

DADOS DE PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMA MODELO DE ÓLEO ESSENCIAL CÍTRICO COMPOSTO POR LIMONENO, LINALOL, ETANOL E ÁGUA, A 25 °C

D. GONÇALVES¹, M. F. PALUDETTI¹, C. C. KOSHIMA¹, C. B. GONÇALVES¹, 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 – Visando melhoria da qualidade e estabilidade de óleos essenciais cítricos, a diminuição do teor de limoneno pode ser feita por extração líquido-líquido, processo baseado na coexistência de duas fases líquidas. O estudo das propriedades físicas das fases é importante para escalonamento de equipamentos industriais. Os valores de densidade e viscosidade das fases provenientes do estudo do equilíbrio de fases do sistema limoneno + linalol (óleo essencial modelo) e etanol + água (solvente) foram determinados e utilizados para ajuste de parâmetros de modelos empíricos (Regra da Mistura Simples e Grunberg-Nissan). Maiores valores de viscosidade estão relacionados com o aumento da concentração de linalol na fase terpênica. O aumento do teor de água no solvente afetou expressivamente os valores de propriedades físicas da fase solvente. Em geral, os modelos se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais, sendo que menores desvios foram relacionados aos dados da fase rica em solvente.

1. INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são misturas compostas por centenas de componentes, podendo ser divididos em dois grupos: compostos altamente voláteis, tais como hidrocarbonetos terpênicos (mono e sesquiterpenos) e seus derivados oxigenados (aldeídos, álcoois, ésteres etc.) e compostos poucos ou não-voláteis (pigmentos e ceras). Entre os dois grupos, os compostos voláteis, mais especificamente os compostos oxigenados, merecem maior destaque por serem os principais responsáveis pelo aroma e sabor característico do óleo essencial. Sendo assim, óleos essenciais com maior teor de compostos oxigenados apresentam maior capacidade aromatizante e, conseqüentemente, maior valor no mercado (GONÇALVES *et al.*, 2014).

Os hidrocarbonetos terpênicos, por outro lado, são compostos altamente susceptíveis à reações de degradação, como polimerização (formação de resinas), oxidação por exposição ao ar e à luz. Esta deterioração pode resultar em *off-flavor* ocasionando alterações sensoriais significativas no aroma original do óleo (LAWRENCE, 1995; HAYPEK *et al.*, 2000), contribuindo negativamente na qualidade dos óleos essenciais. Devido este fato, um processo de retirada dos hidrocarbonetos, conhecido como desterpenação, é necessário. Dentre as diversas tecnologias utilizadas na

desterpenação de óleos essenciais, a extração líquido-líquido apresenta vantagens uma vez que é possível conduzir a operação sem emprego de temperatura e mudanças na pressão, sendo um processo de baixo impacto nas características sensoriais do óleo essencial (ARCE *et al.*, 2006) e baixo consumo energético (SEVGILI *et al.*, 2008).

O processo de extração líquido-líquido baseia-se na separação dos constituintes de uma solução líquida (alimentação) por meio do contato com outro líquido com miscibilidade restrita (solvente), sendo que a exigência mínima para extração é o contato íntimo entre os líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, para que ocorra transferência de massa dos componentes de um líquido para outro, seguido da separação física das duas fases coexistentes formadas (TREYBAL, 1980).

O conhecimento do comportamento reológico de líquidos é importante para a melhor compreensão e avaliação de transporte e separação em processos de extração, construção de tubulações, acessórios e equipamentos utilizados na indústria processadora de produtos líquidos, assim como para a simulação e otimização de processos. Isto devido ao fato de as propriedades físicas afetarem as características de fluxo, perda de energia devido ao atrito, coeficientes de transferência de calor, entre outras variáveis importantes (CERIANI *et al.*, 2007; 2011; GONÇALVES *et al.*, 2014). A determinação das relações entre as propriedades físicas, tais como densidade e viscosidade, e a composição das fases é de crucial importância para a melhoria do projeto e escalonamento de extratores líquido-líquido, especialmente para sistemas parcialmente miscíveis (SANAIOTTI *et al.*, 2010).

Neste trabalho foi proposto o fracionamento da mistura contendo dois importantes componentes presentes em óleos essenciais cítricos: limoneno (representante dos hidrocarbonetos e presente em maior concentração) e linalol (representante dos compostos oxigenados, de maior valor comercial). Misturas de etanol e água, em diferentes proporções, foram utilizadas como solvente. Objetiva-se apresentar relações entre a composição das fases provenientes do estudo de equilíbrio líquido-líquido e os valores de propriedades físicas das mesmas, tais como densidade e viscosidade. Os dados dispostos neste trabalho foram utilizados para ajuste de modelos empíricos tais como Regra de Mistura Simples e Grunberg-Nissan (GRUNBERG e NISSAN, 1949).

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 diferentes proporções. O solvente hidroalcoólico 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), na concentração de 23, 30 e 40 % de água (valores nominais em massa).

2.2. Métodos

Determinação dos dados de equilíbrio líquido-líquido: O estudo do equilíbrio de fases foi realizado de acordo com a metodologia descrita por GONÇALVES *et al.* (2014). Para a construção dos sistemas de interesse, diferentes proporções entre limoneno e linalol foram contactadas com o solvente na proporção 1:1 (em massa). A concentração global da mistura foi previamente determinada e os componentes do sistema (limoneno, linalol e solvente) foram pesados em balança analítica (precisão 0,0001g) em tubo de polipropileno com tampa (capacidade 15 mL). A mistura contendo limoneno, linalol e solvente foi preparada de forma a garantir a separação de fases e que o volume das fases fosse suficiente para a retirada das amostras sem perturbações apreciáveis ao equilíbrio.

Após a preparação das misturas, os tubos foram agitados em agitador de tubos por cerca de 15 minutos com o intuito de promover o maior contato entre os componentes presentes no sistema. Em seguida, os tubos foram centrifugados a 5000 g por 30 minutos a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ para a aceleração da separação das fases e estabelecimento do equilíbrio mecânico entre estas. Por fim, os tubos foram mantidos em banho termostatzado a $(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$ durante um intervalo de tempo suficiente para o estabelecimento do equilíbrio térmico (entre 20 e 24 horas). Após o repouso, amostras das fases foram retiradas com o auxílio de seringas descartáveis e imediatamente submetidas às análises para quantificação de limoneno, linalol, etanol e água, além da medição da densidade e viscosidade.

Determinação do teor de etanol, limoneno e linalol por CG-DIC: A composição das fases terpênica e solvente, provenientes do equilíbrio líquido-líquido, foi analisada 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 capilar 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 $250 ^\circ\text{C}$; temperatura da coluna de (100 a 240) $^\circ\text{C}$ (taxa de $8 ^\circ\text{C}/\text{min}$); temperatura do detector de $280 ^\circ\text{C}$. Todas as quantificações foram realizadas no mínimo em duplicata e utilizou-se o 1-propanol como solvente cromatográfico na proporção 1:1 (amostra: solvente) (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 equilíbrio líquido-líquido 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.

Determinação dos valores de propriedades físicas: As viscosidades das fases estabelecidas no equilíbrio líquido-líquido foram determinadas em um Micro Viscosímetro Automático de queda de esfera (Anton Paar, modelo AMVn). Quanto à densidade, seu valor foi determinado utilizando-se Densímetro Digital de bancada (Anton Paar, modelo DMA4500). Ambos os equipamentos possibilitaram as medidas em condição isotérmica ($(25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$).

2.3. Correlação dos dados de propriedades físicas

As densidades experimentais das fases provenientes do estudo do equilíbrio líquido-líquido foram calculadas utilizando-se a regra simples de mistura, expressa pela Equação 1.

$$\rho = \sum_{i=1}^n c_i \rho_i \quad (1)$$

Na qual c_i representa fração mássica (w_i) ou fração molar (x_i) e ρ_i representa a densidade do componente i puro [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$].

Para descrição dos valores das viscosidades das fases, foi utilizado o modelo de Grunberg-Nissan (GRUNBERG e NISSAN, 1949), adaptado por Poling *et al.* (2004) (Equação 2).

$$\ln \eta = \sum_{i=1}^n x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j G_{ij} \quad (2)$$

Onde x_i , x_j , e η_i representam, respectivamente, as frações molares e os valores das viscosidades dos componentes i e j [$\text{mPa}\cdot\text{s}$]. G_{ij} é o parâmetro binário de interação.

Com o intuito de verificar a capacidade de descrição dos modelos, o desvio médio relativo (DMR, expresso em %) foi calculado através da Equação 3.

$$\text{DMR (\%)} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{|y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}}|}{y_i^{\text{exp}}} \right] \times \frac{100}{n} \quad (3)$$

Na qual y pode assumir valores de densidade ou viscosidade do componente i , n é a quantidade de dados experimentais e os sobrescritos *exp* e *calc* são os valores experimentais e calculados pelo modelo, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após o sistema atingir o equilíbrio líquido-líquido, duas fases homogêneas se estabeleceram: uma fase superior, rica em terpeno (limoneno) sendo conhecida como fase terpênica (FT); e uma fase inferior, rica em solvente (etanol e água) sendo conhecida como fase solvente (FS). Os valores de propriedades físicas das fases terpênica e solvente (a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$) estão mostrados nas Figuras 1 e 2, respectivamente. Em ambas as figuras, os valores de densidade e viscosidade estão expressos em função da fração mássica do soluto (linalol) na fase terpênica ($w_{2,\text{FT}}$). Os desvios médios relativos (DMR) calculados pela Equação 3 estão mostrados na Tabela 1.

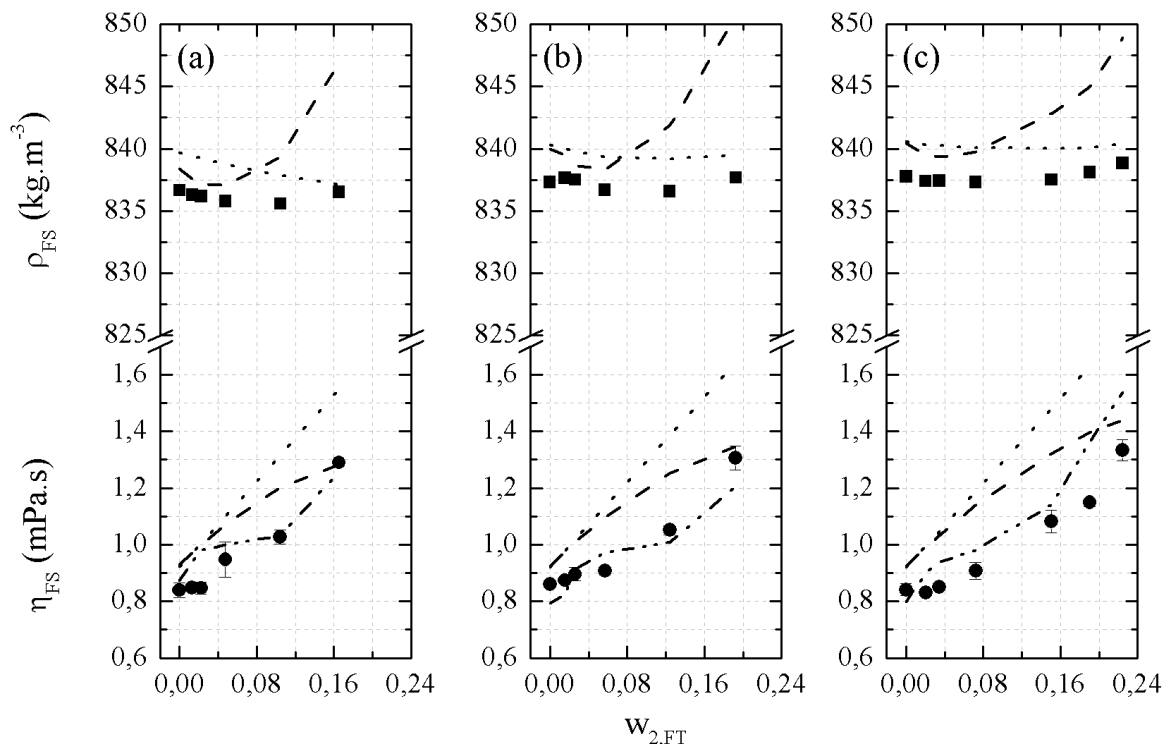


Figura 1 - Valores de propriedades físicas da fase terpênica a $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Valores experimentais: ■, densidade, ρ [kg.m^{-3}]; ●, viscosidade, η [mPa.s]. Valores calculados: - - -, Regra de Mistura Simples utilizando composição em fração mássica (w); ·····, Regra de Mistura Simples utilizando composição em fração molar (x); - · - · - ·, Modelo de Grunberg-Nissan. Solvente composto por etanol com (a) 23 %, (b) 30 % e (c) 40% de água, em massa (valores nominais).

Tabela 1 - Desvios Médios Relativos entre os valores experimentais e calculados nas fases, em %.

Água no Solvente (%) ^a	Regra de Mistura Simples para Densidade				Regra da Mistura Simples para Viscosidade				Grunberg-Nissan para Viscosidade	
	FT ^b		FS ^c		FT		FS		FT	FS
	(w_i) ^d	(x_i) ^d	(w_i)	(x_i)	(w_i)	(x_i)	(w_i)	(x_i)		
23	0,30	0,39	1,17	3,73	17,91	12,35	34,28	43,59	6,54	14,63
30	0,29	0,51	1,21	4,33	19,21	12,51	45,69	52,70	5,67	3,44
40	0,30	0,54	1,77	3,63	27,61	18,16	53,51	58,22	11,02	12,82
Desvio Médio Total	0,30	0,48	1,38	3,90	21,58	14,34	44,50	51,51	7,75	10,29

^a Teor nominal de água no solvente, em massa,

^b Fase Terpênica,

^c Fase Solvente,

^d Utilizando a composição da fase em fração mássica,

^e Utilizando a composição da fase em fração molar.

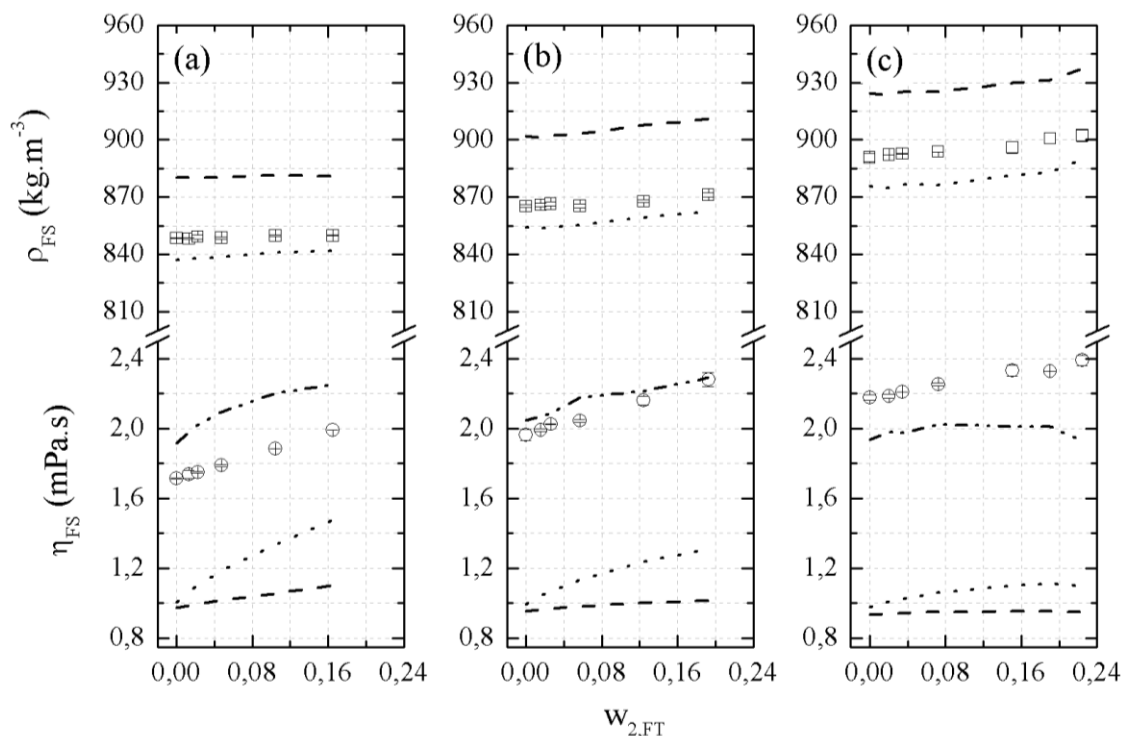


Figura 2 - Valores de propriedades físicas da fase solvente a $T = (25,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Valores experimentais: \square , densidade, ρ [kg.m^{-3}]; \circ , viscosidade, η [mPa.s]. Valores calculados: ---, Regra de Mistura Simples utilizando composição em fração mássica (w); ·····, Regra de Mistura Simples utilizando composição em fração molar (x); - · - · - ·, Modelo de Grunberg-Nissan. Solvente composto por etanol com (a) 23 %, (b) 30 % e (c) 40% de água, em massa (valores nominais).

Pode-se observar que os valores de propriedades físicas da fase terpênica não são fortemente afetados pelo aumento de água no solvente (Figura 1), porém os valores de densidade e viscosidade da fase solvente possuem grande relação com o teor de água no solvente, devido ao fato da fase em questão ser rica em solvente (etanol e água). Em relação à fração mássica de soluto (linalol) na fase terpênica ($w_{2,FT}$), é possível observar que as densidades de ambas as fases sofreram pouca influência. Já os valores de viscosidade estão diretamente relacionados com $w_{2,FT}$, sendo esta relação mais fortemente observada na fase terpênica (Figura 1).

O comportamento físico (em termos de densidade e viscosidade das fases) do sistema composto por limoneno, citronelal, etanol e água (a $25 ^\circ\text{C}$) foi apresentado por Gonçalves *et al.* (2014). É possível inferir que existe similaridade entre o comportamento físico dos sistemas estudados por Gonçalves *et al.* (2014) e os sistemas apresentados neste trabalho, mesmo estes apresentando compostos oxigenados distintos, citonelal e linalol.

Os resultados mostrados nas Figuras 1 e 2 indicam que, de uma forma geral, a Regra da Mistura Simples utilizando a composição das fases em fração mássica (w_i), apresentou boa correlação aos dados experimentais de densidade de ambas as fases para os três solventes estudados, com valores de

desvio médio relativo menores ou iguais a 1,38 % (Tabela 1).

Já para a descrição dos valores de viscosidade, o modelo de Grunberg-Nissan apresentou uma correlação satisfatória para ambas as fases (Figuras 1b e 2b), com menores desvios para o solvente com 30% de água (Tabela 1). Certamente, uma melhor descrição dos valores de viscosidade pode ser alcançada por meio da utilização de modelos mais complexos, tal como o UNIFAC-VISCO, por exemplo.

4. CONCLUSÕES

Por meio deste estudo foi possível verificar que as propriedades físicas do sistema composto por limoneno, linalol, etanol e água, em termos de densidade e viscosidade das fases terpênica e solvente, são dependentes da concentração de soluto (linalol) e do teor de água na fase. Desta forma, foi observada maior influência do teor de água sobre os valores de densidade e viscosidade da fase solvente, caracterizada por ser rica em solvente (etanol e água). Já nos valores de propriedades físicas da fase terênica (rica em terpenos) foi observado aumento da viscosidade com o aumento da fração mássica de linalol. Em ambas as fases, os valores de densidade apresentaram pouca variação com o aumento de linalol na fase terpênica.

A Regra de Mistura Simples apresentou boa correlação aos dados experimentais de densidade da fase terpênica, sendo que menores desvios foram atingidos utilizando fração mássica dos componentes no modelo. Já o modelo de Grunberg-Nissan mostrou uma descrição satisfatória dos valores de viscosidade das fases, sendo que, de uma forma geral, menores desvios foram alcançados para a fase terpênica.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processos 2011/02476-7, 2010/13286-1, 2012/23203-1 e 2013/11150-3) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Essential Oil Terpenless by Extraction using Organic Solvents or Ionic Liquids, *AIChE J.*, v.52:6, p.2089-2097, 2006.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B.; RABELO, J.; CARUSO, M.; CUNHA, A.C.C.; CAVALERI, F.W.; BATISTA, E.A.C. e MEIRELLES, A.J.A. Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds. *J. Chem. Eng. Data*, v. 52, p. 965-972, 2007.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C.B. e COUTINHO, J.A.P. Prediction of Viscosities of Fatty Compounds and Biodiesel by Group Contribution. *Energ. Fuel.*, v. 25, p. 3712–3717, 2011.

GONÇALVES, D.; KOSHIMA, C. C.; NAKAMOTO, K. T.; UMEDA, T. K.; ARACAVA, K. K.;

GONÇALVES, C. B.; RODRIGUES, C. E. C. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid + liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at $T = 298.2$ K. *J. Chem. Thermodyn.*, v. 69, p. 66 – 72, 2014.

GRUNBERG, L.; NISSAN, A.H. Mixture law for viscosity. *Nature*, v. 164, p. 799-800, 1949.

HAYPEK, E.; SILVA, L. H .M.; BATISTA, E.; MARQUES, D. S.; MEIRELES, M. A. A.; MEIRELLES, A. J. A. Recovery of Aroma Compounds From Orange Essential Oil. *Braz. J. Chem. Eng.*, v.17:4-7, p. 705-712, 2000.

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.*

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The properties of gases and liquids. 5^a ed., McGraw-Hill, Nova Iorque, 2004.

SANAIOTTI, G.; SILVA, C.A.S.; PARREIRA, A.G.; TÓTOLA, M.R.; MEIRELLES, A.J.A. e BATISTA, E.A.C. Densities, Viscosities, Interfacial Tensions, and Liquid-Liquid Equilibrium Data for Systems Composed of Soybean Oil + Commercial Linoleic Acid + Ethanol + Water at 298.2 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 5237–5245, 2010.

SEVGILI, L. M.; SAHIN, S.; KIRBASLAR, S.I. Liquid-Liquid Equilibria of (Limonene + Linalool + Ethylene Glycol or Diethylene Glycol or Triethylene Glycol or 1,2-Propylene Glycol) Ternary Systems. *J. Chem. Eng. Data*, v. 53:3, p. 737–741, 2008.

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