

CÁLCULOS DOS COEFICIENTES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E NÚMERO DE ESTÁGIOS TEÓRICOS DE EQUIPAMENTO CONTÍNUO APLICADO AO FRACIONAMENTO DE ÓLEO ESSENCIAL CÍTRICO

D. GONÇALVES¹, C. C. KOSHIMA¹, M. E. E. TESCHKE¹, C. E. C. RODRIGUES¹

¹Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos, Laboratório de Engenharia de Separações
E-mail para contato: danielg@usp.br

RESUMO – O fracionamento de óleos essenciais cítricos é realizado com o intuito de melhorar as características sensoriais e estabilidade da matéria-prima. Usualmente o processo é feito por destilação simples, com emprego de altas temperaturas, o que ocasiona degradação de compostos termossensíveis e alto gasto energético. Neste contexto, a extração por solvente destaca-se como um processo alternativo. O dimensionamento do equipamento *Perforated Rotating Disc Contactor* (PRDC) utilizado para a desterpenação da mistura limoneno + linalol foi realizado pelo cálculo do número de estágios teóricos (N) e coeficiente global volumétrico de transferência de massa de linalol (K_{Ra}), em função de algumas variáveis de processo. Maiores teores de água no solvente apresentaram menores valores de K_{Ra} . Para baixos valores da razão S/F não foi possível calcular N e o aumento da velocidade de rotação dos discos acarretou na diminuição do número de estágios teóricos.

1. INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são importantes matérias-primas nas indústrias de alimentos e química, sendo utilizados principalmente como compostos aromatizantes e na composição de sabões, detergentes, cremes, loções, perfumes, etc. (CHÁFER *et al.*, 2005; ARCE *et al.*, 2005). São compostos por centenas de componentes, sendo basicamente divididos em hidrocarbonetos e seus derivados oxigenados. Os compostos oxigenados são geralmente considerados preferíveis pelo odor e, devido este fato, seu conteúdo se tornou um parâmetro crucial no valor de mercado do óleo essencial, representando maior estabilidade e melhor qualidade sensorial (GONÇALVES *et al.*, 2014).

O fracionamento de óleos essenciais em escala industrial é efetuado com o intuito de concentrar porções dos compostos oxigenados em proporções muito maiores e, em alguns casos, concentrar alguns constituintes do óleo para um estado puro (SCHMIDT, 2010). A concentração dos compostos oxigenados é realizada por meio da retirada parcial ou total dos hidrocarbonetos (LAWRENCE, 1995).

Diferentes configurações de colunas de fracionamento são conhecidas, sendo que em

laboratórios e indústrias de pequeno porte restringe-se principalmente a colunas de vidro, aço inoxidável ou outro material inerte ao óleo essencial (SCHMIDT, 2010). Neste trabalho foi proposta a utilização de equipamento conhecido como *Perforated Rotating Disc Contactor* (PRDC), ou Coluna de Discos Rotativos Perfurados, que consiste em um cilindro vertical equipado com discos perfurados presos a um eixo central ligado a um motor de velocidade variável, utilizado para promover dispersão e maior contato entre o óleo e o solvente. A alimentação de óleo e solvente é realizada continuamente e em sentido contracorrente e a retirada das amostras das correntes de saída depende da densidade das mesmas (PINA, 2001).

O caminho mais utilizado para o projeto de colunas de extração operando de modo contínuo e em contracorrente é através do cálculo do número de estágios teóricos necessários para que se atinja certa concentração de componente extraído (TREYBAL, 1963). Pelas equações apresentadas por Treybal (1963, 1980), observa-se que o coeficiente de transferência de massa do soluto possui grande importância e relaciona-se inversamente ao número de estágios teóricos da coluna, sendo que quanto maior seu valor, menor é o número de estágios teóricos do equipamento e, conseqüentemente, menor é a altura equivalente da coluna.

Desta forma, por meio deste trabalho objetiva-se determinar dados que possibilitem dimensionar um equipamento contínuo PRDC aplicado ao fracionamento da mistura limoneno + linalol (óleo essencial cítrico modelo), utilizando etanol e água (em diferentes proporções) como solvente. Os dados experimentais consistiram no cálculo do número de estágios teóricos da PRDC e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa do soluto (linalol).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a preparação da mistura modelo de óleo essencial cítrico foram utilizadas massas conhecidas de limoneno (Sigma-Aldrich, 97-98%, CAS 5989-27-5, EUA) e linalol (Sigma-Aldrich, 97%, CAS 78-70-6, EUA) em três proporções (5, 10 e 15 % de linalol, em massa). O solvente hidroalcolóico foi preparado por meio da adição de água ultra pura (Millipore, modelo 3UV, França) ao etanol absoluto (Merck, 97,8%, CAS 64-17-5, Alemanha), em duas proporções (30 e 40 % de água, em massa).

2.2. Métodos

Experimentos de extração em Coluna de Discos Rotativos Perfurados (PRDC): Foram realizados diversos experimentos de fracionamento da mistura modelo, nos quais se variaram a velocidade de rotação dos discos (150, 200 e 250 rpm), o teor de linalol na alimentação (5, 10 e 15 %, em massa) e razão entre as vazões mássicas das correntes de solvente e alimentação (0,5; 1,25; 2,5 e 3,0). Para os experimentos variando-se a velocidade de rotação dos discos utilizou-se alimentação com 5 % de linalol (valor nominal, em massa) e razão S/F igual a 1,25 (valor nominal). Para os experimentos nos quais foi avaliada a influência da composição da alimentação adotou-se velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm e razão S/F igual a 1,25 (valor nominal). Já para os

experimentos variando-se a razão S/F, foi utilizado alimentação com 5 % de linalol (valor nominal, em massa) e velocidade de rotação dos discos igual a 150 rpm. Em todos os experimentos o solvente foi estabelecido como fase contínua e a alimentação (óleo essencial) foi estabelecida como fase dispersa. O equipamento operou de forma contínua e em contracorrente à temperatura controlada de $25,0 \pm 0,1$ °C e pressão ambiente.

O equipamento consistiu em quatro correntes, sendo duas de entrada e duas de saída. As correntes de entrada foram: alimentação (F), ou óleo essencial e solvente (S); já as correntes de saída foram: extrato (E), caracterizada por ser rica em solvente e compostos extraídos da alimentação e refinado (R), caracterizado por ser rico em óleo essencial e uma pequena porção de solvente. Devido à densidade das fases, a alimentação (menos densa que o solvente) foi inserida na região inferior da coluna e a corrente de extrato, por sua vez, foi retirada na região inferior.

Determinação do teor de etanol, limoneno e linalol por CG-DIC: A composição das correntes refinado e extrato, provenientes dos experimentos de extração na coluna PRDC, foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-DIC). A quantificação de etanol, limoneno e linalol foi realizada por meio de curvas de calibração construídas para cada componente. As condições experimentais utilizadas foram: coluna DBFFAP 0,25 μm , 30 m x 0,25 mm d.i. (Agilent, EUA); hélio como gás de arraste na taxa de 1,13 mL/min; temperatura do injetor de 250 °C; temperatura da coluna de (100 a 240) °C (taxa de 8 °C/min); temperatura do detector de 280 °C. Todas as quantificações foram realizadas no mínimo em duplicata e utilizou-se o 1-propanol como solvente cromatográfico (GONÇALVES *et al.*, 2014).

Determinação do Teor de água: O teor de água no solvente, etanol, limoneno e linalol, bem como nas fases provenientes do equipamento PRDC foi determinado pelo método de titulação Karl Fischer. Amostras de 0,01 a 0,1 g foram tituladas com solução de Karl Fischer (KF) utilizando-se como solvente metanol/clorofórmio na proporção 4:1, em volume. O título do reagente KF utilizado foi determinado no início de cada titulação e a porcentagem mássica de água nas amostras foi fornecida automaticamente pelo aparelho.

2.3. Cálculos

Número de estágios teóricos da PRDC (N): O cálculo do número de estágios teóricos da PRDC, operando em regime permanente e em contracorrente, foi realizado de acordo com a Equação 1, segundo sugerido por Treybal (1980).

$$N = \int_{w_{2,R}}^{w_{2,F}} \frac{dw_{2,R}}{w_{2,R} - w_{2,R}^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1 - w_{2,R}}{1 - w_{2,F}} + \frac{1}{2} \ln \frac{w_{2,R}(r-1) + 1}{w_{2,F}(r-1) + 1}, \quad (1)$$

$$r = \frac{MM_1}{MM_2} \quad (2)$$

Onde $w_{2,R}$ é a fração mássica de linalol no refinado, $w_{2,R}^*$ é a fração mássica de linalol na condição de equilíbrio, $w_{2,F}$ é a fração mássica de linalol na alimentação, MM é a massa molar do composto em questão [g/mol].

Para o cálculo do termo integral, o intervalo entre $w_{2,F}$ e $w_{2,R}$ foi dividido em pequenos intervalos ($w_{2,Ri}$) de forma que um diagrama relacionando $1/(w_{2,Ri} - w_{2,Ri}^*)$ em função de $w_{2,Ri}$ fosse obtido. A equação correspondente ao diagrama foi, então, integrada utilizando o software OriginLab® versão 9.0 nos intervalos de $w_{2,R}$ e $w_{2,F}$, segundo mostrado na Equação 1.

As frações mássicas de linalol no equilíbrio ($w_{2,R}^*$) foram obtidas por meio das curvas de equilíbrio do linalol, relacionando a fração mássica de linalol na corrente extrato ($w_{2,E}$) com sua correspondente fração mássica na fase terpênica (ou refinado). Os dados de equilíbrio líquido-líquido disponíveis no trabalho de Gonçalves (2013) foram utilizados para ajuste polinomial, a partir do qual as equações para o sistema com solvente contendo 30 % de água (Equação 3) e para o solvente contendo 40 % de água (Equação 4) foram obtidas.

$$w_{2,FS} = -1,3917 \cdot w_{2,FT}^2 + 0,7490 \cdot w_{2,FT} \quad R^2 = 0,9973 \quad (3)$$

$$w_{2,FS} = -0,7968 \cdot w_{2,FT}^2 + 0,3642 \cdot w_{2,FT} \quad R^2 = 0,9929 \quad (4)$$

Coefficiente global volumétrico de transferência de massa do soluto (K_{Ra}): Os valores de K_{Ra} foram calculados conforme mostrado na Equação 5.

$$R' \times (w'_{2,F} - w'_{2,R}) = K_R \times a \times V \times \Delta w'_{R,2M} \quad (5)$$

Onde R' é a vazão mássica da fase dispersa (refinado) em base livre de linalol [g/min], $w'_{2,F}$ é a fração mássica de linalol na alimentação em base livre de linalol, $w'_{2,R}$ é a fração mássica de linalol no refinado em base livre de linalol, $K_R \times a$ (ou K_{Ra}) é o coeficiente global volumétrico de transferência de massa [s⁻¹], sendo que K_R é o coeficiente global de transferência de massa [kg de linalol/ (m².s.(kg de linalol/ kg de fase refinado))] e a é a área de transferência de massa por unidade de volume da região de extração [m²/m³]. V é o volume da região de extração [m³] e $\Delta w'_{R,2M}$ é a média logarítmica das diferenças de concentração nos extremos da coluna, baseada nas unidades de concentração da fase refinado, em base livre de linalol, calculada pela Equação 6.

$$\Delta w'_{R,2M} = \frac{\Delta w_A - \Delta w_B}{\ln\left(\frac{\Delta w_A}{\Delta w_B}\right)} \quad (6)$$

Na qual:

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

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

O termo da Equação 4 foi calculado através da relação entre as concentrações de equilíbrio após a elaboração da curva de equilíbrio. $w'_{2,F}$ e $w'_{2,R}$ foram obtidos a partir das composições das correntes dos experimentos de extração em PRDC.

Assim como na Equação 1, o termo $w'_{2,R}$ refere-se a fração mássica de linalol na fase refinado no equilíbrio correspondente à $w'_{2,E}$ (fração mássica de linalol na fase extrato). O termo $w'_{2,S}$ corresponde à fração mássica de linalol no solvente. Como o solvente foi composto por etanol e água, este valor é igual a zero. O sobrescrito ' corresponde ao valor da fração mássica em base livre do soluto (linalol).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os valores calculados do número de estágios da coluna PRDC (N) e do coeficiente global volumétrico de transferência de massa do linalol ($K_{R,a}$) em função das variáveis estudadas, tais como velocidade de rotação dos discos (Figura 1a), teor de soluto (linalol) na alimentação (Figura 1b), razão entre as vazões mássicas de solvente e alimentação (Figura 1c) e teor de água no solvente.

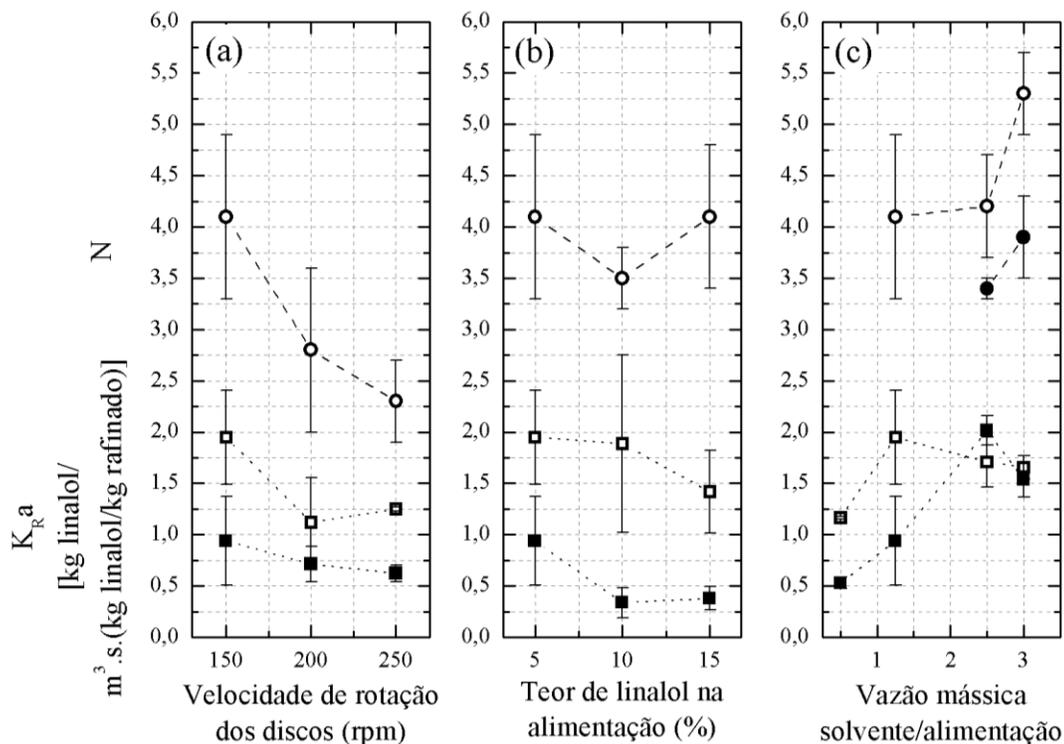


Figura 1 - Efeito das variáveis estudadas [(a) velocidade de rotação dos discos; (b) teor de linalol na alimentação; (c) razão entra as vazões mássicas de solvente e alimentação] sobre os valores calculados de: (---○---/---●---) N; (---□---/---■---) $K_{R,a}$; (símbolo vazio) solvente com 30 % de água; (símbolo cheio) solvente com 40 % de água. Valores nominais de água expressos em massa.

Como pode ser observado na Figura 1, em geral, os valores de K_{RA} variaram pouco com aumento de velocidade de rotação dos discos e com o aumento do teor de linalol na alimentação, ocorrendo uma maior mudança com o aumento da razão S/F a partir de 1,25. Provavelmente, o aumento da velocidade de rotação dos discos não exerceu muita influência na extração de linalol (Figura 1a), acarretando em uma diminuição nos valores de K_{RA} a partir de 200 rpm. O aumento do teor de linalol na mistura pode ter ocasionado aumento da solubilidade dos componentes e consequente diminuição ou pouca mudança na transferência mássica de linalol da fase refinado para a fase extrato (Figura 1b).

Um aumento dos valores de K_{RA} com o aumento da razão S/F pode ser devido ao aumento da extração de linalol pela maior quantidade de solvente presente no equipamento (Figura 1c). Segundo descrito por Zuniga et al. (2006), o aumento da vazão do solvente em relação à vazão da alimentação favorece a troca mássica, uma vez que seu aumento acarreta na maior quantidade de linalol extraído. Entretanto, o aumento da quantidade de solvente em relação à alimentação também causa aumento da extração de limoneno. Este fato faz com que a transferência mássica de linalol seja prejudicada, acarretando em uma pequena diminuição dos valores de K_{RA} .

Em relação ao teor de água no solvente, é possível observar que, na maioria dos casos, seu aumento acarreta na diminuição dos valores de K_{RA} , possivelmente devido à menor extração de linalol. Para razões S/F $\geq 2,5$ os valores de K_{RA} calculados para o solvente com 40 % de água se igualam aos valores calculados para o solvente com 30 % de água (Figura 1c).

Em relação aos valores do número de estágios do equipamento PRDC, em geral, seus valores são inversamente proporcionais aos valores de K_{RA} , ou seja, quanto maior a transferência mássica do soluto (linalol), menor é o número de estágios calculados no equipamento (TREYBAL, 1963; 1980). Porém, muito pouco desse fenômeno pode ser percebido devido às grandes variações nos valores calculados para esta variável.

Em muitos casos, não foi possível determinar valores de N, sendo possível o cálculo para os experimentos com solvente com 40 % de água somente a partir da razão S/F = 2,5 e para o solvente com 30 % de água a partir da razão S/F = 1,25 (Figura 1c). Segundo descrito por Geankoplis (2003), quando a vazão do solvente (S) é muito baixa, um caso limite é atingido. Neste caso, um número infinito de estágios será necessário para se realizar a operação desejada, tornando impossível seu cálculo. Sendo assim, denomina-se esta vazão de solvente como sendo a vazão mínima de solvente, sendo que vazões menores tornam o cálculo de N indeterminado. Desta forma, pode-se sugerir que a razão S/F mínima utilizando o solvente com 40 % de água para que ocorra troca mássica no equipamento é de 2,5, e que a razão S/F mínima utilizando o solvente com 30 % de água é igual a 1,25 (valores nominais).

De uma forma geral, observa-se que em praticamente todas as condições, os valores de K_{RA} e N não variaram de forma expressiva, devido aos altos desvios calculados. O cálculo de K_{RA} e N tratam-se de estimativas nas quais algumas considerações devem ser feitas atribuindo alguns erros aos cálculos, além de erros experimentais e analíticos.

4. CONCLUSÕES

Os valores dos coeficientes globais volumétricos de transferência de massa de linalol (K_{RA}) não foram expressivamente afetados pelas condições monitoradas nos experimentos; em contrapartida, o número de estágios teóricos do equipamento PRDC sofreu diminuição com o aumento da velocidade de rotação dos discos e aumento com o aumento da razão solvente/alimentação. Também foi possível observar que o coeficiente global volumétrico de transferência de massa e o número de estágios teóricos diminuíram com o aumento da hidratação do solvente. Por fim, pode-se inferir que a utilização de razões S/F menores que 2,5 para o solvente com 40 % de água e S/F menores que 0,5 para o solvente com 30 % de água não é viável devido estas acarretarem no cálculo de um número infinito de estágios teóricos. De fato, os valores de razões S/F supracitados são referentes às vazões mínimas de solvente.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos 2011/02476-7, 2013/11150-3 e 2010/13286-1) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- ARCE, A.; MARCHIARO, A.; MARTÍNEZ-AGEITOS, J. M.; SOTO, A. Citrus Essential Oil Deterpenation by Liquid-liquid Extraction, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 83, p. 366-370, 2005.
- CHÁFER, A.; TORRE, J.; MUÑOZ, R.; BURGNET, M. C. Liquid-liquid Equilibria of the mixture linalool+ethanol+water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibri.*, v. 238, p.72-76, 2005.
- GEANKOPLIS, C. J. Transport Processes and Separation Process Principles. 4^a ed. Prentice Hall, Nova Jersey, 2003.
- GONÇALVES, D. Estudo do Processo de Deterpenação de Óleos Essenciais Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-líquido e Extração em Coluna de Discos Rotativos Perfurados. Dissertação de mestrado, 180 p. Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA/USP, Pirassununga/SP, 2013.
- GONÇALVES, D.; KOSHIMA, C. C.; NAKAMOTO, K. T.; UMEDA, T. K.; ARACAVAL, K. K.; GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid + liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at T = 298.2 K. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 69, p. 66 – 72, 2014.
- LAWRENCE, B. M. Cap. 3: The Isolation of Aromatic Materials from Natural Plant Products. In: SILVA, K. T. A Manual on the Essential Oil Industry. United Nations Industrial Development Organization, VIENNA, AUSTRIA, 1995.

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

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

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

TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations. 3^a ed. McGraw-Hill Book Company, Singapura, 1980.

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