organolépticas dos óleos essenciais, influenciando negativamente na qualidade desses produtos, resultando em óleos *off-flavor*, ou seja, com mudanças significativas no aroma

e sabor (MAXIMO *et al.*, 2019). Para minimizar este efeito é prática comum das indústrias realizarem processos de separação para a remoção destes compostos, assim, o teor dos compostos terpênicos é reduzido e conseqüente, os compostos oxigenados são mais concentrados. Esse procedimento é conhecido como desterpenação ou *folding* e existem vários métodos de separação para tal processo (GIRONI e MASCHIETTI, 2008).

De acordo com Lawrence (1995), o termo “desterpenação” é muito abrangente e pode ser utilizado basicamente para três situações:

1. Concentração do óleo: Quando há a remoção parcial dos hidrocarbonetos;
2. *Terpenless*: Quando ocorre a retirada total ou de grande parte de monoterpenos
3. *Sesquiterpenless*: Quando há remoção total de monoterpenos, sesquiterpenos e graxas.

O nível de desterpenação de um óleo essencial geralmente é expresso pelo grau de *folding* que é definido como a razão volumétrica entre o óleo bruto (sem tratamento) e o óleo após a desterpenação. Comercialmente é possível encontrar óleos com grau de *folding* de 2 a 20 vezes mais concentrados do que o óleo bruto (MUNOZ e LÓPEZ, 2014). Quando o processo de concentração ultrapassa 20 vezes, pode-se utilizar o termo *terpenless*, ao invés de desterpenação (GIRONI e MASCHIETTI, 2008). No entanto, é importante notar que uma concentração mais elevada de óleos pode resultar na perda do carácter natural.

Alvarez *et al.* (2017) fizeram um comparativo quantitativo e qualitativo do óleo de laranja bruto, concentrado 5 vezes e 20 vezes, os resultados são apresentados na tabela 5.

Tabela 5 – Composição mássica do óleo essencial de laranja com diferentes concentrações (adaptado ALVAREZ *et al.*, 2017)

| Classificação orgânica | Bruto | Concentração do óleo | | |
|-------------------------|-------|----------------------|-------|-------|
| | | 5x | 10x | 20x |
| Monoterpenos | 97.37 | 72.51 | 74.88 | 23.24 |
| Monoterpenos oxigenados | 1.78 | 17.20 | 15.45 | 43.07 |

Além do aumento na concentração dos compostos oxigenados, os óleos essenciais submetidos ao processo de desterpenação apresentam outras vantagens frente ao bruto, como, maior estabilidade quando exposto ao ar, a luz e ao calor, e maior solubilidade em álcool e soluções aquosas. Devido a estes fatores, os óleos desterpenados apresentam uma maior valorização de mercado (ARCE, MARCHIARO, SOTO, 2004).

2.2.1. MÉTODOS DE DESTERPENÇÃO

Vários métodos são empregados para promover a separação dos compostos oxigenados dos terpênicos, como é o caso da destilação a vácuo (FARAH *et al.*, 2007; PERINI *et al.*, 2017; SALHA *et al.*, 2017), extração por solvente (CAPELLINI, *et al.*, 2015; GONÇALVES *et al.*, 2016), extração com fluido supercrítico (VAGI *et al.*, 2005; LEMONIS *et al.*, 2013), separação por membrana (KOJI *et al.*, 2003; KNEZEVIC *et al.*, 2016), entre outros.

A destilação a vácuo segue os mesmos princípios da destilação convencional, porém a aplicação do vácuo é necessária para reduzir a temperatura de ebulição dos compostos do óleo essencial e atenuar a degradação dos componentes termolábeis, além de aumentar a volatilidade relativa entre eles, permitindo uma separação mais eficiente (PERINI *et al.*, 2017). O modo de operação utilizado para a desterpenação é por batelada, por motivos de menores investimentos e devido a quantidade de óleo processado não ser suficientemente elevada para justificar uma destilação contínua (LAWRENCE, 1995). Alguns trabalhos reportam a otimização da desterpenação por destilação a vácuo, ou seja, estudam como a variação de alguns parâmetros de operação (nível do vácuo; razão de refluxo; temperatura) interferem na qualidade do óleo desterpenado, como é o caso de Stuart *et al.* (2001), Silvestre *et al.* (2016), Perini *et al.* (2017) e Fralova *et al.* (2019).

No que se refere a óleos essenciais, a destilação com pressões reduzidas, é um dos métodos mais recomendados para a separação dos compostos no âmbito industrial, seja pelo seu baixo custo quanto pela sua eficácia frente às outras técnicas (FALCÃO *et al.*, 2012). Além disso, a destilação a vácuo é considerada a técnica que resulta em uma maior qualidade do produto, uma vez que origina produtos com menores teores dos compostos mais voláteis (COSTA *et al.*, 2010). Como dito anteriormente, a aplicação do vácuo é necessária para reduzir os pontos de ebulição dos componentes, evitando a degradação térmica. O limoneno, por exemplo, quando exposto a temperaturas acima de 130°C pode se transformar em compostos indesejados (Negro *et al.*, 2016). No entanto, foi comprovado que a degradação química não foi observada na desterpenação do óleo essencial de *Citrus deliciosa Tenore* por destilação fracionada a vácuo sob pressão de 10 kPa entre 80 e 90°C, reiterando que a destilação a vácuo é a mais indicada para o processo de desterpenação (Silvestre *et al.*, 2016).

Na literatura há a ocorrência de diversos trabalhos que utilizam a destilação a vácuo como meio de tratamento de óleos essenciais cítricos. Stuart, Lopes e Oliveira (2001) estudaram a eficiência da remoção dos terpenos, principalmente o limoneno, do óleo de laranja brasileiro a partir da destilação a vácuo. Para se ter um estudo mais completo, uma coluna de destilação de escala de bancada foi empregada e três parâmetros foram alterados: a razão de refluxo, a temperatura de fundo da coluna e a pressão de operação. Os autores concluíram que a qualidade do óleo tratado foi maior quando foi empregada a maior temperatura da faixa (80°C), além disso, nesta temperatura, os resultados foram mais sensíveis em relação as variáveis operacionais.

A extração por solvente parte do fundamento do equilíbrio líquido-líquido e o primeiro passo para o desenvolvimento deste tipo de separação é a escolha adequada do solvente, para proporcionar altos coeficientes de distribuição e seletividade (CHAVEZ, SCHUUR e HANN, 2012). No caso do fracionamento de óleos essenciais, vários estudos reportam a utilização de acetonitrila, glicóis, misturas de etanol-água, entre outros, como solvente para a separação dos compostos oxigenados do restante dos outros componentes dos óleos essenciais. Os líquidos iônicos também estão sendo estudados como possíveis solventes para a desterpenação de óleos cítricos (ARCE *et al.*, 2006; ARCE *et al.*, 2007; LAGO *et al.*, 2014).

O tratamento de óleo essencial com fluidos supercríticos é uma tecnologia tecnicamente viável e que está sendo investigada ao longo dos últimos anos. De acordo com Madzimbamutoa, Schwarz, Knoetze (2016), a vantagem em se utilizar este tipo de processo para a separação de monoterpenos e oxiterpenos está na utilização muitas vezes do dióxido de carbono que é um solvente benigno, por não ser tóxico e inflamável, além do processo demandar temperaturas mais amenas, preservando os componentes mais sensíveis, e principalmente por eliminar a necessidade de outras etapas de separação, como ocorre na extração por solvente.

Em relação a desterpenação utilizando membrana, geralmente esta técnica é acoplada a outro método de separação, como é o caso da extração líquido-líquido. A separação dos compostos ocorre nos poros destes materiais, ou seja, os poros são preenchidos por um ou outro dos dois fluidos imiscíveis, dependendo da natureza hidrofílica ou hidrofóbica da membrana (Dupuy *et al.*, 2011). Na maioria das vezes, as membranas são os contactores nos processos de extração e a interface entre as fases é

estabilizada nestes materiais, tendo como principais vantagens a não necessidade de mais duas etapas da separação, a centrifugação e a decantação.

Dentre os métodos de desterpenação citados, a destilação a vácuo e a extração líquida são os mais utilizados em escala industrial, isto se deve principalmente aos custos mais baixos de operação quando comparados aos outros processos (GONÇALVES *et al.*, 2017). De acordo com Perini *et al.* (2017), a destilação fracionada sob vácuo é a melhor alternativa para o tratamento do óleo essencial, uma vez que a extração líquida requer uma grande quantidade de solvente, geralmente orgânico, sendo necessária uma etapa subsequente para a separação do soluto e solvente. Esses dois fatores aliados, tornam a técnica de extração muito onerosa. Em relação a extração por fluido supercrítico, a alta pressão de operação requer equipamentos robustos, com construção dispendiosa e sistemas especiais de segurança e operação, o que limita a sua utilização em larga escala (SILVA, SANTOS e DUARTE, 2016).

2.2.2. DESTILAÇÃO EXTRATIVA NO PROCESSO DE DESTERPENÇÃO

A destilação é uma das operações unitárias mais utilizadas nas indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos. De maneira geral, a separação por destilação promove a vaporização dos componentes de uma mistura miscível e a partir das diferenças de volatilidades há o fracionamento da mistura. A destilação baseia-se no fato de que as substâncias possuem pontos de ebulição distintos, gerando composições diferentes para a fase líquida e gasosa, quando a mistura é submetida ao aquecimento (KISTER, 1992).

O princípio termodinâmico que rege o processo de destilação é o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e de acordo com Smith, Van Ness e Abbott (2007), o equilíbrio é uma condição estática onde não há mudanças nas propriedades macroscópicas ao decorrer do tempo. Dessa forma, a importância do ELV está no fornecimento de informações sobre a curva de destilação e as pressões de vapor dos componentes, sendo fundamental para o tratamento analítico do processo de destilação, uma vez que um conhecimento prévio do comportamento do equilíbrio de fases do sistema a ser separado é um pré-requisito para otimização e modelagem do sistema de separação (HERNÁNDEZ, CARTES e MEJÍA, 2018).

A destilação extrativa é uma técnica que utiliza um agente de separação que tem como principal objetivo aumentar a volatilidade relativa das substâncias que compõe a

mistura a ser separada, sem a ocorrência da formação de uma outra fase líquida. Este processo, geralmente é o escolhido em detrimento a destilação convencional quando os componentes apresentam pontos de ebulição próximos, sendo a sua utilização justificada no âmbito dos óleos essenciais (MAXIMO *et al.*, 2019).

Na literatura há uma escassez de trabalhos que empreguem a destilação extrativa como meio de desterpenação. No entanto, alguns estudos investigam os dados de ELV para os componentes do óleo essencial de laranja, porém uma grande parte se dedica à obtenção de dados de equilíbrio para altas pressões, como é o caso de Raeissi e Peters (2002) que determinaram experimentalmente dados de ELV em pressões de 0,5 a 10,5 MPa para o sistema limoneno e etano. Ainda em 2002, Raeissi, Asensi e Peters encontram os dados de equilíbrio para o linalol e etano também para altas pressões (2,6 a 11,4 MPa). Sousa *et al.* (2004) determinaram o comportamento ELV para misturas de óleo essencial de laranja e etano com pressões variando de 1 a 10 MPa a temperaturas de 282 a 363 K.

Outros trabalhos se dedicam ao estudo experimental e de modelagem termodinâmica de sistemas contendo componentes de óleos cítricos, como por exemplo o estudo de Teixeira *et al.* (2011) que avaliaram vários modelos termodinâmicos para a predição de ELV de misturas contendo terpenos e oxigenados encontrados em óleos cítricos. Deterre *et al.* (2012) determinaram experimentalmente o ELV de sistemas contendo os principais componentes do óleo essencial de uma variedade da laranja, etanol e água. A consistência termodinâmica dos dados experimentais foi validada e posteriormente, estes dados foram modelados a partir do NRTL e lei de Henry. Ambos os modelos apresentaram boa concordância para a fase dos componentes oxigenados e a lei de Henry apresentou melhor resultado para a fase de monoterpenos. Modelos de contribuição de grupo foram utilizados em comparação com dados experimentais avaliados pela técnica de *headspace*. Xavier *et al.* (2020) estudaram a modelagem de ELV através do COSMO-SAC de sistemas binários, ternário e quaternários de terpenos e oxiterpenos. Os autores obtiveram boa concordância com os dados obtidos com o UNIFAC e os experimentais, inclusive recomendam esse modelo quando os parâmetros de interação binária do UNIFAC não estiverem disponíveis.

Clará *et al.* (2009) realizaram a determinação da pressão de vapor para o linalol, limoneno e outros terpenos. Nesse estudo, os autores investigaram uma faixa de pressão variando de 1 a 96 kPa e obtiveram as temperaturas de saturação correspondentes. É importante destacar que essa fase da presente pesquisa não foi conduzida para os líquidos

iônicos, uma vez que essas substâncias apresentam uma pressão de vapor praticamente nula.

Dados relativos ao equilíbrio líquido-vapor de compostos presentes em óleos essenciais são investigados em estudos previamente publicados na literatura. (SUN *et al.* 2011; DETERRE *et al.* 2012; ZHENG *et al.* 2020). Nota-se que há pesquisas que se concentram na análise de dados ELV em sistemas que envolvem hidrocarbonetos terpênicos e a presença do dióxido de carbono (DRESCHER *et al.* 2002; YOSHIO *et al.* 2005; RAEISSI e PETERS 2005).

2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são definidos, de forma genérica, como sais orgânicos que apresentam ponto de fusão abaixo do ponto de ebulição da água, ou seja, 100°C (WILKES, 2002). Álvarez *et al.* (2010) afirma que essa característica única dos líquidos iônicos é alcançada devido ao impedimento estérico que impossibilita uma estrutura eletrostática ordenada, portanto uma fase sólida não pode ser formada sob condições ambientais.

Dentre as suas principais características, apresentam baixa volatilidade, alta estabilidade térmica e química, não são inflamáveis nas condições ambientes, alta condutividade iônica e são líquidos em uma ampla faixa de temperatura (ZAKRZEWSKA, BOGEL-LUKASIK e BOGEL-LUKASIK, 2010; PASSOS *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2018). A estrutura dos líquidos iônicos é constituída por um cátion e um ânion e a versatilidade das suas características está na seleção dos íons que formam a estrutura, sendo assim, as propriedades físico-químicas, como a hidrofobicidade, viscosidade, densidade e poder de solvatação podem ser moldados a depender da aplicação.

As características únicas dos líquidos iônicos são determinantes para inúmeras utilizações, incluindo aplicações biológicas (PERNAK, GOC e MIRSKA, 2004), síntese orgânica (HANGARGE, JARIKOTE, SHINGARE, 2002), como solventes na indústria química (MARCINIAK, 2010), como eletrólitos para células a combustível de membrana polimérica (SUSAN *et al.*, 2003), entre outras finalidades.

Conforme Greaves *et al.* (2006), os líquidos iônicos podem ser divididos em duas categorias: líquidos iônicos apróticos (LIA) e líquidos iônicos próticos (LIP). A primeira classe citada segue o princípio de ácido e base de Lewis, ou seja, as espécies químicas envolvidas na síntese dos líquidos iônicos são capazes de doar e receber elétrons. Já os líquidos iônicos próticos baseiam-se no conceito de ácido e base de Bronsted, e são produzidos a partir da transferência de prótons do ácido para base.

No âmbito do presente trabalho, dois líquidos iônicos apróticos serão estudados: acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [C₂mim][OAc] e acetato de 1-butil-3-metilimidazólio [C₄mim][OAc]. Conforme discutido por Lago *et al.* (2014), os dois líquidos iônicos mencionados revelam-se apropriados para a investigação da separação entre limoneno e linalol. Isso se deve principalmente à presença de uma hidroxila na estrutura do linalol, tornando-o propenso a estabelecer ligações de hidrogênio com um aceitador de ligações de hidrogênio apropriado. Assim, uma maneira potencial de aprimorar o desempenho da destilação com líquidos iônicos como solventes seria a utilização daqueles com uma capacidade significativa de atuar como aceitadores de ligações de hidrogênio. Geralmente, a capacidade de um líquido iônico em aceitar ligações de hidrogênio está associada ao caráter básico de seu ânion. Portanto, foram escolhidos dois líquidos iônicos que contêm o ânion acetato, caracterizado por forte caráter básico.

Além disso, a escolha da utilização de LIA também se deve, principalmente, a maior estabilidade (estrutural e térmica) e este fato está atrelado a síntese em várias etapas. Os LIPs, geralmente, são sintetizados a partir de um único estágio de neutralização entre o ácido e a base. Além disso, muitos trabalhos relatam a diminuição da ionicidade dos LIPs frente aos LIAs, devido à possibilidade de transferência de prótons através de uma mudança de equilíbrio em direção aos componentes neutros, limitando a sua utilização (MIRAN *et al.*, 2011).

2.3.1. LÍQUIDOS IÔNICOS E PRODUTOS NATURAIS

Atualmente, muita atenção é direcionada para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis na produção, extração e purificação de compostos bioativos. Os processos de extração e separação de misturas oriundas de produtos naturais apresentam várias dificuldades, principalmente devido às baixas eficiências e seletividades, somado a isso, demandam uma grande quantidade de energia. Assim, os líquidos iônicos estão sendo

empregues como alternativa mais sustentável aos solventes orgânicos voláteis, muitos vezes utilizados na extração e purificação de produtos naturais (Ventura *et al.*, 2017).

Nas últimas décadas, a literatura divulgou várias aplicações dos líquidos iônicos nas indústrias farmacêuticas e de biotecnologia. Os líquidos iônicos estão sendo utilizados na dissolução completa e/ou parcial de biomassas (Fort *et al.*, 2007) e como solventes seletivos na extração e purificação de compostos derivados da natureza (Passos, Freire e Coutinho, 2014). Essas utilidades estão relacionadas a capacidade diferenciada de solvatação e pela natureza hidrotópica dos líquidos iônicos. A estrutura dos líquidos iônicos permite uma infinidade de combinações entre os cátion e os ânions disponíveis, dessa forma, são projetados para um fim específico. Essa habilidade torna os líquidos iônicos mais seletivos do que os solventes orgânicos voláteis, resultando em separações e extrações mais eficientes. Posto isso, essa substituição também ameniza a perda de solvente para a atmosfera, uma vez que a pressão de vapor dos líquidos iônicos nas condições ambientes é desprezível. A figura 15 exemplifica as inúmeras aplicações dos líquidos iônicos na indústria de alimentos e de biocompostos.

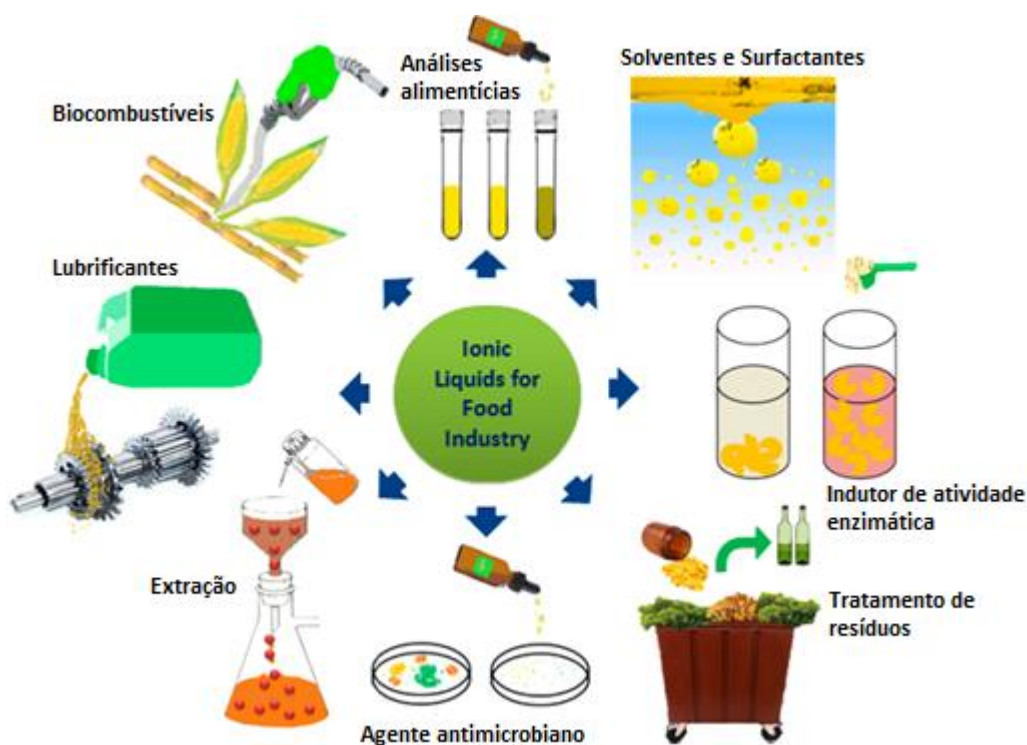


Figura 15 – Perspectivas da utilização de líquidos iônicos e seu uso atual na indústria de alimentos (adaptado de Hijo *et al.*, 2016)

Uma das primeiras vezes que os líquidos iônicos foram utilizados como aditivos para melhorar a eficiência de extração de óleos essenciais foi no ano de 2009, quando líquidos iônicos atuaram como solvente na extração por micro-ondas de óleo essencial do anis estrelado e na erva de cominho (Zhai e Yu, 2009). A partir desse estudo, muitos outros trabalhos foram desenvolvidos no sentido de obtenção de óleo essencial a partir de matriz natural. Várias técnicas foram utilizadas, tais como, a destilação (Bica, Gaertner, Rogers, 2011), a extração com solvente (Usuki e Munakata, 2017), extração com a utilização de micro-ondas (Yu, *et al.*, 2017), entre outras. Todos esses trabalhos estudaram a otimização do processo, do ponto de vista da eficiência de extração, qualidade do óleo essencial e estrutura dos líquidos iônicos, além das características químicas do óleo. Vale salientar que os líquidos iônicos se mostraram promissores em todas as técnicas aplicadas.

Mais especificamente, os líquidos iônicos (LAGO *et al.*, 2014) e solventes eutéticos profundos (OZTURK, GONZALEZ-MIQUEL *et al.*, 2019) estão sendo aplicados nos processos de desterpenação para a remoção dos componentes terpênicos do óleo essencial. A técnica mais estudada na literatura é a extração líquido-líquido (Arce *et al.*, 2006; Arce *et al.* 2007; Lago *et al.*, 2014, Wu *et al.* 2021; Zexian *et al.* 2022), onde os líquidos iônicos fazem papel de solvente, devido as suas características peculiares em relação aos mais tradicionais.

Em relação ao processo de desterpenação por meio da destilação a vácuo com líquidos iônicos como aditivos, não foi encontrado na literatura estudos com esta vertente, no entanto, alguns trabalhos investigaram a capacidade dos líquidos iônicos em interferir na volatilidade relativa de misturas, como afirmam de Berton, Bica e Rogers (2017) e Yue e Zhou (2022). Os líquidos iônicos também são capazes de influenciar no equilíbrio líquido-vapor de compostos voláteis, interferindo na liberação desses compostos, sendo a seleção da sua estrutura um ponto crucial. Ainda por conta desta característica, os líquidos iônicos são utilizados como “fixadores” em fragrâncias com o intuito de diminuir a taxa de evaporação de um componente do perfume ou para conferir maior estabilidade à fragrância (VALLANA *et al.*, 2016). Devido à sua alta estabilidade térmica e a pressão de vapor desprezível, os líquidos iônicos já são utilizados como solvente na destilação extrativa.

Os líquidos iônicos também são estudados como solvente em destilação extrativa, porém em outras aplicações, principalmente na separação de misturas azeotrópicas, como

a água e acetonitrila (LI *et al.*, 2019). As misturas azeotrópicas são compostas por componentes que têm pontos de ebulição próximos, tornando a separação por destilação convencional difícil ou impossível. No entanto, a inserção de pequena quantidade de líquidos iônicos no processo oferece algumas vantagens significativas.

Convém ressaltar que ao selecionar os líquidos iônicos aplicações com produtos naturais, deve-se ter uma atenção sobre os efeitos que podem ocasionar sobre os seres humanos e o meio ambiente.

2.3.2. LÍQUIDOS IÔNICOS E EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR (ELV)

Para se ter um estudo mais completo sobre a destilação entre óleos essenciais e líquidos iônicos é necessário conhecer os dados de equilíbrio líquido vapor (ELV) entre os componentes dos óleos e os líquidos iônicos. No entanto, devido a quantidade de componentes que estão presentes nos óleos essenciais, a obtenção desses dados se tornaria inviável, então, nesses casos é utilizado um óleo modelo com dois componentes para simular um óleo essencial, o limoneno e o linalol correspondem aos representantes dos grupos terpênicos e oxigenados, respectivamente, no caso dos óleos de laranja.

Na literatura há relatos sobre estudos para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários com líquidos iônicos. De acordo com Passos *et al.* (2014), para sistemas aquosos com líquidos iônicos, a elevação da temperatura de ELV é decorrente principalmente da natureza do ânion, devido a força de interação do ânion com a água. Líquidos iônicos com maior capacidade de promover de ligações de hidrogênio, interagem mais fortemente com a água, dificultando a evaporação das moléculas, produzindo assim maiores elevações do ponto de ebulição e diminuições na pressão de vapor. Este mesmo comportamento foi verificado em outros trabalhos como é o caso de Zhao *et al.* (2006) e de Heym *et al.* (2010). Vale ressaltar que a maioria dos trabalhos reportados na literatura utilizam líquidos iônicos sintetizados com a base imidazólio.

2.3.3. LÍQUIDOS IÔNICOS NA DESTILAÇÃO EXTRATIVA

A eficácia dos líquidos iônicos como solventes na destilação extrativa foi investigada em estudos anteriores na literatura (JONGMANS *et al.* 2013; ANIYA *et al.* 2016; CHEN *et al.* 2017).

Jongmans *et al.* (2013) empregaram o líquido iônico [4-mebupy][BF₄] para separar uma mistura azeotrópica composta por etilbenzeno e estireno através da destilação extrativa. Os pesquisadores conduziram uma simulação no Aspen Plus para avaliar a recuperação do líquido iônico após o processo de destilação extrativa, ou seja, a separação do estireno do líquido iônico a ser recirculado no sistema. Assim, estudaram diferentes configurações para esta etapa. A partir dos resultados alcançados, verificou-se que apenas um flash sob leve vácuo não foi suficiente para recuperar todo o estireno, sendo necessária outra operação unitária para separação completa. Foram investigadas o *stripping* com nitrogênio, *stripping* com etilbenzeno, a extração supercrítica de dióxido de carbono e outra destilação com solvente misto (NMP/LI e sulfolane/LI). Após avaliação, os autores chegaram à conclusão de que a utilização dos flashes a vácuo em série e o *stripping* com etilbenzeno são as configurações de recuperação do líquido iônico mais promissoras.

Aniya *et al.* (2016) também investigaram a capacidade do líquido iônico [C₂mim][Cl] e o trietilenoglicol (TEG) como solventes em destilação extrativa. O objeto do estudo foi a separação do álcool terc-butílico e água, uma vez que estes componentes formam um azeótropo de mínimo. Simulações no Aspen Plus foram executadas. A partir da avaliação econômica, os autores concluíram que o líquido iônico foi capaz de reduzir 13,9 % dos custos anuais quando comparado com o TEG. Entretanto, a degradação térmica do líquido iônico não foi investigada e a etapa de recuperação do LI alcançou temperaturas próximas à temperatura de degradação. Assim, os autores ressaltam a importância de inserir um sistema a vácuo para recuperação do LI.

Chen *et al.* (2017) estudaram a destilação extrativa do álcool isopropílico e água com líquidos iônicos como solventes [MMIM][DMP] e [C₂mim][OAc]. Os autores utilizaram o Aspen plus para a investigação. Após as simulações, os autores verificaram que os custos associados à coluna de destilação extrativa são consideravelmente reduzidos pela utilização de líquido iônico como solvente. Contudo, ao calcular rigorosamente o custo anual total global, incluindo a secção de recuperação do LI, a economia torna-se apenas comparável à dos sistemas que utilizam o solvente convencional.

2.4. ANÁLISE DA LITERATURA

Para enriquecer a discussão sobre o estudo em questão, conduziu-se uma pesquisa na base de dados bibliográficos do Scopus com o objetivo de investigar a quantidade de trabalhos científicos publicados com temas similares ao estudo da desterpenação de óleos essenciais utilizando líquidos iônicos. Portanto, foram utilizadas como os termos da busca em títulos, resumo e palavras-chave os termos *deterpenation* ou *terpenless*.

A pesquisa demonstra a escassez de publicações sobre o tema desterpenação, apesar dessa área ser relevante para a indústria química, farmacêutica e de alimentos. O cenário de publicações revela que existem poucos trabalhos publicados (88 documentos) desde 1966 (Scopus, 2023). O Brasil ocupa a primeira posição em relação ao número de publicações com este tema (19 documentos). Dessa forma, é notável a escassez de trabalhos publicados no campo do tratamento com óleos essenciais, indicando a necessidade premente de mais estudos inovadores nessa área. A limitada quantidade de pesquisa disponível reflete uma lacuna significativa no conhecimento científico, considerando o vasto potencial terapêutico e a importância para as indústrias alimentícias, de cosméticos e perfumaria que os óleos essenciais possuem. Portanto, é essencial incentivar o desenvolvimento de pesquisas mais abrangentes e rigorosas, explorando novas aplicações, formulações e abordagens que possam ampliar nossa compreensão e promover o uso eficaz desses compostos naturais na medicina e em práticas de bem-estar.

Após o resultado, a palavra *ionic liquid* foi adicionada na busca refinada. A figura 16 revela um comparativo entre a quantidade total de trabalhos publicados nos últimos 10 anos sobre a desterpenação e a quantidade de estudos deste assunto envolvendo líquidos iônicos. O primeiro estudo com líquidos iônicos para a desterpenação foi publicado em 2006 e totalizam 30 documentos até o ano de 2023.

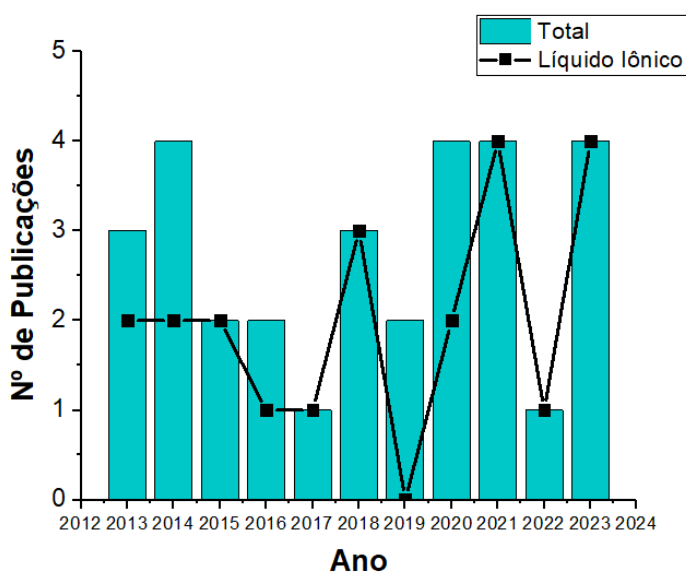


Figura 16 - Nº de publicações por ano para as palavras-chave: “deterpenation” OR “terpenless” em título, abstract ou palavras-chave e “ionic liquid” como termo para a busca refinada (Scopus, 2023)

A partir do panorama exposto, notavelmente, a maioria dos estudos e trabalhos publicados recentemente sobre desterpenação de óleos essenciais recorre ao uso de líquidos iônicos como agentes eficazes nesse processo. Os líquidos iônicos, devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, têm demonstrado serem altamente eficazes na separação seletiva de terpenos, tornando-os uma escolha preferencial para pesquisadores e profissionais da área. Essa abordagem inovadora tem contribuído significativamente para o desenvolvimento de métodos mais eficientes e sustentáveis de desterpenação, beneficiando diversas indústrias, desde a produção de fragrâncias até a fabricação de produtos farmacêuticos.

Para uma maior compreensão do cenário, o quadro 1 apresenta um descritivo dos principais trabalhos publicados sobre desterpenação de óleos essenciais com a utilização de líquidos iônicos.

Quadro 1 - Sumário da revisão de literatura para a desterpenação de óleos essenciais com Líquidos Iônicos

| Referência | Óleo essencial ou Óleo modelo | Objetivo | Resultados e Conclusões |
|--------------------------------|-------------------------------|---|---|
| Arce <i>et al.</i> (2006) | Limoneno + Linalol | Comparar a habilidade de dois compostos orgânicos (BDO e etilenoglicol) e um líquido iônico aprótico [C ₂ mim][OMs] como solvente para a separação do óleo modelo | <ul style="list-style-type: none"> • Obtiveram dados de equilíbrio líquido-líquido (ELL) para o sistema contendo líquido iônico para 298,15K • Os três solventes analisados apresentaram bons resultados de seletividade para o quesito extração do linalol, no entanto, a taxa de distribuição foi apenas favorável na região rica em linalol. • Os resultados obtidos nesse trabalho reforçam a utilização de líquidos iônicos como solventes nos processos de desterpenação |
| Arce <i>et al.</i> (2007) | Limoneno + Linalol | Comparar os dados de ELL para o óleo modelo e o líquido iônico [C ₂ mim][EtSO ₄] como solvente em duas temperaturas: 298,15 e 318,15 K | <ul style="list-style-type: none"> • O sistema ternário apresenta uma grande região heterogênea • O limoneno tem uma baixa solubilidade no líquido iônico. • A temperatura não alterou a solubilidade do sistema de maneira pronunciada, tornando-se uma variável não significativa na faixa estudada. |
| Francisco <i>et al.</i> (2010) | Limoneno + Linalol | Investigar a habilidade do líquido iônico [C ₂ mim][Meesu] como solvente para a desterpenação do óleo essencial modelo de limão (limoneno e linalol). Os dados de equilíbrio líquido-líquido foram obtidos para 298,15 K, 308,15 K e 318,15 K. | <ul style="list-style-type: none"> • A temperatura interfere o equilíbrio líquido-líquido de maneira discreta • O LI estudado apresentou baixos valores de razão de distribuição de soluto, dessa forma uma quantidade maior de solvente é necessária no processo de extração. |

| | | | |
|---------------------------|--------------------|---|---|
| Lago <i>et al.</i> (2011) | Limoneno + Linalol | <p>Obter dados de ELL do óleo essencial modelo com três LI: [C₂mim][NTf₂], [C₆mim][NTf₂] e [C₁₀mim][NTf₂].</p> <p>Estudar a influência da cadeia cadeia alquílica do cátion imidazólio.</p> | <p>Os resultados obtidos mostraram valores de coeficiente de distribuição e seletividade mais baixos do que os solventes convencionais e, embora a cadeia alquílica mais longa tenha apresentado maior coeficiente de distribuição, reduziu a seletividade</p> |
| Lago <i>et al.</i> (2014) | Limoneno + Linalol | <p>Obter dados de ELL do óleo modelo com o LI: [C₂mim][OAc] e [C₄mim][OAc]</p> | <p>A partir dos resultados nota-se que esses líquidos são solventes adequados para a desterpenação dos óleos cítricos, devido ao fato da interação preferencial que o ânion acetato (receptor de hidrogênio) pode estabelecer com o grupo hidroxila do linalol (doador de hidrogênio). Em sistemas com baixas concentrações de linalol (cerca de 3% em massa), os dois líquidos iônicos utilizados obtiveram melhores resultados do ponto de vista de seletividade e coeficiente de distribuição do soluto de todos os líquidos iônicos já testado para este fim.</p> |

Diante do exposto no quadro 1, pode-se notar que todos os trabalhos apresentados utilizam sistemas de equilíbrio líquido-líquido com o objetivo de investigar a eficácia dos líquidos iônicos como solventes em processos de desterpenação de óleo essenciais cítricos por extração.

A utilização dos solventes eutéticos profundos (SEPs) têm se destacado nos estudos mais recentes (Ozturk *et al.*, 2018; Qin *et al.*, 2022; He *et al.*, 2024). A utilização crescente. Esses solventes inovadores têm sido amplamente explorados em diversas aplicações, devido à sua capacidade única de dissolver, separar e purificar compostos de interesse de forma eficiente e seletiva, além disso, eles têm a capacidade de exibir pontos de fusão muito mais baixos do que os componentes individuais, tornando-se líquidos a temperaturas relativamente baixas. Esse ponto de fusão muito baixo é chamado de ponto eutético, Apesar de compartilharem propriedades físicas semelhantes aos LIs, os SEPs podem ser facilmente sintetizados a partir de matérias-primas baratas (Pena-Pereira e Namiesnik, 2014). Devido a esses benefícios, os DESs têm potencial uso como substituto de solventes orgânicos e LIs em diversas aplicações, particularmente em processos de separação e extração (Cheng e Qi, 2021).

O quadro 2, por sua vez, apresenta os principais trabalhos de desterpenação de óleos essenciais com a utilização de destilação.

Quadro 2 - Sumário da revisão de literatura para a desterpenação de óleos essenciais através da destilação a vácuo

| Referência | Óleo essencial ou Óleo modelo | Objetivo | Resultados e Conclusões |
|-----------------------------|-------------------------------|--|--|
| Stuart <i>et al.</i> (2001) | Laranja | Realizar a desterpenação do óleo essencial da casca de laranja utilizando a destilação a vácuo operada em semibatelada. A faixa de pressão utilizada foi de 10, 20 e 30 mbar e a razão de refluxo de 0,25, 0,5 e 0,75. | os autores chegaram à conclusão de que a 50 °C não houve separação do limoneno e linalol, independente da pressão. A 60 °C, a perda de carga foi muito pronunciada e prejudicou o processo de desterpenação. Por fim, a 80 °C os resultados foram sensíveis as variações das variáveis. A melhor configuração de desterpenação foi obtida a 10 mbar, 0,5 de razão de refluxo. A quantidade de limoneno reduziu de 95,17 % para 89,31 %. |
| Fang <i>et al.</i> (2004) | Bergamota | Concentrar os compostos oxigenados do óleo de bergamota através da destilação a vácuo e com o fracionamento do CO ₂ supercrítico. Investigar a combinação das duas técnicas para o processo de desterpenação. | A destilação a vácuo ocorreu na faixa de pressão de 350 a 400 Pa. Os resultados alcançados apenas com a destilação apresentaram eficácia na separação dos compostos monoterpênicos e oxigenados. No entanto, a separação dos compostos oxigenados dos não-voláteis não foi satisfatória devido às temperaturas de operação mais altas. Portanto, os pesquisadores concluíram que a destilação a vácuo é a mais adequada para desterpenação, enquanto o uso de CO ₂ supercrítico é possivelmente a técnica mais apropriada para separar compostos oxigenados dos não-voláteis. |

| | | | |
|---------------------------------------|------------------------|---|--|
| <p>Silvestre <i>et al.</i> (2016)</p> | <p>Tangerina verde</p> | <p>Investigar a aplicação da destilação fracionada a vácuo na separação de componentes do óleo essencial de tangerina verde (<i>C. deliciosa</i> Tenore), e examinar o impacto da diminuição da pressão na temperatura de ebulição da mistura (óleo essencial bruto).</p> | <p>Observou-se que a destilação fracionada a vácuo é eficaz para separar entre classes químicas. Os terpenos de hidrocarbonetos foram separados das cetonas, álcoois e aldeídos. A pressão da coluna teve um impacto significativo na redução do ponto de ebulição do óleo essencial, passando de aproximadamente 180°C a 100 kPa (pressão ambiente) para 80-90°C a 10 kPa (vácuo máximo da coluna).</p> |
| <p>Perini <i>et al.</i> (2017)</p> | <p>Laranja</p> | <p>Avaliar a viabilidade técnica do fracionamento do óleo essencial bruto de laranja por destilação a vácuo (10 kPa). Além de investigar a estabilidade térmica durante o processo.</p> | <p>A destilação fracionada a vácuo mostrou-se um método eficaz para realizar a desterpenação do óleo essencial bruto de laranja. Os hidrocarbonetos terpenos foram destilados e as demais funções químicas permaneceram no fundo da coluna, como esperado. Os testes de estabilidade não evidenciaram degradação térmica durante o processo.</p> |
| <p>Salha <i>et al.</i> (2017)</p> | <p>Manjerona</p> | <p>Avaliar a viabilidade técnica do processo de desterpenação utilizando a destilação a vapor sob pressão reduzida do óleo essencial de manjerona. Além da investigação das propriedades antifúngicas e antioxidantes.</p> | <p>A destilação a vapor sob pressão reduzida mostrou-se um método eficaz para realizar a desterpenação do óleo essencial bruto. Assim, a quantidade de terpenos foi reduzida de 50,7 % para 12 e 9 %.</p> |

| | | | |
|---------------------------------------|----------------|---|---|
| <p>Fralova <i>et al.</i> (2019)</p> | <p>Limão</p> | <p>Estabelecer o método para o fracionamento seletivo por destilação do óleo essencial de limão a fim de separar a fração terpênica e, conseqüentemente, aumentar a qualidade organoléptica do óleo</p> | <p>Utilizando a destilação fracionada foi possível separar parcialmente o limoneno, no entanto, os teores de outros terpenos (α-pineno e β-mirceno) foram reduzidos drasticamente. Para obter 60% em peso na fração de terpenóides foi utilizado um range de temperatura de 84-96°C, pressão de 0,66 kPa e razão de refluxo de 1:14.</p> |
| <p>Silvestre <i>et al.</i> (2019)</p> | <p>Alecrim</p> | <p>Analisar a possibilidade de realizar a desterpenação do óleo essencial de alecrim aplicando a destilação a vácuo, ao mesmo tempo que são verificados os padrões de separação e a composição química das frações resultantes.</p> | <p>A destilação a vácuo separou com sucesso o óleo essencial de alecrim em componentes de classes químicas diferentes. Componentes oxigenados permaneceram na parte inferior, enquanto hidrocarbonetos terpenos foram coletados na fase superior. Através da destilação fracionada a vácuo com múltiplos estágios, foi possível destilar compostos menos voláteis com pontos de ebulição mais altos na primeira etapa, que originalmente deveriam estar na fração inferior. Uma etapa subsequente refinou a separação de compostos com temperaturas de ebulição semelhantes. Esse método demonstrou ser eficaz para aumentar a concentração de compostos minoritários na fração inferior.</p> |

2.5. CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A partir de todo o exposto no presente capítulo foi possível concluir que o Brasil é um dos maiores produtores de óleos essenciais cítricos, esses óleos são considerados subprodutos da indústria de sucos e o processo de desterpenação além de promover a valorização de mercado deste produto, incentiva a redução dos resíduos agrícolas gerados por este setor industrial. Portanto, um maior desenvolvimento em pesquisas para o melhoramento químico desses óleos e conseqüentemente uma valorização no mercado, iria alavancar ainda mais o comércio dos produtos derivados, principalmente medicamentos naturais e cosméticos, aliando o desenvolvimento econômico do país com a comercialização de produtos mais sustentáveis.

No que diz respeito à desterpenação, vários métodos podem ser empregados para separar compostos terpênicos e oxigenados. Os mais comuns na indústria são a extração líquido-líquido e a destilação a vácuo, devido aos custos mais baixos e à segurança do processo. No entanto, esses métodos tradicionais geralmente têm eficiências menores em comparação com abordagens mais modernas. Portanto, no que tange os métodos convencionais, as pesquisas se concentram em aprimorar a eficiência dos processos de desterpenação. Entre essas abordagens inovadoras, destaca-se o uso de líquidos iônicos como solventes para aprimorar a extração de produtos naturais. A escolha de líquidos iônicos se justifica devido às suas propriedades distintas, principalmente a menor toxicidade em comparação com os solventes orgânicos tradicionais.

Nesse contexto, a revisão da literatura identificou estudos que empregam líquidos iônicos na desterpenação de óleos essenciais, especialmente os cítricos. Os líquidos iônicos demonstram ser promissores para essa finalidade, embora haja a necessidade de novas pesquisas para explorar a seleção mais eficiente de líquidos iônicos, tanto do ponto de vista do desempenho do processo quanto de sua sustentabilidade ambiental. Além disso, a aplicação de líquidos iônicos como aditivos no processo de desterpenação por destilação a vácuo carece de relatos significativos. A escolha dos dois líquidos iônicos selecionados para este trabalho, justifica-se pelo caráter aceptor de ligações de hidrogênio do ânion acetato e pela literatura indicar esses sais como solventes promissores na desterpenação do óleo modelo de laranja (linalol + limoneno). Portanto, uma análise mais aprofundada dos dados de equilíbrio líquido-vapor em sistemas contendo componentes do óleo essencial de laranja e líquidos iônicos é essencial.

CAPÍTULO 3

Metodologia

3. METODOLOGIA

Na condução deste estudo, a metodologia empregada foi estruturada em duas etapas fundamentais: descrição do equilíbrio líquido-vapor (ELV) e simulação dos processos de desterpenação. A primeira parte, centrada no equilíbrio líquido-vapor, envolveu a análise de propriedades termodinâmicas e a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas binários e ternários, além da medição de pressões de vapor para o terpeno (limoneno) e o oxiterpeno (linalol). A segunda fase da pesquisa, que se concentrou na simulação, abrangeu a utilização de softwares avançados de modelagem e simulação (Aspen plus V.10) para prever o desempenho de sistemas de desterpenação em diferentes conformações de processo. A combinação destas duas abordagens metodológicas permitiu a investigação e compreensão de forma abrangente dos fenômenos envolvidos na desterpenação de óleos cítricos, proporcionando uma base sólida para a análise e otimização de processos industriais.

3.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO- VAPOR (ELV)

De acordo com Kister (1992), A destilação é uma das operações unitárias mais antigas e continua sendo amplamente empregada. Sua origem remonta a aplicações iniciais que faziam uso de equipamentos de vaporização e condensação rudimentares, frequentemente para concentrar o teor alcoólico de bebidas e, ao longo dos séculos, essa técnica se desenvolveu para se tornar uma ferramenta essencial em diversos processos de separação e purificação em vários segmentos industriais.

A importância da obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) reside na sua influência direta sobre o dimensionamento e o desempenho das colunas de destilação. O projeto e as dimensões das colunas são estruturados com base nas propriedades de ponto de ebulição dos componentes nas misturas a serem separadas, e, portanto, a compreensão do ELV é fundamental para determinar a altura e outros parâmetros essenciais dessas colunas, garantindo a eficiência dos processos de separação.

A indústria abrange diversos processos nos quais é essencial ter um entendimento do comportamento de fase. Dados de ELV desempenham um papel fundamental na compreensão e aprimoramento de processos de separação, fracionamento e isolamento de compostos desejados, como em destilação de óleos essenciais, destilação de bebidas,

recuperação de aromas ou remoção de componentes indesejáveis, garantindo, assim, a manutenção da qualidade requerida (PEREIRA, 2019).

Assim, a continuidade da pesquisa demandou a realização de experimentos com o propósito de obter dados de equilíbrio líquido-vapor, uma vez que, na literatura, tais informações não se encontravam disponíveis para os sistemas estudados, tornando esse processo experimental uma etapa essencial. Conforme mencionado anteriormente, o estudo concentrou-se na utilização de um óleo modelo de laranja composto por limoneno e linalol, com o propósito de simplificar a obtenção de dados experimentais. Além disso, os líquidos iônicos selecionados foram o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio [C₂mim][OAc] e o acetato de 1-butil-3-metilimidazólio [C₄mim][OAc]. Ambos foram escolhidos devido ao seu desempenho favorável no processo de separação entre o limoneno e o linalol, destacando-se por apresentar os coeficientes de distribuição mais elevados e seletividades superiores (LAGO *et al.* 2014).

Portanto, para uma maior compreensão do equilíbrio líquido-vapor, as pressões de vapor tanto para o limoneno quanto para o linalol foram determinadas. Adicionalmente, foi imprescindível a obtenção do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários (limoneno + linalol e linalol + líquido iônico) e de ternários (limoneno + linalol + líquido iônico).

3.1.1. REAGENTES

Ambos, R-(+)-limoneno (número CAS: 5989-27-5) e linalol (número CAS: 78-70-6), foram adquiridos da Sigma Aldrich com purezas nominais superiores a 97% em peso. Os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

Os líquidos iônicos [C₂mim][OAc] (número CAS: 143314-17-4) e [C₄mim][OAc] (número CAS: 284049-75-8) foram adquiridos da Sigma Aldrich com pureza nominal superior a 95% em peso. O líquido iônico foi purificado por 48 h sob alto vácuo, enquanto foi continuamente agitado e aquecido a 80 °C para remover compostos voláteis residuais. A identidade química do IL e a ausência de níveis relevantes de impurezas foram avaliadas por espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C.

Para caracterização dos reagentes, o teor de água foi medido por um Karl Fischer Metrohm 737 KF, a densidade foi obtida utilizando um densímetro Anton Paar DMA

5000 e índice de refração a partir de um refratômetro ATAGO RX-5000. Vale ressaltar que todos esses dados foram realizados em triplicata.

3.1.2. DESTILADOR FISCHER

Para a determinação dos dados de pressão de vapor e de equilíbrio líquido-vapor foi utilizado um destilador *Fischer Labor und Verfahrenstechnik Labodest 602*, conforme apresentado na figura 17.

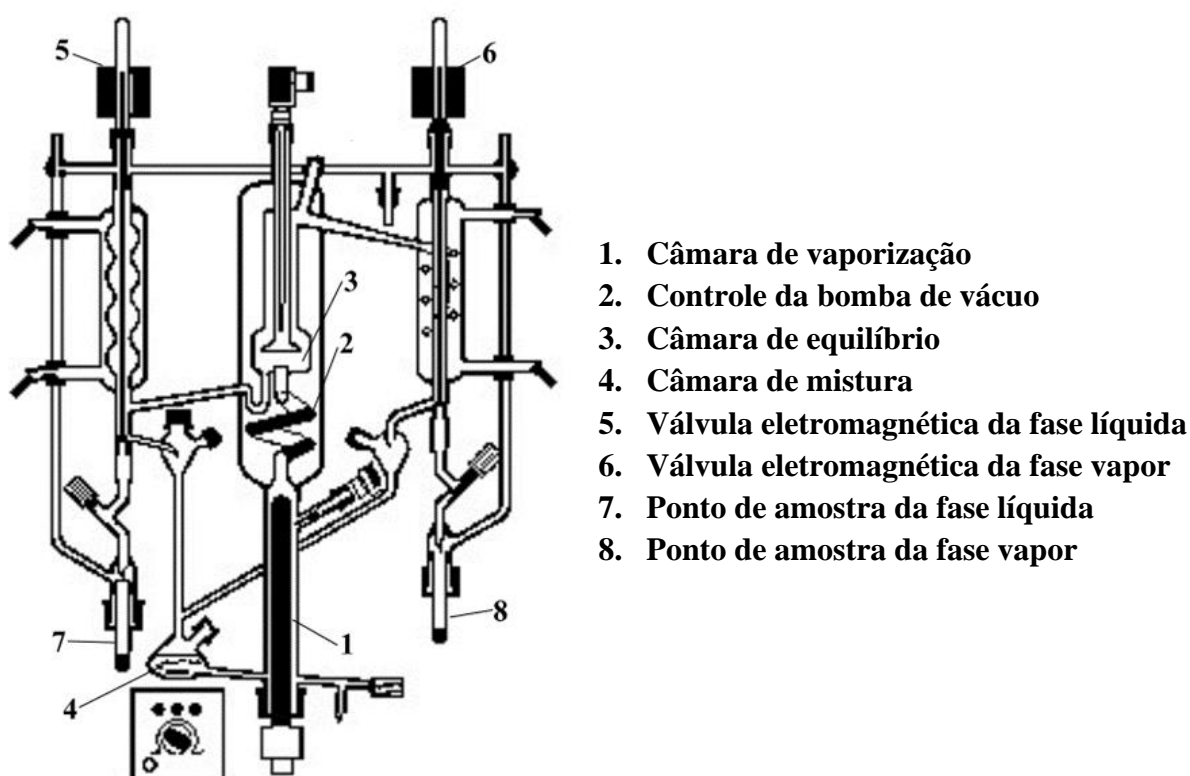


Figura 17- Fluxograma do aparato para o equilíbrio líquido-vapor *Labodest 602*

A vaporização foi induzida por um aquecedor elétrico de imersão em uma câmara que possui capacidade de 100 ml para a amostra. A amostra inserida é continuamente agitada por um agitador magnético na câmara de mistura. Na câmara de separação, a mistura líquido e vapor alcança o equilíbrio. Amostras de vapor e líquido foram retiradas através de válvulas solenóides. O destilador é equipado com um manômetro digital Fischer e um termômetro de precisão ASL F250 Mk II operando com uma sonda PT100 PRT. A pressão é mantida por uma bomba de vácuo e é fixada no controlador, já a

temperatura de equilíbrio é obtida no leitor. A figura 18 ilustra o destilador utilizado nos experimentos.



Figura 18 - Fotografia do destilador Fischer *Labodest 602*

3.1.3. DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR

A pressão de vapor é uma das características físico-químicas de maior relevância ao investigar a volatilização de substâncias puras, como compostos aromáticos. (DÍAZ *et al.* 1999). Para obter os dados de pressão de vapor, tanto o limoneno quanto o linalol foram inseridos puros no destilador. Pressões reduzidas foram utilizadas para evitar atingir temperaturas que pudessem causar perda das propriedades organolépticas do óleo essencial modelo, uma vez que essas substâncias são termosensíveis (McGraw *et al.*, 1999; Turek *et al.* 2013). As pressões foram variadas, abrangendo um intervalo de 1 kPa a 80 kPa em 13 pontos distintos para o limoneno, enquanto para o linalol, as pressões variaram de 1 kPa a 90 kPa, com um total de 15 pontos de medição. Para garantir a obtenção dos valores de temperatura de saturação com precisão, as pressões foram ajustadas e as temperaturas foram obtidas com base na indicação do painel após

permanecer constantes por 15 minutos, assegurando, assim, que o equilíbrio fosse alcançado de forma confiável.

Após a obtenção dos dados de pressão de vapor para cada componente, procedeu-se à realização de uma regressão utilizando a equação de Antoine estendida (equação 1) com o propósito de obter os coeficientes necessários para a subsequente implementação na simulação desenvolvida no software Aspen Plus. Após o ajuste da curva, observou-se uma notável concordância e erros mínimos ao comparar os dados calculados pela regressão com os obtidos por meio da simulação. A unidade da pressão é kPa e da temperatura é Kelvin

$$\ln P^{SAT} = C_1 + \frac{C_2}{T + C_3} + C_4 T + C_5 \ln T + C_6 T^{C_7} \quad (\text{eq. 1})$$

3.1.4. SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS

Esta etapa do trabalho foi crucial para a continuidade da pesquisa e posterior utilização na construção das simulações. Como ponto de partida, foi estudado o ELV de três sistemas binários: limoneno + linalol; linalol + [C₂mim][OAc] e linalol + [C₄mim][OAc]. É importante ressaltar que os líquidos iônicos e o limoneno apresentam baixa miscibilidade, formando uma mistura bifásica em muitas composições, sendo impossível a continuidade de obtenção dos dados de ELV para esses binários. Posteriormente, dois sistemas ternários foram determinados: limoneno + linalol + [C₂mim][OAc] e limoneno + linalol + [C₄mim][OAc]. Todos os dados de ELV foram obtidos de maneira isobárica, mantendo uma pressão constante de 5 kPa, o mínimo necessário para assegurar a segurança do experimento e menores temperaturas para evitar a degradação térmica dos componentes. De acordo com Cao e Mu (2014), as temperaturas do início da degradação do [C₂mim][OAc] e [C₄mim][OAc] são 140 °C e 139 °C, respectivamente.

O sistema inicialmente investigado consistiu em linalol e [C₂mim][OAc]. Nesse experimento, uma certa quantidade de linalol foi introduzida na câmara de mistura do destilador e a pressão foi ajustada para 5 kPa. Após a estabilização da temperatura, uma pequena quantidade de líquido iônico foi cuidadosamente injetada na câmara de mistura usando uma seringa. Aguardou-se até que a temperatura atingisse um estado constante,

permitindo a obtenção da temperatura de equilíbrio. Esse procedimento foi repetido diversas vezes para obter uma curva ELV que representasse o sistema. Para cada ponto, uma amostra da fase líquida foi retirada do sistema para análise de composição. A fase vapor não necessitou de investigação, uma vez que correspondia a linalol puro (o líquido iônico possui pressão de vapor desprezível).

Todos os sistemas seguiram procedimentos semelhantes ao do sistema binário mencionado para obtenção da temperatura de saturação e composição das fases. Para otimização de tempo, as composições da fase vapor e líquida dos outros sistemas foram analisadas por meio da cromatografia gasosa. Curvas de calibração foram obtidas para a determinação das frações molares do limoneno e linalol. Na fase líquida, a composição do líquido iônico foi calculada subtraindo as frações molares dos outros dois componentes da unidade. É fundamental salientar que, para cada sistema, foram construídas curvas de calibração para a fase líquida e para a fase de vapor. Isso se deve ao fato de que cada fase demandou uma curva específica para a região rica em limoneno e outra para a região rica em linalol, garantindo que os pontos experimentais se ajustassem às curvas com erros mínimos. Todas as pesagens das amostras utilizadas para a elaboração da curva de calibração foram realizadas em balança analítica Mettler Toledo AE 240.

Para a elaboração das curvas de calibração, foram preparadas e analisadas amostras com composições conhecidas no cromatógrafo gasoso. A partir dos resultados das áreas de pico de cada amostra, a razão entre a área do pico do limoneno e linalol foi calculada. Utilizando esses dados, um gráfico foi gerado, em que a variável independente correspondeu à razão entre as áreas de pico do limoneno e linalol, enquanto a variável dependente representou a razão entre as composições molares do limoneno e linalol em cada amostra de calibração. Com base nisso, foram ajustadas curvas de tendência, as quais foram testadas com amostras de composição conhecida, visando possibilitar o cálculo de erros que deveriam ser inferiores a 0,001.

Para análise cromatográfica, 1 ml de amostra foi misturado com 1 ml de etanol, utilizado como solvente para preparação da amostra, e 0,4 ml de octano utilizado como padrão interno. A análise cromatográfica foi realizada em cromatógrafo a gás HP série 6890, equipado com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar HP-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) e pré-coluna vazia para proteger a coluna caso alguma quantidade do líquido iônico passasse pelo *liner*. Hélio foi usado como fase móvel. O volume de injeção foi de 1 μl e a proporção de divisão de 50:1. A temperatura do detector e do injetor

foi de 523,15 K. A temperatura do forno foi mantida em 363,15 K por 13,5 min e depois aumentada até 493,15 K a uma taxa de 60 K/min. Finalmente foi mantido nesta temperatura por 0,5 min. É importante mencionar que cada ponto foi analisado 4 vezes, obtendo os desvios padrão de cada amostra.

Por fim, os dados de ELV obtidos experimentalmente foram correlacionados por meio de método de regressão não linear baseado no princípio da máxima verossimilhança. Os modelos utilizados para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida foram o modelo NRTL com o parâmetro de não aleatoriedade, α , otimizado para valores variando de 0,1 a 0,3, e o modelo UNIQUAC. Os coeficientes de fugacidade foram calculados usando o método de Hayden e O'Connell.

3.2. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESTERPENANÇA

Neste trabalho, foram conduzidas simulações no software Aspen Plus versão 10.0 para analisar os métodos de desterpenação mais amplamente empregados na indústria. Como resultado, investigou-se tanto o processo de extração como o processo de destilação. Aliado a isso, o método de destilação extrativa com líquido iônico foi desenvolvido para fins de comparação com os métodos tradicionais.

O modelo termodinâmico NRTL foi selecionado para todas as simulações, uma vez que trabalhos prévios indicaram uma boa concordância desse modelo com os dados experimentais em sistemas com óleo essencial cítrico e líquidos iônicos (ARCE *et al.* 2006; ARCE *et al.* 2007; LAGO *et al.* 2014).

Para que as simulações refletissem com precisão o processo em estudo, foi essencial o fornecimento previamente de dados termodinâmicos imprescindíveis, como, parâmetros de interações binárias para o NRTL, coeficientes da equação de Antoine e propriedades críticas para os líquidos iônicos, visto que essas estruturas não estavam presentes na base de dados do simulador, então foi necessário criar as moléculas como compostos hipotéticos. Essa metodologia de criação de líquidos iônicos como compostos hipotéticos a partir de propriedades termodinâmicas no Aspen Plus foi utilizada por Chen *et al.* (2017).

A figura 19 apresenta os cátions dos líquidos iônicos utilizados e a 20 o ânion acetato.

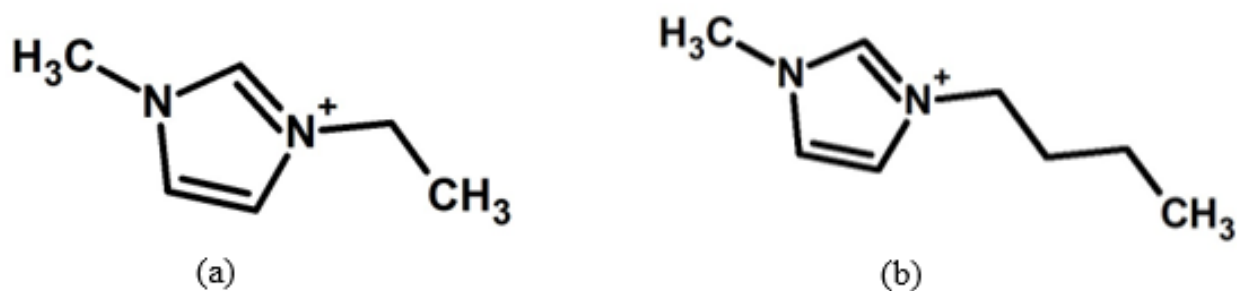
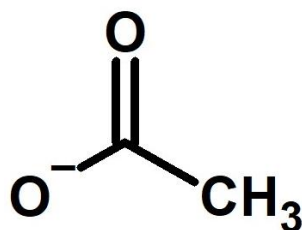
Figura 19 - Estrutura dos cátions. (a) [C₂mim]⁺ e (b) [C₄mim]⁺

Figura 20 - Estrutura do ânion acetato

A tabela 6 apresenta as propriedades críticas necessárias para definir os líquidos iônicos como compostos hipotéticos na simulação. Valderrama *et al.* (2018) estimaram as propriedades críticas dos líquidos iônicos pelo método de contribuição de grupo. A tabela 7, por sua vez, lista os coeficientes da capacidade calorífica (C_p) para os dois líquidos iônicos. Por fim, a tabela 8 fornece os dados dos coeficientes de pressão de vapor para os líquidos iônicos.

Tabela 6 – Parâmetros críticos para os líquidos iônicos (VALDERRAMA *et al.* 2008)

| Parâmetros | Unidade | [C ₂ mim][OAc] | [C ₄ mim][OAc] |
|------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|
| Massa molar | g/mol | 170,2 | 198,64 |
| Temperatura crítica | K | 807,1 | 847,3 |
| Pressão crítica | bar | 29,2 | 24,5 |
| Volume molar crítica | cm ³ /mol | 544,0 | 658,2 |
| Fator de compressibilidade crítica | | 0,2367 | 0,2289 |
| Fator acêntrico (ω) | | 0,5889 | 0,6681 |

Tabela 7 – Coeficientes para a equação de capacidade calorífica (cp) a pressão constante para os líquidos iônicos

| Coeficientes | [C _{2mim}][OAc] | [C _{4mim}][OAc] |
|--|---------------------------|-------------------------------|
| | Su <i>et al.</i> (2016) | Zorebski <i>et al.</i> (2018) |
| C ₁ | 272,2 | 310,23 |
| C ₂ | 0,00048415 | -0,1084 |
| C ₃ | 0,00058156 | 0,0010 |
| C ₄ , C ₅ , C ₆ | 0 | 0 |
| C ₇ (extremidade inferior da faixa de temperatura, K) | 273 | 273 |
| C ₈ (extremidade superior da faixa de temperatura, K) | 600 | 600 |

$$(C_p/J.mol^{-1}.K^{-1}) = \sum_{i=6}^6 [C_i(T/K)^{i-1}]; C_7 \leq T \leq C_8$$

Tabela 8 - Parâmetros para a correlação de pressão de vapor

| Coeficientes | [C _{2mim}][OAc] ^a | [C _{4mim}][OAc] ^b |
|----------------|--|--|
| | Chen <i>et al.</i> 2017 | - |
| C ₁ | 76 | 11,55 |
| C ₂ | -16353,03 | -6718,81 |
| C ₃ | 0 | -43 |
| C ₄ | 0 | - |
| C ₅ | -6,81 | - |
| C ₆ | 7,56.10 ⁻²⁰ | - |
| C ₇ | 6 - | - |

$${}^a \ln \left(\frac{P^v}{Pa} \right) = C_1 + \frac{C_2}{\left(\frac{T}{K} \right) + C_3} + C_4 \left(\frac{T}{K} \right) + C_5 \ln \left(\frac{T}{K} \right) + C_6 \left(\frac{T}{K} \right)^{C_7}$$

^b Os parâmetros para a equação de pressão de vapor do [C_{4mim}][OAc] foram estimados a partir das propriedades críticas pela correlação proposta por Antoine-Rudkin.

3.2.1. EXTRAÇÃO COMO MÉTODO DE DESTERPENÇÃO

Para o desenvolvimento da desterpenação por meio da extração, o líquido iônico foi utilizado como solvente e o modelo termodinâmico utilizado foi o NRTL. A figura 21 explana o fluxograma desse processo, é importante mencionar que no Anexo 1 encontram-se todas as imagens dos fluxogramas construídos no software Aspen plus para a simulação de todos os processos de desterpenação investigados. Para ser possível a simulação da coluna de extração, a vazão mássica da corrente de alimentação foi definida como 1000 kg/h de um óleo modelo, composto por 90 % em massa de limoneno e 10% de linalol. Óleos de laranja bruto podem conter até 30 componentes, portanto, foi utilizado

um óleo modelo composto com o terpeno majoritário (limoneno) e o terpeno oxigenado de maior interesse econômico, responsável pelas características organolépticas do óleo (linalol). A temperatura da corrente de alimentação foi definida como 298,15 K e a pressão como sendo a atmosférica (101,32 kPa). Para efeitos de comparação, ambos os líquidos iônicos foram empregados como solventes no processo.

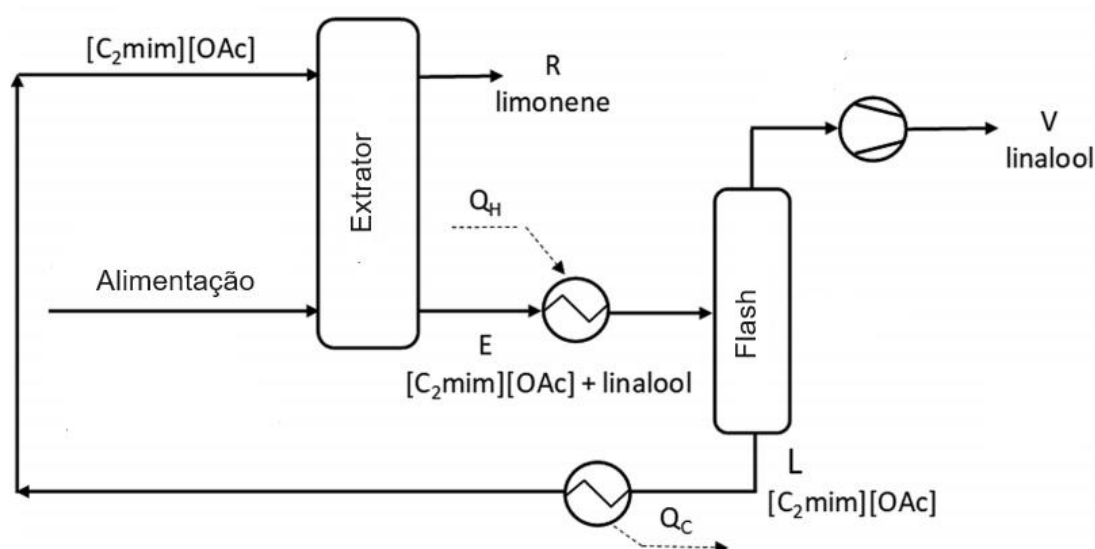


Figura 21 - Fluxograma do processo de extração

As condições de operação da coluna de extração foram ajustadas para condições ambiente (101,325 kPa e 298,15 K). O extrato, composto principalmente de $[C_2mim][OAc]$ + linalol, foi enviado para uma unidade flash a vácuo com o intuito de recuperar o líquido iônico e o recircular para a coluna, uma vez que a pressão de vapor é insignificante. O processo de flash foi investigado em dois cenários, com pressões de 5 kPa e 0,1 kPa, mantendo a temperatura a 423 K. Os modelos Aspen Plus utilizados para coluna e unidade de flash foram EXTRACT e FLASH2, respectivamente.

O número de pratos e a razão entre a quantidade de solvente e a carga (S/F) foram escolhidos como variáveis de estudo, a fim de compreender a influência desses parâmetros na taxa e pureza do óleo essencial após o processo de desterpenação. Portanto, variamos o número de pratos de 5 a 50, em incrementos de 5, e a relação S/F de 0,1 a 1, em incrementos de 0,1. Para obter a conservação de massa no regime permanente, foi inserida uma corrente de reposição de líquido iônico na entrada da coluna de extração para compensar qualquer traço desse componente nas correntes de saída do extrato e

refinado, como pode ser visto no anexo 1, na figura A.1.1. Esta estratégia foi realizada utilizando a ferramenta *design spec*, a partir da qual pode-se fixar a vazão mássica da corrente de solvente, enquanto a corrente de reposição (makeup) é variada para respeitar o balanço de massa do processo.

Quanto à composição do extrato e do refino, prevê-se que o extrato contenha líquido iônico e linalol, enquanto o refinado seja composto pelo componente mais leve, o limoneno. Após a etapa do flash, a corrente de topo será constituída de linalol puro enquanto a de fundo de líquido iônico, destinado a ser recirculado na entrada da coluna de destilação.

3.2.2. DESTILAÇÃO SIMPLES COMO MÉTODO DE DESTERPENACÃO

Com o propósito de comparação, foi explorado outro método de desterpenação por meio de simulação: a destilação simples. Tanto a vazão mássica da corrente de alimentação (1000 kg/h) quanto a composição mássica do limoneno e linalol (90% e 10%, respectivamente) foram mantidas iguais às selecionadas para o processo de extração. As condições operacionais, incluindo temperatura (298,15 K) e pressão (101,325 kPa), também foram consistentes entre os dois métodos, no entanto, também foi testada a operação sob vácuo de 5 kPa. A figura 22 mostra o fluxograma para essa operação e a figura do A.1.2 do anexo apresenta a simulação no Aspen plus.

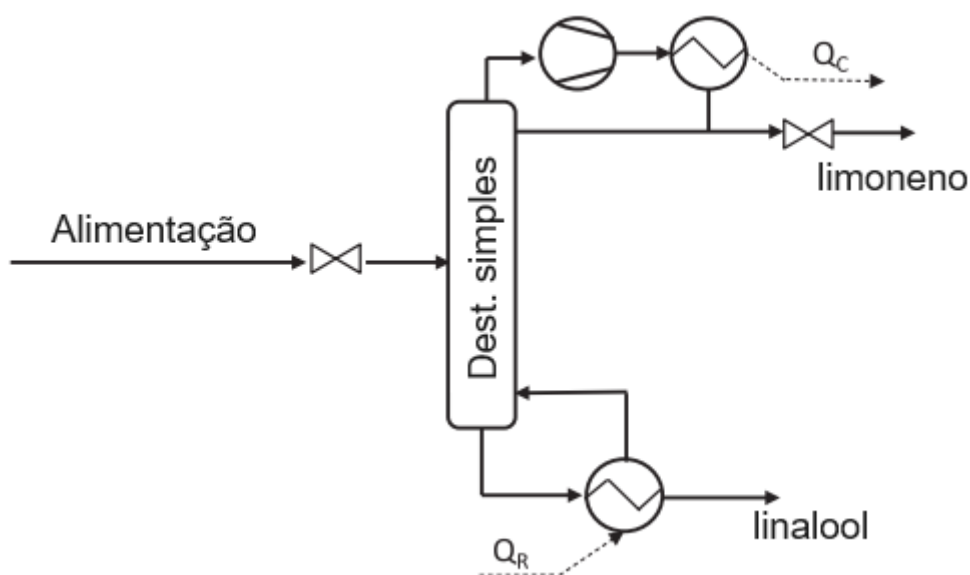


Figura 22 – Destilação simples para o processo de desterpenação

Espera-se encontrar o óleo concentrado no composto oxigenado na parte inferior da coluna, enquanto o terpênico no topo. O método de cálculo selecionado para a coluna de destilação foi o RADFRAC. Para investigar a influência no processo de desterpenação, o número de pratos foi variado de 5 a 50 com incrementos de 5, e a razão de refluxo foi ajustada de 0,5 a 5, aumentando em 0,5 a cada variação. O prato de alimentação escolhido ficou localizado na metade da coluna, acrescido de um, devido à presença do refeedor.

3.2.3. DESTILAÇÃO EXTRATIVA COMO MÉTODO DE DESTERPENAÇÃO

Com o intuito de alterar a volatilidade relativa do limoneno e do linalol, facilitando assim a sua separação, procedeu-se ao estudo de uma destilação extrativa, conforme simulado no fluxograma apresentado na figura 23.

Os dois líquidos iônicos, alvo do presente estudo, foram testados como solvente. Espera-se que o limoneno seja retirado na parte superior da coluna de destilação e o linalol, juntamente com o líquido iônico, na inferior. Para a recuperação do líquido iônico e posterior recirculação no sistema, um vaso flash foi inserido na simulação.

À semelhança dos casos anteriores, a pressão de funcionamento da destilação extrativa foi regulada para 5 kPa. Duas pressões foram testadas no tanque flash, 5 e 0,1 kPa, com temperatura fixada em 423 K. Modelos Aspen Plus usados foram RADFRAC e FLASH2, respectivamente, para a destilação extrativa e o flash. Utilizou-se a ferramenta *design spec* como artifício para a conservação da massa do líquido iônico.

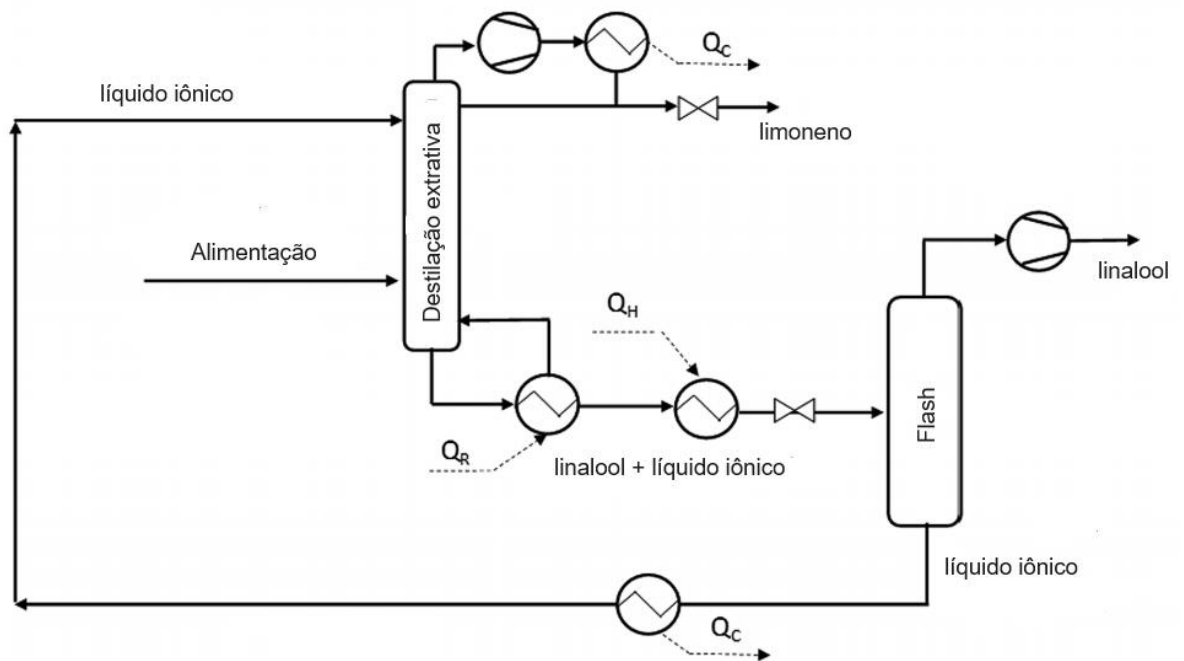


Figura 23 - Destilação extrativa com líquido iônico para o processo de desterpenação

O número de pratos (N), a razão de refluxo (RR) e a razão de solvente/carga (S/F) na destilação extrativa foram selecionadas como variáveis do estudo, devido à sua influência significativa na taxa e pureza do óleo essencial desterpenado. As alterações dessas variáveis mantiveram-se consistentes com os casos anteriores.

Uma configuração adicional para a destilação extrativa foi elaborada. Com o intuito de evitar condições de temperatura e pressão muito extremas na separação do líquido iônico e linalol, um estudo de caso utilizando uma etapa de *stripping* com ar (modelo RADFRAC) foi realizado, conforme figura 24. O fluxograma criado no simulador está apresentado na figura A.1.4. As colunas de *stripping* foram consideradas uma tecnologia promissora de regeneração de líquidos iônicos em diferentes processos para evitar os problemas de custo e operação associados ao vácuo (JONGMANS *et al.* 2013; NAVARRO *et al.*, 2019). Assim, foi testado o uso de uma coluna de *stripping* em vez de uma unidade flash a vácuo.

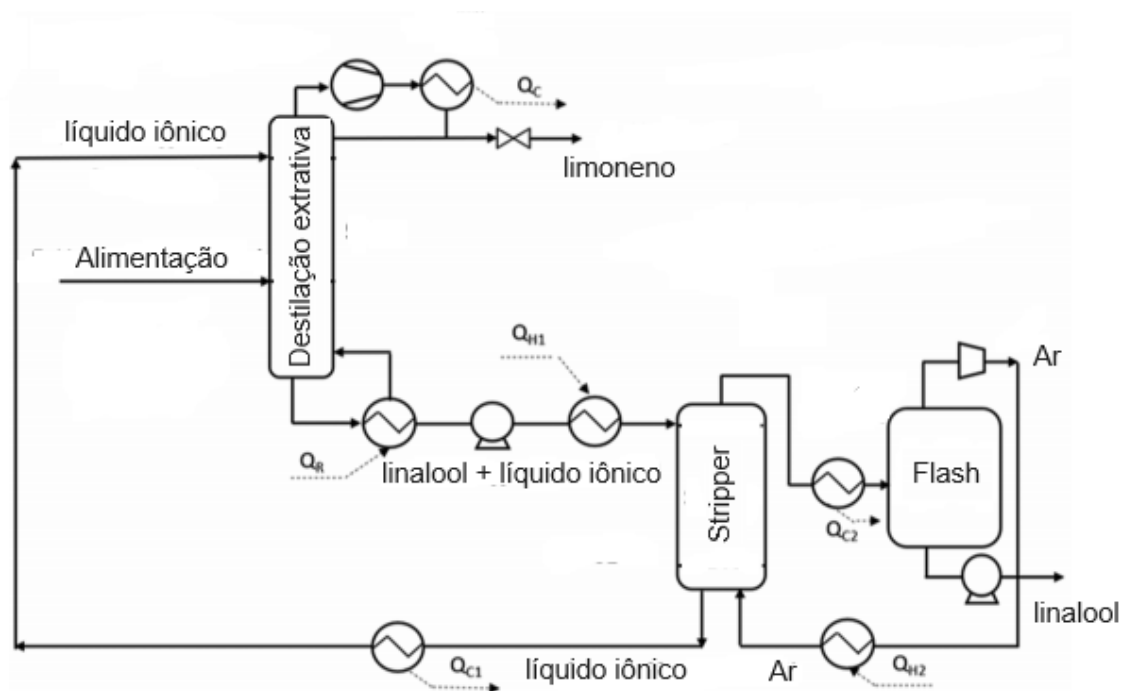


Figura 24 - Processo de desterpenação com uma coluna de *stripping*

A função da etapa de *stripping* é recuperar o líquido iônico. Para isso, a corrente composta por líquido iônico e linalol (saída da destilação extrativa) é introduzida no topo de uma coluna operando à pressão atmosférica. Após uma análise preliminar, o número de pratos foi otimizado para $N = 5$, e a vazão de ar foi ajustada para o valor mínimo, garantindo a separação completa do linalol do líquido iônico. O ar, a uma temperatura de 423 K (conforme a temperatura máxima de operação para evitar a degradação do líquido iônico), é introduzido em contracorrente a partir da base do *stripping*. O líquido iônico recuperado é reciclado para a coluna de destilação extrativa, enquanto o ar é encaminhado para um separador gás-líquido (modelo FLASH2) operando em condições ambientes (101,32 kPa e 298,15 K) para separar o linalol do ar, que é recirculado para a *stripping*.

Nesse processo, dois *designs spec* foram determinados. O primeiro para a conservação da massa do líquido iônico, já o segundo para a recirculação do ar na seção do stripping, com isso, a vazão de ar recirculada para o sistema foi fixada em 100 kg/h, enquanto a corrente de reposição de ar foi variada para obter a conservação de massa desse componente.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos serão apresentados de acordo com a mesma sequência da seção de metodologia, portanto, primeiro serão apresentados os resultados alcançados pelo estudo do equilíbrio líquido vapor dos sistemas investigados e, posteriormente, os dados obtidos pelas simulações desenvolvidas no software *Aspen Plus*.

Com o intuito de assegurar a pureza dos reagentes, procedeu-se à medição das propriedades físico-químicas, incluindo o teor de água, a massa específica (ρ) e o índice de refração (n_D). Esses valores foram então comparados com dados previamente documentados na literatura, como demonstrada na tabela 9.

Tabela 9 - Dados físico-químicos dos componentes utilizados no presente estudo

| Componente | %H ₂ O | ρ (g/cm ³) | | n_D | | Referência |
|---------------------------|-------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|------------------------------|
| | | exp | lit | exp | lit | |
| Limoneno | 0,0002 | 0,8437 | 0,8383 | 1,47103 | 1,4701 | Riddick <i>et al.</i> (1986) |
| Linalol | 0,0002 | 0,8579 | 0,8576 | 1,45968 | 1,4605 | Comelli <i>et al.</i> (2002) |
| [C ₂ mim][OAc] | 0,0012 | 1,099 | 1,09989 | 1,50069 | 1,5005 | Zhang <i>et al.</i> (2017) |
| [C ₄ mim][OAc] | 0,0026 | 1,0529 | 1,0532 | 1,50068 | 1,49481 | Tariq <i>et al.</i> (2009) |

4.1. DADOS DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Conforme descrito na metodologia, a etapa inicial do estudo consistiu na obtenção dos dados de pressão de vapor para uma ampla faixa de temperatura para as substâncias puras limoneno e linalol, seguida pelo ajuste desses dados utilizando a equação estendida de Antoine (eq. 1). Os dados experimentais de temperatura e pressão de vapor estão apresentados no Anexo 2. Os parâmetros de Antoine são apresentados na tabela 10 e foram utilizados nas simulações dos processos de desterpenação.

Em seguida, foram determinados os dados isobáricos de ELV a 5 kPa. Iniciando com os dados dos binários: limoneno + linalol, linalol + [C₂mim][OAc] e linalol + [C₄mim][OAc]. Os binários compostos pelo limoneno e os líquidos iônicos não foram considerados devido à sua imiscibilidade (LAGO *et al.*, 2014). Posteriormente, os dados dos dois sistemas ternários foram determinados: limoneno + linalol + [C₂mim][OAc] e limoneno + linalol + [C₄mim][OAc].

Tabela 10 – Coeficientes para a equação de Antoine estendida

| Parâmetros | Limoneno | Linalol |
|----------------|----------|---------|
| C ₁ | -19,31 | -20,24 |
| C ₂ | -230,73 | -235,82 |
| C ₃ | -249,01 | -278,47 |
| C ₄ | -0,01 | -0,01 |
| C ₅ | 12,71 | 13,45 |
| C ₆ | -47,68 | -51,58 |
| C ₇ | 0,00 | 0,00 |

4.1.1. CORRELAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

Os dados binários e ternários do ELV foram correlacionados por meio de método de regressão não linear baseado no princípio da máxima verossimilhança. Os modelos utilizados para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida foram o modelo NRTL com o parâmetro de não aleatoriedade, α , otimizado para valores variando de 0,1 a 0,3, e o modelo UNIQUAC. Os coeficientes de fugacidade foram calculados usando o método de Hayden e O'Connell. No caso dos sistemas com líquido iônico, a fase vapor foi considerada ideal.

As Tabelas 11 e 12 listam os parâmetros de correlação para o modelo termodinâmico NRTL e os desvios padrão médios entre os dados experimentais e correlacionados do ELV para sistemas binários e ternários, respectivamente.

Tabela 11 - Correlação para os dados de ELV através do NRTL para os binários

| Binário | Parâmetros (J/mol) | | Desvios médios | | | |
|---|-----------------------|-----------------|-------------------|-------------|-------------|---------------------|
| | Δg_{12} | Δg_{21} | σ (T/K) | $\sigma(x)$ | $\sigma(y)$ | σ (P/KPa) |
| Limoneno (1) + Linalol (2) $\alpha = 0,1$ | 10840,63 | -6862,46 | 0,20 | 0,0057 | 0,0059 | 0,015 |
| Linalol (1) + [C ₂ mim][OAc] (2) $\alpha = 0,3$ | 1257,91 | -3854,29 | 0,06 | 0,0059 | 0,0001 | 0,190 |
| Linalol (1) + [C ₄ mim][OAc] (2) $\alpha = 0,2$ | 6888,81 | -7606,73 | 0,04 | 0,0010 | 0,0001 | 0,160 |

Tabela 12 - Correlação para os dados de ELV através do NRTL para os ternários

| Ternário | Parâmetros (J/mol) | | | Desvios médios | | | |
|---|---|---|---|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| | | | | σ (T/K) | σ (x) | σ (y) | σ (P/KPa) |
| Limonoeno (1) + Linalol (2) + [C ₂ mim][OAc] (3) $\alpha = 0,3$ | $\Delta g_{12} = 1701,54$ $\Delta g_{21} = 12,187$ | $\Delta g_{13} = 11800,89$ $\Delta g_{31} = 3835,75$ | $\Delta g_{23} = 5749,13$ $\Delta g_{32} = -6036,13$ | 0,02 | $x_1 = 0,0001$ $x_2 = 0,0001$ | $y_1 = 0,0165$ $y_2 = 0,0170$ | 0,24 |
| Limonoeno (1) + Linalol (2) + [C ₄ mim][OAc] (3) $\alpha = 0,2$ | $\Delta g_{12} = 5119,76$ $\Delta g_{21} = -2454,04$ | $\Delta g_{13} = 7520,59$ $\Delta g_{31} = 6037,29$ | $\Delta g_{23} = 18365,6$ $\Delta g_{32} = -11149,1$ | 0,03 | $x_1 = 0,0003$ $x_2 = 0,0001$ | $y_1 = 0,0195$ $y_2 = 0,0199$ | 0,25 |

As tabelas 13 e 14 mostram os parâmetros obtidos pela modelagem dos dados experimentais de ELV, para os sistemas estudados, através do modelo termodinâmico de UNIQUAC, bem como os desvios médios em comparação com os dados modelados e experimentais.

Tabela 13 - Correlação para os dados de ELV através do UNIQUAC para os binários

| Binário | Parâmetros (J/mol) | | Desvios médios | | | |
|---|-----------------------|-----------------|-------------------|--------------|--------------|---------------------|
| | Δu_{12} | Δu_{21} | σ (T/K) | σ (x) | σ (y) | σ (P/KPa) |
| Limonoeno (1) + Linalol (2) | 2581,66 | -1602,94 | 0,33 | 0,0084 | 0,0094 | 0,024 |
| Linalol (1) + [C ₂ mim][OAc] (2) | 406,75 | -940,48 | 0,37 | 0,0079 | 0,0001 | 0,130 |
| Linalol (1) + [C ₄ mim][OAc] (2) | 2953,79 | -2525,54 | 0,16 | 0,0037 | 0,0001 | 0,070 |

Tabela 14 - Correlação para os dados de ELV através do UNIQUAC para os ternários

| Ternário | Parâmetros (J/mol) | | | Desvios médios | | | |
|---|---|---|--|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|
| | | | | σ (T/K) | σ (x) | σ (y) | σ (P/KPa) |
| Limonoeno (1) + Linalol (2) + [C ₂ mim][OAc] (3) | $\Delta u_{12} = -1278,61$ $\Delta u_{21} = 1953,79$ | $\Delta u_{13} = 4889,88$ $\Delta u_{31} = -1296,98$ | $\Delta u_{23} = 1623,97$ $\Delta u_{32} = -1822,84$ | 0,01 | $x_1 = 0,0001$ $x_2 = 0,0001$ | $y_1 = 0,0186$ $y_2 = 0,0194$ | 0,28 |
| Limonoeno (1) + Linalol (2) + [C ₄ mim][OAc] (3) | $\Delta u_{12} = 2582,66$ $\Delta u_{21} = -1602,36$ | $\Delta u_{13} = -65,018$ $\Delta u_{31} = 1835,40$ | $\Delta u_{23} = -1830,49$ $\Delta u_{32} = -2114,25$ | 0,08 | $x_1 = 0,0005$ $x_2 = 0,0001$ | $y_1 = 0,0286$ $y_2 = 0,0294$ | 0,30 |

Conforme demonstrado, ambos os modelos apresentaram bons resultados com desvios ligeiramente inferiores no caso do modelo NRTL. Assim, este modelo foi selecionado para realizar a simulação das diferentes operações unitárias testadas para o processo de desterpenação. Os parâmetros binários do modelo NRTL foram introduzidos na simulação, para tanto, se fez necessário a divisão pela constante universal dos gases (R) para adequação dimensional.

4.1.2. DIAGRAMAS DO ELV

As composições dos dados de ELV foram determinadas a partir de cromatografia gasosa para todos os sistemas, seguindo o método apresentado na seção da metodologia.

BINÁRIO: LIMONENO + LINALOL

Os dados de ELV para o limoneno e o linalol foram organizados em diagramas xy e Txy , conforme apresentado na figura 25, as composições estão expressas em fração molar. Vale ressaltar que todos os dados experimentais do ELV estão disponíveis em formato de tabela no Anexo 3.

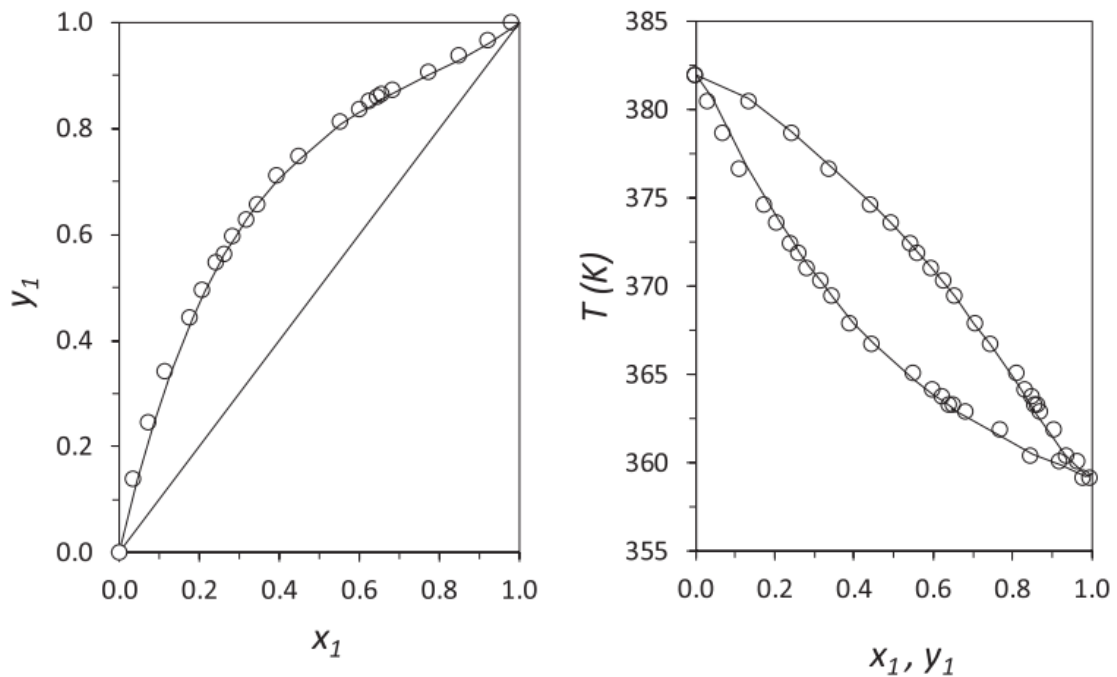


Figura 25 – Dados de ELV para o limoneno (1) + linalol (2) a 5 kPa: (o) experimental e (-) modelo NRTL

De acordo com a Figura 25, pode-se afirmar que o limoneno é mais volátil do que o linalol. No entanto, a uma pressão de 5 kPa, a diferença entre as temperaturas de

ebulição é muito pequena, sendo inferior a 30 K. Esse resultado é importante para reforçar a importância de um processo de desterpenação que promova um aumento na volatilidade relativa entre o terpeno e o terpeno oxigenado.

BINÁRIOS: LINALOL + LÍQUIDO IÔNICO

A figura 26 e 27 mostram os dados de ELV para o binário composto de linalol e o $[C_2mim][OAc]$ e o $[C_4mim][OAc]$, respectivamente. A composição da fase líquida foi obtida a partir da cromatografia gasosa. Neste caso, foram retiradas diversas amostras da fase vapor e analisado por cromatografia gasosa para garantir que o único componente desta fase era o linalol, uma vez que o líquido iônico possui pressão de vapor desprezível. As composições estão expressas em fração molar.

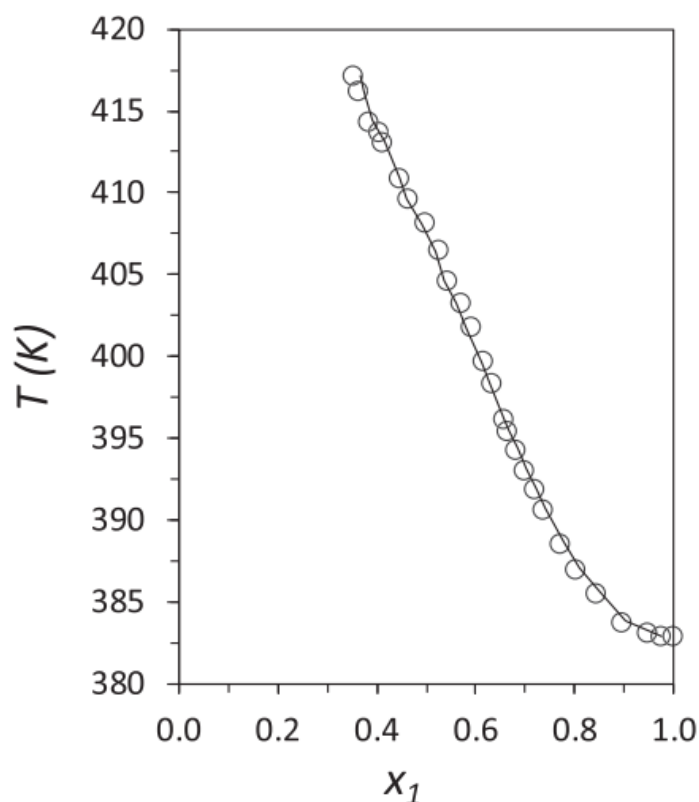


Figura 26 – ELV do linalol (1) + $[C_2mim][OAc]$ (2) a 5 kPa: (o) experimental, (-) NRTL.

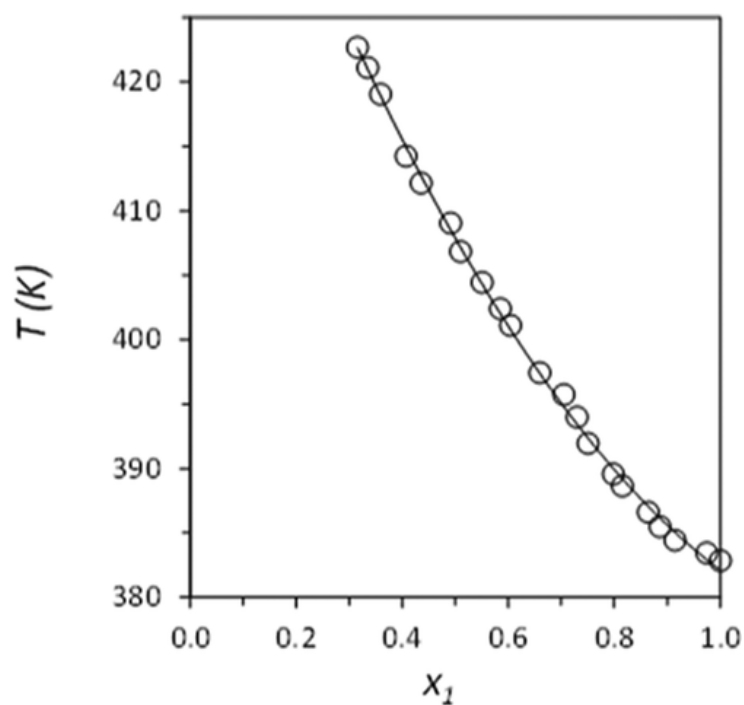


Figura 27 - ELV do linalol (1) + [C₄mim][OAc] (2) a 5 kPa: (o) experimental, (-) NRTL.

A figura 28 apresenta um comparativo entre o comportamento do ELV para o sistema binário com os dois líquidos iônicos estudados.

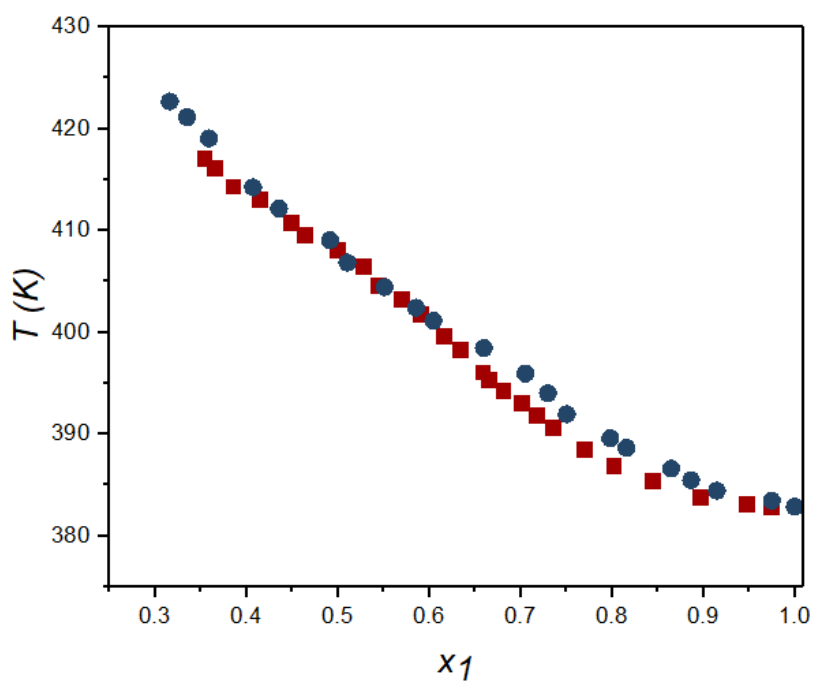


Figura 28 – Comparativo do comportamento do ELV a 5 kPa do linalol (1) e (■) [C₂mim][OAc], (●) [C₄mim][OAc]

Com base nos dados apresentados, é possível afirmar que a temperatura de equilíbrio líquido-vapor apresentou uma elevação de aproximadamente 40 K à medida que a quantidade de líquido iônico se aproxima de 70% molar na composição da fase líquida, razão pela qual deve ser utilizada uma pressão baixa na destilação para evitar a degradação térmica. Além disso, ambos os líquidos iônicos tiveram comportamento similares. Na faixa de composições molares mais elevadas de linalol (0,6 a 0,9), o [C₂mim][OAc] apresentou temperaturas levemente menores do que o [C₄mim][OAc]. Essa observação pode ser esclarecida devido ao [C₄mim][OAc] possuir uma cadeia alquílica ligeiramente mais longa, resultando em uma maior massa molar e, por conseguinte, impactando minimamente no aumento da temperatura de equilíbrio.

TERNÁRIOS: LIMONENO + LINALOL + LÍQUIDO IÔNICO

O gráfico para representar as ELV em misturas ternárias adota a forma de triângulos equiláteros. O objetivo é maximizar a área preenchida, sendo que cada seta conecta as composições das fases líquida e vapor. É crucial observar que todos os pontos coletados não devem conter qualquer indicativo de imiscibilidade. As figuras 29 e 30 mostram o diagrama obtido para o sistema com [C₂mim][OAc] e [C₄mim][OAc], respectivamente. Para a clareza dos gráficos, houve uma redução no número de pontos. No Anexo 3, estão disponíveis todos os pontos de ELV obtidos durante o estudo das misturas ternárias. As composições estão expressas em frações molares.

Nas figuras 29 e 30, os símbolos preenchidos correspondem a fase líquida enquanto os símbolos vazados referem-se à composição da fase vapor. O equilíbrio líquido-líquido também foi representado nos triângulos por meio das binodais construídas a partir da pesquisa realizada por Lago *et al.* (2014) e determina o limite de miscibilidade dos três componentes líquidos a 298,15 K. Pode-se observar nos dois gráficos que a fase vapor é sempre composta por linalol e limoneno, conforme o esperado, uma vez que os líquidos iônicos têm pressões de vapor desprezíveis.

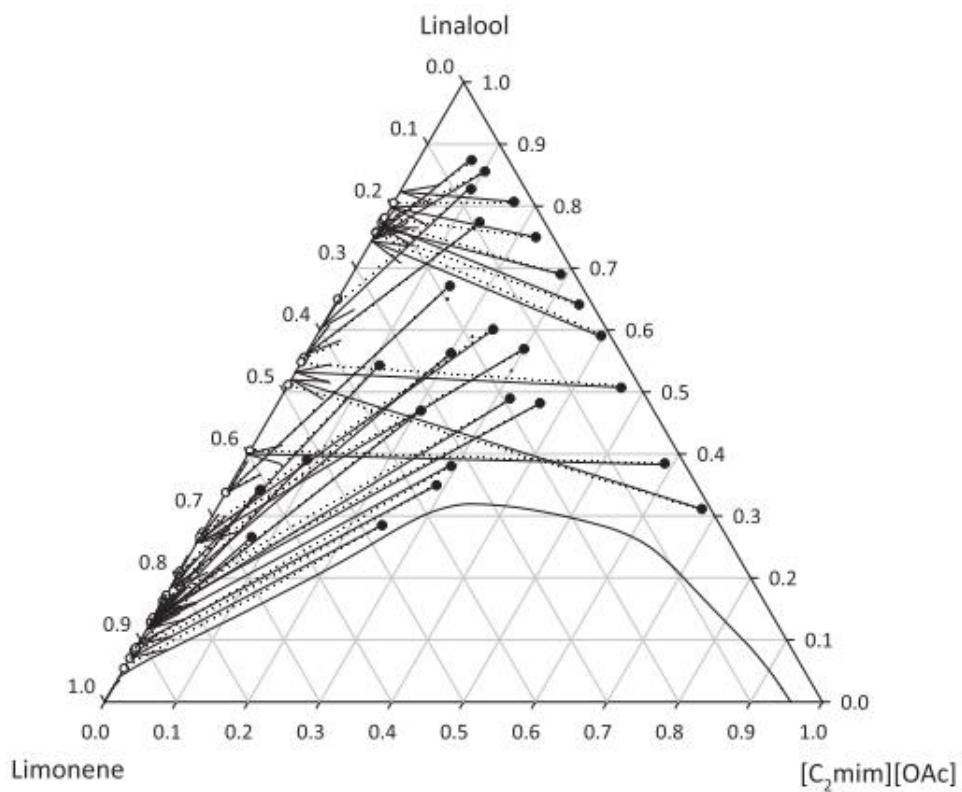


Figura 29 – ELV do limoneno + linalol + $[C_2mim][OAc]$ a 5 kPa: (-) experimental, (- - -) NRTL

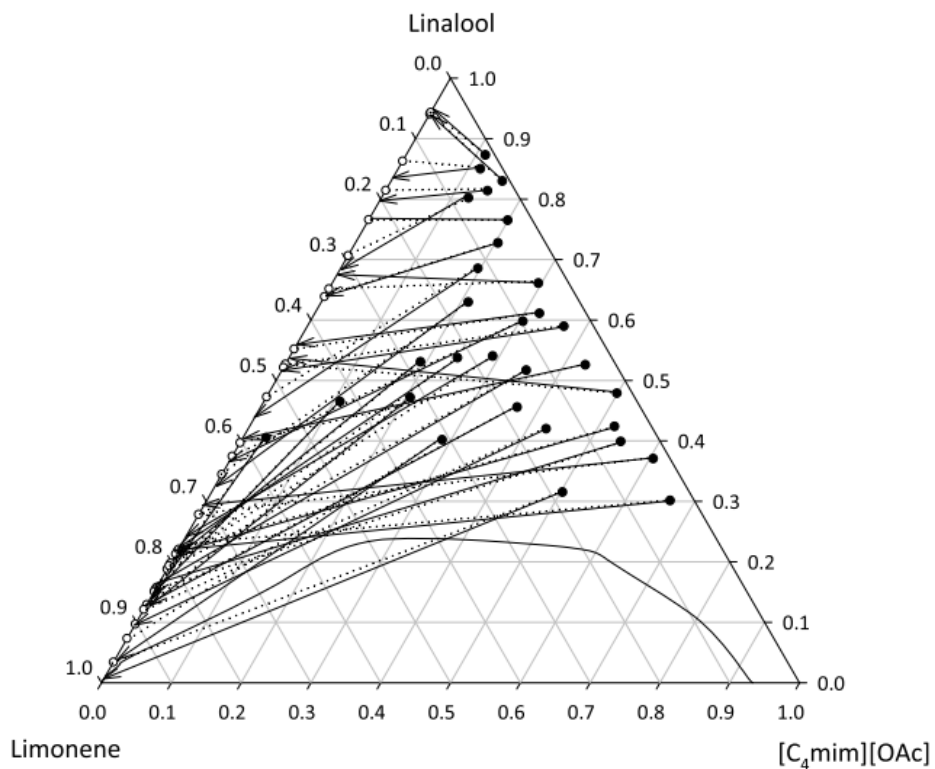


Figura 30 - ELV do limoneno + linalol + $[C_4mim][OAc]$ a 5 kPa: (-) experimental, (- - -) NRTL

De acordo com os dados de equilíbrio líquido-líquido obtidos por Lago *et al.* (2014), observa-se que o limoneno é mais solúvel em $[C_4mim][OAc]$ do que em $[C_2mim][OAc]$, portanto, a região de imiscibilidade é um pouco menor no sistema com $[C_4mim][OAc]$. A razão desta maior afinidade reside na cadeia alquila mais longa do cátion $[C_4mim]^+$, que confere um caráter relativamente mais apolar ao líquido iônico.

Já em relação ao equilíbrio líquido vapor isobárico a 5 kPa, as temperaturas de bolha obtidas nos sistemas ternários variaram entre aproximadamente 360 K e 410 K. Foi observado que, à medida que a fração molar de limoneno diminuía na fase líquida, a temperatura aumentava, uma vez o limoneno é o componente mais volátil do sistema. A figura 31, apresenta o comportamento da temperatura de equilíbrio de acordo com a fração molar do limoneno na fase líquida para cada líquido iônico. De maneira geral, observa-se que os comportamentos dos dois líquidos iônicos são similares.

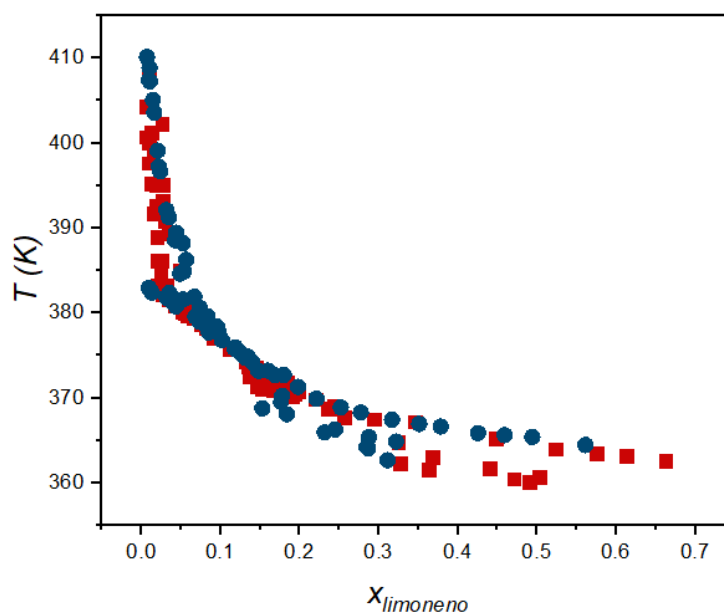


Figura 31 - Comparativo da fração molar do limoneno na fase líquida a 5 kPa: (■) $[C_2mim][OAc]$ e (●) $[C_4mim][OAc]$

4.1.3. SIMULAÇÕES DO PROCESSO DE DESTERPENAÇÃO

DESTERPENAÇÃO POR EXTRAÇÃO

A extração por solvente foi o primeiro processo de desterpenação investigado na seção de simulação de processo no *software* Aspen Plus. Para isso, incorporou-se ao

sistema uma coluna de extração e um vaso flash para a recuperação do líquido iônico e subsequente recirculação, conforme descrito na metodologia (Figura 21). Os parâmetros do modelo termodinâmico NRTL, obtidos no estudo anterior de Lago et al. (2014), foram empregados na simulação do bloco da coluna de extração, enquanto os parâmetros obtidos neste estudo foram inseridos no bloco do flash.

O fluxo de solvente (S) na coluna de extração variou de 100 a 1000 kg/h e o número de placas (N) de 5 a 50. A Figura 32 mostra os resultados obtidos utilizando o [C₂mim][OAc] como solvente no processo de extração. Assim, superfícies de contorno foram construídas para identificar os comportamentos da fração mássica de linalol ($w_{linalool}$) e a vazão de óleo essencial desterpenado, ambos na corrente de saída do flash, bem como, a taxa de calor necessária (Q_H) neste vaso. O número de pratos (N) e a relação solvente/carga de alimentação (S/F) na coluna de extração foram selecionadas como as variáveis dependentes. Já a figura 33 apresenta os mesmos resultados, no entanto, para o [C₄mim][OAc].

Para o [C₂mim][OAc], conforme mostrado na figura 32, a relação S/F tem uma influência muito maior na taxa de óleo essencial e sua composição de linalol na corrente de saída do flash do que o número de prato. O aumento do número de pratos não altera a composição de linalol na corrente de saída do flash. Assim, uma coluna com N = 5 e S = 100 kg/h permite obter uma mistura de limoneno e linalol com uma vazão $V = 114,24$ kg/h e fração mássica de linalol igual a 0,677. Entretanto, se o número de pratos for aumentado para 50 e a vazão de solvente mantida em 100 kg/h, a fração do linalol é de 0,683 e a vazão corresponde a 118,22 kg/h, ou seja, o aumento de 45 pratos não interferiu significativamente nos resultados alcançados.

Quanto aos requisitos energéticos essenciais para o vaso flash realizar a separação a 423 K e 5 kPa, nota-se que a quantidade de calor não é afetada pelo aumento no número de pratos, mas experimenta um aumento significativo com o incremento na razão S/F. Assim, para uma razão S/F de 0,1 e N=5, a energia necessária para separar o solvente do óleo desterpenado é de 19,23 kW. Em condições semelhantes, mas com 50 pratos, a energia requerida é de 19,66 kW. Entretanto, mantendo o número de pratos em 5 e variando a vazão de solvente para 1000 kg/h (S/F = 1), a energia necessária atinge 103,54 kW. O aumento da vazão de solvente significa taxas de fluxo mais elevadas (V), mas também composições mais baixas, sendo o aumento de linalol recuperado baixo, à custa de necessidades energéticas muito mais elevadas.

Foi realizada uma tentativa de melhorar os resultados diminuindo a pressão no vaso de flash para 0,1 kPa, no entanto, os dados de ELV considerados foram os mesmos para 5 kPa, uma vez que o ELV não foi determinado a uma pressão tão baixa por questões de segurança operacional, porém a melhoria foi irrelevante. Neste caso, uma coluna com $N = 5$ e trabalhando com $S = 100$ kg/h obteve na saída do flash uma vazão de 128,46 kg/h e a fração mássica de linalol de 0,713, já a energia necessária foi de 18,3 kW. Vale lembrar que a energia necessária para manter um vácuo tão baixo teria que ser também considerada.

Com a utilização de um líquido iônico com um cátion de cadeia carbônica mais extensa, a influência do número de pratos continua sendo insignificante tanto na pureza do linalol obtido na corrente de saída do flash (V) quanto na vazão dessa corrente e no calor necessário para a separação. Para fins comparativos, se for considerado $N = 5$, mantendo a razão S/F em 0,1, a composição mássica obtida na corrente de saída é de 0,2113, porém se $N = 50$ para a mesma razão S/F, a pureza corresponde a 0,2106.

Simulações também foram realizadas para uma pressão de 0,1 kPa no flash e assim como no caso anterior, a diminuição da pressão de operação do vaso flash não alterou o comportamento da separação dos componentes do óleo modelo, por este motivo, os resultados não foram apresentados.

No entanto, de acordo com as figuras 32 e 33, pode-se perceber discordâncias significativas em relação ao $[C_2mim][OAc]$. Com a utilização do $[C_4mim][OAc]$, a composição do linalol na corrente de saída do flash não ultrapassou os 40%, sendo a composição de limoneno bem superior à quando utiliza o $[C_2mim][OAc]$. A esse comportamento pode ser atribuído que com uma maior cadeia carbônica do cátion $[C_4mim]^+$, o líquido iônico terá um caráter relativamente mais apolar, conferindo uma maior miscibilidade com o limoneno (Lago *et al.*, 2014). Inclusive, ao averiguar a composição mássica da corrente de saída da coluna de extração, pode-se identificar a diferença entre as composições quando se utiliza o $[C_2mim][OAc]$ e o $[C_4mim][OAc]$, conforme demonstrado na figura 34.

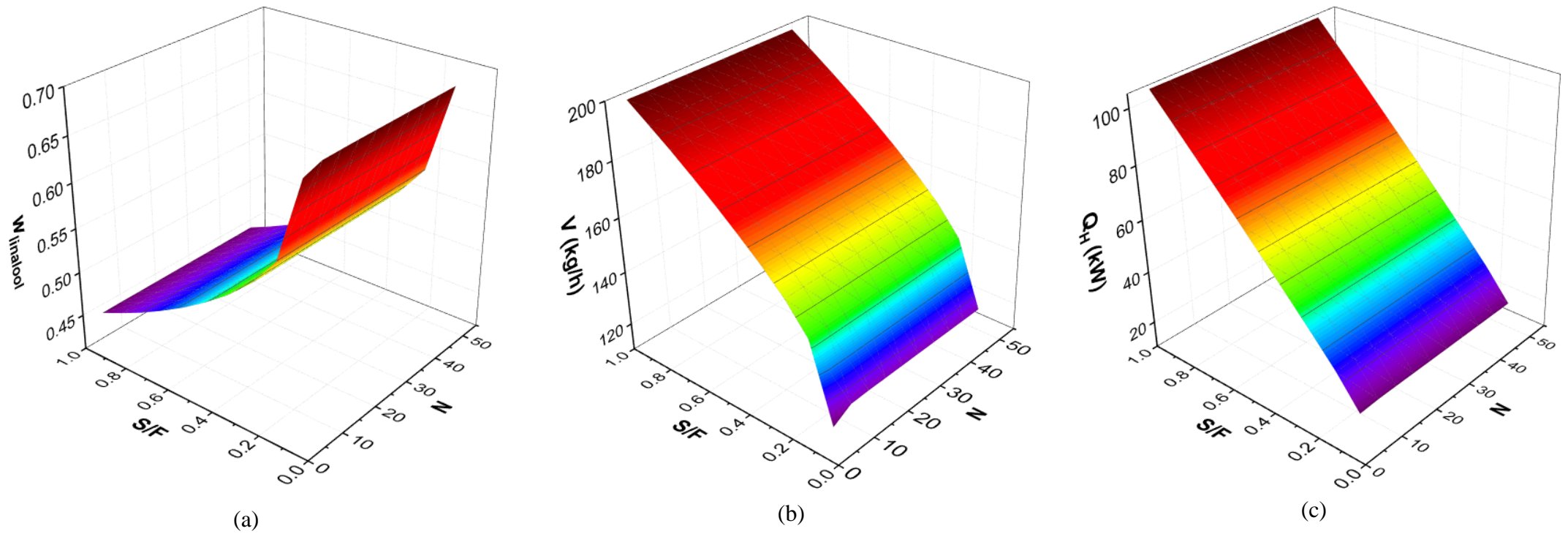


Figura 32 -Desterpeação por meio de extração líquido-líquido com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpado; (c) taxa de calor necessária (Q_H) no tanque de flash, em função do número da pratos (N) e da relação solvente/vazão de alimentação (S/F) na coluna de extração.

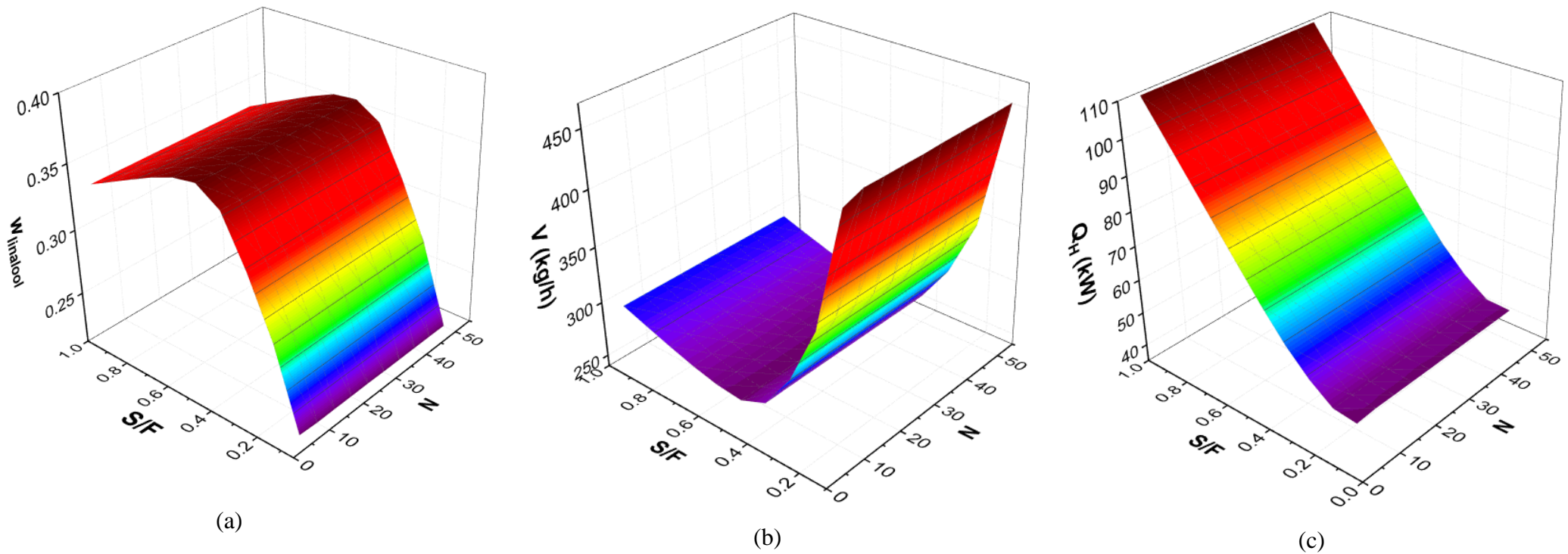


Figura 33 -Desterpenação por meio de extração líquido-líquido com o $[C_4\text{mim}][\text{OAc}]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q_H) no tanque de flash, em função do número da pratos (N) e da relação solvente/vazão de alimentação (S/F) na coluna de extração.

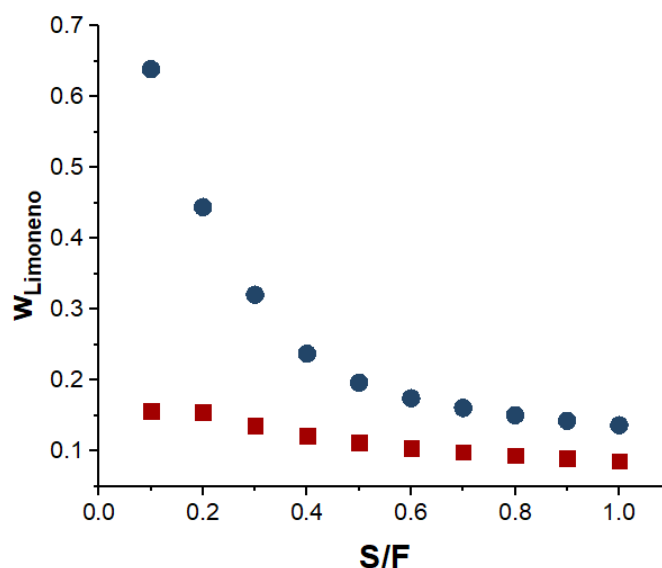


Figura 34 - Comparativo das frações mássicas do limoneno na corrente de fundo da coluna de extração utilizando diferentes líquidos iônicos como solvente: (■) [C₂mim][OAc] e (●) [C₄mim][OAc]

De acordo com a figura 34 é possível verificar que a composição mássica do limoneno na saída da coluna de extração apresenta discrepâncias, dependendo do líquido iônico empregado como solvente. A quantidade de limoneno é maior na corrente de fundo quando se utiliza o [C₄mim][OAc]. Esse comportamento é justificado pela maior afinidade deste líquido iônico com os componentes apolares.

DESTERPENACÃO POR DESTILAÇÃO SIMPLES

Outro método investigado para o processo de desterpenação via simulação foi a destilação simples a pressão atmosférica e sob vácuo de 5 kPa, conforme descrito na metodologia. Os parâmetros binários do modelo NRTL para limoneno e linalol foram adicionados na simulação. A taxa de saída da corrente de fundo da coluna foi estabelecida em 100 kg/h, ajustada de acordo com a quantidade de linalol fornecido na alimentação. A composição mássica de linalol nessa corrente (w_{linalol}) e as exigências energéticas no refeedor da coluna (Q_R) foram analisadas em relação ao número de pratos ($N = 10-50$) e à razão de refluxo ($R = 1-5$). A posição do estágio de alimentação foi fixada em $(N+2)/2$.

As figuras 35 e 36 mostram os resultados alcançados para operação sob pressão atmosférica. Já as figuras 37 e 38, apresentam os dados obtidos para a coluna de destilação sob vácuo (5 kPa).

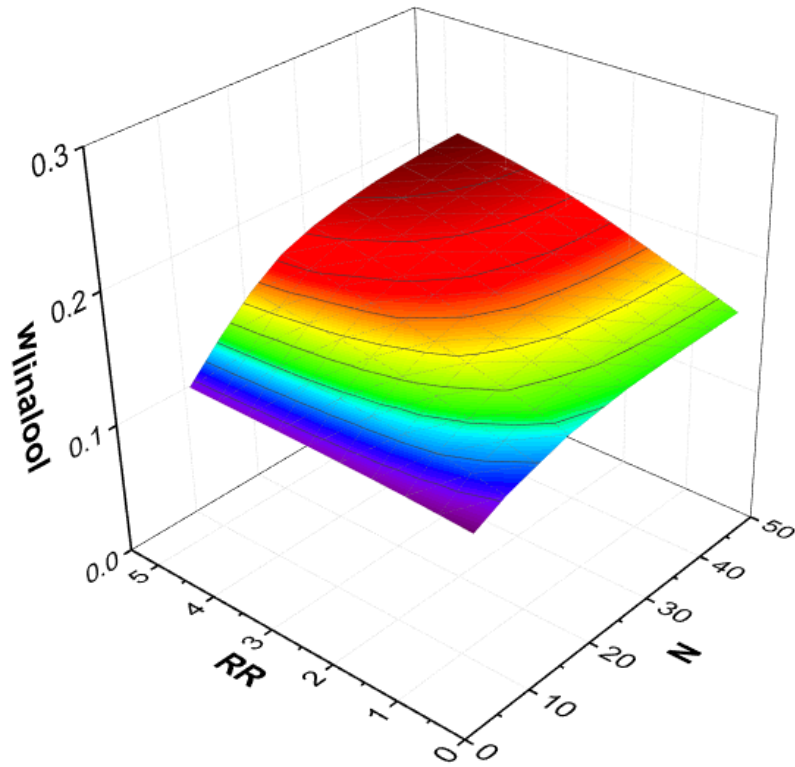


Figura 35 – Composição do linalol na corrente de fundo da coluna de destilação simples a pressão atmosférica em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)

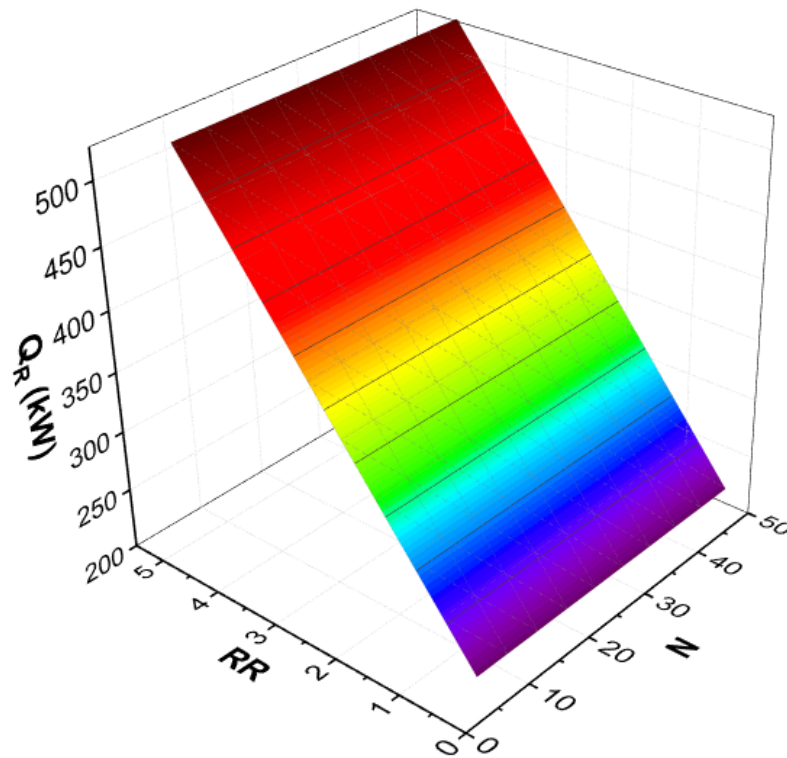


Figura 36 – Energia requerida pelo refeedor da coluna de destilação simples a pressão atmosférica em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)

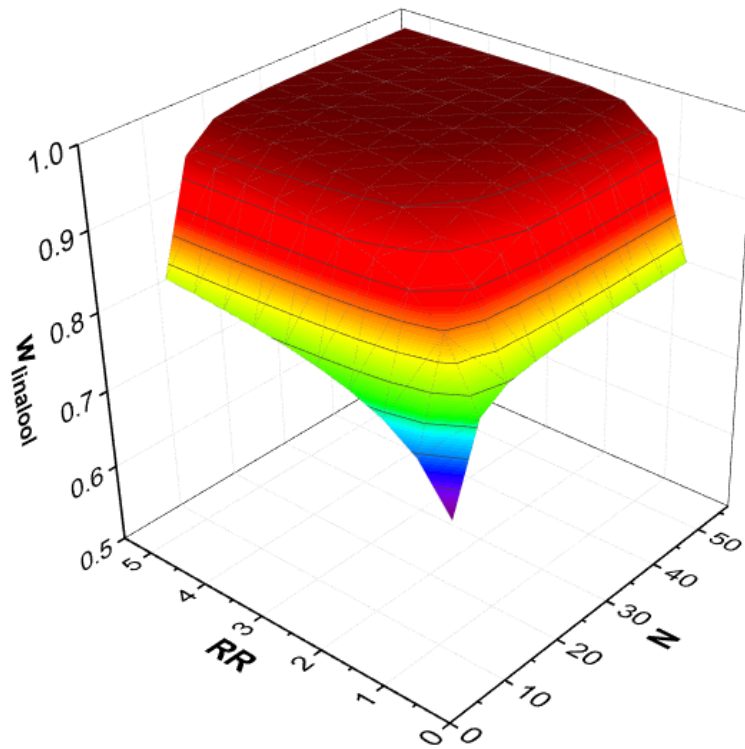


Figura 37 - Composição do linalol na corrente de fundo da coluna de destilação simples a 5 kPa em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)

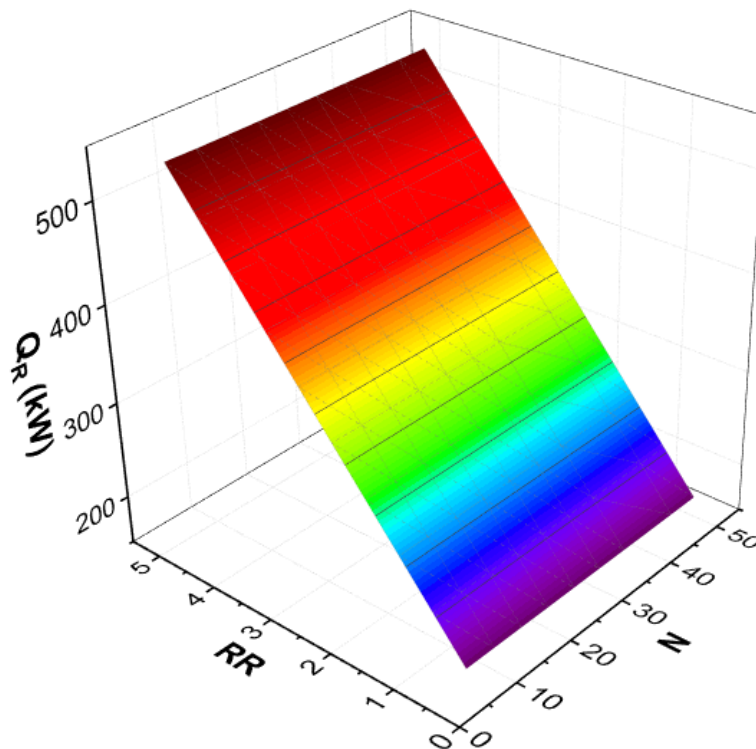


Figura 38 - Energia requerida pelo refeedor da coluna de destilação simples a 5 kPa em função da razão de refluxo (RR) e número de pratos (N)

De acordo com os dados apresentados é possível notar que a separação é muito mais eficiente quando ocorre sob vácuo. A concentração de linalol na corrente de saída do fundo da coluna de destilação é notavelmente mais elevada quando a pressão é fixada em 5 kPa, em comparação com a operação sob pressão atmosférica, mantendo uma vazão constante de 100 kg/h do produto de fundo. Outro ponto importante a ser destacado é o perfil de temperatura ao longo da coluna. Ao utilizar 5 kPa, a temperatura no primeiro estágio é de aproximadamente 86°C, enquanto a do último estágio chega a cerca de 110°C. No entanto, durante a operação à pressão atmosférica, a temperatura atinge valores muito mais elevados, como 179°C na seção inferior.

Em termos dos parâmetros avaliados, razão de refluxo e número de pratos, pode-se observar que quanto maior o número de pratos e a razão de refluxo, maior a quantidade e a pureza de linalol recuperado, considerando ambas as pressões de operação. Porém, a pureza do linalol não ultrapassa os 21% na corrente de fundo quando a separação ocorre sob pressão atmosférica, mesmo nos limites superiores das variáveis ($RR = 5$ e $N = 50$). Em contrapartida, muitas combinações permitem obter praticamente todo o linalol presente na corrente de alimentação (composições mássicas acima de 90%) quando se utiliza 5 kPa.

Para atingir uma pureza de 90% para o linalol, com uma vazão de fundo de 100 kg/h e operando sob vácuo, é necessário utilizar uma razão de refluxo de 1,5. Além disso, o calor requerido no refeedor deve ser de 241 kW, visando a eficiência do processo com o menor número possível de pratos ($N=10$). No entanto, para obter uma pureza de 0,95 seria necessária uma RR de 3,5 mantendo o número de pratos em 10, entretanto, a quantidade de calor necessário seria de 404 kW. Com o intuito de reduzir a razão de refluxo ($RR = 1,0$), e, conseqüentemente, o calor no refeedor ($QR = 200,9$ kW), seriam necessários 15 pratos para obter a mesma pureza na corrente de saída. Para obter linalol puro ($w_{\text{linalol}}=0,9998$) a coluna deve conter 35 pratos e $RR = 4,5$ com calor no refeedor de 486,26 kW. Para reduzir a RR , o equipamento precisa ter 45 pratos para uma RR de 3,5 com redução do calor no refeedor para 363,65 kW.

A partir dos resultados apresentados, a desterpenação por destilação a vácuo obtém praticamente todo o linalol da alimentação, mas é necessário um elevado número de pratos e taxa de refluxo. Por esse motivo, foi analisada a utilização de uma destilação extrativa utilizando os líquidos iônicos, $[C_2\text{mim}][\text{OAc}]$ e $[C_4\text{mim}][\text{OAc}]$, para aumentar a volatilidade relativa entre limoneno e linalol.

DESTERPENACÃO POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA

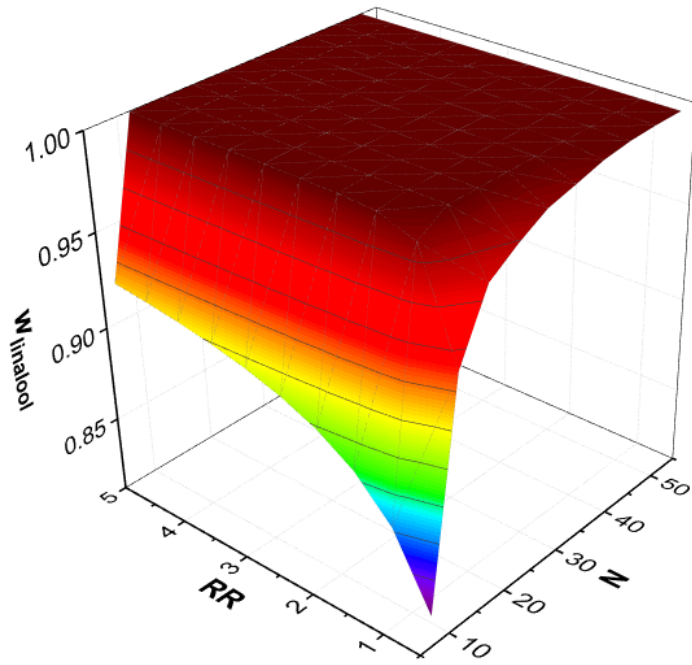
- **[C₂mim][OAc] como solvente**

A execução da simulação da destilação extrativa seguiu o procedimento descrito na seção 3.2.3. A pressão na coluna de destilação foi mantida constante em 5 kPa, enquanto a temperatura no tanque flash foi estabelecida em 423 K. As vazões de solvente testadas (S) incluíram valores de 25 a 100 kg/h. A razão de refluxo (RR) foi variada de 1 a 5, e o número de estágios (N) foi ajustado na faixa de 5 a 50.

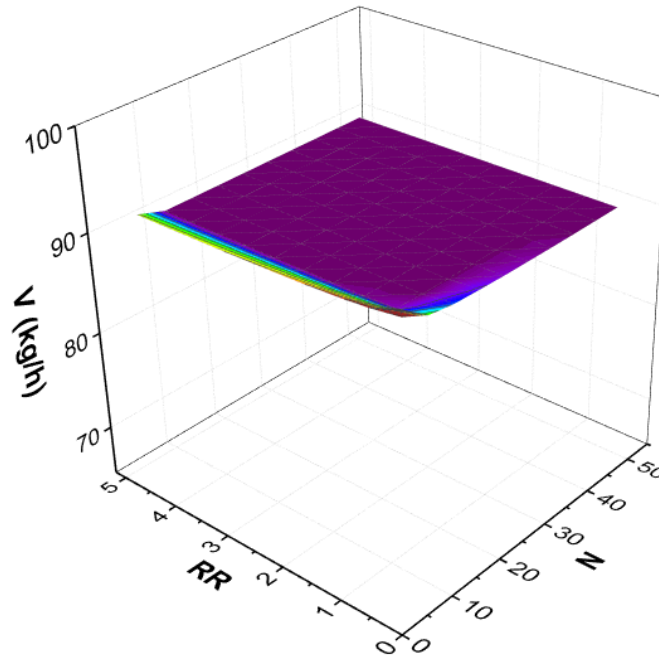
Durante as simulações, as vazões de fundo foram fixadas em 25, 50, 75 e 100 kg/h, representando a soma das quantidades de solvente e linalol alimentadas na coluna. A localização do estágio de alimentação foi mantida em N/2, enquanto o estágio de entrada do solvente foi fixado em 3. Em relação à coluna com N = 5, os pratos de entrada do solvente e de alimentação foram designados como 2 e 3, respectivamente. Os parâmetros binários do modelo NRTL, obtidos experimentalmente neste estudo, foram incorporados na simulação.

A figura 39 a 42 apresentam, em diferentes razões de solvente/alimentação (S/F) de 0,025, 0,05, 0,075 e 0,1, o teor de linalol (w_{linalol}), a vazão (V) de óleo essencial desterpenado (fase vapor no tanque flash) e o calor necessário (Q), em relação à razão de refluxo (R) e ao número de pratos (N) na coluna de destilação extrativa utilizando o [C₂mim][OAc] como solvente. O cálculo de Q envolveu a soma das taxas de fluxo de calor no refeedor da coluna (Q_R) e no aquecedor localizado antes do tanque de flash a vácuo (Q_H).

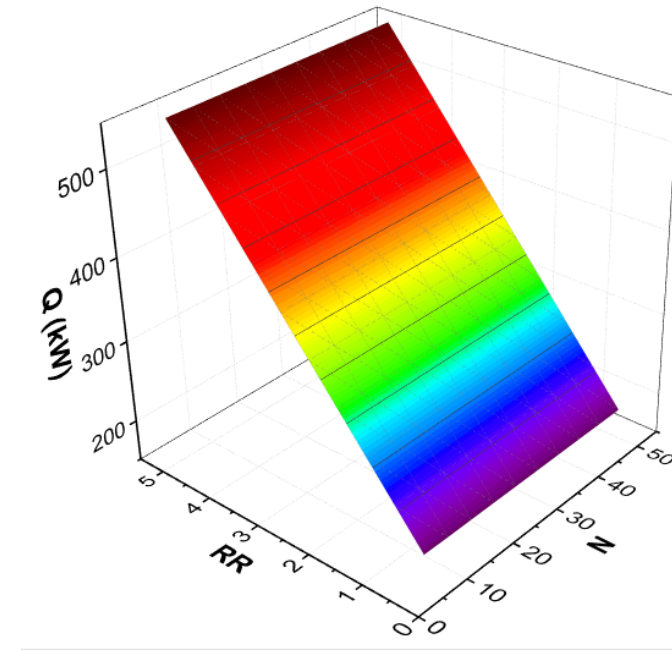
$S/F = 0,025$
 $B = 25 \text{ kg/h}$
 Pressão = 5 kPa



(a)



(b)



(c)

Figura 39 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025

S/F = 0,05
B = 50 kg/h
Pressão = 5 kPa

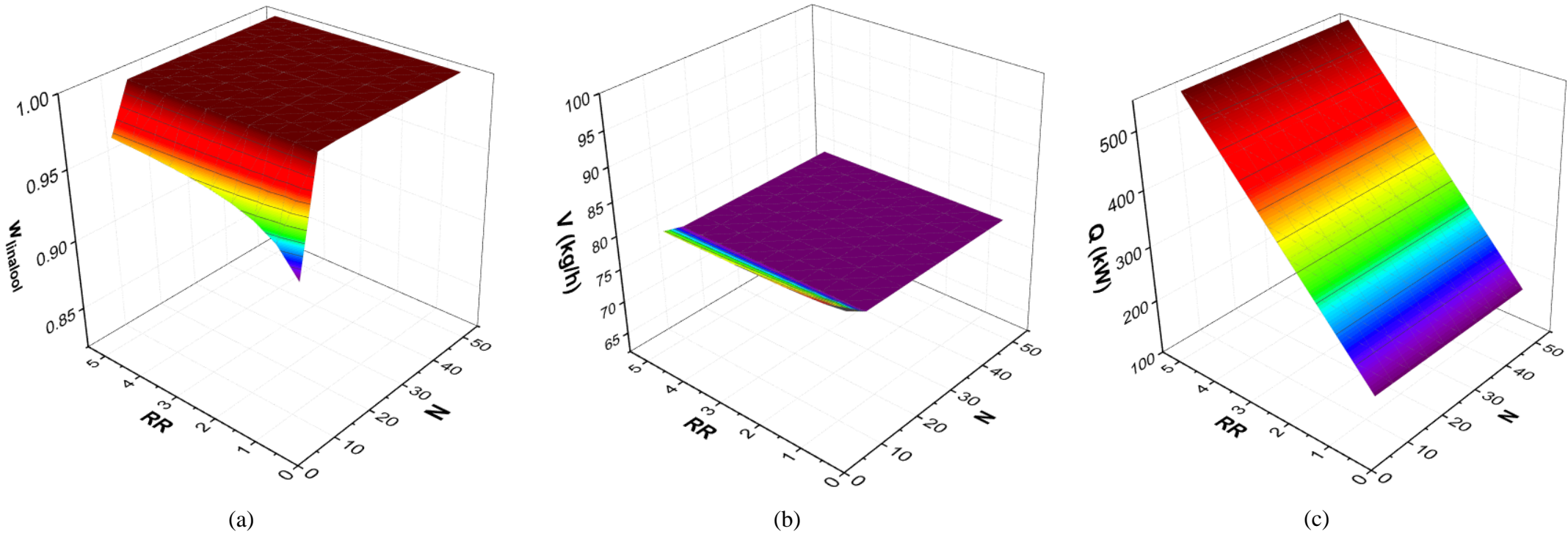


Figura 40 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05

S/F = 0,075
B = 75 kg/h
Pressão = 5 kPa

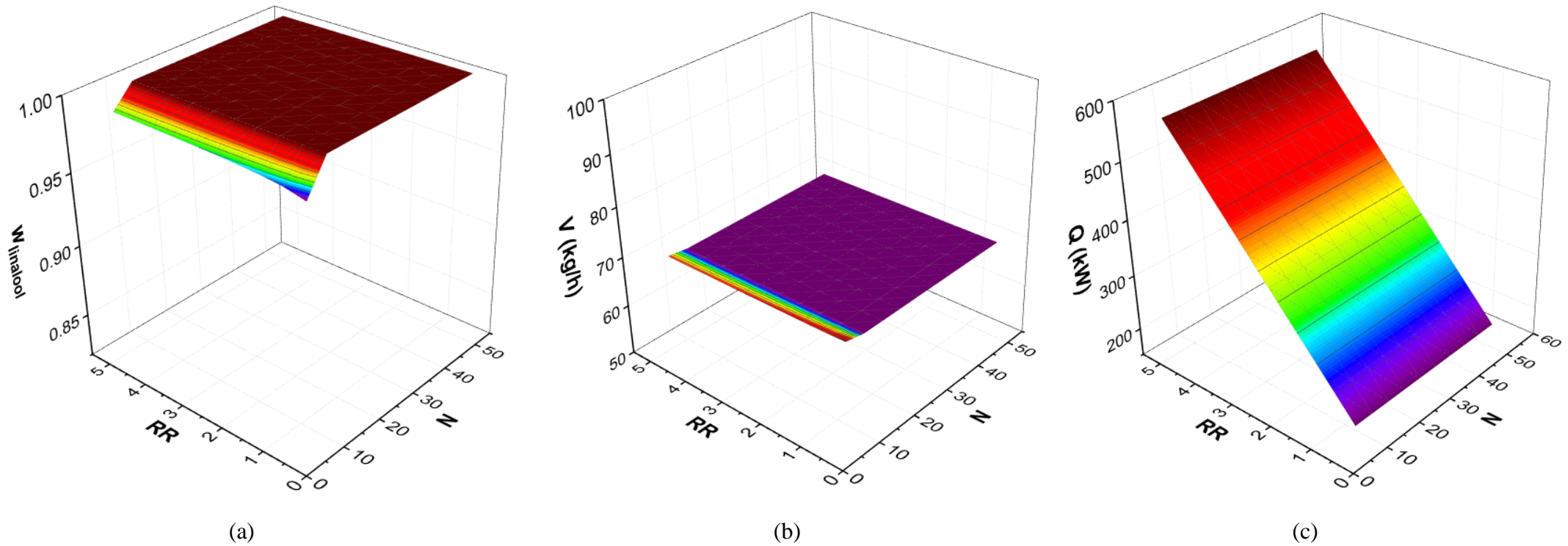


Figura 41 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075

S/F = 0,1
B = 100 kg/h
Pressão = 5 kPa

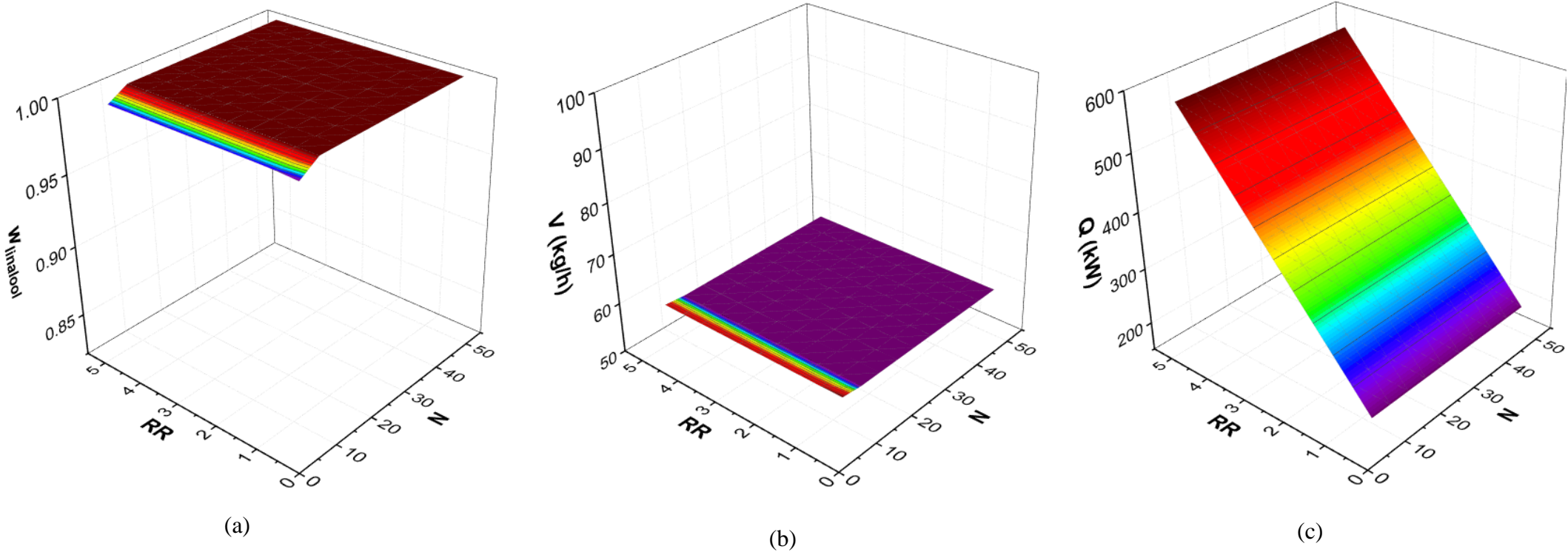


Figura 42 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial destemperado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número da placa (N) para a relação solvente/carga = 0,1

Com o objetivo de estabelecer uma comparação com a destilação simples a vácuo ($S = 0$), a tabela 15 mostra os requisitos das diferentes colunas de destilação para um número de pratos igual a 5 e uma razão refluxo de 1,5 para as diferentes razões solvente/carga.

Tabela 15 - Comparação dos diferentes tipos de destilação fixando $N = 5$ e $RR = 1,5$

| Solvente (kg/h) | w_{linalol} | V (kg/h) | Q (kW) |
|-----------------|----------------------|----------|--------|
| 0 | 0,7799 | 77,99 | 241,15 |
| 25 | 0,8825 | 90,89 | 256 |
| 50 | 0,9524 | 80,22 | 262,4 |
| 75 | 0,9835 | 69,17 | 267,4 |
| 100 | 0,9925 | 58,44 | 272,3 |

Como mostrado, o líquido iônico está efetivamente aumentando a diferença de volatilidade entre o limoneno e o linalol. Com isso, é possível obter a mesma composição de óleo essencial desterpenado usando o mesmo R, ou até menor, e N significativamente reduzido. No caso, por exemplo, do linalol puro ($w = 0,9998$), a coluna de destilação simples exigiu $RR = 4,5$ e $N = 35$. Uma destilação extrativa com $S = 25$ kg/h reduziu esses valores para $RR = 1$ e $N = 15$ e com $S = 100$ kg/h, o N é reduzido para 10 com $RR = 0,5$. Contudo, observa-se também que a quantidade de óleo essencial desterpenado obtido (V) é bastante reduzida quando o solvente é utilizado: de 100 kg/h até 58 kg/h correspondendo à maior vazão do solvente. Isto se deve às limitações da coluna flash. Trabalhando a 5 kPa, uma quantidade significativa de linalol está sendo recirculada com o líquido iônico para a coluna de destilação. Assim, outra simulação foi necessária fixando a pressão na coluna flash em 0,1 kPa (a temperatura foi mantida em 423 K). Os resultados para a menor pressão estão apresentados nas figuras 43 a 46.

S/F = 0,025
S = 25 kg/h
Pressão = 0,1 kPa

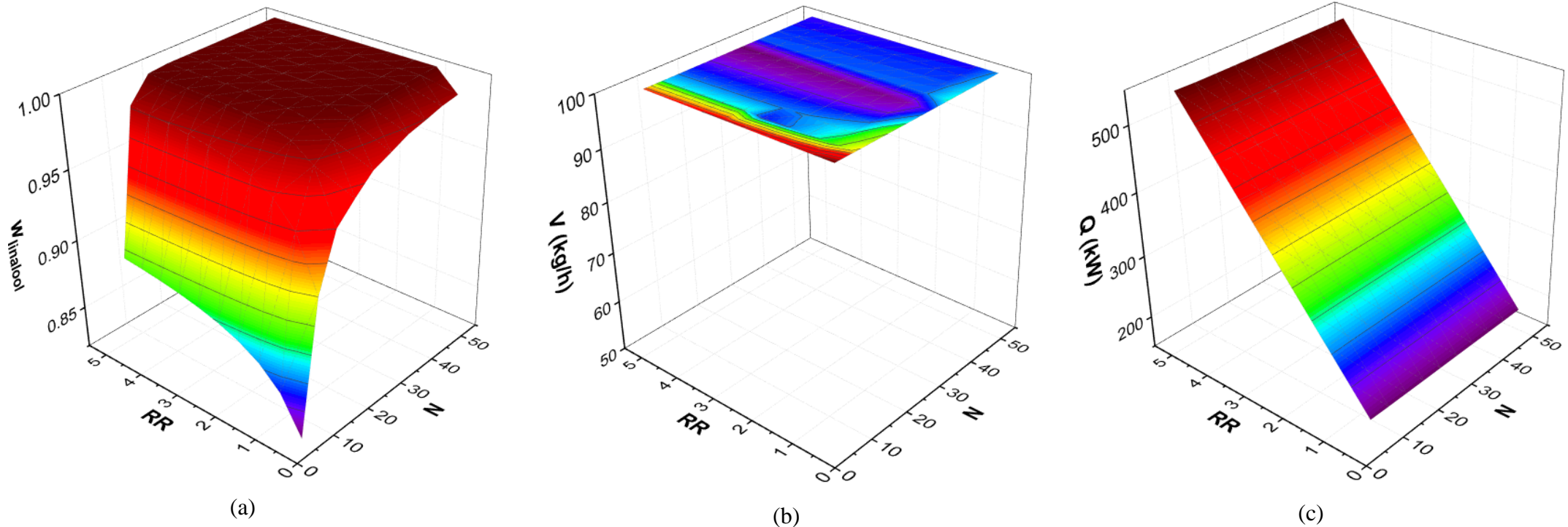
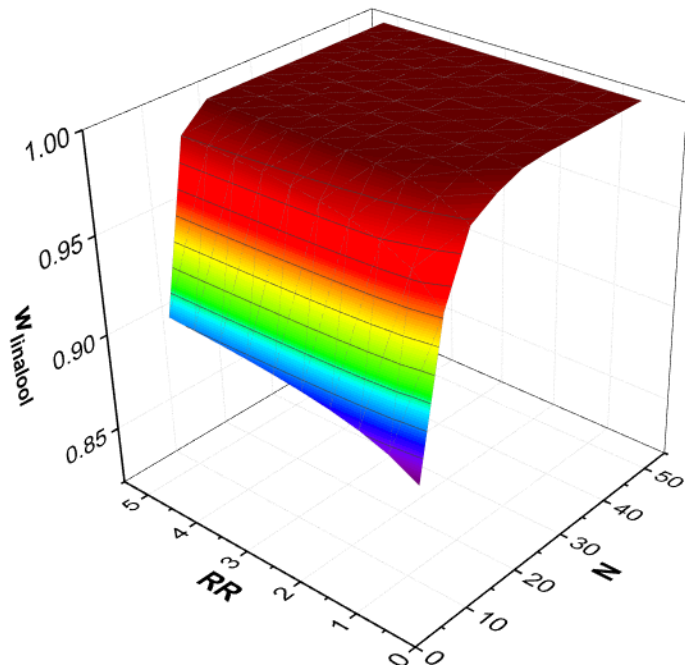
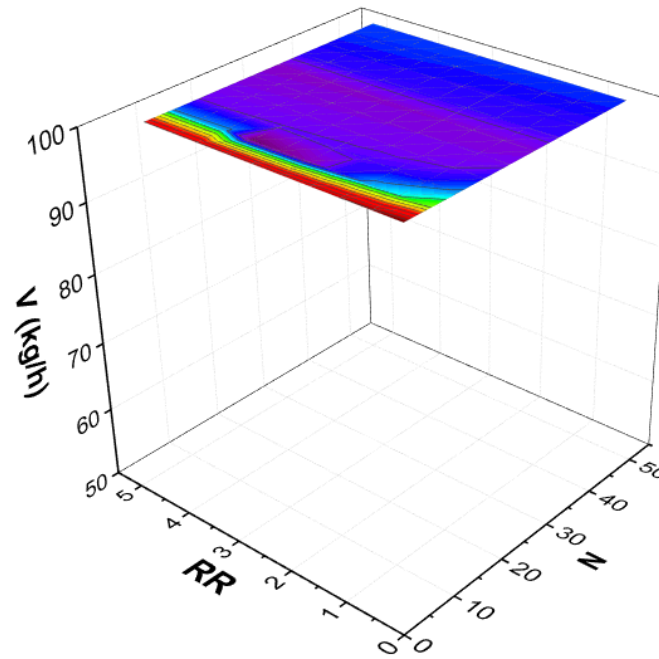


Figura 43 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial destilado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025

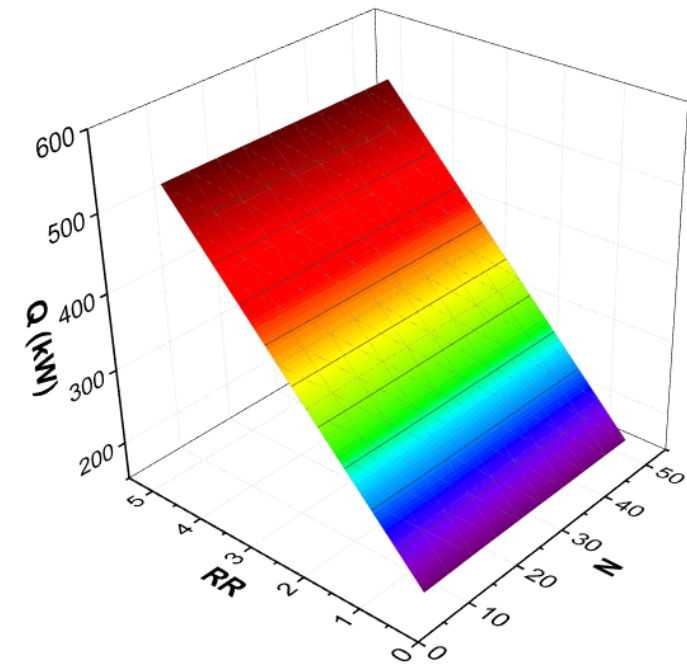
S/F = 0,05
S = 50 kg/h
Pressão = 0,1 kPa



(a)



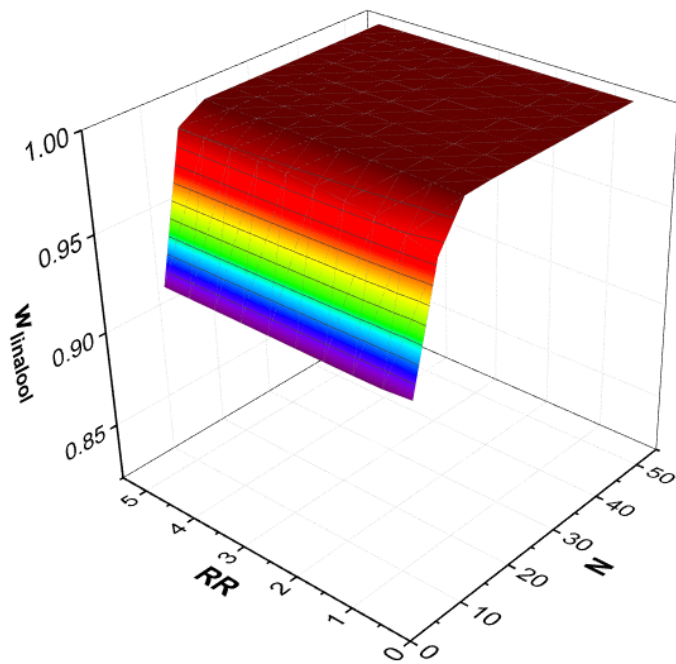
(b)



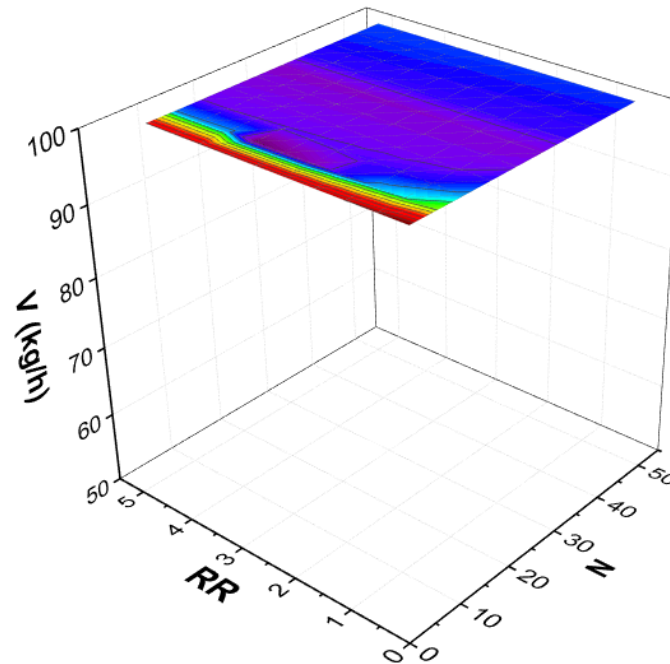
(c)

Figura 44 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05

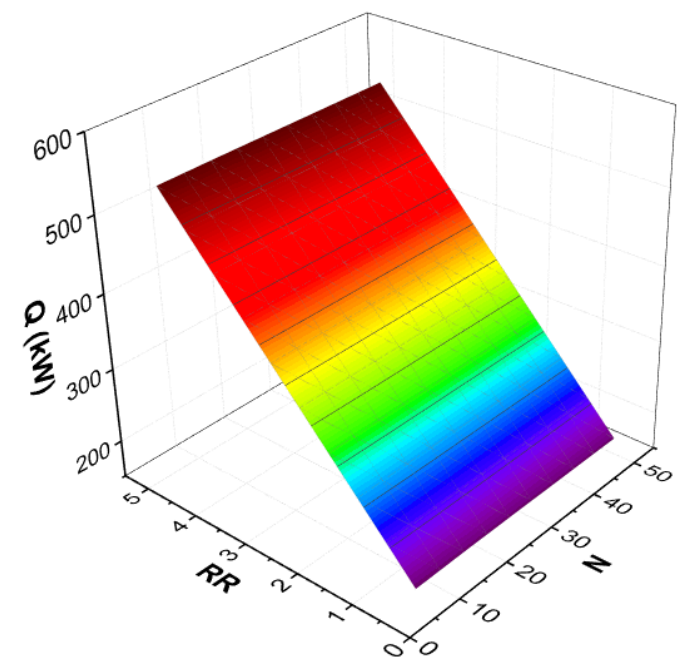
S/F = 0,075
S = 75 kg/h
Pressão = 0,1 kPa



(a)



(b)



(c)

Figura 45 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_2mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075

$S/F = 0,1$
 $S = 100 \text{ kg/h}$
 Pressão = $0,1 \text{ kPa}$

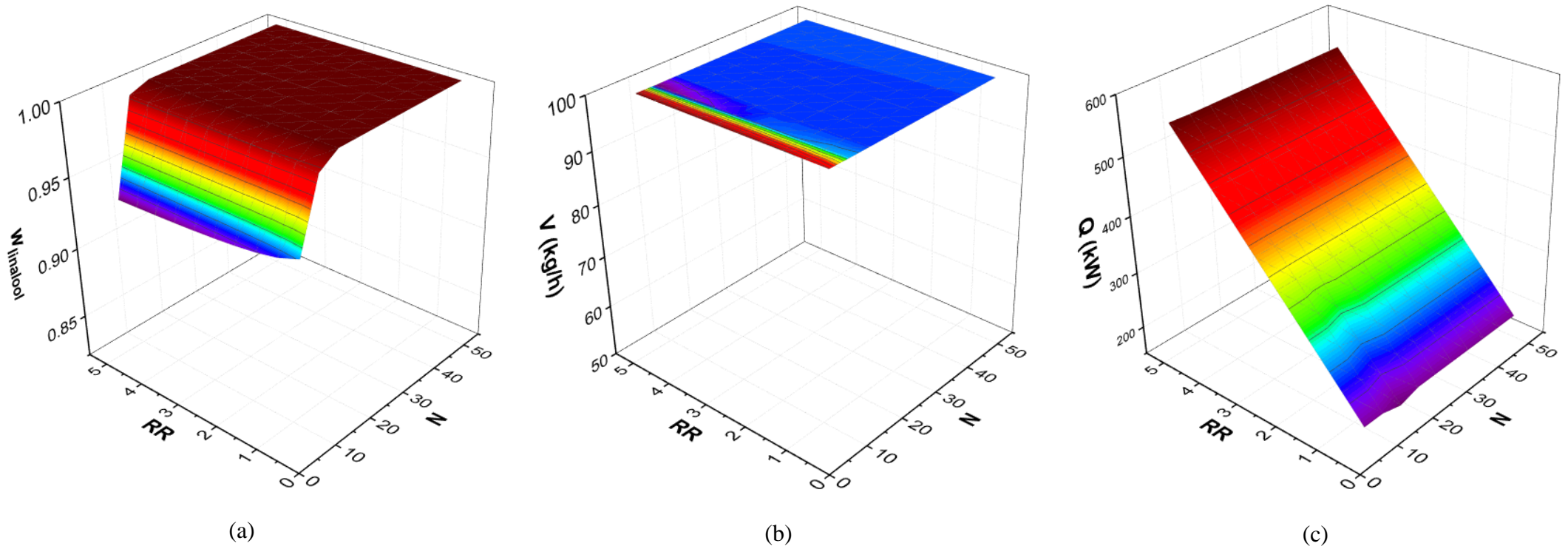


Figura 46 - Desterpeação por meio de destilação extrativa com o $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,1

A partir dos resultados apresentados para o solvente [C₂mim][OAc] nas figuras 39 a 46, pode-se afirmar que independente das pressões adotadas para o vaso flash (5 kPa ou 0,1 kPa), a pureza da corrente de óleo desterpenado (corrente superior do vaso flash) aumenta com o aumento da RR e do número de pratos, conforme esperado. Além disso, é possível afirmar que em todas as configurações testadas, a pureza do linalol foi superior a 90%, sendo próxima a 100 % na maioria das combinações.

O comparativo dos dados obtidos para cada pressão de operação do vaso flash deve ser avaliado com cautela porque a unidade de flash foi simulada com os dados de ELV a 5 kPa. Contudo, de acordo com os dados apresentados, percebe-se que o uso de um tanque flash a 0,1 kPa levou a uma tendência semelhante à anterior, porém, quando o vaso flash se mantém em 5 kPa, a pureza da corrente de linalol puro é um pouco maior para as mesmas condições de RR e N. Entretanto, como vantagem, as vazões de óleo essencial desterpenado obtidas são sempre superiores a 99 kg/h, sendo uma solução para a baixa vazão de linalol puro.

- **[C₄mim][OAc] como solvente**

Com o intuito de investigar a influência da cadeia carbônica do cátion, a simulação da destilação extrativa utilizando o [C₄mim][OAc] como solvente também foi realizada. Assim como no caso anterior, os parâmetros binários do NRTL obtidos pelos dados experimentais de ELV foram inseridos na simulação. Além disso, a operação do vaso flash para recuperação da corrente de linalol também foi avaliada nas pressões de 5 kPa e 0,1 kPa. Os resultados exibidos nas figuras 47 a 50 correspondem ao uso do flash sob uma pressão de 5 kPa. Em contrapartida, as figuras 50 a 54 mostram os resultados obtidos quando o flash está operando a uma pressão de 0,1 kPa.

S/F = 0,025
S = 25 kg/h
Pressão = 5 kPa

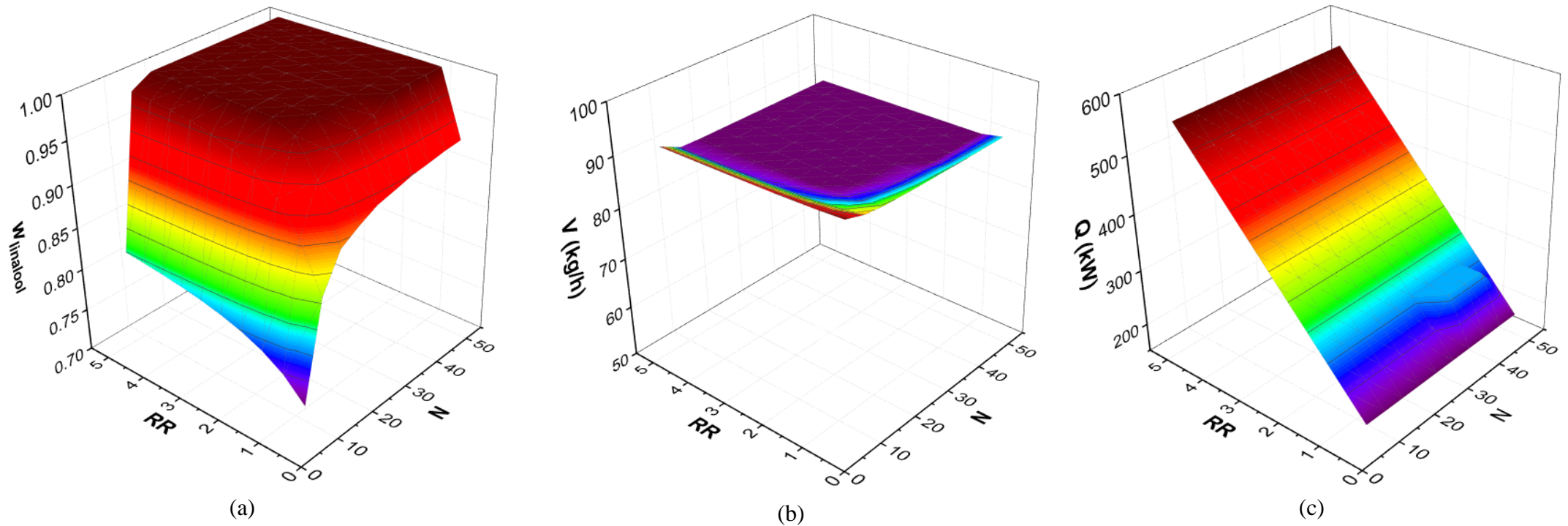


Figura 47 - Desterpeação por meio de destilação extrativa com o $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpeado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025

S/F = 0,05
S = 50 kg/h
Pressão = 5 kPa

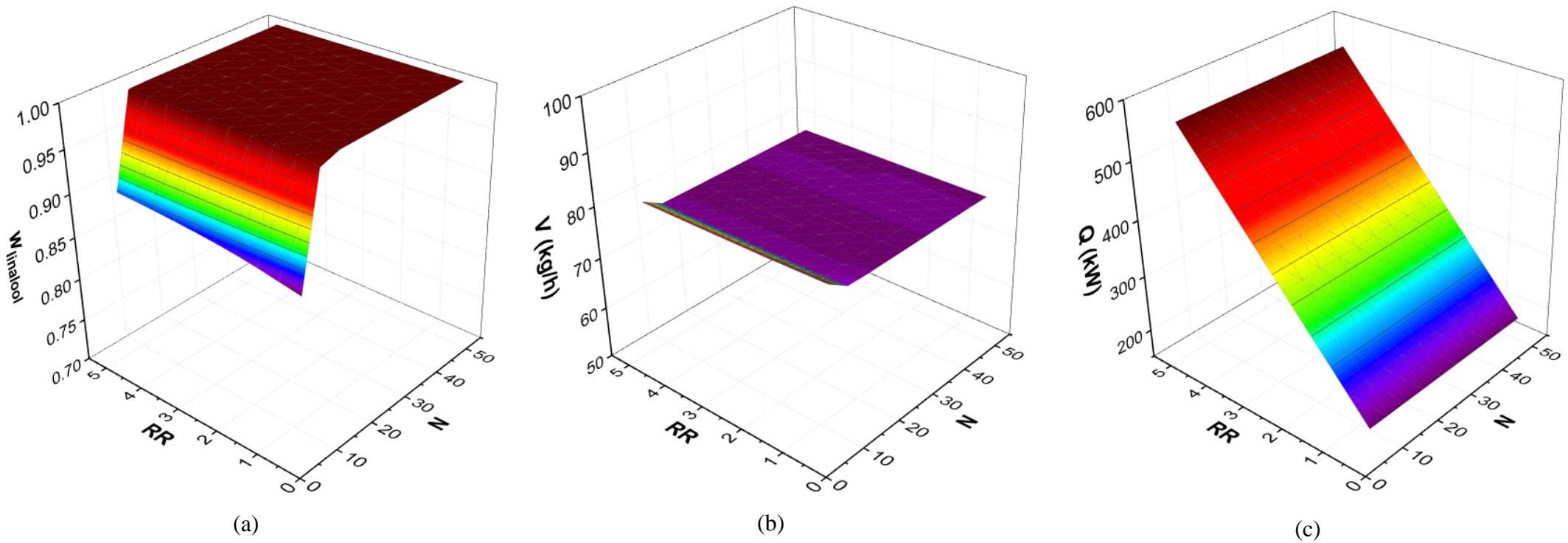
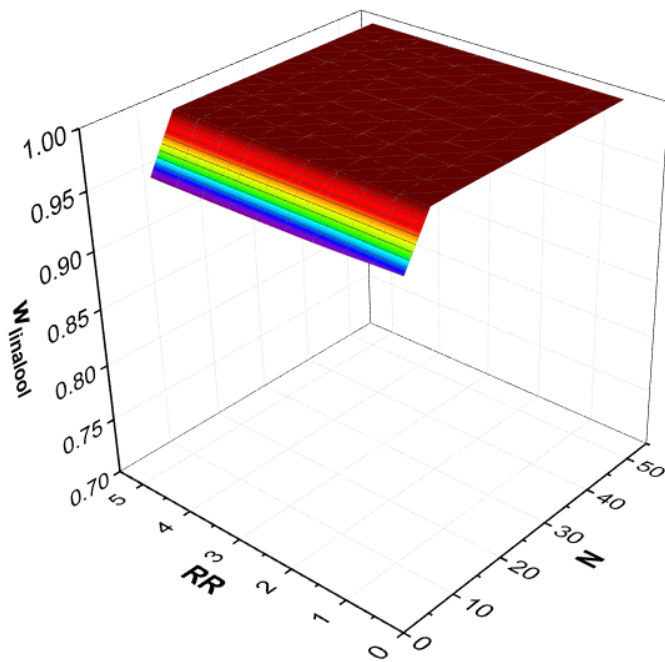
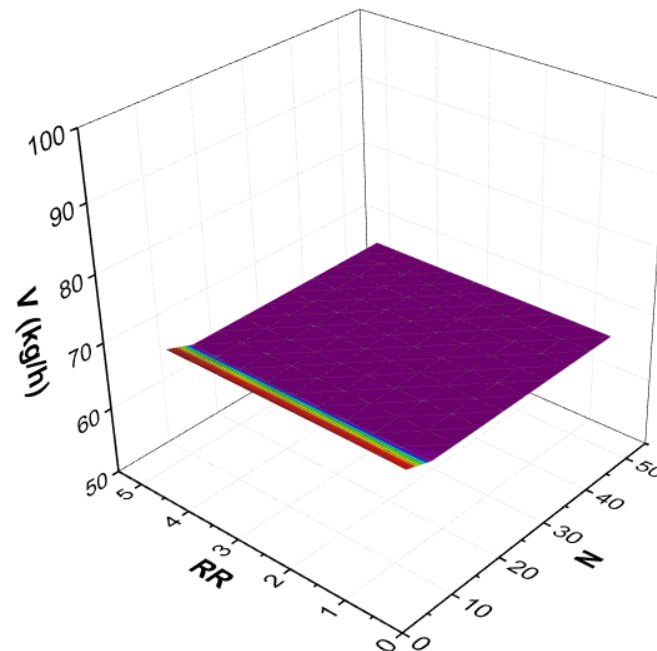


Figura 48 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05

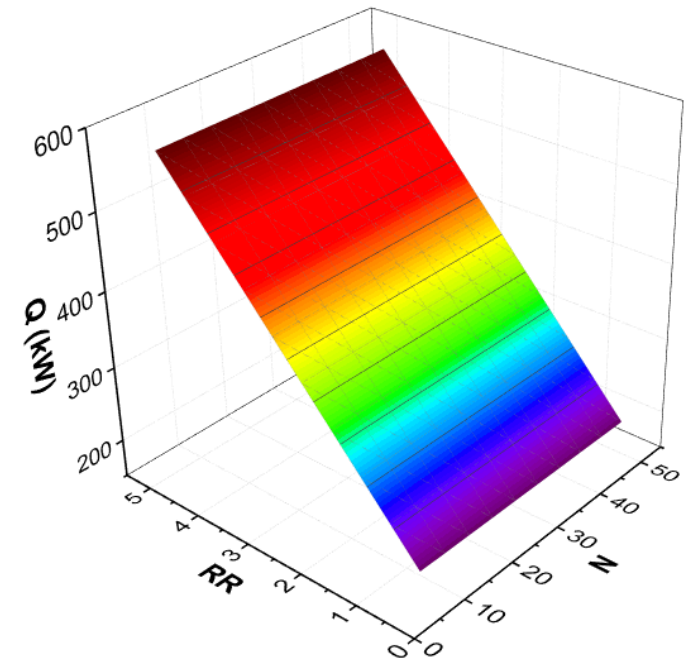
S/F = 0,075
S = 75 kg/h
Pressão = 5 kPa



(a)



(b)



(c)

Figura 49 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075

S/F = 0,1
S = 100 kg/h
Pressão = 5 kPa

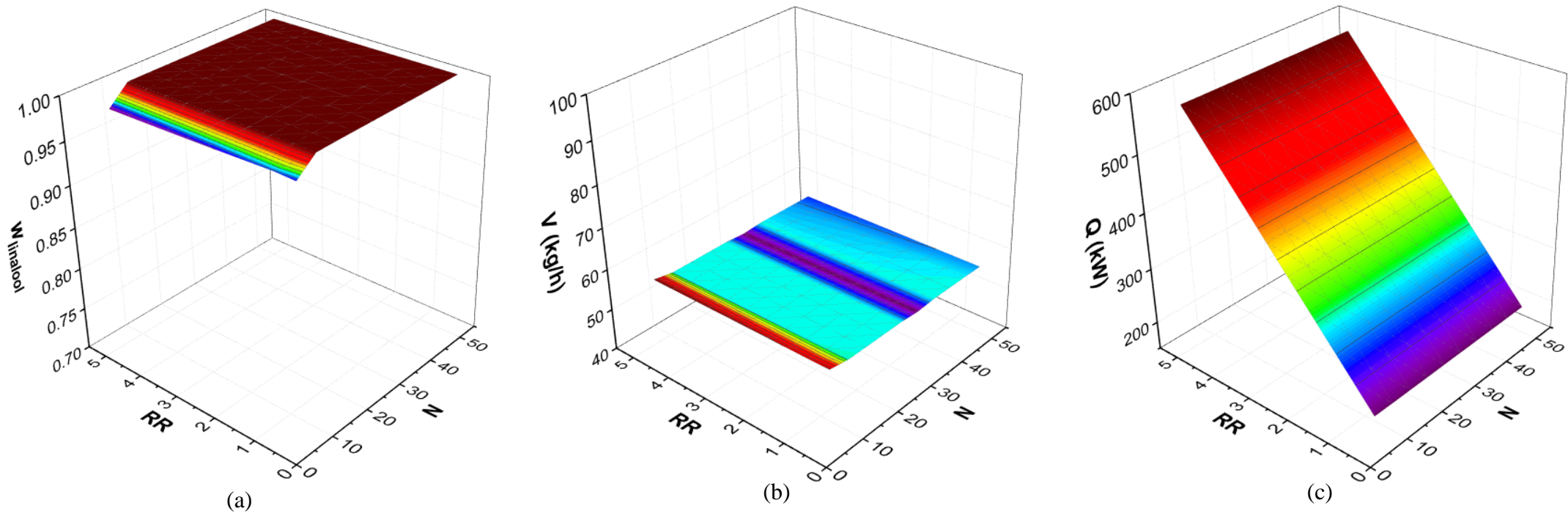


Figura 50 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,1

S/F = 0,025
S = 25 kg/h
Pressão = 0,1 kPa

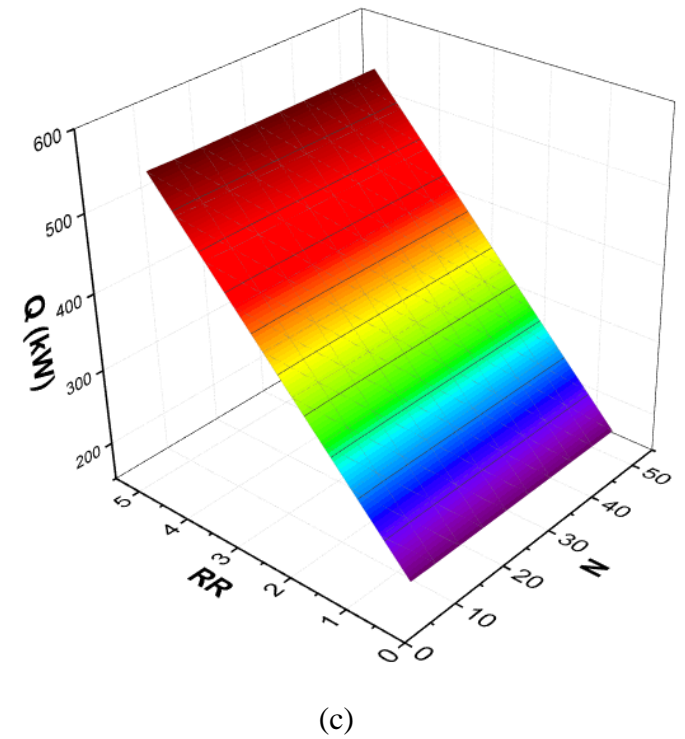
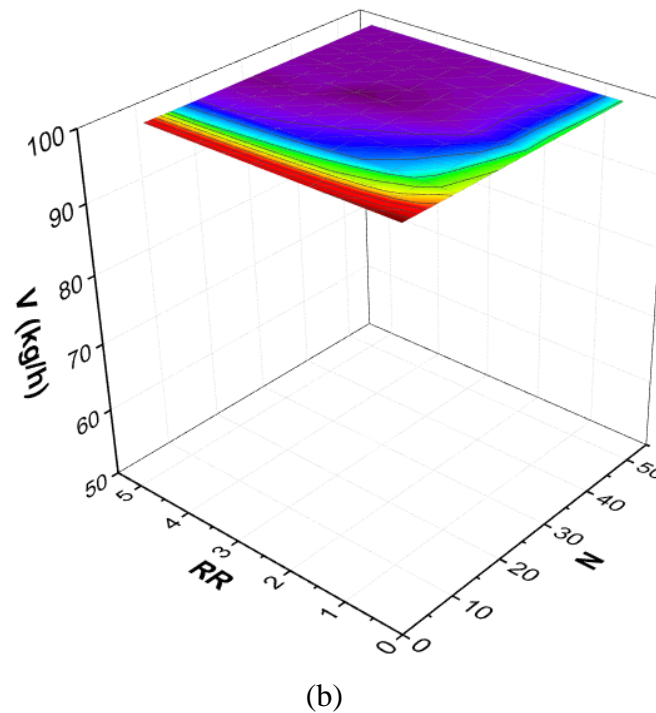
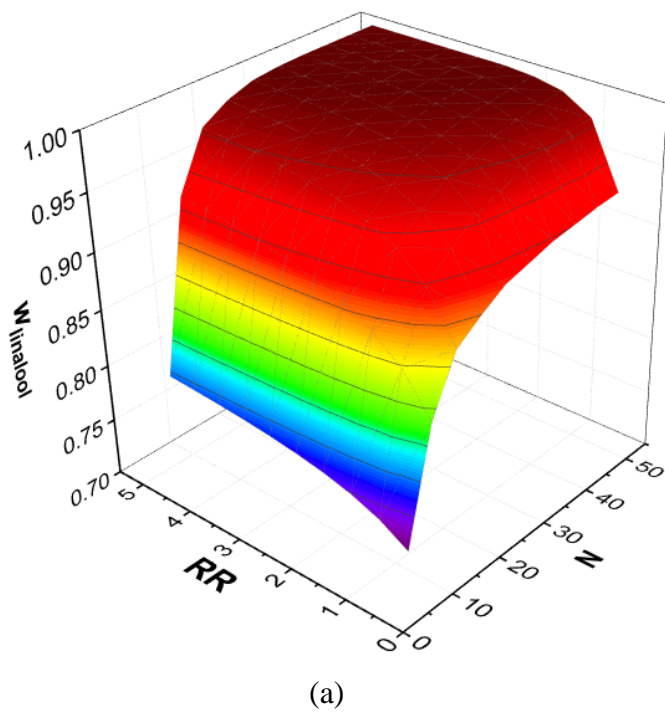
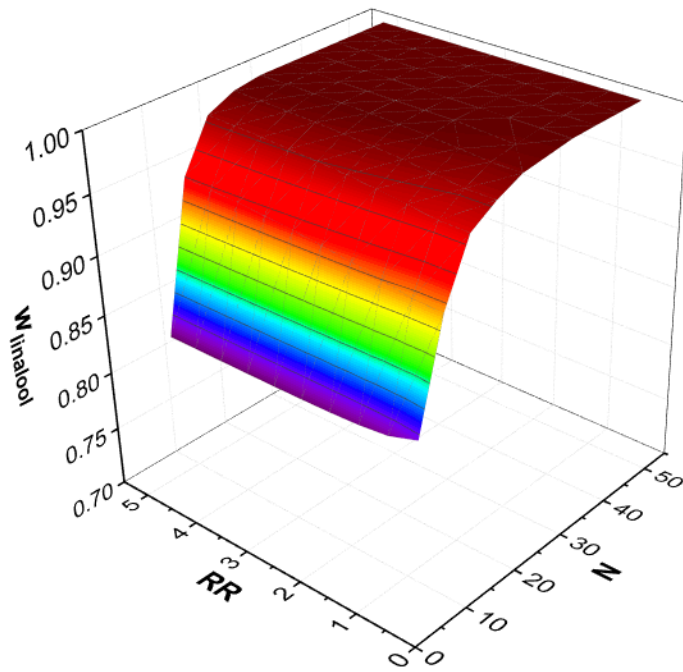
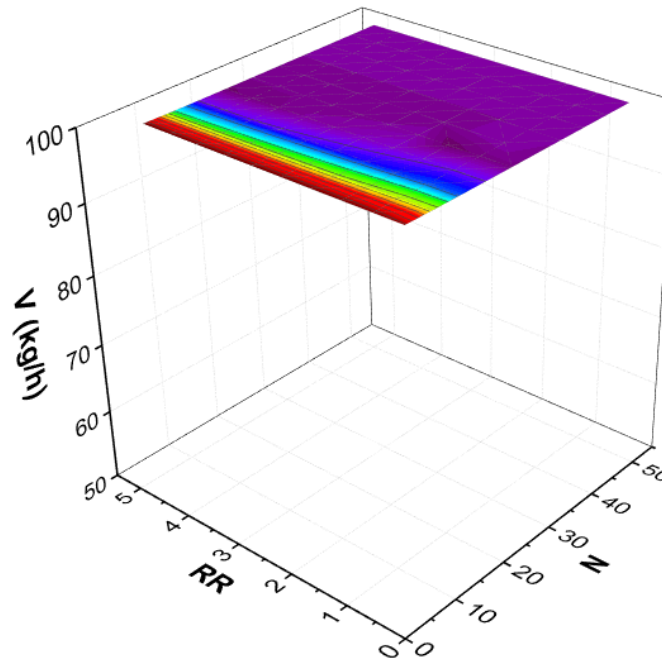


Figura 51 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo (RR) e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,025

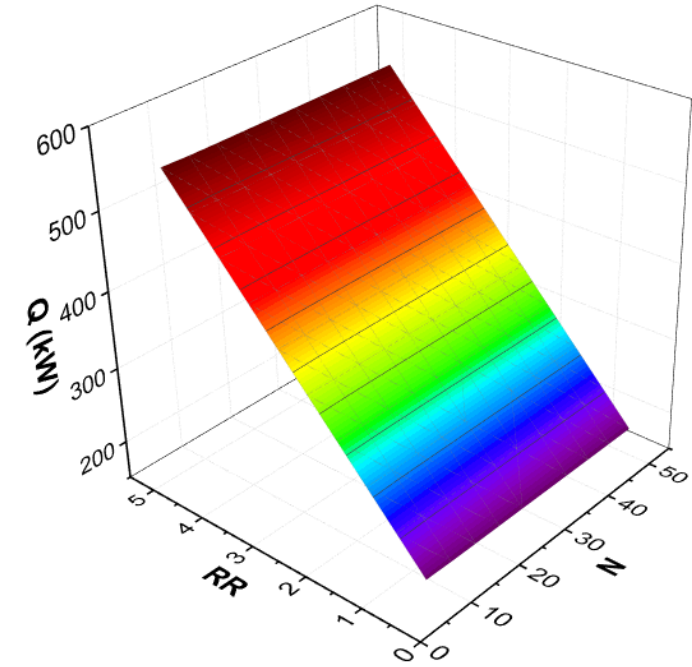
S/F = 0,05
S = 50 kg/h
Pressão = 0,1 kPa



(a)



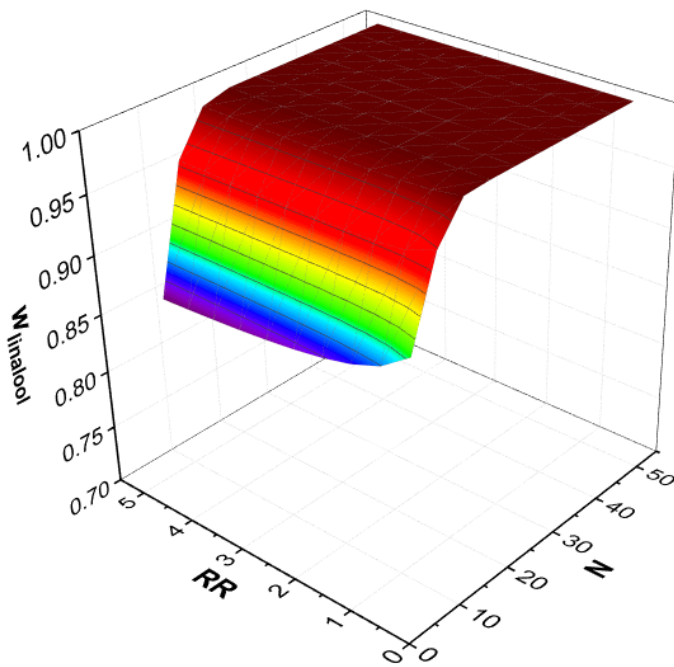
(b)



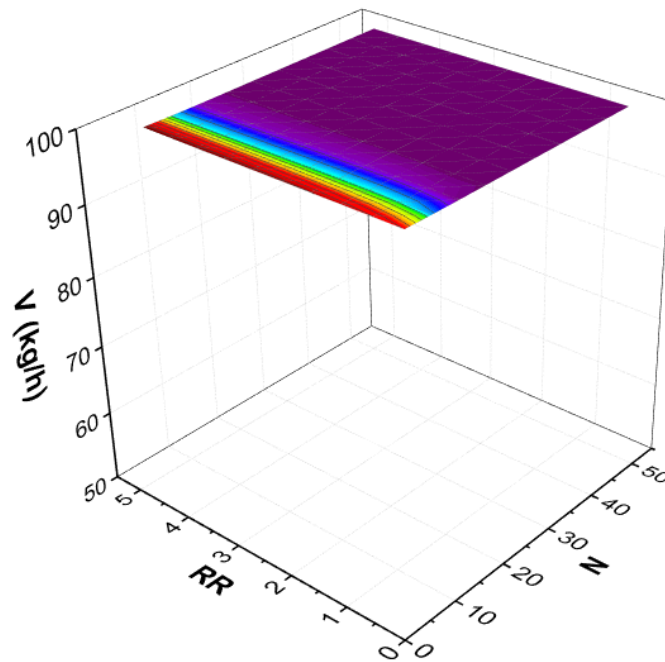
(c)

Figura 52 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05

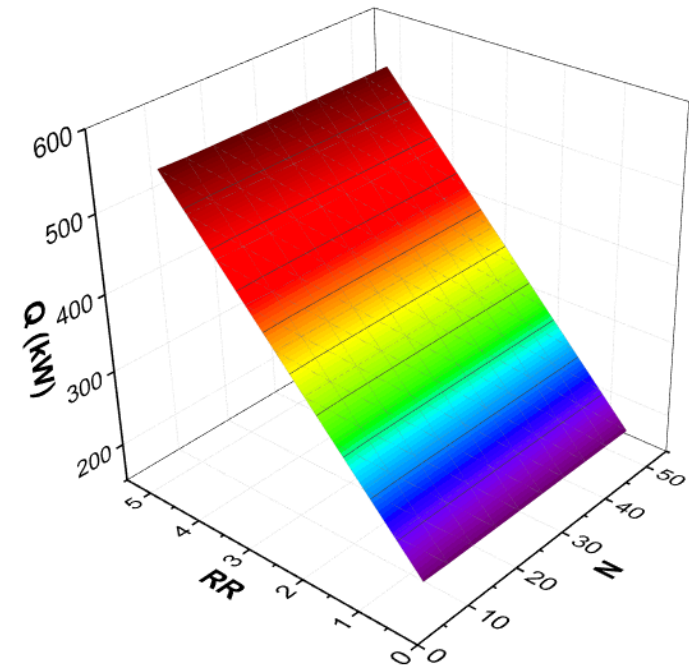
S/F = 0,075
S = 75 kg/h
Pressão = 0,1 kPa



(a)



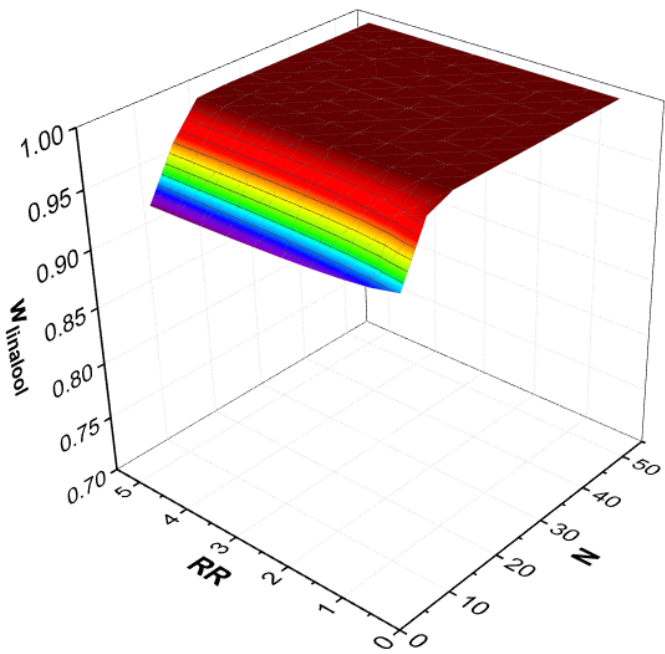
(b)



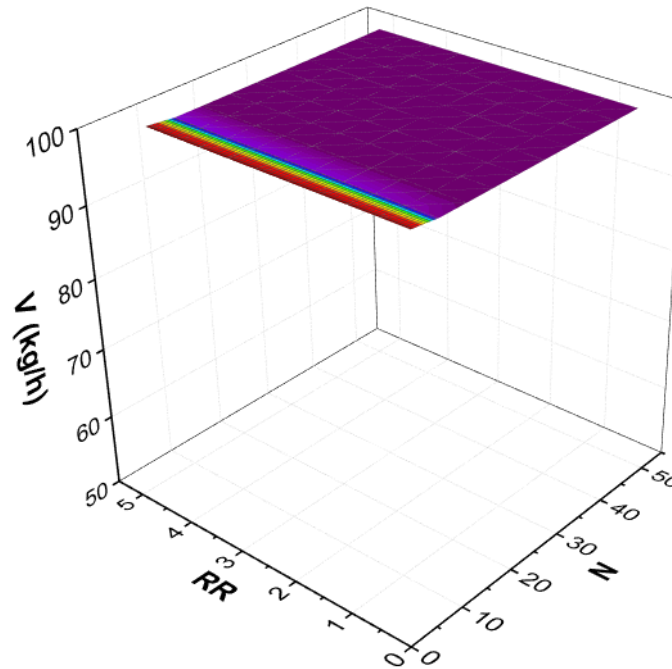
(c)

Figura 53 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4mim][OAc]$ como solvente: (a) fração mássica de linalol ($w_{linalol}$); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075

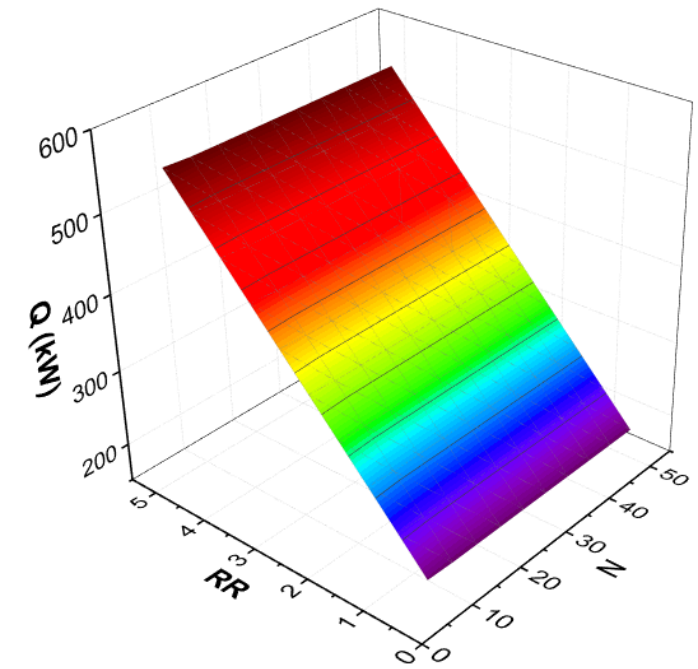
S/F = 0,1
S = 100 kg/h
Pressão = 0,1 kPa



(a)



(b)



(c)

Figura 54 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C₄mim][OAc] como solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária (Q) para separação, em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,1

Assim como na utilização do [C₂mim][OAc], o líquido iônico com maior cadeia catiônica também demonstrou ser um solvente adequado para alterar a volatilidade relativa entre os compostos terpênicos e oxigenados do óleo de laranja. Isto acontece principalmente porque as interações do líquido iônico com os oxigenados são favorecidas devido ao forte caráter aceitador de hidrogênio do ânion, portanto, espera-se um bom desempenho dos dois sais como solvente.

O comportamento da pureza da corrente de linalol frente a variação do número de pratos e razão de refluxo segue a mesma tendência do caso anterior, ou seja, verifica-se um aumento na pureza conforme aumenta-se o N e a RR. Outro ponto que merece destaque é a vazão do óleo essencial desterpenado (V) que é influenciada diretamente pela pressão de operação do flash. Por isso, quando a separação no flash ocorre a 5 kPa, a vazão apresenta uma diminuição significativa, uma vez que uma parte do linalol acompanha o líquido iônico e retorna à coluna de destilação. No entanto, uma pressão menor no flash (0,1 kPa) indica uma pureza da corrente de linalol um pouco menor e, conseqüentemente, uma vazão final maior de linalol. Apesar da vantagem de recuperação do linalol, a utilização de vácuo extremo precisa ser avaliada com mais cuidado do ponto de vista operacional.

Em relação à vazão de solvente utilizado, observa-se que a separação é beneficiada pelo aumento da quantidade de solvente inserido no sistema. Dessa forma, a separação utilizando 100 kg/h de líquido iônico é aquela que proporciona o maior número de combinações de variáveis independentes, resultando em composições muito próximas a 100% de linalol no óleo desterpenado. Por outro lado, o incremento na razão S/F resulta em uma demanda de energia maior para o refeedor e o aquecedor antes do flash, embora essa elevação não seja tão significativa.

As tabelas 16 e 17 apresentam uma comparação do uso de destilação simples, destilação extrativa com [C₂mim][OAc] e destilação extrativa com [C₄mim][OAc] para pressões no vaso flash de 5 kPa e 0,1 kPa, respectivamente. Essa comparação é realizada considerando um número fixo de pratos (N = 10) e uma razão de refluxo constante (RR = 1).

Tabela 16 – Comparativo dos resultados dos diferentes tipos de destilação para N = 10 e RR = 1 considerando a pressão do vaso flash de 5 kPa

| Vazão de solvente (S) kg/h | Recuperação do linalol kg/h | Pureza do linalol - | Recuperação limoneno kg/h | Pureza limoneno - | Q kW |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|---------|
| 0 | 87,53 | 0,8753 | 900 | 0,9861 | 200,1 |
| <i>[C₂mim][OAc]</i> | | | | | |
| 25 | 89,63 | 0,9912 | 910,37 | 0,9877 | 215,9 |
| 50 | 79,04 | 0,9998 | 920,96 | 0,9772 | 220,2 |
| 75 | 68,55 | 0,9999 | 931,45 | 0,9662 | 224,5 |
| 100 | 58,07 | 0,9999 | 941,03 | 0,9555 | 228,8 |
| <i>[C₄mim][OAc]</i> | | | | | |
| 25 | 89,85 | 0,9005 | 910,15 | 0,9790 | 215,7 |
| 50 | 77,63 | 0,9969 | 922,36 | 0,9755 | 219,8 |
| 75 | 66,37 | 0,9996 | 933,62 | 0,9640 | 223,9 |
| 100 | 55,16 | 0,9998 | 944,84 | 0,9525 | 227,9 |

Tabela 17 - Comparativo dos resultados dos diferentes tipos de destilação para N = 10 e RR = 1 considerando a pressão do vaso flash de 0,1 kPa

| Vazão de solvente (S) kg/h | Recuperação do linalol kg/h | Pureza do linalol - | Recuperação limoneno kg/h | Pureza limoneno - | Q kW |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------|---------|
| 0 | 87,53 | 0,8753 | 900 | 0,9861 | 200,1 |
| <i>[C₂mim][OAc]</i> | | | | | |
| 25 | 99,87 | 0,8407 | 900,16 | 0,9822 | 213,9 |
| 50 | 99,66 | 0,9683 | 900,37 | 0,9961 | 198,86 |
| 75 | 99,46 | 0,9829 | 900,56 | 0,9975 | 199,08 |
| 100 | 99,28 | 0,9919 | 900,75 | 0,9983 | 217,7 |
| <i>[C₄mim][OAc]</i> | | | | | |
| 25 | 99,75 | 0,8649 | 900,25 | 0,9848 | 213,2 |
| 50 | 99,46 | 0,9251 | 900,54 | 0,9911 | 214,3 |
| 75 | 99,16 | 0,9613 | 900,84 | 0,9948 | 215,4 |
| 100 | 98,84 | 0,9827 | 901,15 | 0,9968 | 216,6 |

Com base nos dados fornecidos, é possível analisar o comportamento dos dois líquidos iônicos em consideração. Segundo as tabelas, pode-se concluir que ambos os líquidos iônicos são recomendados como solventes para a separação dos compostos terpênicos dos oxigenados por meio da destilação extrativa. Isso é evidenciado pela expressiva pureza do linalol, quando os mesmos parâmetros operacionais são considerados na destilação simples. Adicionalmente, ao comparar o desempenho dos dois

líquidos iônicos, observa-se que o [C₂mim][OAc] apresenta resultados superiores. Essa melhoria pode ser atribuída à menor solubilidade do limoneno neste sal, quando comparado ao líquido iônico com uma cadeia carbônica mais extensa.

DESTERPENIZAÇÃO POR DESTILAÇÃO EXTRATIVA COM STRIPPER

De acordo com os resultados apresentados com a destilação extrativa, constatou-se que a recuperação do líquido iônico por meio de uma unidade flash é um estágio crítico devido à temperatura de degradação relativamente baixa do sal, exigindo assim uma pressão muito baixa para alcançar uma recuperação de solvente aceitável. Portanto, uma nova configuração de processo foi testada. Desta vez, a separação do linalol e do líquido iônico ocorreu por meio de uma coluna de stripper com ar, conforme descrito na metodologia. Para tanto, o número de estágios teóricos (N), a razão de refluxo (RR) e vazão de solvente (S) foram os parâmetros variados na destilação extrativa. A coluna de stripper contou com 5 estágios e com vazão de entrada de ar de 100 kg/h.

Ademais, a energia necessária para esta nova configuração foi obtida pelo somatório do calor do refeedor (Q_R) da coluna principal, do aquecedor para entrada da corrente na coluna de *stripper* (Q_{H1}) e do aquecedor do ar na saída do flash (Q_{H2}), conforme a figura 24. Em contrapartida, o calor liberado a partir dos resfriadores corresponderam a soma da energia liberada pelo condensador (Q_C) e dos trocadores de calor na entrada do flash e na corrente de saída da coluna de stripper (Q_{C1} e Q_{C2}).

Dado que os resultados para os dois líquidos iônicos apresentaram tendências muito semelhantes nas configurações de separação líquido-vapor anteriores, optou-se por simular apenas o sistema utilizando a coluna de stripper para o [C₄mim][OAc]. As figuras 55 e 56 mostram os resultados obtidos nos dois extremos da faixa da razão S/F investigadas (0,025 e 0,1). Os gráficos para as razões S/F intermediárias (0,5 e 0,075) estão apresentadas no anexo 4.

$S/F = 0,025$
 $S = 25 \text{ kg/h}$
 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$

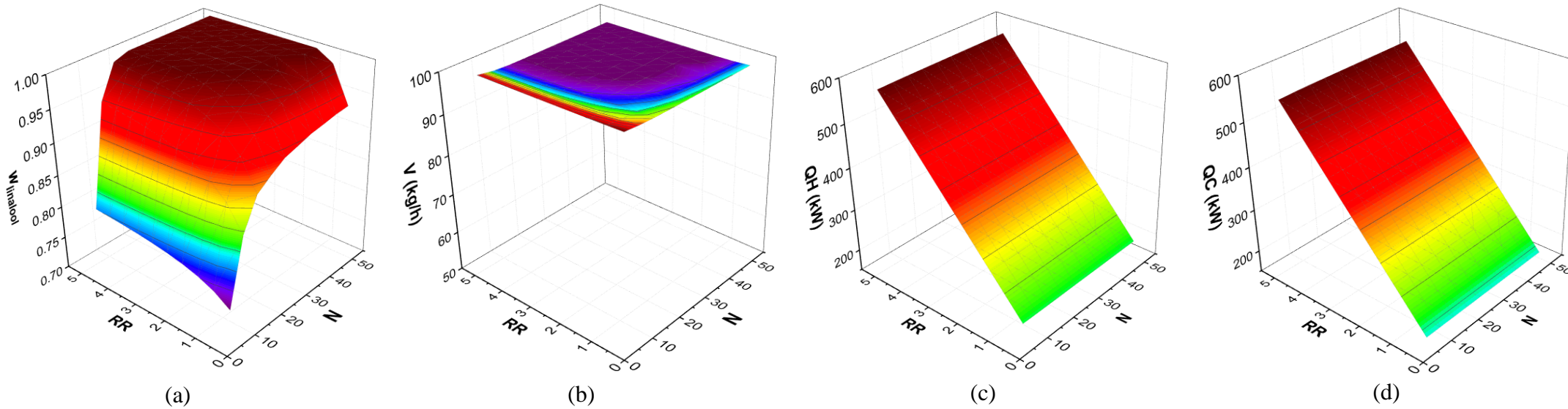


Figura 55 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ e a coluna de *stripper* para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q_H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q_C), em função da razão de refluxo e do número da placa (N) para a relação solvente/carga = 0,025

S/F = 0,1
S = 100 kg/h
[C₄mim][OAc]

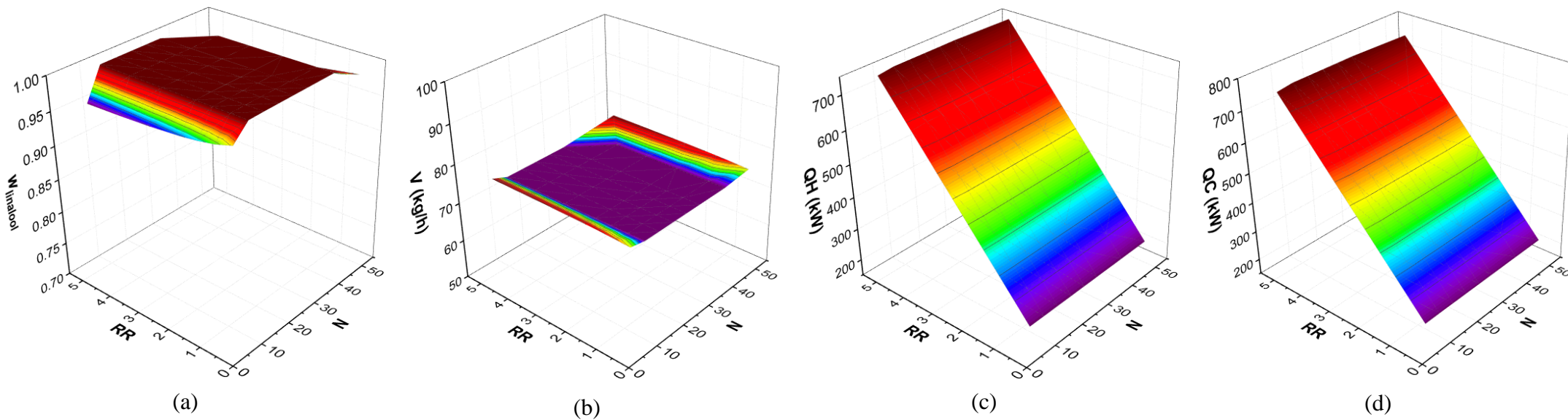


Figura 56 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o [C₄mim][OAc] e a coluna de *stripper* para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q_H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q_C), em função da razão de refluxo e do número da placa (N) para a relação solvente/carga = 0,1

Diante dos resultados pode-se afirmar que, em um S/F fixo, N tem uma influência maior que RR sobre recuperação e pureza do linalol. Como a quantidade de limoneno fornecida para a coluna é significativamente maior, há uma influência menor dessas variáveis no destilado (e, portanto, na recuperação e pureza do limoneno). Além disso, como esperado, RR afeta drasticamente os requisitos de energia. Ademais, pode-se perceber que a configuração com a coluna de *stripper* tem um desempenho comparável ao da unidade flash com 0,1 kPa, mas os requisitos de energia são mais exigentes. Contudo, os requisitos de resfriamento são superiores a 85% da energia térmica requerida por toda a operação, ou seja, uma parte significativa da energia pode ser obtida com a integração energética correspondente.

Para um melhor entendimento, a tabela 18 oferece uma comparação entre as duas configurações de separação do linalol e do limoneno: destilação extrativa com a unidade de flash e destilação extrativa com a coluna de *stripper*. Para tanto, o número de pratos foi fixado em 20 e a razão de refluxo em 2.

Tabela 18 - Comparação entre a destilação extrativa utilizando a unidade de flash e a destilação extrativa com a coluna de *stripper* (N = 20 e RR = 2)

| Vazão de solvente (S) kg/h | Recuperação do linalol kg/h | Pureza do linalol | Recuperação limoneno kg/h | Pureza limoneno | Q kW |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------------------|-----------------|---------|
| <i>Flash a 0,1 kPa</i> | | | | | |
| 25 | 99,72 | 0,9693 | 900,28 | 0,9963 | 294,78 |
| 50 | 99,42 | 0,9900 | 900,58 | 0,9983 | 295,94 |
| 75 | 99,11 | 0,9999 | 900,88 | 0,9990 | 297,12 |
| 100 | 98,82 | 0,9999 | 900,18 | 0,9987 | 298,34 |
| <i>Coluna de stripper</i> | | | | | |
| 25 | 97,46 | 0,9827 | 902,54 | 0,9953 | 307,50 |
| 50 | 89,98 | 0,9999 | 910,03 | 0,9989 | 326,42 |
| 75 | 82,13 | 0,9999 | 917,89 | 0,9805 | 352,10 |
| 100 | 73,69 | 0,9999 | 926,33 | 0,9715 | 383,30 |

A análise dos resultados revela que, com uma menor razão S/F e fixando os valores de N e RR, a coluna de *stripper* demonstra uma ligeira melhoria na pureza, mesmo com uma maior demanda energética. Contudo, ao considerar uma razão S/F de 0,1, ambas as unidades fornecem resultados altamente satisfatórios. É importante notar que a vazão de óleo destilado é 3% menor ao usar a coluna de *stripper*, representando um desafio para o processo. Para superar esse obstáculo, seria possível otimizar aumentando a vazão

de ar. Portanto, a figura 57 mostra a influência da vazão de ar na recuperação do óleo desterpenado e sua pureza, considerando $N = 20$ e $RR = 2,0$.

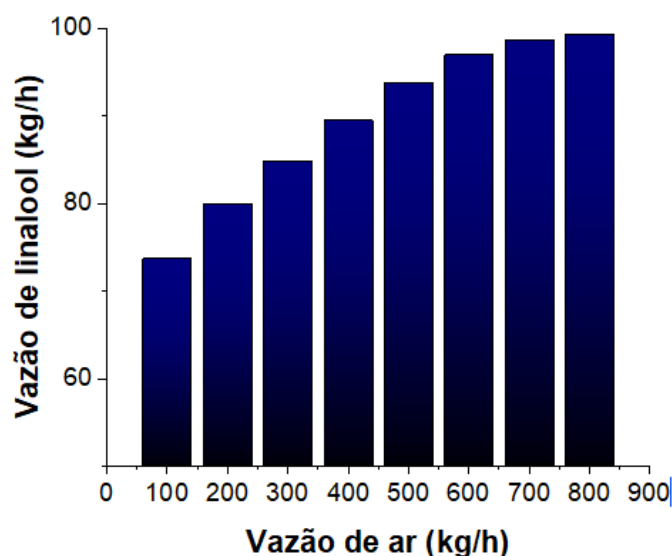


Figura 57 - Variação da vazão de linalol (kg/h) em resposta ao aumento da vazão de ar na coluna de stripper

Dessa forma, é possível concluir que ao empregar uma vazão de ar mais elevada, a vazão de linalol pode ser aumentada sem comprometer a pureza. Isso se deve ao fato de que, dentro da faixa de vazão de ar testada (100 a 800 kg/h), a pureza do linalol permaneceu acima de 99,9%.

4.1.4. SÍNTESE DOS RESULTADOS

| Método de separação | Principais resultados |
|---------------------|---|
| Extração | A pureza da corrente de óleo desterpenado não ultrapassou os 70% para o linalol, mesmo considerando uma razão S/F de 1. É importante destacar que o número de pratos, variado de 5 a 50, não contribuiu para o aumento da pureza do óleo desterpenado, sendo uma variável irrelevante ao processo. Este resultado foi observado para ambos os líquidos iônicos estudados. Portanto, esse método de separação não é o mais indicado para a desterpenação de óleo de laranja. |

Destilação Simples

Sob pressão atmosférica, a pureza da corrente do óleo desterpenado não atingiu os 30% em mol de linalol. A razão de refluxo foi variada de 0,5 a 5 enquanto o número de pratos foi variado de 5 a 50. No entanto, quando emprega-se o vácuo de 5kPa é possível notar uma melhora na pureza do óleo desterpenado. A pureza de linalol atinge valores próximos a 100%, porém, observa-se um requerimento de maiores razões de refluxo, conseqüentemente, maior quantidade de energia transferida pelo refeedor da coluna de destilação.

Destilação extrativa

A destilação extrativa foi investigada com a utilização de dois líquidos iônicos. Sendo assim é possível perceber que ambos os solventes apresentaram resultados similares. O óleo desterpenado atingiu purezas próximas a 100 %, assim como na destilação simples, no entanto, uma menor quantidade de energia, razão de refluxo e número de pratos foram necessários para a operação. Porém, foi percebido que a vazão de óleo (kg/h) desterpenado sofreu uma redução de quase 41 % quando considera a maior vazão de solvente (100 kg/h). Assim, como forma de melhoria, a pressão no flash foi reduzida de 5 kPa para 0,1 kPa, assim, a vazão de óleo desterpenado aumentou, sendo possível recuperar quase todo linalol presente na corrente de alimentação. No entanto, devido aos problemas vinculados a utilização de pressão tão baixas, se fez necessário um estudo de uma alternativa de operação para substituir a etapa flash e aumentar a recuperação do óleo desterpenado.

Destilação extrativa com stripper

Essa operação apresentou resultados similares ao da destilação extrativa com o flash de 0,1 kPa para a recuperação do solvente, ou seja, foi possível atingir purezas do óleo desterpenado próximo a 100% de linalol com vazões de recuperação próximas a da alimentação.

CAPÍTULO 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Ao revisitar tudo que foi abordado ao longo deste estudo, evidencia-se que todos os objetivos delineados no início da pesquisa foram alcançados. Portanto, a partir da revisão bibliográfica ficou claro a importância do processo de desterpenação para os óleos essenciais cítricos, além do papel promissor que os líquidos iônicos estão desempenhando na área de produtos naturais.

A fase inicial da pesquisa dedicou-se à determinação dos dados ELV relacionados aos componentes do óleo modelo de laranja (limoneno e linalol), bem como, dois líquidos iônicos que foram previamente identificados em estudos anteriores como promissores na separação desses compostos ($[C_2mim][OAc]$ e $[C_4mim][OAc]$). Essa etapa foi crucial para o entendimento da separação líquido-vapor desses componentes, além de fornecer subsídios para a modelagem termodinâmica e, conseqüentemente, para a obtenção dos parâmetros binários dos modelos UNIQUAC e NRTL. É importante destacar que os dados experimentais de equilíbrio termodinâmico foram determinados a 5 kPa, visando evitar temperaturas elevadas e, por conseguinte, a degradação dos componentes.

Na continuidade do estudo, diferentes operações unitárias foram examinadas para conduzir a desterpenação do óleo essencial cítrico, utilizando simulações através do Aspen Plus v.10. Essas operações incluíram extração, destilação simples e destilação extrativa. Para tanto, foi considerada em todos os casos uma corrente de alimentação composta por uma mistura de limoneno e linalol com vazão de 1000 kg/h e composição mássica de 90% de limoneno. Como resultado, uma desterpenação limitada foi encontrada com extração líquido-líquido usando os líquidos iônicos como solvente, não ultrapassando 70% (em massa) de pureza na corrente de óleo desterpenado. Um ponto essencial para este resultado insatisfatório foi a unidade recuperação do líquido iônico para a recirculação, para tanto, uma unidade flash foi inserida a 5 kPa e 423 K, a fim de prevenir a degradação dos compostos. Portanto, visando a melhoria dos resultados, aumentou-se o vácuo do flash para 0,1 kPa, porém houve apenas uma ligeira melhora. Sendo assim, esse processo deve ser descartado se for necessária uma desterpenação significativa.

Considerando os resultados da extração, procedeu-se à investigação da destilação simples na desterpenação do óleo de laranja, tanto sob vácuo de 5 kPa quanto em condições de pressão atmosférica. Assim, verificou-se que com a pressão atmosférica, a separação dos componentes é impossível, mesmo considerando parâmetros operacionais

extremos, como 50 pratos e razão de refluxo igual a 5, uma vez que a pureza da corrente de interesse não ultrapassou os 21 % em massa. Por outro lado, a destilação à vácuo apresentou resultados mais promissores, no entanto para obter purezas de 99 % necessitam-se de muitos estágios de separação, razões de refluxo elevadas e, conseqüentemente, gastos energéticos altos.

Por fim, a destilação extrativa foi estudada utilizando os líquidos iônicos como solvente. A partir dos resultados, pode-se concluir que de todas as operações investigadas, a destilação extrativa é a mais indicada e os líquidos iônicos considerados alteraram a volatilidade relativa do limoneno e linalol com sucesso, devido ao caráter acceptor de ligações de hidrogênio do ânion. Assim, com a destilação extrativa, uma corrente praticamente pura de linalol pode ser obtida apenas com 15 pratos e razão de refluxo de 1,0, quando se utiliza 25 kg/h de solvente. No entanto, se a vazão de solvente aumentar para 100 kg/h, os requisitos para a pureza desejada são de 10 pratos e razão de refluxo igual a 0,5. No entanto, a recuperação do líquido iônico continuou sendo um ponto limitante, mesmo sob vácuo de 0,1 kPa.

Assim, uma nova configuração foi testada, a destilação extrativa com uma coluna de *stripping* para separar o linalol do líquido iônico. Os resultados foram considerados competitivos. Esta operação é vantajosa quando são necessárias altas purezas e uma alta taxa de fluxo do solvente é usada. Os requisitos de energia são maiores do que no caso da unidade de flash a baixa pressão, mas uma parte significativa da energia pode ser obtida com a integração energética. Além disso, são evitados custos e outros problemas associados ao elevado vácuo da unidade de flash (0,1 kPa). No entanto, uma vazão alta de ar precisa ser empregada.

Portanto, conclui-se que este estudo desempenha um papel fundamental na área de óleos essenciais, os quais consistem em misturas complexas com dezenas de componentes. Além disso, os líquidos iônicos examinados demonstraram um desempenho notável como solventes, especialmente devido às interações favoráveis entre esses líquidos iônicos e os componentes oxigenados, impulsionadas pelo forte caráter acceptor de ligação de hidrogênio do ânion.

Os resultados advindos deste trabalho instigam a realização de estudos mais aplicados, direcionados à utilização de líquidos iônicos na separação de compostos oxigenados presentes nos óleos essenciais, particularmente por meio da destilação extrativa. Para futuros trabalhos, sugere-se explorar a aplicação das descobertas e metodologias desenvolvidas nesta tese utilizando outros óleos essenciais, principalmente

os críticos. Além disso, seria interessante investigar a possibilidade de ampliar o escopo da pesquisa para incluir a avaliação da viabilidade econômica dos diferentes processos de desterpenação, a fim de obter uma compreensão mais abrangente do processo em questão.

REFERÊNCIAS

- ABARCA, L. F. S.; HERNÁNDEZ, R. M. S.; HUERTA, N. C.; HERNÁNDEZ, V. A. G. Chemical composition of scented extracts obtained from *Calendula officinalis* by three extraction methods. **Botanical Sciences**. v. 93, p. 633-638, 2015.
- AIT-OUAZZOU, A.; LORÁN, S.; BAKKALI, M.; LAGLAOUI, A.; ROTA, A.; HERRERA, C.; PAGÁN, R.; CONCHELLO, P. Chemical composition and antimicrobial activity of essential oils of *Thymus algeriensis*, *Eucalyptus globulus* and *Rosmarinus officinalis* from Morocco. **Journal of the Science of Food and Agriculture**. v. 91, p. 26432651, 2011.
- ALLAF, T.; TOMOA, V.; BESOMBES, C.; CHEMAT, F. Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. **Chemical Engineering and Processing**, v. 72, p. 24–30, 2013.
- ALVAREZ C. T.; GONZÁLEZ, A. N.; RODRÍGUEZ, J.; CASTILLO, S.; LEOS-RIVAS, C.; BÁEZ-GONZÁLEZ, J. G. Chemical composition, antimicrobial, and antioxidant activities of Orange essential oil and its concentrated oils. **JOURNAL OF FOOD**. v. 15, n. 1, p. 129–135, 2017.
- ÁLVAREZ, V. H.; DOSIL, N.; CABALEIRO, R. G.; MATTEDI, S.; PASTOR, M. M.; IGLESIAS, M.; NAVAZA, J. M. Brønsted Ionic Liquids for Sustainable Processes: Synthesis and Physical Properties. **J. Chem. Eng. Data**. v. 55, p.625–632, 2010.
- ANIYA, V.; DE, D.; SATYAVATHI, B. Comprehensive Approach toward Dehydration of tert-Butyl Alcohol by Extractive Distillation: Entrainer Selection, Thermodynamic Modeling and Process Optimization. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 55, p. 6982-6995, 2016.
- ANULIKA, N. P.; IGNATIUS, E. O.; RAYMOND, E, S.; OSASERE, O-I, ABIOLA, A. H. The Chemistry of Natural Product: Plant Secondary Metabolites. **International Journal of technology enhancements and emerging engineering research**. v. 4, n. 8, p. 1-8, 2016.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A., SOTO, A. Liquid–Liquid Equilibria of Linalol + Ethanol + Water, Water + Ethanol + Limonene, and Limonene + Linalol + Water Systems. **Journal of Solution Chemistry**, v. 33, n. 5, p. 561-569, 2004.
- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Citrus essential oil terpenless by liquid–liquid extraction using organic solvents or ionic liquids. **AIChE J.** v.52, p. 2089–2097, 2006.
- ARCE, A.; POBUDKOWSKA, A.; RODRIGUEZ, O.; SOTO, A. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature. **Chemical Engineering Journal**. v. 133, p. 213-218, 2007.

- BENETI, S. C. **Fracionamento de óleos essenciais em coluna de destilação a vácuo em modo batelada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Rio Grande do Sul: Universidade Regional Integrada do Alto do Uruguai e Missões, 2009.
- BENETI, S. C.; ROSSET, E.; CORAZZA, M. L.; FRIZZO, C. D.; LUCCIO, M. D.; OLIVEIRA, J. V. Fractionation of citronella (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation. *Journal of Food Engineering*. v. 102, p. 348–354, 2011.
- BERTON, P.; BICA, K.; ROGERS, R. D. Ionic liquids for consumer products: Dissolution, characterization, and controlled release of fragrance compositions. **Fluid Phase Equilibria**. v. 450, p. 51-56, 2017.
- BICA, K.; GAERTNER, P.; ROGERS, R. D., Ionic liquids and fragrances - direct isolation of orange essential oil. **Green Chemistry**. v. 13, p. 1997 - 1999, 2011.
- BIZZO, H.R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Quim. Nova**. v. 32, n. 3, p. 588-594, 2009.
- BORA, H.; KAMLE, M.; MAHATO, D. K.; TIWARI, P.; KUMAR, P. Citrus Essential Oils (CEOs) and Their Applications in Food: An Overview. **Plants**. v. 9; p. 357-392, 2020.
- BOUDRIES, H., LOUPASSAKI, S., LADJAL, E.Y.; SOUAGUI, S., BEY, B. M.; NABET, N.; CHIKHOUNE, A.; MADANI, K.; CHIBANE, M. Chemical profile, antimicrobial and antioxidant activities of Citrus reticulata and Citrus clementina (L.) essential oils. **International Food Research Journal**. v. 24, n.4, p. 1782-1792, 2017.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. **International Journal of Food Microbiology**. v. 94, p. 223– 253, 2004.
- CAO, Y.; MU, T. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 53, p. 8651–8664, 2014.
- CAPELLINI, M. C.; CARVALHO, F.H.; KOSHIMA, C.C.; ARACAVA, K.K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C.E.C. Phase equilibrium data for systems composed of oregano essential oil compounds and hydroalcoholic solvents at T = 298.2 K. **J. Chem. Thermodynamics**. v. 88, p.61–71, 2015.
- CHAVEZ, L. Y. G.; SCHUUR, B.; HANN, A. B. Liquid–liquid equilibrium data for mono ethylene glycol extraction from water with the new ionic liquid tetraoctyl ammonium 2-methyl-1-naphtoate as solvent. **The Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 51, p. 165-171, 2012.
- CHEN, H. H.; CHEN, M. K.; CHEN, B.C; CHIEN, I. L. Critical Assessment of Using an Ionic Liquid as Entrainer via Extractive Distillation. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 56, p. 7768–7782, 2017.
- CHEN, Y.; WU, J.; XU, Y.; FU, M.; XIAO, G. Effect of Second Cooling on the Chemical Components of Essential Oils from Orange Peel (*Citrus sinensis*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 62, p. 8786-8790, 2014.

- CHENG, H.; QI, Z. Applications of deep eutectic solvents for hard-to-separate liquid systems. **Separation and Purification Technology**. v. 274, 2021.
- CIRIMINNA, R.; RODRIGUEZ, M. L.; CARA, P. D.; SANCHEZ, J. A. L.; PAGLIARO, M. Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. **Chem. Commun.** v. 50; p. 15288—15296, 2014.
- CLARÁ, R. A.; MARIGLIANO, A. C. G.; SÓLIMO, H. N. Density, Viscosity, and Refractive Index in the Range (283.15 to 353.15) K and Vapor Pressure of α -Pinene, β -Limonene, (α -Linalol, and Citral Over the Pressure Range 1.0 kPa Atmospheric Pressure. **J. Chem. Eng. Data**. v. 54, p. 1087–1090, 2009.
- COMELLI, F.; OTTANI, S.; FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C. Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Binary Mixtures Containing nHexane + Components of Pine Resins and Essential Oils at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**. v. 47, p. 93-97, 2002.
- COSENTINO, S.; TUBEROSO, C.I.G., PISANO, B., SATTA, M., MASCIA, V., ARZEDI, E., PALMAS, F., 1999. In vitro antimicrobial activity and chemical composition of Sardinian Thymus essential oils. **Letters in Applied Microbiology**. v.29, p.130 – 135, 1999.
- COSTA, R.; DUGO, P.; NAVARRA, M.; RAYMO, V.; DUGO, G.; MONDELLO, L. Study on the chemical composition variability of some processed bergamot (Citrus bergamia) essential oils. **Flavour Fragr. J.** v. 25, p. 4–12, 2010.
- CROTEAU, R.; KUTCHAN, T.M.; LEWIS, N.G. Natural products (secondary metabolites). Biochemistry and molecular biology of plants. Rockville, ED: American Society of Plant Physiologists. p. 1250-1318, 2000.
- DANIELSKI, L.; BRUNNER, G.; SCHWANKE, C.; ZETZL, C.; HENSE, H.; DONODO, J.P.M. Deterpenation of mandarin (Citrus reticulata) peel oils by means of countercurrent multistage extraction and adsorption/desorption with supercritical CO₂. **J. of Supercritical Fluids** v. 44, p. 315–324, 2008.
- DAT, D. V.; CUONG, N. V.; LE, P.H.A.; ANH, T.T.L.; VIET, P.T.; HUONG, N.T.L. Orange Peel Essential Oil Nanoemulsions Supported by Nanosilver for Antibacterial Application. **Indones. J. Chem.**, v. 20, p. 430 – 439, 2020.
- DETERRE, S.; ALBET, J.; JOULIA, X.; BAUDOUIN, O.; GIAMPAOLI, P.; DECLoux, M.; ATHES, V. Vapor-Liquid Equilibria Measurements of Bitter Orange Aroma Compounds Highly Diluted in Boiling Hydro-Alcoholic Solutions at 101.3 kPa. **J. Chem. Eng. Data**. v.57, p. 3344-3356, 2012.
- DIAZ, S.; ESPINOSA, S.; BRIGNOLE E. A. Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids Optimal process and solvent cycle design. **J. of Supercritical Fluids** v. 35, p. 49–61, 2005.

- DIAZ, M. A. E; GUETACHEW, T.; LANDY, P.; JOSE, J.; VOILLEY, A. Experimental and estimated saturated vapour pressures of aroma compounds. **Fluid Phase Equilibria**. v. 157, p. 257–270, 1999.
- DOSOKY, N. S.; SETZER, W. N. Biological Activities and Safety of Citrus spp. Essential Oils. **Int. J. Mol. Sci.** v.19, p. 1966-1991, 2018.
- DUGO, G. Di GIACOMO, A. Citrus. Taylor and Francis: London, 2002.
- DUGO, P.; MONDELLO, L.; BARTLE, K. D.; CLIFFORD, A. A.; BREEN, D. G. P. A. Deterpenation of Sweet Orange and Lemon Essential Oils with Supercritical Carbon Dioxide Using Silica Gel as an Adsorbent. **Flavour Fragr. J.**, v. 10. p. 51-58, 1995.
- DUPUY, A.; ATHES V.; SCHENK J.; JENELTEN, U.; SOUCHON, I. Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor: potential and limitations. **Flavour Fragr. J.** v. 26, p. 192–203, 2011.
- DUPUY, A.; ATHES V.; SCHENK J.; JENELTEN, U.; SOUCHON, I. Experimental and theoretical considerations on breakthrough pressure in membrane-based solvent extraction: Focus on citrus essential oil/hydroalcoholic solvent systems with low interfacial tension. **Journal of Membrane Science.** v. 378, p. 203–213, 2011.
- ELYEMNI, M.; LOUASTE, B.; NECHAD, I.; ELKAMLI, T.; BOUIA, A.; TALEB, M.; CHAOUCH, M.; ELOUTASSI, N. Extraction of Essential Oils of *Rosmarinus officinalis* L. by Two Different Methods: Hydrodistillation and Microwave Assisted Hydrodistillation. **The Scientific World Journal.** v. 2019, n. 3659432 p. 1-6, 2019.
- FALCÃO, M.; FIANCO, A. L.B.; LUCAS, A.M.; PEREIRA, M. A.A.; TORRES, F. C.; VARGAS, R. M. F; CASSEL, E. Determination of antibacterial activity of vacuum distillation fractions of lemongrass essential oil. **Phytochem Rev.**, v. 11, p.405–412, 2012.
- FANG, T.; GOTO, M.; SASAKI, M.; HIROSE, T. Combination of Supercritical CO₂ and Vacuum Distillation for the Fractionation of Bergamot Oil. **J. Agric. Food Chem.** v.52, p. 5162-5167, 2004.
- FARAH, A.; AFIFI, A.; FECHTAL, M.; CHHEN, A.; SATRANI, B.; TALBI, M.; CHAOUCH, A. Fractional distillation effect on the chemical composition of Moroccan myrtle (*Myrtus communis* L.) essential oils. **Flavour Fragr J.** v. 21, p. 351-354, 2006.
- FERHAT, M. A.; MEKLATI, B. Y.; CHEMAT, F. Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave ‘dry’ distillation. **Flavour Fragr. J.** v. 22, p. 494–504, 2007.
- FERHAT, M. A.; MEKLATI, B. Y.; SMADJA, J.; CHEMAT, F. An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. **Journal of Chromatography A**, v. 1112, p. 121–126, 2006.

- FERRUA, G. Estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção: seleção de adsorventes e modelagem do processo. Tese (Doutorado em Engenharia de alimentos) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de alimentos – Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- FISHER, K., PHILLIPS, C. Potential antimicrobial uses of essential oils in food: is citrus the answer? **Trends Food Sci. Technol.** v. 19, p. 156-164, 2008.
- FROLOVA, N.; UKRAINETS, A.; SYLKA, I.; NEMIRICH, A.; KUZMIN, O. Separation of terpenes from lemon essential oil by selective fractionation under a vacuum. **Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.** v. 98, 2019.
- FRANCESCHI, E.; GRINGS, M. B.; FRIZZO, C. D.; OLIVEIRA, J. V.; DARIVA, C. Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria.** v. 226, p. 1-8, 2004.
- FRANCISCO, M.; LAGO, S.; SOTO, A.; ARCE, A. Essential oil dewatering by solvent extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, p. 149-153, 2010.
- FORT, D. A.; REMSING, R. C.; SWATLOSKI, R. P.; MOYNA, P.; MOYNA, G.; ROGERS, R. D. Can Ionic Liquids Dissolve Wood? Processing and Analysis of Lignocellulosic Materials with 1-n-butyl-3-methylimidazolium Chloride. **Green Chem.** v. 9, p. 63–69, 2007.
- GAECIA-CHAVEZ, L. Y.; SCHUUR, B.; HANN, A. B. Liquid–liquid equilibrium data for mono ethylene glycol extraction from water with the new ionic liquid tetraoctyl ammonium 2-methyl-1-naphthoate as solvent. **The Journal of Chemical Thermodynamics.** v. 51, p. 165-171, 2012.
- GARTI, N.; ASERIN, A.; KOPILOVICH, A. Transparent macroemulsions for cosmetic applications, **Int. J. Cosmet. Sci.** v. 8, p. 1-8, 1986.
- GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Continuous countercurrent dewatering of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: experimental data and process modelling. **Chem. Eng. Sci.** v. 63, p. 651–661, 2008
- GONÇALVES, D.; TESCHKE, M. E. E.; KOSHIMA, C. C.; GONÇALVES, C. B.; OLIVEIRA, A. L.; RODRIGUES, C.E.C. Fractionation of orange essential oil using liquid–liquid extraction: Equilibrium data for model and real systems at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria.** v. 399, p. 87–97, 2015.
- GONÇALVES, D.; TESCHKE, M. E. E.; KOSHIMA, C. C.; RODRIGUES, C.E.C. Fractionation of citrus essential oil by liquid–liquid extraction using a perforated rotating disc contactor. **Separation and Purification Technology.** v. 163, p.247-257, 2016.
- GONÇALVES D.; COSTA, P.; RODRIGUES, C. E.C.; RODRIGUES, A.E. Fractionation of acid lime essential oil using ethanol/water mixtures: Effect of the process on the aroma profile. **J. Chem. Thermodynamics.** v.108, p.118-126, 2017.

GONÇALVES, D.; COSTA, P.; RODRIGUES, C.E.C.; RODRIGUES, A.E. Effect of citrus sinensis essential oil deterpenation on the aroma profile of the phases obtained by solvent extraction. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 116, p.166-175, 2018.

GRAND VIEW RESEARCH, INC. Disponível em <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/essential-oils-market>> Acessado em 04 de fevereiro de 2024.

GREAVES, T. L.; WEERAWARDENA, A.; FONG, C.; KRODKIEWSKA, I.; DRUMMOND, C. J. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. **J. Phys. Chem. B**. v. 110, p. 22479-22487, 2006.

HANGARGE, R. V.; JARIKOTE, D. V.; SHINGARE, M. S. Knoevenagel condensation reactions in an ionic liquid. **Green Chemistry**. v. 4, p. 266-269, 2002.

HE, S.; ROW, K. H.; TANG, W. Deep eutectic solvents based in situ isolation technique for extractive deterpenation of essential oils. **Food Chemistry**. v. 431, 2024.

HERNÁNDEZ, A.; CARTESA, M.; MEJÍA, A. Measurement and modeling of isobaric vapor – Liquid equilibrium and isothermal interfacial tensions of ethanol + hexane + 2,5 – Dimethylfuran mixture. **Fuel**. v. 229, p.105–115, 2018.

HEYM, F.; HABER, J.; KORTH, W.; ETZOLD, B. J. M.; JESS, A. Vapor Pressure of Water in Mixtures with Hydrophilic Ionic Liquids: A Contribution to the Design of Processes for Drying of Gases by Absorption in Ionic Liquids. **Chem. Eng. Technol.** v. 33, 1625– 1634, 2010.

HIJO, A. A. C. T.; MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, p. 5347–5369, 2016.

HOLLINGSWORTH, R. G. Limonene, a Citrus Extract, for Control of Mealybugs and Scale Insects. **JOURNAL OF ECONOMIC ENTOMOLOGY**. v. 98, p. 772-779, 2005.

HAYPEK, E.; SILVA, L. H. M.; BATISTA, E., MARQUES, D. S.; MEIRELES, M. A. A., MEIRELES, A. J. A. Recovery of aroma compounds from orange essential oil. **Braz J Chem Eng.** v. 17, p.705-712, 2000.

ISSARTIER S. P.; GINIES, C.; CRAVOTTO, G. CHEMAT, F. A comparison of essential oils obtained from lavandin via diferente extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. **Journal of Chromatography A**. v. 1305, p. 41– 47, 2013.

JING, L.; LEI, Z.; LI, L.; XIE, R.; XI, W.; GUAN, Y.; SUMNER, L. W.; ZHOU, Z. Antifungal activity of citrus essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 62, p. 3011–3033, 2014.

JONGMANS, M. T. G.; TRAMPE, J.; SCHUUR, B.; de HANN, A. B. Solute recovery from ionic liquids: A conceptual design studyfor recovery of styrene monomer from [4-mebupy][BF₄]. **Chem. Eng. Process.** v. 70, p. 148-161, 2013.

- KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M. Linalol – A Review of a Biologically Active Compound of Commercial Importance. **Natural Product Communications**. v. 3, p. 1183-1192, 2008.
- KAROUI, I. J.; MARZOUK, B. Characterization of Bioactive Compounds in Tunisian Bitter Orange (*Citrus aurantium* L.) Peel and Juice and Determination of Their Antioxidant Activities. **BioMed Research International**. v. 2013, p. 1-12, 2013.
- KISTER, Henry Z. **Distillation Design**. 1. ed. New York (NY): McGraw-Hill publishing company, 1992
- KITTAKOOP, P.; MAHIDOLL, C.; RUCHIRAWAT, S. Alkaloids as Important Scaffolds in Therapeutic Drugs for the Treatments of Cancer, Tuberculosis, and Smoking Cessation. **Current Topics in Medicinal Chemistry**. V. 14, p. 239-252, 2014.
- KOJI, S., KAZUYOSHI, F., ATSUHIKO, I., HIROSHI, K., HIDEAKI, O. Differential recovery of terpene hydrocarbons and oxygenated compounds from condensates containing essential oil discharged during concentration of citrus juices using a ceramic membrane. **Food Sci. Technol. Res**. v. 9, n1, p. 11–16, 2003.
- KONDO, M.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. Fractional Extraction by Supercritical Carbon Dioxide for the Deterpenation of Bergamot Oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.39, p.4745-4748, 2000.
- KOSHIMA, C. C.; UMEDA, T. K.; NAKAMOTO, K. T.; VENÂNCIO, L. L.; ARACAVAL, K. K.; RODRIGUES, C. E. C. (Liquid + liquid) equilibrium for systems composed of clove and allspice essential oil compounds and hydrous ethanol at T = 298.2 K. **J. Chem. Thermodynamics**. v.95, p. 54–62, 2016.
- LAGO, S.; RODRÍGUEZ, H.; SOTO, A.; ARCE, A. Deterpenation of Citrus Essential Oil by Liquid-Liquid Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids. **J. Chem. Eng. Data**. v. 56, p. 1273–1281, 2011.
- LAGO S.; RODRÍGUEZ, H.; SOTO, A.; ARCE, A. Alkylpyridinium Alkylsulfate Ionic Liquids as Solvents for the Deterpenation of Citrus Essential Oil. **Separation Science and Technology**. v. 47, p. 292–299, 2012.
- LAGO, S.; RODRIGUEZ, H.; ARCE, A.; SOTO, A. Improved concentration of citrus essential oil by solvent extraction with acetate ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**. v. 361, p.37-44, 2014.
- LAN, W.; WANG, S.; CHEN, M.; SAMEEN, D. E.; LEE, K.; LIU, Y. Developing poly(vinyl alcohol)/chitosan films incorporate with Dlimonene: Study of structural, antibacterial, and fruit preservation properties. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 145, p. 722–732, 2020.
- LAWRENCE, B.M. Cap 3: The isolation of aromatic materials from natural plant products. In. Silva, K.T. **A manual on the essential oil industry**. *United Nations Industrial Development Organization*, Vienna, Áustria, 1995.

- LEMONIS, I., TSIMOGIANNIS, D., LOULI, V., VOITSAS, E., OREOPOULOU, V., MAGOULAS, K. Extraction of Dittany (*Origanum dictamnus*) using supercritical CO₂ and liquid solvent. **J. Supercrit. Fluids.** v. 76, p. 48–53, 2013.
- LETIZIA, C.S.; COCCHIARA, J.; LALKO, J.; API, A.M. Fragrance material review on linalol. **Food and Chemical Toxicology.** v. 41, p. 943–964, 2003.
- LI, J.; LI, T.; PENG, C.; LIU, H. Extractive Distillation with Ionic Liquid Entrainers for the Separation of Acetonitrile and Water. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 58, p. 5602-5612, 2019.
- LI, S.; CHEN, F.; JIA, J.; LIU, Z.; GU, H.; YANG, L.; WANG, F.; YANG, F. Ionic liquid-mediated microwave-assisted simultaneous extraction and distillation of gallic acid, ellagic acid and essential oil from the leaves of *Eucalyptus camaldulensis*. **Separation and Purification Technology.** v. 168, p. 8–18, 2016.
- LIU, T.; SUI, X.; ZHANG, R.; YANG, L.; ZU, Y.; ZHANG, L.; ZHANG Y.; ZHANG, Z. Application of ionic liquids based microwave-assisted simultaneous extraction of carnosic acid, rosmarinic acid and essential oil from *Rosmarinus officinalis*. **Journal of Chromatography A.** v. 1218, p. 8480-8489, 2011.
- LIU, Y.; HEYING, E.; TANUMIHARDJO, S. A. History, Global Distribution, and Nutritional Importance of Citrus Fruits. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.** v. 11, p. 530-545, 2012.
- LOPES, D.; RAGA, A. C.; STUART, G. R. OLIVEIRA, J. V. Influence of Vacuum Distillation Parameters on the Chemical Composition of a Five-Fold Sweet Orange Oil (*Citrus sinensis* Osbeck). **J. Essent. Oil Res.** v. 15, p. 408-411, 2003.
- LOU, Z., CHEN, J., YU, F., WANG, H., KOU, X., MA, C., and ZHUS, S. The antioxidant, antibacterial, antibiofilm activity of essential oil from *Citrus medica* L. var. *sarcodactylis* and its nanoemulsion, **LWT Food Sci. Technol.** v.80, p. 371–377, 2017.
- MAAG, H. Fatty Acid Derivatives: Important Surfactants for Household, Cosmetic and Industrial Purposes. **JAOCs.** v. 61, n. 2, 1984.
- MACÍAS, M. A.; GARCÍA, V. O.; PÉREZ, C. T. Main extraction methods and emerging Technologies for essential oils extraction. Essential oils production, applications and health benefits. **Biochemistry research trends.** p.21-36, 2018
- MADZIMBAMUTO, T.F.N.; SCHWARZ, C.E.; KNOETZE, J. H. Supercritical fractionation of *Agathosma* (buchu) essential oil. Part I: Measurement of binary phase equilibria. **J. of Supercritical Fluids.** v.107, p. 612–623, 2016.
- MARCINIAK, A. Influence of cation and anion structure of the ionic liquid on extraction processes based on activity coefficients at infinite dilution. A review. **Fluid Phase Equilibria.** v. 294, p. 213–233, 2010.

- MARTINS, M. A. R.; DOMÁNSKA, U.; SCHRODER, B.; COUTINHO, J. A. P.; PINHO, S. P. Selection of Ionic Liquids to be Used as Separation Agents for Terpenes and Terpenoids. **ACS Sustainable Chem. Eng.** v. 4, p. 548–556, 2016.
- MASANGO, P. Cleaner production of essential oils by steam distillation. **Journal of Cleaner Production.** v.13, p.833-839, 2005.
- MATURA, M.; GOOSSENS, A.; BORDALO, O.; BRAVO, B.G.; MAGNUSSON, K.; WRANGSJO, K.; KARLBERG, A. T. Oxidized citrus oil (R-limonene): A frequent skin sensitizer in Europe. **J AM ACAD DERMATOL.** v.4, p. 709-714, 2002.
- MATURA, M.; SKOLD, M.; BORJE, A.; ANDERSE, K. E.; BRUZE, M.; FROSC, P.; GOOSSENS, A.; JOHANSEN, J.D.; SVEDMAN, C.; WHITE, I. R.; KARLBERG, A. T. Not only oxidized R-(+)- but also S-(-)-limonene is a common cause of contact allergy in dermatitis patients in Europe. **Contact Dermatitis,** v. 55, p. 274–279, 2006.
- MATSUDA, H.; NORIZUKI, Y.; KAWAI, M.; KURIHARA, K.; TOCHIGI, K. OCHI, K. Liquid–Liquid Equilibria for Extraction of Citrus Essential Oil Using Ionic Liquids. **J Solution Chem.** V.43, p. 1561–1573, 2014.
- MAXIMO, G. J.; FERREIRA, M. C.; SHIOZAWA, S.; BESSA, L. C. B. A.; MEIRELLES, A. J. A.; BATISTA, E.D.C. Liquid Liquid and Vapor Liquid Liquid Equilibrium in Food Processes. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering.** Chapter 7, p. 275-334, 2019.
- MCGRAW, G.W.; HEMINGWAY, R.W.; INGRAM, L.L.; CANADY, C.S.; MCGRAW, W.B. Thermal degradation of terpenes: camphene, Δ^3 -carene, limonene, and α -terpinene, **Environ. Sci. Technol.** v. 33, p. 4029–4033, 1999.
- MECK, W. H., WILLIAMS, C. L. Choline supplementation during prenatal development reduces proactive interference in spatial memory. **Developmental Brain Research** 118 (1999) 51-59.
- MEHL, F.; MARTI, G.; BOCCARD, J.; DEBRUS, B.; MERLE, P.; DELORT, E.; BAROUX, L.; RAYMO, V. VELAZCO, M. I.; SOMMER, H.; WOLFENDEER J-L.; RUDAZ, S. Differentiation of lemon essential oil based on volatile and non-volatile fractions with various analytical techniques: a metabolomic approach. **Food Chemistry.** v. 143, p. 325–335, 2014.
- MIRAN, M. S.; KINOSHITA, H.; YASUDA, T.; SUSAN, A.B.H.; WATANABE, M. Hydrogen bonds in protic ionic liquids and their correlation with physicochemical properties. **Chem. Commun.,** v. 47, p. 12676–12678, 2011.
- MISHARINA, T. A.; POLSHKOV, A. N. Polshkov; RUCHKINA, E. L.; MEDVEDEVA, I. B. Changes in the Composition of the Essential Oil of Marjoram during Storage. **Applied Biochemistry and Microbiology,** v. 39, p. 311–316, 2003.
- MOHAMMED, F.; QASIM, M.; AIDAN, A. A.; DARWISH, N.A. Measurement and correlation of isobaric binary vapor-liquid equilibria for water and 2-propanol each with 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate. **Journal of Molecular Liquids.** v. 264, p. 534–542, 2018.

- MUNOZ, G.A.L.; LÓPEZ, J.A. B. Photothermal characterization of citrus essential oils and their derivatives. **Thermochemica Acta**, v. 579, p. 40–44, 2014.
- NAVARRO, P.; MORENO, D.; ÁLVAREZ, J.; SANTIAGO, R.; HOSPITALBENITO, D.; FERRO, V. R.; PALOMAR, J. Stripping Columns to Regenerate Ionic Liquids and Selectively Recover Hydrocarbons Avoiding Vacuum Conditions. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 58, p. 20370-20380, 2019.
- NAVARRETE, A.; MATO, R.B.; DIMITRAKIS G.; LESTER, E.; ROBINSON, J.R.; COCERO, M.J., KINGMAN, S. Measurement and estimation of aromatic plant dielectric properties. Application to low moisture Rosemary. **Industrial Crops and Products**. v. 33, p. 697–703, 2011.
- NEGRO, V., RUGGERI, B, MANCINI, G, FINO, D. Recovery of D-limonene through moderate temperature extraction and pyrolytic products from orange peels. **J Chem Technol Biotechnol**. v. 92, p. 1186- 1191, 2016.
- NJOROGE, S. M.; UKEDA, H.; SAWAMURA, M. Changes of the Volatile Profile and Artifact Formation in Daidai (*Citrus aurantium*) Cold-Pressed Peel Oil on Storage. **J. Agric. Food Chem.** v. 51, p. 4029–4035, 2003.
- OZTURK, B.; ESTEBAN, J.; GONZALEZ-MIQUEL, M. Deterpenation of Citrus Essential Oils Using Glycerol-Based Deep Eutectic Solvents. **J. Chem. Eng. Data**. v. 63, p. 2384–2393, 2018.
- OZTURK, B.; GONZALEZ-MIQUEL, M., Alkanediol-based deep eutectic solvents for isolation of terpenoids from citrus essential oil: experimental evaluation and COSMO-RS studies, **Sep. Pur. Tech.** v. 227, p., 115707, 2019.
- PALAZZOLO, E.; LAUCIDINA, V. A.; GERMANÀ, M. A. Current and Potential Use of Citrus Essential Oils. **Current Organic Chemistry**, v. 17, p. 3042-3049, 2013.
- PASSOS, H.; FERREIRA, A. R.; CLÁUDIO, A. F. M.; COUTINHO, J. A. P.; FREIRE, M. G. Characterization of aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and a citrate-based biodegradable salt. **Biochemical Engineering Journal**. v. 67, p.68–76, 2012.
- PASSOS, H.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic Liquid Solutions as Extractive Solvents for Value-Added Compounds from Biomass. **Green Chem.** v. 16, p. 4786–4815, 2014.
- PASSOS, H.; KHAN, I.; MUTELET, F.; OLIVEIRA, M. B.; CARVALHO, P.J.; SANTOS, L. M. N. B. F.; HELD, C.; SADOWSKI, G. FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. H. M. Vapor-liquid equilibria of water + alkylimidazolium-based ionic liquids: measurements and perturbed-chain statistical associating fluid theory modeling, **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 53, p. 3737–3748, 2014.
- PENA-PEREIRA, F.; NAMIESNIK, J. Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes. **ChemSusChem**. v.7, p. 1784 – 1800, 2014.

- PEREIRA, C. G. CHAPTER 6 Vapor-Liquid Equilibrium in Food Processes. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering**. p.217-274, 2019.
- PÉREZ, J. S. G.; BERMÚDEZ, S. P. C.; GALLEGOS, A. A.; SALAZAR, C. S.; RODRÍGUES, J.R.; QUIROZ, R. C.; LQBAL, H. M.N, SALDÍVAR, R. P. Influence of Supercritical CO₂ Extraction on Fatty Acids Profile, Volatile Compounds and Bioactivities from *Rosmarinus officinalis*. **Waste and Biomass Valorization**. v.11, p. 1527-1537, 2018.
- PERINI, J. F.; SILVESTRE, W. P.; AGOSTINI, F.; TOSS, D.; PAULETTI, G. F. Fractioning of Orange (*Citrus sinensis* L.) essential oil using vacuum fractional distillation. **Separation Science and Technology**. DOI: 10.1080/01496395.2017.1290108. 2017.
- PERNAK, J.; GOC, I.; MIRSKA, I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion. **Green Chemistry**. v. 6, p. 323-329, 2004.
- POURMORTAZAVI, S. M.; HAJIMIRSADEGHI, S. S. Supercritical fluid extraction in plant essential and volatile oil analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1163, p. 2–24, 2007.
- PRAKASH, B.; KEDIA, A.; MISHRA, P. K.; DUBEY, N.K. Plant essential oils as food preservatives to control moulds, mycotoxin contamination and oxidative deterioration of agri-food commodities e Potentials and challenges. **Food Control**, v. 47, p.381-391, 2015.
- PUTRI, D.K.Y.; DEWI, I.E.P.; KUSUMA, H.S.; MAHFUD, M. Extraction of an essential oil from fresh cananga flowers (*Cananga odorata*) using solvent-free microwave method. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**. v. 54, p. 793-802, 2019.
- QIN, Z; CHENG, H.; SONG, Z.; JI, L.; LIFANG, C.; QI, Z. Selection of deep eutectic solvents for extractive deterpenation of lemon essential oil. **Journal of Molecular Liquids**. v. 350, 2022.
- RADULOVA, G.M.; SLAVOVA, T. G.; KRALCHEVSKY, P. A.; BASHEVA, E. S.; MARINOVA, K. G.; DANOV, K. D. Encapsulation of oils and fragrances by core-in-shell structures from silica particles, polymers and surfactants: The brick-and-mortar concept. *Colloids and Surfaces A*, v. 559, p. 351–364, 2018.
- RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Phase behaviour of the binary system ethane+limonene. **Journal of Supercritical Fluids**. V. 22, p. 93–102, 2002.
- RAEISSI, S.; ASENSI, J. C.; PETERS, C. J. Phase behavior of the binary system ethane+linalol. **Journal of Supercritical Fluids**. V. 24, p. 111–121, 2002.
- RAEISSI, S.; PETERS, C. J. Experimental Determination of HighPressure Phase Equilibria of the Ternary System Carbon Dioxide +limonene+linalol. **J. Supercrit. Fluids**. v. 35, p. 10–17, 2005.

RIDDICK, J. A.; BUNGER, W. B.; SAKANO, T. Organic Solvents; ed. 4 Ed: John Wiley: New York, 1986

RUIZ, B.; FLOTATS, X. Citrus essential oils and their influence on the anaerobic digestion process: An overview. **Waste Management**. v. 34, p. 2063–2079, 2014.

SAKAMOTO, K.; FUJII, K.; INOUE, A.; KOZUKA, H.; OHTA, H. Differential Recovery of Terpene Hydrocarbons and Oxygenated Compounds from Condensates Containing Essential Oil Discharged during Concentration of Citrus Juices Using a Ceramic Membrane. **Food Sci. Technol. Res.**, v. 9, p. 11–16, 2003

SALINAS, F.; VARDANEGA, R.; ÁLVAREZ, C. E.; JIMENÉZ, D.; MUNOZ, W. B.; DOMINGUÉZ, R. M.C.; MEIRELES, M.A.A.; MEZQUITA, P. C. Supercritical fluid extraction of chañar (*Geoffroea decorticans*) almond oil: Global yield, kinetics and oil characterization. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 161, n. 104824, 2020.

SALHA, G. B.; DÍAZC, R. H.; LABIDIC, J.; ABDERRABBA, M. Deterpenation of *Origanum majorana* L. essential oil by reduced pressure steam distillation. **Industrial Crops & Products**. v. 109, p. 116-122, 2017.

SAHIN, F.; GULLUCE, M.; DAFERERA, D.; SOKMEN, A.; SOKMEN, M.; POLISSIOU, M.; AGAR, G.; OZER, H. Biological activities of the essential oils and methanol extract of *Origanum vulgare* ssp. *vulgare* in the Eastern Anatolia region of Turkey. **Food Control**, v. 15, p. 549557, 2004.

SARROU, E.; CHATZOPOULOU, P.; THERIOU, K. D.; THERIOS, I. Volatile Constituents and Antioxidant Activity of Peel, Flowers and Leaf Oils of *Citrus aurantium* L. Growing in Greece. **Molecules**. v. 18, p. 10639-10647, 2013.

SCHERER, R.; WAGNER, R.; DUARTE, M. C. T.; GODOY, H. T. Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.11, n.4, p. 442- 449, 2009.

SCOPUS. **Base de dados**. Disponível em: < <https://www.scopus.com/>> Acessado em: 23 de Janeiro de 2018.

SILVA, J. M. A.; GUERRA, I. GONÇALVES, M. J.; CAVALEIRO, C.; CRUS, M. T.; FIGUEIRINHA, A.; SALGUEIRO, L. Chemical composition of *Crithmum maritimum* L. essential oil and hydrodistillation residual water by GC-MS and HPLC-DAD-MS/MS, and their biological activities. **Industrial Crops & Products**. v. 149, p. 1-9, 2020.

SILVA, R. P.F.F.; SANTOS, T. A.P. R.; DUARTE, A. C. Supercritical fluid extraction of bioactive compounds. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 76, p. 40–51, 2016.

SILVESTRE, W. P.; AGOSTINI, F.; MUNIZ, L. A. R.; PAULETTI, G. F. Fractioning of green mandarin (*Citrus deliciosa* Tenore) essential oil by vacuum fractional distillation. **J Food Eng**. v. 178, p. 90-94, 2016.

SILVESTRE, W. P.; MEDEIROS, F.; AGOSTINI, F.; TOSS, D.; PAULETTI, G. Fractionation of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) essential oil using vacuum fractional distillation. **J Food Sci Technol**. v. 56, p. 5422-5434, 2019.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7 ed., Editora LTC 2007, p. 638.

SOUSA, A.R. S.; RAEISSI, S.; RICARDO, A. A.; DUARTE, C. M. M.; PETERS, C. J. High pressure phase behavior of the system ethane + orange peel oil. **J. of Supercritical Fluids**. v. 29, p. 59–67, 2004.

STRANO, M. C.; CALANDRA, M.; ALOISI, V.; RAPISARDA, P.; STRANO, T.; RUBERTO, G. Hot water dipping treatments on Tarocco orange fruit and their effects on peel essential oil. **Postharvest Biology and Technology**. v. 94, p. 26-34, 2014.

STUART, G. R.; LOPES, D.; OLIVEIRA J. V. Deterpenation of brazilian Orange peel oil by vacuum distillation. **Journal of the American oil's chemists' society**. v. 78, n.10, p. 1041-1044, 2001.

SUN, L. X.; WANG, K.; LIAO, D. K.; WEI, T. Y.; CHEN, X.P.; TONG, Z. F. Measurement and Correlation of Vapor–Liquid Equilibrium Data for β -Pinene + *p*-Cymene + (*S*)-(-)-Limonene at Atmospheric Pressure. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v.56; n. 4, p. 1378-1382, 2011.

SURBURG, H.; PANTEN, J. **Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses**. 5 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Alemanha), 2006.

SUSAN, M. A. B. H.; NODA, A.; MITSUSHIMA, S.; WATANABE, M. Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. **Chemical Communications**. v. 8, p. 938-939, 2003.

TARIQ, M.; FORTE, P. A. S.; GOMES, M. F. C.; LOPES, J. N. C.; REBELO, L. P. N. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion. **J. Chem. Thermodyn**. v. 41, p. 790-798, 2009.

TERAMUKAI, K.; KAKUI, S.; BEPPU, F.; HOSOKAWA, M.; MIYASHITA, K. Effective extraction of carotenoids from brown seaweeds and vegetable leaves with edible oils. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 60, p. 1-8 , 2020.

Tetra Pak. **The orange book**. Tetra Pak processing systems AB. Sweden, 1998.

Tetra Pak. **The orange book**. Disponível em: < <http://orangebook.tetrapak.com/>>, Acessado em 03 de novembro de 2021.

TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; MOTA, F. L.; MACEDO, E. A.; RODRIGUES, A. E. Evaluation of Group-Contribution Methods To Predict VLE and Odor Intensity of Fragrances. *Ind. Eng. Chem. Res.*v.50, p. 9390–9402, 2011.

The United States Code of the Food Regulations, 2020. Disponível em: <<https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=182.60>> Acessado em 03 de novembro de 2021.

TRANCHIDA, P. Q.; BONACCORSI, I.; DUGO, P.; MODELLO, L.; DUGO, G. Analysis of Citrus essential oils: state of the art and future perspectives. A review. **Flavour Fragr. J.** v. 27, p. 98–123, 2012.

TUREK, C.; STINTZING, F.C. Stability of Essential Oils: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.** v.12, p. 40-53, 2013.

UN COMTRADE - **United Nations Commodity Trade Statistics Database.** Disponível em <<https://comtrade.un.org/data/>> Acessado em 04 de fevereiro de 2024.

USUKI, T.; MUNAKATA, K. Extraction of Essential Oils from the Flowers of *Osmanthus fragrans* var. *aurantiacus* Using an Ionic Liquid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* v. 90, n.10, p. 1105-1110, 2017.

USDA - **United States Department of Agriculture.** Disponível em:<<https://apps.fas.usda.gov/psdonline/circulars/citrus.pdf>> Acessado em 04 de fevereiro de 2023.

VAGI, E., SIMANDI, B., SUHAJDA, A., HETHELYI, E. Essential oil composition and antimicrobial activity of *Origanum majorana* L. extracts obtained with ethyl alcohol and supercritical carbon dioxide. **Food Res. Int.** v. 38, p. 51–57, 2005.

VALDERRAMA, J.O; SANGA, W.W.; LAZZÚS, J. A. Critical Properties. Normal Boiling Temperature. and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 47, p. 1318-1330, 2008.

VALLANA, F. M. F.; GIRLING, R. P.; GUNARATNE, H. Q. N.; HOLLAND, L. A. M.; MCNAMEE, P. M.; SEDDON, K. R.; STONEHOUSE, J. R.; TODINI, O. Ionic liquids as modulators of fragrance release in consumer goods. **New J.Chem.,** v. 40, p. 9958-9967, 2016.

VÁRON, E. Y.; LI, Y.; BALCELLS, M., GARAYOA, R. C.; TIXIER, A. S. F.; CHEMAT, F. Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green Oleo-Extraction, Purification and Formulation of Food and Natural Products. **Molecules.** v. 22, p. 1474-1497, 2017.

VENTURA, S. P. M.; SILVA, F. A.; QUENTAL, M. V.; MONDAL, D.; FEIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. **Chem. Rev.** v. 117, p. 6984–7052, 2017.

WILKES, J. S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents. **Green Chemistry.** v. 4, n.(2), p. 73–80, 2002.

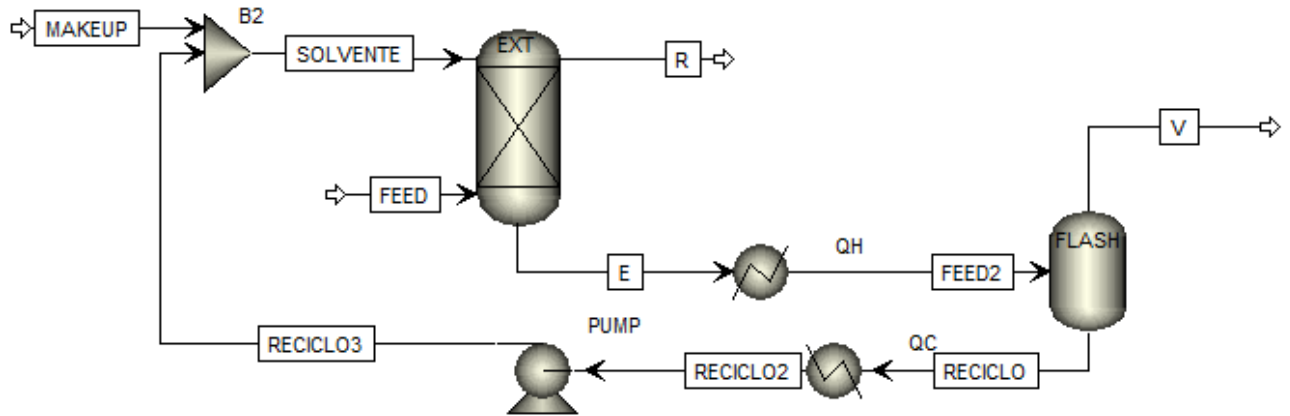
- WONG, Y.C.; MUDZAQQIR, A. M. Y., NURDIYANA, W.A. W. Extraction of Essential Oil from Cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*). **ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY**. v. 30, p. 37-47, 2014.
- WU, M.; CHENG, H.; CHEN, L.; QI, Z. Extractive deterpenation of citrus essential oils using quaternary ammonium-based deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**. v. 336, 2021.
- XAVIER, V. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. P. Predicting VLE and Odor Intensity of Mixtures Containing Fragrances with COSMO-SAC. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. V. 59, n. 5, p. 2145-2154, 2020.
- YANG, H.; CHENB, L.; ZHOUA, C.; YUA, X.; YAGOUBC, A. E. A.; MAA, H. Improving the extraction of L-phenylalanine by the use of ionic liquids as adjuvants in aqueous biphasic systems. **Food Chemistry**. v. 245, P.346-352, 2018.
- YOSHIO, I.; MAKOTO, I.; SATOSHI, T.; SHINICHI, O.; YASUHIKO, A. Entrainer effect of ethanol on high-pressure vapor-liquid equilibria for supercritical carbon dioxide + limonene + linalol system. **Journal of Chemical and Engineering Data**. v. 50, n. 6, p. 1844 – 1847, 2005.
- YU, G.W.; NIE, J.; SONG, Z.Y.; LI, Z.G.; LEE, M. R.; WANG, S. P. Microwave-Assisted Simplified Simultaneous Distillation Coupled with Ionic Liquid Pretreatment for the Analysis of Essential Oil in *Schisandra sphenanthera*. **Journal of Chromatographic Science**. v. 55, n. 10, p. 1051–1058, 2017.
- YUE, K.; ZHOU, G. Isobaric vapor–liquid equilibrium for ethyl acetate + ethanol with ionic liquids [MMIM][DMP] and [OMIM][PF6] as entrainers. **Journal of Molecular Liquids**. v.348, p. 118404, 2022.
- ZAKRZEWSKA, M. E.; BOGEL-LUKASIK, E.; BOGEL-LUKASIK, R. Solubility of Carbohydrates in Ionic Liquids. **Energy Fuels**. v. 24, p. 737–745, 2010.
- ZEXIAN, Q.; HONGYE, C.; ZHEN, S.; LIJUN. L.; LIFANG, C.; ZHIWEN, Q. Selection of deep eutectic solvents for extractive deterpenation of lemon essential oil. **Journal of Molecular Liquids**. v. 35015, 2022.
- ZHANG, Y. H.; YU, A. Microwave Extraction of Essential Oils from Dried Fruits of *Illicium verum* Hook. f. and *Cuminum Cyminum* L. using Ionic Liquid as the Microwave Absorption Medium. **J. Sep. Sci.** v. 32, p. 3544–3549, 2009.
- ZHANG, Q.G.; CAI, S.Y.; ZHANG, W.B.; LAN, Y. L.; ZHANG, X.Y. Density, viscosity, conductivity, refractive index and interaction study of binary mixtures of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate with methyldiethanolamine. **J. Mol. Liq.** v. 233, p. 471-478, 2017.
- ZHAO, J.; JIANG, X.C.; LI, C.X.; WANG, Z.H. Vapor Pressure Measurement for Binary and Ternary Systems Containing a Phosphoric Ionic Liquid. **Fluid Phase Equilib.** v. 247, p. 190–198, 2006.

ZHENG, P.; WANG, L.; CHEN, X.; WEI, X.; LIANG, J.; WU, J. Excess Gibbs Energies and Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium for Citral + Linalol, Citral + α -Pinene, and Linalol + α -Pinene Systems Using Headspace Gas Chromatography. **J. Chem. Eng. Data.** v. 65, p. 3593–36043, 2020.

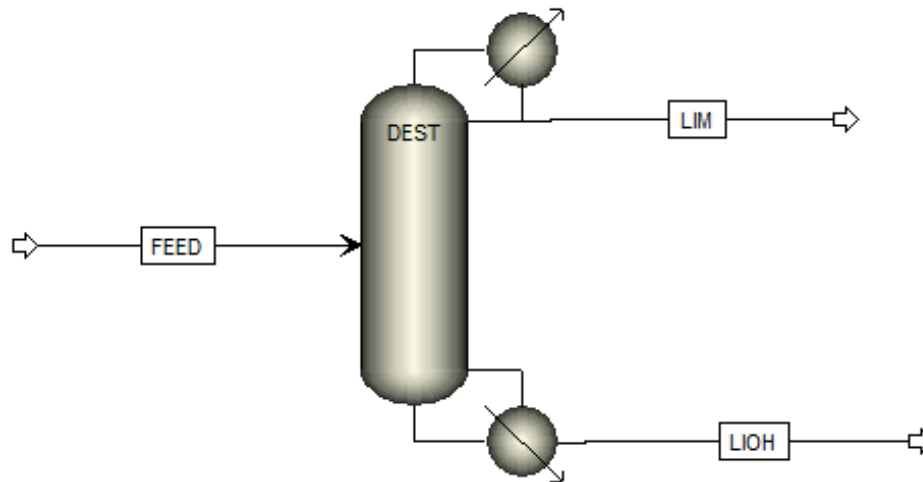
ZOREBSKI, E.; MUSIAL, M.; BAHUSZYNSKA, K.; ZOREBSKI, M.; DZIDA, M. Isobaric and Isochoric Heat Capacities as Well as Isentropic and Isothermal Compressibilities of Diand Trisubstituted Imidazolium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 57, p. 5161–5172; 2018.

ZWENGER, S.; BASU, C. Plant terpenoids: applications and future potentials. **Biotechnology and Molecular Biology Reviews.** v. 3 n. 1, p. 001-007, 2008.

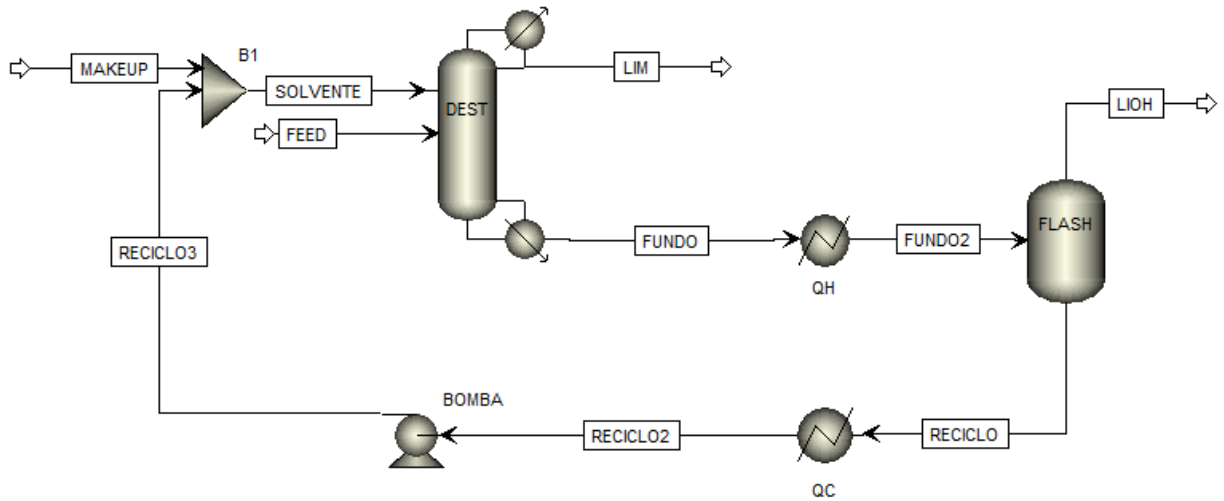
ANEXOS

ANEXO 1: Imagens dos processos simulados no *software Aspen Plus*

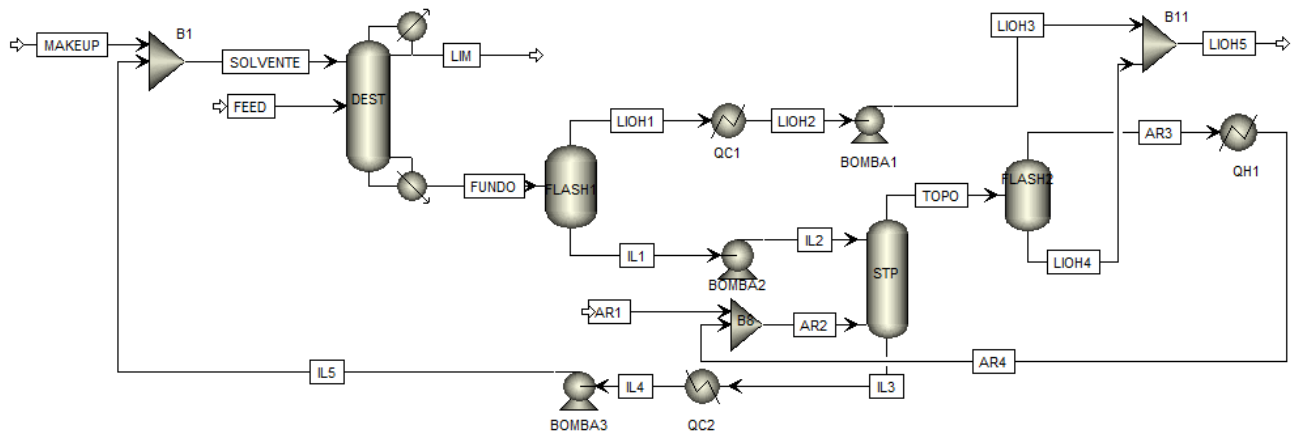
A.1. 1 - Simulação construída no Aspen plus para o processo de extração



A.1. 2 - Simulação construída no Aspen plus para o processo de destilação simples



A.1. 3 - Simulação construída no Aspen plus para o processo de destilação extrativa



A.1. 4 - Simulação construída no Aspen plus para o processo de destilação extrativa com coluna de *stripping*

ANEXO 2: Dados experimentais de temperatura e pressão de vapor para limoneno e linalol

Tabela 19 - Dados experimentais de pressão de vapor para o limoneno e linalol

| T/K | P ^S /Kpa | T/K | P ^S /Kpa |
|----------|---------------------|--------|---------------------|
| Limoneno | | | |
| 326,33 | 1 | 407,65 | 30 |
| 334,02 | 1,5 | 417,05 | 40 |
| 344 | 2,5 | 424,59 | 50 |
| 359,25 | 5 | 431,22 | 60 |
| 369,1 | 7,5 | 437,39 | 70 |
| 376,12 | 10 | 442,53 | 80 |
| 395,13 | 20 | | |
| Limoneno | | | |
| 352,29 | 1 | 429,04 | 30 |
| 359,2 | 1,5 | 438,05 | 40 |
| 368,93 | 2,5 | 445,3 | 50 |
| 382,85 | 5 | 451,71 | 60 |
| 391,9 | 7,5 | 456,99 | 70 |
| 398,92 | 10 | 462,00 | 80 |
| 409,14 | 15 | 466,63 | 90 |
| 417,05 | 20 | | |

Incerteza: $u(T) = 0,1$ K e $u(P) = 0,005$ kPa

ANEXO 3: Dados experimentais dos ELV binários e ternários

- **Binário Limoneno e Linalol**

Tabela 20 – Dados experimentais de ELV para o sistema binário Limoneno (1) e Linalol (2) a 5 kPa

| Limoneno (1) + Linalol (2) | | | | | |
|----------------------------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|
| T/K | x ₁ | y ₁ | T/K | x ₁ | y ₁ |
| 359,18 | 0,9812 | 0,9998 | 367,89 | 0,3913 | 0,7096 |
| 360,09 | 0,9217 | 0,9661 | 369,49 | 0,3459 | 0,6574 |
| 360,42 | 0,8483 | 0,9381 | 370,31 | 0,3172 | 0,6272 |
| 361,87 | 0,7714 | 0,9064 | 371,01 | 0,2837 | 0,5954 |
| 362,95 | 0,6844 | 0,8722 | 371,92 | 0,2609 | 0,5639 |
| 363,30 | 0,6436 | 0,8601 | 372,46 | 0,2412 | 0,5462 |
| 363,35 | 0,6537 | 0,864 | 373,63 | 0,207 | 0,4945 |
| 363,77 | 0,6242 | 0,8521 | 374,67 | 0,1741 | 0,4439 |
| 364,16 | 0,5991 | 0,8356 | 376,66 | 0,1134 | 0,3408 |
| 365,11 | 0,5529 | 0,8123 | 378,67 | 0,0716 | 0,246 |
| 366,79 | 0,4475 | 0,747 | 380,50 | 0,033 | 0,1379 |

Composições estão expressas em frações molares

Incerteza: $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,005$ kPa, $u(x_1) = 0,003$, $u(x_2) = 0,004$, $u(y_1) = 0,003$ e $u(y_2) = 0,004$

- **Binário Linalol e Líquido iônico**

Tabela 21 - Dados experimentais de ELV para o sistema binário Linalol (1) + Líquido iônico (2) a 5 kPa

| Linalol (1) + [C ₂ mim][OAc] (2) | | | | | |
|---|----------------|--------|----------------|--------|----------------|
| T/K | x ₁ | T/K | x ₁ | T/K | x ₁ |
| 382,86 | 0,9736 | 393,05 | 0,7001 | 404,66 | 0,5435 |
| 383,16 | 0,9468 | 394,31 | 0,6805 | 406,48 | 0,5275 |
| 383,87 | 0,8963 | 395,39 | 0,6652 | 408,13 | 0,4992 |
| 385,50 | 0,8438 | 396,12 | 0,6582 | 409,61 | 0,4634 |
| 386,94 | 0,8014 | 398,31 | 0,6332 | 410,85 | 0,4478 |
| 388,52 | 0,7698 | 399,69 | 0,6153 | 413,12 | 0,4134 |
| 390,67 | 0,735 | 401,78 | 0,5904 | 414,35 | 0,3847 |
| 391,85 | 0,7176 | 403,29 | 0,5695 | 416,15 | 0,3643 |
| | | | | 417,12 | 0,3533 |
| Linalol (1) + [C ₄ mim][OAc] (2) | | | | | |
| T/K | x ₁ | T/K | x ₁ | T/K | x ₁ |
| 382,85 | 1 | 391,96 | 0,7505 | 406,85 | 0,5102 |
| 383,45 | 0,9749 | 393,99 | 0,7298 | 409,05 | 0,4914 |
| 384,44 | 0,9148 | 395,95 | 0,7052 | 412,15 | 0,4354 |
| 385,5 | 0,8865 | 398,44 | 0,6597 | 414,25 | 0,407 |
| 386,61 | 0,8648 | 401,12 | 0,6044 | 419,06 | 0,3589 |
| 388,64 | 0,8158 | 402,41 | 0,5854 | 421,12 | 0,3349 |
| 389,59 | 0,7981 | 404,44 | 0,5508 | 422,69 | 0,3159 |

Composições estão expressas em frações molares
 Incerteza: $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,005$ kPa, $u(x_1) = 0,001$

• **Ternário Limoneno, Linalol e Líquido iônico**

Tabela 22 – Dados de ELV a 5 kPa para limoneno (1) + linalol (2) + [C₂mim][OAc] (3)

| T/K | x ₁ | x ₂ | y ₁ | y ₂ | T/K | x ₁ | x ₂ | y ₁ | y ₂ |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 360,09 | 0,4903 | 0,2736 | 0,9349 | 0,0651 | 374,23 | 0,1367 | 0,7202 | 0,5713 | 0,4287 |
| 360,45 | 0,4708 | 0,2844 | 0,9298 | 0,0702 | 375,80 | 0,1119 | 0,7489 | 0,5388 | 0,4612 |
| 360,71 | 0,5033 | 0,2808 | 0,9559 | 0,0441 | 377,13 | 0,0907 | 0,7736 | 0,4391 | 0,5609 |
| 361,61 | 0,3629 | 0,3490 | 0,9088 | 0,0912 | 378,25 | 0,0819 | 0,8244 | 0,3940 | 0,6060 |
| 361,76 | 0,4402 | 0,3459 | 0,9469 | 0,0531 | 378,61 | 0,0755 | 0,8273 | 0,3868 | 0,6132 |
| 362,28 | 0,3268 | 0,3797 | 0,8835 | 0,1165 | 379,39 | 0,0660 | 0,8293 | 0,3216 | 0,6784 |
| 362,64 | 0,6623 | 0,2657 | 0,9119 | 0,0881 | 379,71 | 0,0575 | 0,8294 | 0,3201 | 0,6799 |
| 363,07 | 0,3672 | 0,4200 | 0,9150 | 0,0850 | 379,96 | 0,0543 | 0,8532 | 0,2762 | 0,7238 |
| 363,21 | 0,6124 | 0,3420 | 0,8828 | 0,1172 | 380,19 | 0,0516 | 0,8738 | 0,2532 | 0,7468 |
| 363,46 | 0,5750 | 0,3609 | 0,8897 | 0,1103 | 380,87 | 0,0421 | 0,8555 | 0,2466 | 0,7534 |
| 363,99 | 0,5230 | 0,3907 | 0,9045 | 0,0955 | 381,38 | 0,0598 | 0,2557 | 0,8626 | 0,1374 |
| 364,73 | 0,3246 | 0,4700 | 0,8942 | 0,1058 | 381,66 | 0,0352 | 0,8237 | 0,2362 | 0,7638 |
| 365,19 | 0,4480 | 0,4580 | 0,8591 | 0,1409 | 382,23 | 0,0264 | 0,8063 | 0,1766 | 0,8234 |
| 367,21 | 0,3456 | 0,5429 | 0,8140 | 0,1860 | 383,17 | 0,0198 | 0,8392 | 0,1253 | 0,8747 |
| 367,48 | 0,2941 | 0,5630 | 0,8148 | 0,1852 | 383,18 | 0,0315 | 0,7892 | 0,2079 | 0,7921 |
| 367,66 | 0,2566 | 0,5765 | 0,7989 | 0,2011 | 384,79 | 0,0244 | 0,7494 | 0,2003 | 0,7997 |
| 368,69 | 0,2419 | 0,5807 | 0,7961 | 0,2039 | 384,98 | 0,0482 | 0,4702 | 0,7315 | 0,2685 |
| 368,69 | 0,2361 | 0,5625 | 0,7947 | 0,2053 | 386,15 | 0,0250 | 0,7147 | 0,2462 | 0,7538 |
| 369,00 | 0,2430 | 0,5987 | 0,7598 | 0,2402 | 386,18 | 0,0207 | 0,7486 | 0,1795 | 0,8205 |
| 369,85 | 0,2204 | 0,6164 | 0,7316 | 0,2684 | 388,96 | 0,0196 | 0,6897 | 0,2382 | 0,7618 |
| 370,17 | 0,1904 | 0,4897 | 0,8597 | 0,1403 | 389,37 | 0,0344 | 0,5141 | 0,5025 | 0,4975 |
| 370,42 | 0,1933 | 0,5890 | 0,7595 | 0,2405 | 390,86 | 0,0298 | 0,4443 | 0,5436 | 0,4564 |
| 370,81 | 0,1979 | 0,6497 | 0,7055 | 0,2945 | 391,69 | 0,0162 | 0,6573 | 0,2263 | 0,7737 |
| 370,89 | 0,1660 | 0,5340 | 0,8115 | 0,1885 | 392,59 | 0,0185 | 0,6410 | 0,2310 | 0,7690 |
| 371,05 | 0,1528 | 0,4815 | 0,8266 | 0,1734 | 393,27 | 0,0269 | 0,5069 | 0,4708 | 0,5292 |
| 371,32 | 0,1458 | 0,5011 | 0,8363 | 0,1637 | 395,06 | 0,0273 | 0,3847 | 0,6011 | 0,3989 |
| 371,89 | 0,1833 | 0,6709 | 0,6595 | 0,3405 | 395,10 | 0,0195 | 0,4092 | 0,4370 | 0,5630 |
| 372,08 | 0,1583 | 0,6010 | 0,7426 | 0,2574 | 395,18 | 0,0131 | 0,5904 | 0,2148 | 0,7852 |
| 372,27 | 0,1730 | 0,6832 | 0,6488 | 0,3512 | 397,66 | 0,0098 | 0,5619 | 0,1967 | 0,8033 |
| 372,48 | 0,1369 | 0,4707 | 0,8423 | 0,1577 | 399,24 | 0,0153 | 0,3741 | 0,4499 | 0,5501 |
| 372,95 | 0,1456 | 0,5965 | 0,7574 | 0,2426 | 400,06 | 0,0098 | 0,2813 | 0,5412 | 0,4588 |
| 373,12 | 0,1455 | 0,6155 | 0,7332 | 0,2668 | 400,74 | 0,0065 | 0,5130 | 0,1597 | 0,8403 |
| 373,63 | 0,1349 | 0,5555 | 0,7329 | 0,2671 | 401,25 | 0,0124 | 0,3105 | 0,4685 | 0,5315 |
| 373,65 | 0,1448 | 0,7048 | 0,5816 | 0,4184 | 402,31 | 0,0260 | 0,2741 | 0,5662 | 0,4338 |
| 374,23 | 0,1312 | 0,5691 | 0,7239 | 0,2761 | 408,18 | 0,0093 | 0,2885 | 0,3333 | 0,6667 |

Composições estão expressas em frações molares
 Incerteza: $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,005$ kPa, $u(x_1) = 0,002$, $u(x_2) = 0,003$, $u(x_3) = 0,004$, $u(y_1) = 0,003$
 e $u(y_2) = 0,004$

Tabela 23 - Dados de ELV a 5 kPa para limoneno (1) + linalol (2) + [C₄mim][OAc] (3)

| T/K | x ₁ | x ₂ | y ₁ | y ₂ | T/K | x ₁ | x ₂ | y ₁ | y ₂ |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 362,43 | 0,0820 | 0,3157 | 0,9947 | 0,0053 | 377,69 | 0,0852 | 0,6421 | 0,4677 | 0,5323 |
| 362,64 | 0,3111 | 0,4022 | 0,9625 | 0,0375 | 377,86 | 0,0973 | 0,5978 | 0,6354 | 0,3646 |
| 364,05 | 0,2864 | 0,3902 | 0,9583 | 0,0417 | 378,39 | 0,0957 | 0,5664 | 0,6421 | 0,3579 |
| 364,21 | 0,2848 | 0,4039 | 0,9451 | 0,0549 | 378,65 | 0,0796 | 0,7249 | 0,4162 | 0,5838 |
| 364,45 | 0,5614 | 0,4054 | 0,8640 | 0,1360 | 378,96 | 0,073 | 0,8021 | 0,3171 | 0,6829 |
| 364,85 | 0,3218 | 0,4717 | 0,8700 | 0,1300 | 379,52 | 0,0681 | 0,7275 | 0,3578 | 0,6422 |
| 365,39 | 0,2875 | 0,4559 | 0,9358 | 0,0642 | 379,62 | 0,0832 | 0,5926 | 0,6075 | 0,3925 |
| 365,40 | 0,4941 | 0,4314 | 0,8443 | 0,1557 | 379,89 | 0,0778 | 0,5919 | 0,5635 | 0,4365 |
| 365,61 | 0,459 | 0,4595 | 0,8423 | 0,1577 | 380,57 | 0,0741 | 0,611 | 0,5335 | 0,4665 |
| 365,86 | 0,4254 | 0,465 | 0,8403 | 0,1597 | 380,78 | 0,0436 | 0,6609 | 0,3224 | 0,6776 |
| 365,92 | 0,2316 | 0,4153 | 0,9613 | 0,0387 | 381,27 | 0,0400 | 0,8137 | 0,2041 | 0,7959 |
| 366,26 | 0,2448 | 0,4438 | 0,9852 | 0,0148 | 381,58 | 0,0530 | 0,4238 | 0,7701 | 0,2299 |
| 366,61 | 0,3782 | 0,4925 | 0,8179 | 0,1821 | 381,61 | 0,0349 | 0,8216 | 0,1799 | 0,8201 |
| 366,93 | 0,3512 | 0,5109 | 0,8082 | 0,1918 | 381,82 | 0,0321 | 0,8502 | 0,1639 | 0,8361 |
| 367,41 | 0,3167 | 0,5217 | 0,8099 | 0,1901 | 381,9 | 0,0671 | 0,6109 | 0,4478 | 0,5522 |
| 368,08 | 0,1837 | 0,4137 | 0,9558 | 0,0442 | 382,36 | 0,0355 | 0,7649 | 0,2314 | 0,7686 |
| 368,26 | 0,2774 | 0,5307 | 0,7955 | 0,2045 | 382,39 | 0,0135 | 0,873 | 0,0614 | 0,9386 |
| 368,75 | 0,1529 | 0,4205 | 0,9582 | 0,0418 | 382,76 | 0,0108 | 0,8296 | 0,0511 | 0,9489 |
| 368,86 | 0,2521 | 0,5276 | 0,7929 | 0,2071 | 382,94 | 0,0094 | 0,8716 | 0,044 | 0,956 |
| 369,52 | 0,1765 | 0,4558 | 0,9004 | 0,0996 | 384,61 | 0,049 | 0,5973 | 0,4202 | 0,5798 |
| 369,87 | 0,2213 | 0,5373 | 0,7779 | 0,2221 | 384,87 | 0,0535 | 0,4275 | 0,7554 | 0,2446 |
| 370,24 | 0,178 | 0,4799 | 0,894 | 0,106 | 386,27 | 0,0567 | 0,3993 | 0,8298 | 0,1702 |
| 371,28 | 0,1979 | 0,5502 | 0,7593 | 0,2407 | 388,21 | 0,0522 | 0,5045 | 0,6731 | 0,3269 |
| 372,64 | 0,1691 | 0,5401 | 0,7571 | 0,2429 | 388,56 | 0,0426 | 0,5898 | 0,473 | 0,527 |
| 372,7 | 0,1802 | 0,6089 | 0,6662 | 0,3338 | 389,45 | 0,0439 | 0,5259 | 0,6031 | 0,3969 |
| 373,17 | 0,148 | 0,6233 | 0,6768 | 0,3232 | 391,25 | 0,0347 | 0,3013 | 0,7884 | 0,2116 |
| 373,21 | 0,1596 | 0,6296 | 0,6751 | 0,3249 | 392,11 | 0,0316 | 0,3925 | 0,7848 | 0,2152 |
| 374,19 | 0,1403 | 0,6331 | 0,6483 | 0,3517 | 396,66 | 0,024 | 0,3709 | 0,7216 | 0,2784 |
| 374,52 | 0,137 | 0,5508 | 0,7318 | 0,2682 | 397,23 | 0,0221 | 0,4788 | 0,4784 | 0,5216 |
| 374,63 | 0,1349 | 0,556 | 0,7043 | 0,2957 | 399,1 | 0,0207 | 0,426 | 0,5599 | 0,4401 |
| 374,73 | 0,1315 | 0,5536 | 0,7189 | 0,2811 | 403,58 | 0,0161 | 0,3981 | 0,5448 | 0,4552 |
| 374,73 | 0,1353 | 0,6405 | 0,6211 | 0,3789 | 405,10 | 0,0147 | 0,4218 | 0,4178 | 0,5822 |
| 374,91 | 0,1331 | 0,5168 | 0,7853 | 0,2147 | 407,27 | 0,0107 | 0,4246 | 0,4145 | 0,5855 |
| 375,33 | 0,1249 | 0,5471 | 0,6985 | 0,3015 | 407,43 | 0,0095 | 0,4664 | 0,5241 | 0,3444 |
| 375,8 | 0,1177 | 0,6855 | 0,5615 | 0,4385 | 408,87 | 0,0103 | 0,3826 | 0,6071 | 0,3163 |
| 375,95 | 0,1186 | 0,5675 | 0,6535 | 0,3465 | 410,13 | 0,007 | 0,3911 | 0,6019 | 0,2375 |
| 376,79 | 0,1019 | 0,6894 | 0,5199 | 0,4801 | | | | | |

Composições estão expressas em frações molares

Incerteza: $u(T) = 0,1$ K, $u(P) = 0,005$ kPa, $u(x_1) = 0,003$, $u(x_2) = 0,002$, $u(y_1) = 0,004$ e $u(y_2) = 0,004$

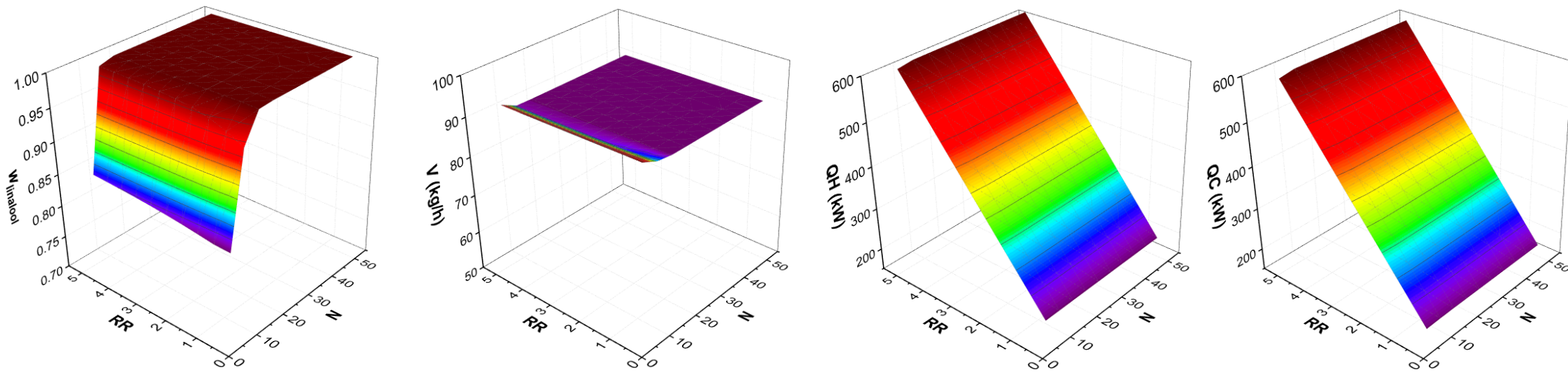
ANEXO 4: Resultado para a desterpenação utilizando uma coluna de *stripping*

Figura 58 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[C_4\text{mim}][\text{OAc}]$ e a coluna de *stripper* para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q_H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q_C), em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,05

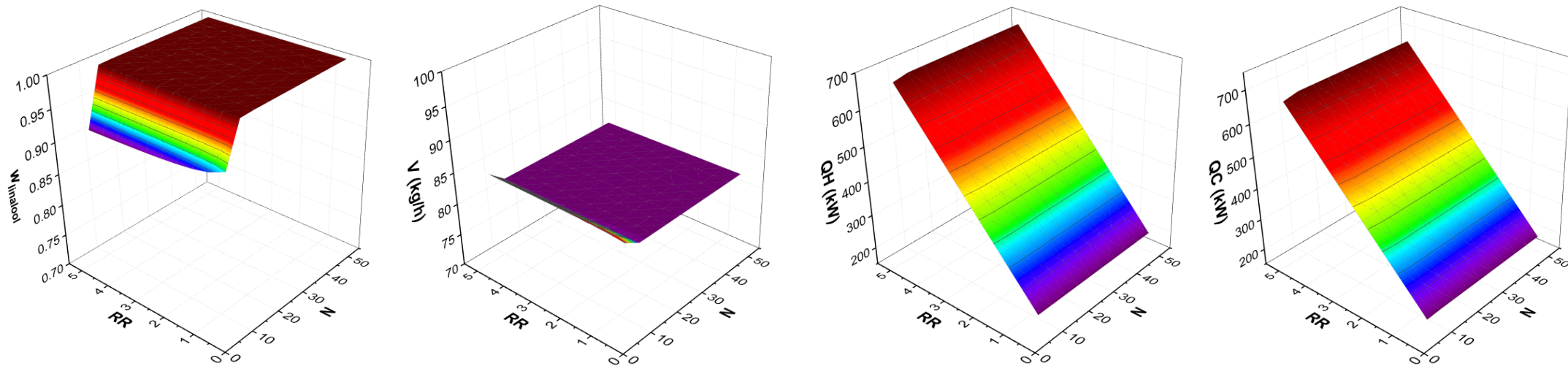


Figura 59 - Desterpenação por meio de destilação extrativa com o $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ e a coluna de *stripper* para recuperação do solvente: (a) fração mássica de linalol (w_{linalol}); (b) vazão (V) de óleo essencial desterpenado; (c) taxa de calor necessária para separação (Q_H); (d) taxa de calor liberada no resfriamento (Q_C), em função da razão de refluxo e do número de pratos (N) para a relação solvente/carga = 0,075

