Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

Destilação em batelada de aroma natural de caju e óleo essencial de manjericão: investigação via simulação computacional

Helena Finardi Álvares Scanavini
Orientador: Prof. Dr. Antonio José A. Meirelles
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando L. Luz Jr.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos

Março / 2006
Campinas – SP

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

Scanavini, Helena Finardi Álvares
Sc61d Destilação em batelada de aroma natural de caju e óleo essencial de manjericão: investigação via simulação computacional / Helena Finardi Álvares Scanavini. -- Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Antonio José de Almeida Meirelles
Co-orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Junior
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos

1. Destilação em batelada. 2. Simulação computacional. 3. Aroma. 4. Óleo essencial. 5. Caju. 6. Manjericão. I. Meirelles, Antonio José de Almeida. II. Luz Junior, Luiz Fernando de Lima. III. Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. IV. Título.

(cars/fea)

Titulo em ingles: Batch distillation of cashew flavor and basil essential oil: an investigation through computer simulation.
Palavras-chave em inglês (Keywords): Batch distillation, Computer simulation, Flavor Essential oil, Cashew, Basil
Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos
Banca examinadora: Antonio José de Almeida Meirelles
Eduardo Augusto Caldas Batista
Maria Regina Wolg Maciel
Nilson Bolina Maia

Folha de aprovação

Tese defendida e aprovada, em _____, pela banca examinadora constituída pelos professores:

_____

Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meirelles – Orientador

_____

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista

_____

Prof[a]. Dr[a]. Maria Regina Wolf Maciel

_____

Dr. Nilson Borlina Maia

“Suponhamos, portanto, que a mente seja uma folha em branco, desprovida de caracteres, sem qualquer idéia. De que modo receberá as idéias? Donde e como as adquire na prodigiosa quantidade que a imaginação do homem sempre ativa e sem limites oferece numa variedade quase infinita? Donde extraiu todos esses materiais da razão e do conhecimento? Respondo: da experiência.”

J. Locke (1632 - 1704).

Agradecimentos

Em especial ao Professor Antonio José A. Meirelles, que me mostrou nesses anos o significado da palavra orientador. Muito obrigado pela sua valiosa e excelente orientação.

Ao Professor Luiz Fernando L. Luz Jr. pela paciência e ensinamentos sem os quais este trabalho não seria possível.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelos dois anos de financiamento deste trabalho de pesquisa.

À Prof[a]. Maria Isabel Rodrigues, pela enorme força, ajudando a encontrar o melhor caminho com os planejamentos.

Aos meus queridos pais, Mirian e João Roberto, pelo apoio, formação e incentivo dados. Não tenho palavras para expressar meu eterno agradecimento. Ao meu irmão, Dudu, por nossas conversas e suas empolgações fora de hora.

Ao Neto, por sua constante companhia e compreensão, tanto nos momentos bons, como nos mais difíceis. Obrigada por me ouvir sempre.

Aos companheiros e amigos do Extrae, pelas animadas conversas e agradáveis momentos juntos. Agradeço em especial à Roberta, pela amizade, por mostrar-se sempre presente, com ensinamentos e dicas desde o início do trabalho.

Aos meus queridos primos e amigos, novos e de longa data, pela imensa amizade e ajuda nos momentos de desabafo.

A todos meus familiares pela confiança que sempre depositaram em mim.

Sumário

Agradecimentos iv
Lista de Símbolos e Abreviaturas x
Resumo xi
Abstract xii
1. Introdução 1
2. Revisão Bibliográfica 2
2.1. Aromas 2
2.2. Óleos essenciais 3
2.2.1. Natureza e composição de óleos essenciais 3
2.2.2. Extração de óleos essenciais 5
2.3. Aroma natural de caju 7
2.4. Óleo essencial de manjericão 10
2.5. Destilação em batelada 12
2.5.1. Descrição do processo 13
2.5.2. Simulação computacional da destilação em batelada 14
2.6. Propriedades físico-químicas 16
2.6.1. Calor específico 17
2.6.2. Entalpia de vaporização 17
2.6.3. Pressão de vapor 18
2.6.4. Coeficiente de atividade 19
3. Material e Métodos 22
3.1. Programa utilizado 22
3.2. Propriedades Fisico-Químicas 23
3.3. Análises 23
4. Resultados e Discussão 25
4.1. Estudo das metodologias para propriedades termodinâmicas 25
4.1.1. Pressão de vapor 28
4.1.2. Calor específico do gás ideal 34
4.1.3. Entalpia de vaporização 38
4.2. Aroma natural de caju 43
4.2.1. Testes preliminares 43
4.2.2. Planejamento Experimental n°01 50
4.2.2a. Estudo em torno do ponto central (D = 600 mols/h) 59
4.2.2b. Estudo da razão de refluxo 61
4.2.3. Planejamento Experimental n°02 63
4.2.3a. Resultados 66
4.2.3b. Validação do modelo 75
4.2.3c. Consumo de energia 81
4.3. Óleo essencial de manjericão 88
4.3.1. Testes preliminares 88
4.3.2. Planejamento experimental 2^4 91
4.3.2a. Linalol 92
4.3.2b. Eugenol 101
4.3.2c. 1,8-Cineol 111
4.3.3. Validação dos resultados e Conclusão 113
5. Conclusões 117

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 119
ANEXO I 122
ANEXO II 125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Óleos essenciais e suas aplicações na indústria alimentícia 5
Tabela 2 – Composição do evaporado do suco concentrado de caju 10
Tabela 3 - Composição de óleos essenciais, em % 11
Tabela 4 – Número de pontos experimentais de cada composto e propriedades 26
Tabela 5 – Erros médios na predição da pressão de vapor 30
Tabela 6 - Erros médios na predição dos calores específicos do gás ideal 35
Tabela 7 – Erros relativos dos métodos de predição da entalpia de vaporização 40
Tabela 8 - Dados para a primeira simulação do aroma natural de caju 43
Tabela 9 – Compostos presentes no aroma natural de caju 44
Tabela 10 – Temperatura de ebulição e volatilidade relativa dos componentes do aroma de caju, ... 45
Tabela 11 – Taxa de recuperação dos componentes do aroma natural de caju 49
Tabela 12 – Valores das variáveis codificados 51
Tabela 13 – Matriz com as condições de cada ensaio realizado 51
Tabela 14 – Concentração dos compostos no aroma de caju destilado 54
Tabela 15 – Condições dos ensaios realizados em torno do ponto central 59
Tabela 16 – Variação de RRE nos ensaios realizados 61
Tabela 17 – Valores das variáveis codificados 65
Tabela 18 - Matriz com as condições de cada ensaio realizado 66
Tabela 19 – Resultados do Planejamento 2^3 completo 67
Tabela 20 – Coeficientes de regressão para a resposta FP 68
Tabela 21 – Análise de variância (ANOVA) 69
Tabela 22 – Valores de FP experimentais e preditos e os desvios relativos 71
Tabela 23 – Coeficientes de regressão para Produtividade P 72
Tabela 24 – Análise de Variância (ANOVA) 73
Tabela 25 – Valores experimentais e preditos e os desvios relativos para a Produtividade 73
Tabela 26 – Condições para FP ótimo 74
Tabela 27 – Condições de processo simuladas 75
Tabela 28 – Resultados das simulações para validação do modelo de Produtividade 76
Tabela 29 – Concentração dos compostos no aroma de caju destilado com FP máximo 77
Tabela 30 – Frações mássicas do ácido 2-metilbutanóico nos ensaios de simulação 78
Tabela 31 - Concentração dos compostos no aroma de caju destilado com 90% de recuperação 80
Tabela 32 - Concentração dos compostos no aroma de caju destilado com 99% de recuperação 80
Tabela 33 – Valores da FO 81
Tabela 34 - Coeficientes de regressão para a função-objetivo FO 82
Tabela 35 – Análise de Variância (ANOVA) 82
Tabela 36 - Valores experimentais e preditos e os desvios relativos para a função-objetivo 83
Tabela 37 - Frações mássicas do ácido 2-metilbutanóico sob altas RRE 87
Tabela 38 – Composição do óleo essencial de manjericão 88
Tabela 39 – Pontos de ebulição dos compostos do óleo essencial de manjericão 89

Tabela 40 – Dados para a primeira simulação do óleo essencial de manjericão.....89
Tabela 41 - Composições nos cortes na primeira simulação da destilação do óleo essencial de manjericão 89
Tabela 42 – Recuperação dos compostos de interesse em cada corte.....90
Tabela 43 – Valores das variáveis codificados.....91
Tabela 44 – Matriz com as condições de cada ensaio realizado 91
Tabela 45 - Resultados do composto Linalol nos ensaios simulados.....93
Tabela 46 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_1 - Linalol 94
Tabela 47 – Análise de variância (ANOVA).....94
Tabela 48 – Valores de FO_1 simulados e preditos e os desvios relativos.....96
Tabela 49 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_2 - Linalol 97
Tabela 50 – Análise de variância (ANOVA).....98
Tabela 51 – Valores de FO_2 simulados e preditos e os desvios relativos.....99
Tabela 52 – Resultados do composto Eugenol nos ensaios simulados 102
Tabela 53 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_1 - Eugenol.....103
Tabela 54 – Análise de variância (ANOVA).....103
Tabela 55 – Valores de FO_1 simulados e preditos e os desvios relativos.....104
Tabela 56 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_2 - Linalol 106
Tabela 57 – Análise de variância (ANOVA).....107
Tabela 58 – Valores de FO_2 simulados e preditos e os desvios relativos.....108
Tabela 59 – Frações molares e pureza do eugenol nos ensaios simulados.....110
Tabela 60 - Condições da coluna.....112
Tabela 61 – Resultados para o composto 1,8-cineol 112
Tabela 62 – Coeficientes de regressão para a recuperação do 1,8-cineol 113
Tabela 63 – Análise de variância (ANOVA).....113
Tabela 64 – Condições das simulações de validação dos modelos 114
Tabela 65 – Resultados dos ensaios de validação para o 1,8-cineol 114
Tabela 66 - Resultados dos ensaios de validação para o Linalol 115
Tabela 67 - Resultados dos ensaios de validação para o Eugenol.....116
Tabela 68 – Constantes críticas 122
Tabela 69 – Dados de massa molar, densidade e constante de Racket 123
Tabela 70 – Parâmetros para cálculo de Cp° pela Eq. 24.....123
Tabela 71 – Parâmetros para cálculo da pressão de vapor Pv pela Eq. 21.....124
Tabela 72 - Coeficientes de regressão para o consumo de energia 125
Tabela 73 – Análise de Variância (ANOVA).....125
Tabela 74 - Valores experimentais e preditos e os desvios relativos para a função-objetivo .126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Coluna de destilação em batelada 14
Figura 2 – Estruturas químicas dos componentes do aroma natural de caju.....27
Figura 3 – Estruturas químicas dos componentes do óleo essencial de manjericão.....28
Figura 4 – Perfis das pressões de vapor dos compostos do aroma natural de caju, em relação aos dados experimentais. 32
Figura 5 - Perfis das pressões de vapor dos compostos do óleo essencial de manjericão, em relação aos dados experimentais.....33
Figura 6 – Perfis dos calores específicos dos gases ideais calculados pela equação específica DIPPR e dados experimentais dos compostos do aroma natural de caju. 36

Figura 7 - Perfis dos calores específicos dos gases ideais e dados experimentais dos compostos do óleo essencial de manjericão. 37
Figura 8 – Perfil da entalpia de vaporização dos compostos do aroma natural de caju 41
Figura 9 - Perfil da entalpia de vaporização dos compostos do óleo essencial de manjericão .42
Figura 10 - Perfil de temperatura no fundo da coluna de destilação, em Kelvin 44
Figura 11 – Fração molar acumulada dos ésteres no destilado 46
Figura 12 – Fração molar acumulado no destilado de aldeídos 47
Figura 13 – Fração acumulada do Ácido 2-metilbutanóico e 2-butoxietanol no destilado....48
Figura 14 – Cinéticas da taxa de recuperação dos ensaios do Planejamento Experimental n°01 52
Figura 15 - Cinéticas do fator de purificação dos ensaios do Planejamento Experimental n°01 53
Figura 16 – Cinéticas agrupadas com variação de D. (a) RRE = 4,0 e NT = 10, Ensaios 1 (100 mols/h) e 2 (1100 mols/h) (b) RRE = 40,0 e NT = 10, Ensaios 3 (100 mols/h) e 4 (1100 mols/h) (c) RRE = 4,0 e NT = 20, Ensaios 5 (100 mols/h) e 6 (1100 mols/h) (d) RRE = 40,0 e NT = 20, Ensaios 7 (100 mols/h) e 8 (1100 mols/h). 55
Figura 17 – Cinéticas com variação de RRE. (a) D = 100 e NT = 10, Ensaios 1 (RRE = 4,0) e 3 (RRE = 40,0) (b) D = 1100 e NT = 10, Ensaios 2 (RRE = 4,0) e 4 (RRE = 40,0) (c) D = 100 e NT = 20, Ensaios 5 (RRE = 4,0) e 7 (RRE = 40,0) (d) D = 1100 e NT = 20, Ensaios 6 (RRE = 4,0) e 8 (RRE = 40,0)....56
Figura 18 – Cinéticas com variação em NT. (a) D = 100 e RRE = 4,0, Ensaios 1 (NT = 10) e 5 (NT = 20) (b) D = 100 e RRE = 4,0, Ensaios 2 (NT = 10) e 6 (NT = 20) (c) D = 100 e RRE = 40,0, Ensaios 3 (NT = 10) e 7 (NT = 20) (d) D = 100 e RRE = 40,0, Ensaios 4 (NT = 10) e 8 (NT = 20). 58
Figura 19 - Taxa de recuperação dos ensaios com variações sobre o ponto central 60
Figura 20 – Fator de purificação dos ensaios com variações sobre o ponto central....60
Figura 21 – Taxa de recuperação e Fator de purificação dos ensaios com variação de RRE ...62
Figura 22 – Dispersão dos pontos FP experimentais em relação aos preditos 64
Figura 23 – Dispersão dos pontos FP simulados em relação aos preditos pelo modelo 70
Figura 24 – Superfície e curva de contorno para FP: variáveis RRE e NT para D = 600 mols/h. 71
Figura 25 - Superfície e curva de contorno para P: variáveis D e RRE para NT = 15....74
Figura 26 – Perfil do fator de purificação....76
Figura 27 – Superfície e curva de contorno para FO: variáveis D e RRE para NT = 10. 84
Figura 28 – Sobreposição das curvas de nível: FO e fração mássica do ácido 2-metilbutanóico, ($x10^{-7}$) 85
Figura 29 – Dispersão dos pontos FO_1 simulados em relação aos preditos pelo modelo 95
Figura 30 – Superfície e curva de contorno para FO_1: variáveis NT e P_{topo}....97
Figura 31 – Superfície e curva de contorno para FO_2: variáveis D e RRE. 100
Figura 32 – Dispersão dos pontos FO_1 simulados em relação aos preditos pelo modelo 104
Figura 33 – Superfície e curva de contorno para FO_1: variáveis D e NT....105
Figura 34 – Superfície e curva de contorno para FO_1: variáveis D e P_{topo} 105
Figura 35 – Superfície e curva de contorno para FO_1: variáveis NT e P_{topo}....106
Figura 36 – Superfície e curva de contorno para FO_2: variáveis D e RRE 108
Figura 37 – Superfície e curva de contorno para FO_2: variáveis D e NT....109
Figura 38 – Superfície e curva de contorno para FO_2: variáveis NT e RRE....109

Lista de Símbolos e Abreviaturas

D	Vazão molar do destilado, mol/h
HB	*Holdup* molar do refervedor, mol
HD	*Holdup* molar do condensador / acumulador, mol
H_L	Entalpia molar do líquido, J/mol
HN	*Holdup* molar dos pratos, mol
H_V	Entalpia molar do vapor, J/mol
i	Número do componente (1, nc)
j	Número do estágio (1, NT +2)
K	Constante de equilíbrio líquido-vapor
L	Vazão molar de líquido, mol/h
n	Número de estágio (1, NT + 2)
nc	Número de componentes na mistura
NT	Número de pratos, estágio da coluna
P_i	Pressão, bar
Q_C	Calor trocado no condensador, J
Q_R	Calor transferido no refervedor, J
T	Temperatura, Kelvin
V	Vazão molar de vapor, mol/h
x	Composição do líquido, fração molar
RRE	Razão de refluxo
FP	Fator de purificação
R	Recuperação, em %
P	Pureza
FO_i	Função-objetivo
ρ	Densidade
M	Quantidade de mols presentes no produto destilado, mols

Resumo

O aroma de um alimento é o resultado da combinação de diversas substâncias voláteis, de diferentes classes químicas, sendo que nenhuma delas é individualmente responsável pelo aroma, mas sim a combinação entre elas. Atualmente, os aromatizantes são amplamente utilizados na indústria alimentícia, seja para conferir um determinado aroma a um produto, ou para reforçar o aroma característico já existente, como de um suco, por exemplo.

A concentração de sucos de frutas reduz o volume, sendo importante para o armazenamento, embalagem e transporte. Porém, durante o processo convencional de concentração, a maioria dos componentes aromatizantes é perdida, sendo necessário recuperar a fração aromatizante do suco de fruta durante a concentração. Existem vários processos utilizados para a recuperação de aroma e concentração de suco. O aroma concentrado pode, então, ser reincorporado no suco concentrado para obter uma bebida com aroma natural e característico da fruta.

O mercado internacional tem demonstrado grande interesse nos sucos de frutas tropicais, entretanto parcela das indústrias nacionais ainda não alcançou desenvolvimento tecnológico para competir em um mercado no qual os produtos obtidos devem apresentar certas características de qualidade.

No caso do óleo essencial de manjericão, ele tem atraído a atenção de pesquisadores por possuir grande quantidade de linalol, uma substância de largo emprego na indústria de aromas e perfumes, também encontrada no pau-rosa, árvore amazônica em extinção.

Assim, neste trabalho foram estudadas, através da simulação computacional, condições operacionais e construtivas (número de estágios) de colunas de destilação em batelada de aroma natural de caju e de óleo essencial de manjericão. No caso do aroma natural de caju, foram investigadas as condições que garantissem uma maior recuperação dos compostos voláteis desejáveis, para serem reincorporados ao suco concentrado ou utilizados na formulação de outros produtos alimentícios e também a purificação deste aroma em relação ao ácido 2-metil butanóico, considerável indesejável, devido ao seu odor desagradável. Enquanto que para o óleo essencial de manjericão, foram estudadas as melhores condições para o fracionamento de seus componentes de maior interesse comercial, visando a obtenção destes com o maior grau de pureza possível, para a utilização pela indústria alimentícia, de perfumaria ou farmacêutica.

Palavras chaves: destilação em batelada, simulação computacional, aroma, óleo essencial.

Abstract

The flavor is a combination of some volatile substances, of different chemical classes. However none of them is individually responsible for a specific flavor, but a combination of them. Nowadays flavor compounds are widely used in the food industry, either to confer one definitive flavor to a product, or to strengthen an existing characteristic flavor, as of a juice, for example.

The fruit juice concentration reduces the volume, being important to the storage, packing and transportation. However, during the conventional concentration process, the majority of the flavor components is lost, being necessary to recover the juice flavor fraction lost during the concentration. There are some information of different processes used for the flavor recovery and juice concentration. The concentrated flavor can then be reintroduced in the concentrated juice to get a beverage with the natural and characteristic flavor of the fruit.

The international market has demonstrated a great interest in tropical fruit juices. However, a share of the domestic industries still has not developed technologies to compete in a market in which the products must present certain quality characteristics.

In the case of the essential oil of basil, it has attracted the attention of researchers for containing a large amount of linalool, a substance with high ability of setting odors, also found in the wood-rose, an Amazonian tree in extinguishing.

Therefore, in this work, it had been studied, through computer simulation, operational and design conditions of a batch distillation column of the natural flavor of cashew fruit and essential oil of basil. In the case of the cashew natural flavor, it was investigated the conditions that guarantee a larger recovery of desirable volatile compounds, to be reintroduced to the concentrated juice or used in the formulation of other nourishing products and also the purification of this flavor in relation to the 2-methylbutanoic acid, considered undesirable and of unpleasant odor. For the essential oil of basil, the best conditions for the purification of its components of larger commercial interest had been studied, aiming at obtaining them with the largest degree of possible purity, for the nourishing, cosmetic or pharmaceutical industry uses.

Keywords: batch distillation, computer simulation, flavor, essential oil.

1. Introdução

O aroma de um alimento é o resultado da combinação de diversas substâncias voláteis, de diferentes classes químicas, sendo que nenhuma delas é individualmente responsável pelo aroma, mas sim a combinação entre elas. Atualmente, os aromatizantes são amplamente utilizados na indústria alimentícia, seja para conferir um determinado aroma a um produto, ou para reforçar o aroma característico já existente, como de um suco, por exemplo.

Segundo Ramteke *et al*. (1984), a concentração de sucos de frutas reduz o volume, sendo importante para o armazenamento, embalagem e transporte. Porém, durante o processo convencional de concentração, a maioria dos componentes aromatizantes é perdida. Portanto, é necessário recuperar a fração aromatizante do suco de fruta durante a concentração. Existem várias informações de diferentes processos utilizados para a recuperação de aroma e concentração de suco. O aroma concentrado pode, então ser reincorporado ao suco concentrado para obter uma bebida com aroma natural e característico da fruta.

O mercado internacional tem demonstrado grande interesse nos sucos de frutas tropicais, entretanto parcela das indústrias nacionais ainda não alcançou desenvolvimento tecnológico para competir em um mercado no qual os produtos obtidos devem apresentar certas características de qualidade.

Essa mesma recuperação, por meio de destilação, pode ser feita para óleos essenciais. Um óleo essencial é constituído por diferentes substâncias voláteis, como terpenos, ésteres e álcoois; e tem utilidade em diversos setores industriais, como o alimentício (como aromatizante), o de perfumaria (propriedades fixadoras de perfumes), como também para o setor químico (produção de tintas e solventes).

No caso do óleo essencial de manjericão, ele tem atraído a atenção de pesquisadores por possuir grande quantidade de linalol, uma substância com alto poder de fixação de odores, também encontrada no pau-rosa, árvore amazônica em extinção.

Sendo assim, neste trabalho foram investigadas condições operacionais e construtivas (número de estágios) de colunas de destilação em batelada de aroma de caju e de óleo essencial de manjericão, que garantissem uma maior recuperação dos compostos voláteis desejáveis, para, no caso do caju, serem reincorporados ao suco concentrado ou utilizados na formulação de outros produtos alimentícios, e no caso do manjericão, para a utilização de seus componentes na indústria alimentícia, perfumaria ou farmacêutica.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma discussão da literatura sobre as definições, usos e produção de aromas e óleos essenciais, sobre o processo de destilação em batelada destes sistemas e sobre as propriedades físico-químicas necessárias para a simulação deste processo.

2.1. Aromas

Na escolha e aceitação de um alimento ou bebida, o sabor é um fator decisivo e pode ser descrito como uma resposta integrada às sensações do gosto e aroma. Enquanto o gosto é atribuído a compostos não voláteis que determinam os quatro gostos básicos conhecidos (doce, amargo, salgado e ácido), o aroma, mais complexo, ocorre devido a milhares de compostos voláteis. O sabor característico de um alimento, então, é dado por estes compostos voláteis que impressionam os receptores olfativos através das narinas, antes da ingestão, e através da cavidade retro – nasal, que liga a boca à cavidade olfativa, durante a mastigação e a deglutição (GARRUTI, 2002).

São conhecidas hoje no mundo aproximadamente 5000 substâncias aromatizantes voláteis, geradas por processos biogenéticos em alimentos naturais ou durante o subseqüente processamento destes alimentos. Porém, muitas delas podem também ser produzidas por processos químicos, na sua forma pura.

O aroma de um alimento é o resultado da combinação dessas diversas substâncias, de diferentes classes químicas, sendo que nenhuma delas é individualmente responsável pelo aroma, mas sim a combinação entre elas.

Atualmente, os aromatizantes são amplamente utilizados na indústria alimentícia, seja para conferir um determinado aroma a um produto, ou para reforçar o aroma característico já existente, como de um suco, por exemplo. Porém, alguns compostos dos aromas têm outras aplicações, como o limoneno, que pode ser usado em indústrias de solventes e tintas, fabricação de resinas de politerpenos e também na síntese de aromatizantes e compostos similares pela indústria alimentícia.

Durante o processamento de frutas, como a extração e concentração de suco de laranja, é quando mais se perdem os compostos voláteis do seu aroma. Neste processo de concentração, feito, na maioria das vezes, através da evaporação, com o uso de temperaturas relativamente altas, muitos dos componentes são removidos junto com a água, uma vez que são voláteis. Estes componentes compreendem a pequena quantidade de óleo mantida no suco, assim como constituintes da célula de óleo e suco. Para evitar a perda destes compostos, foram desenvolvidos processos de recuperação dos mesmos a partir do evaporado do suco. Este

procedimento é empregado nas indústrias de suco de laranja e de maçã e tende a ser cada vez mais aplicado na produção de sucos tropicais.

Na etapa de concentração, tem-se uma solução aquosa obtida pela condensação do vapor resultante desta evaporação do suco. Essa solução aquosa é denominada essência bruta, um material com alto teor de água e baixas concentrações dos voláteis, o que lhe confere uma qualidade sensorial pobre e, conseqüentemente, um baixo valor agregado.

Estes compostos aromatizantes voláteis podem ser recuperados, através da destilação, aumentando o teor de voláteis, melhorando a sua qualidade sensorial e aumentando seu valor comercial.

No caso do evaporado do suco de laranja, formam-se, com a destilação, duas fases líquidas no topo da coluna: a fase hidroalcoólica e a fase oleosa, sendo esta última rica em terpenos, principalmente, o limoneno. Segundo Batista *et al.* (1998), aos voláteis recuperados durante a concentração de sucos em geral chamamos de essência, que pode ser adicionada ao produto final, a fim de melhorar sua qualidade ou então ser vendida como um outro produto independente. No caso de algumas frutas cítricas, como a laranja, estas essências podem ser divididas em dois grupos: um aquoso e outro oleoso. A porção aquosa, chamada de aroma ou essência aquosa, corresponde à porção solúvel em água do complexo "aroma-flavour" recuperado como um produto durante a concentração do suco. Atualmente, tem-se procurado estudar a recuperação de aromas do processamento de outras frutas como manga, acerola e caju, sendo que este último foi estudado por Garruti (2001).

2.2. Óleos essenciais

2.2.1. Natureza e composição de óleos essenciais

A porção oleosa da essência obtida no processamento de alguns sucos de frutas é chamada de óleo essencial ou essência oleosa do cultivar da qual é derivada (por exemplo, óleo essencial de laranja) (BATISTA *et al.*, 1998), e é mais susceptível à oxidação, devido à ausência de antioxidantes naturais e por ser rico em terpenos, que por sua vez, são instáveis e reagem com oxigênio. Portanto, deve-se tomar cuidados durante o armazenamento e manipulação deste produto (JOHNSON e VORA, 1983).

Os óleos essenciais podem também ser definidos como óleos voláteis, odoríferos, de origem vegetal. Utilizados principalmente pela indústria de perfumaria, devido às suas propriedades fixadoras e também pelo odor que exalam. Em princípio, pouco se dissolvem em

água, porém o suficiente para dar um odor intenso a uma solução. São solúveis em solventes orgânicos. Sua coloração pode variar do amarelo ao castanho, até o incolor.

Estes óleos são constituídos principalmente de terpenos (hidrocarbonetos cíclicos, porém não aromáticos, e acíclicos), ésteres, álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos; e também contém vitaminas, hormônios, antibióticos e/ou anti-sépticos.

Encontrados em várias plantas, os óleos essenciais estão relacionados com o metabolismo, com a fertilização ou com a proteção contra inimigos. Qualquer parte das plantas, ou todas elas podem conter o óleo: os botões, flores, raízes, flores, folhas, casca, ramos, frutos, sementes, etc. Alguns exemplos: folhas de alecrim, flores de camomila, cascas de frutas (limão), madeiras, como cedro.

O mercado de óleos essenciais é competitivo e os preços flutuam constantemente. Os óleos essenciais têm ampla utilização, tanto na indústria alimentícia, como na de perfumaria. São usados na fabricação de medicamentos e cosméticos, como sabonetes e perfumes; nas indústrias de produtos de limpeza e de solventes e na indústria farmacêutica, por suas propriedades farmacológicas, como bactericidas, sedativos, expectorantes, estimulantes, entre outros.

Na área de alimentos, os óleos essenciais são utilizados como realçadores de sabor e aroma ou estão ligados ao seu uso como matéria prima na composição de uma vasta quantidade de aromatizantes. Têm sido aplicados principalmente em refrigerantes, produtos de confeitaria, sorvetes e de panificação. Na Tabela 1 estão listados alguns usos específicos (BICK, 1986).

Tabela 1 – Óleos essenciais e suas aplicações na indústria alimentícia

ÓLEO ESSENCIAL		PRODUTO ALIMENTÍCIO
Laranja, lima, limão, tangerina		Sorvetes, licores, balas, caramelos e similares, biscoitos doces, pós para refresco, refrescos e refrigerantes
Menta arvenis, menta piperita, menta spicata		Gomas de mascar, balas, caramelos e similares e licores
Amêndoas		Biscoitos, doces, bombons
Anis		Balas, caramelos e similares, biscoitos, doces, bombons, licores
Canela		Balas, caramelos e similares, temperos, embutidos
Cravo		Balas, caramelos e similares, picles, salgadinhos, embutidos
Noz-moscada		Biscoitos, doces, bombons, salgadinhos, temperos, embutidos
Óleos essenciais de especiarias		
Alho	Gengibre	
Canela	Louro	
Cardamomo	Mangerona	Maior uso em embutidos, molhos, temperos e
Cebola	Noz-moscada	sopas
Coentro	Orégano	
Cominho	Pimenta (*Capsicum*)	
Cravo	Salsão	

Fonte: Bick, 1986.

2.2.2. Extração de óleos essenciais

De acordo com Brito (2002), a produção de óleo essencial no Brasil teve início ao final dos anos 20, tendo como base o puro extrativismo de essências nativas, principalmente do pau-rosa. Durante a Segunda-Guerra Mundial, o país passou a ter a atividade mais organizada, com a introdução de outras culturas para obtenção de óleos de menta, laranja, canela, sassafrás, eucalipto, capim-limão, patchouli, etc. Isto ocorreu em função da grande demanda imposta pelas indústrias do ocidente, que se viram privadas de suas tradicionais fontes de suprimento, em virtude da desorganização do transporte e do comércio, ocasionada pela guerra. Dessa forma, inicialmente, a produção de óleos essenciais no Brasil foi consolidada,

basicamente, no atendimento ao mercado externo. Deve ser mencionado, entretanto, que no mercado interno a indústria nacional também tinha dificuldades para importar tais produtos, o que ocasionou um estímulo a mais para a expansão da nossa produção. Na década de 50, importantes empresas internacionais especializadas no aproveitamento de óleos essenciais para produção de fragrâncias e aromas, destinados às indústrias de perfumes, cosméticos, produtos alimentícios, farmacêuticos e de higiene, se instalaram no país. Este fato provocou um aumento do consumo interno dos óleos essenciais, dando maior estabilidade à nossa produção.

O interesse pelos óleos essenciais está baseado na possibilidade da obtenção de compostos aromatizantes, os quais, de uma forma ou de outra, fazem parte do nosso dia a dia. Muitos desses compostos são atualmente obtidos sinteticamente, por razões econômicas, por dificuldades na obtenção das plantas produtoras, bem como pelo interesse na obtenção de novos componentes aromatizantes tem aumentado. Contudo, a demanda pelos produtos originais obtidos diretamente das plantas. Além do mais, há dificuldades para que os aromas sintéticos aproximem-se dos aromas naturais, além das dúvidas ainda existentes sobre os efeitos deletérios ao ser humano, preocupação esta que cresce fortemente no mundo (BRITO, 2002).

De acordo com Shreve *et al.* (1977), são vários os métodos de obtenção dos óleos voláteis dos vegetais:

- *Destilação a vapor*

É o método mais difundido, no qual a água na forma de vapor percola o leito contendo o vegetal e extrai o óleo; a mistura vapor de água e óleo, também na forma vapor, é recolhida no topo do equipamento, condensada em um condensador e separada em decantador.

- *Prensagem*

A prensagem, ou pressão a frio, é o método adequado de extração do óleo das cascas de frutas cítricas. Entre os processos manuais, no método *esponja,* as cascas dos frutos são raladas e freqüentemente molhadas. A casca é comprimida contra uma esponja, que absorve o óleo e é periodicamente prensada para a retirada deste.

- *Enfleurage*[1]

É o processo de extração por gordura a frio utilizado para algumas flores delicadas, como jasmim e violeta, que não fornecem o óleo essencial mediante a destilação. Uma placa de vidro com gordura absorve o óleo das flores. A gordura com o óleo (pomada) é filtrada e

[1] Enfleurage, termo mais usual. A tradução para o português seria enfloração.

destilada. O concentrado oleoso que resulta desse processo é misturado ao álcool e novamente destilado. O produto final é o óleo essencial das flores.

- *Extração com solventes*

Técnica relativamente moderna, na qual as plantas são imersas no solvente adequado (acetona ou qualquer outro derivado do petróleo) e a separação realiza-se quimicamente com a reação entre o óleo e solvente, e pela destilação em temperaturas especiais que causam somente a condensação do óleo e não dos solventes.

2.3. Aroma natural de caju

O cajueiro é uma frutífera brasileira pertencente à família *Anacardiácea*. Ainda é encontrada em estado selvagem, amplamente distribuída pelo litoral nordestino, e nos campos e dunas da costa norte do país. É cultivada em toda a América Tropical e Antilhas. No Brasil, o Nordeste é a maior região de concentração de pomares, destacando-se o Ceará como o maior produtor nacional. Cerca de 95 % da produção mundial encontra-se no Brasil, na África (Moçambique, Tanzânia e Quênia) e na Ásia (Índia) (MELETTI, 2000).

O vulgarmente chamado fruto do cajueiro é um pedúnculo carnoso (hipertrofiado) que é suculento, saboroso e perfumado, e que possui um alto teor de vitamina C, de 3 a 6 vezes maior que o teor no suco de laranja (GARRUTI. *et al.*, 2003). O fruto verdadeiro é a parte vulgarmente chamada de semente de caju, pendente do pedúnculo carnoso, que contém a castanha de caju, tem uma casca alveolada, cheia de óleo viscoso, cáustico e inflamável (ANDERSEN & ANDERSEN, 1988)

Os pedúnculos ou pseudofrutos do cajueiro têm elevados teores de água e podem ser consumidos *in natura* como fruta, muito embora alguns deles possam exibir uma certa adstringência devido à percentagem elevada de taninos que podem conter, ou constituírem matéria-prima para a preparação de sucos e muitos outros produtos (FERRÃO, 1995).

Apesar desta alta adstringência, o caju apresenta boas características para a industrialização devido a sua polpa, casca macia, ausência de sementes, elevado índice de açúcar e sabor exótico. Atualmente, o valor econômico do cajueiro reside nos principais produtos industrializados: a amêndoa (castanha de caju), o líquido da casca da castanha, o suco do pedúnculo (suco de caju). O comércio de produtos derivados do cajueiro tem crescido continuamente, no mundo, tornando-o um grande destaque entre as frutas tropicais, logo atrás da banana e do abacaxi (MELETTI, 2000).

Comparado à castanha, o caju é quase completamente negligenciado em termos comerciais, embora ele esteja disponível em grande quantidade e exista considerável potencial para seu desenvolvimento e exploração. Suas propriedades têm sido estudadas por muitos anos, particularmente na Índia e inúmeros processos têm sido desenvolvidos para converter o caju em vários produtos, como sucos, geléias, xaropes e várias bebidas (MACLEOD & TROCONIS, 1982).

Segundo Ramteke *et al*. (1984), não se utiliza muito o caju integralmente devido à sua adstringência, perecibilidade natural e problemas de transporte. A concentração de sucos de frutas reduz o volume, sendo importante para o armazenamento, embalagem e transporte. Porém, durante o processo convencional de concentração a maioria dos componentes aromatizantes é perdida. Portanto, é necessário recuperar a fração aromatizante do suco de fruta durante a concentração. Existem várias informações de diferentes processos utilizados para a recuperação de aroma e concentração de suco. O aroma concentrado pode, então, ser reincorporado ao suco concentrado para obter uma bebida com aroma natural e característico da fruta.

O mercado internacional tem demonstrado grande interesse nos sucos de frutas tropicais, entretanto parte das indústrias nacionais ainda não alcançou desenvolvimento tecnológico para competir em um mercado no qual os produtos obtidos devem apresentar certas características de qualidade. Sendo assim, neste trabalho foi estudado o efeito de algumas condições operacionais e construtivas (número de estágios) de uma coluna de destilação em batelada de aroma de caju, com o objetivo de garantir uma maior recuperação dos compostos voláteis desejáveis, os quais poderão ser reincorporados ao suco concentrado ou empregados como aroma natural em outras formulações de alimentos, visando a adequação destes produtos às maiores exigências do mercado consumidor.

Vários estudos já foram feitos para a determinação da composição do aroma de caju, como por Bicalho *et al*. (2000), que analisaram o caju brasileiro, Macleod & Troconis (1982), utilizando caju venezuelano e Garruti (2001), que analisou pseudofrutos do cajueiro do clone CP76 provenientes de duas safras consecutivas (1998 e 1999) do Brasil.

Garruti (2001) isolou os componentes do aroma através da técnica de *headspace* dinâmico, obtendo os compostos voláteis do suco de caju. Os isolados dos voláteis do suco foram analisados por cromatografia gasosa-espectrometria de massa e os efluentes cromatográficos desse isolado foram submetidos à análise sensorial através da técnica Osme para determinação da importância odorífera dos componentes voláteis presentes no isolado do

suco de caju. Foram detectados 63 compostos, dos quais 49 foram identificados. Os compostos majoritários comuns a ambas as safras foram: isovalerato de etila, isovalerato de metila, butanoato de etila, 2-metil butanoato de etila, 2-metil-2-pentenal, hexanal, ácido 2-metil butanóico e mistura de trans-2-hexenal, 3-metil-1-butanol, hexanoato de etila e 2-metil-2-butenoato de etila. A classe química predominante entre os compostos detectados foi a dos ésteres, principalmente ésteres de metila e etila de ácidos carboxílicos saturados C_2-C_6.

Grande parte dos compostos majoritários apresentou também considerável intensidade de aroma, porém, muitos dos aromas percebidos corresponderam a compostos presentes nas amostras em baixa porcentagem relativa. Os compostos voláteis mais importantes para a formação do aroma característico do suco do caju foram: ácido 2-metil butanóico, composto 54c (provavelmente um sesquiterpeno), cis-3-hexenol, 2-metil-2-pentenal, hexanal, isovalerato de etila, isovalerato de metila, butanoato de etila e trans-2-butenoato de etila. Compostos de enxofre, reportados na literatura de voláteis de caju, foram percebidos pelos membros da equipe sensorial.

Os compostos voláteis mais importantes na formação do aroma característico de caju, determinados por Garruti (2001, 2003), por análise sensorial, foram:

- Ácido 2-metil butanóico, responsável pelo odor mais intenso, descrito como desagradável, lembrando a suor e ao odor fétido desprendido pela sujeira formada pelo suor dos pés (vulgo "chulé"[2]),
- Composto 54c com intenso aroma de caju,
- Cis-3-hexenol, 2-metil-2-pentenal, hexanal com diferentes notas de "verde",
- Isovalerato de etila, isovalerato de metila, butanoato de etila, trans-2-butenoato de etila, descritos como caju, doce e fruta.

Para o estudo da destilação do aroma, serão escolhidos os compostos entre os que apresentam maior importância odorífera (em ordem decrescente) para a formação do aroma característico do caju, segundo as análises olfatométrica e cromatográfica desenvolvidas por Garruti (2001). Com base nestas análises, uma possibilidade de composição da essência evaporada do suco é fornecida na tabela abaixo. Esta constituirá a concentração da carga inicial a ser destilada na coluna em batelada.

Batista *et al*. (1998) estudaram a recuperação de perdas de compostos aromáticos e terpênicos presentes no óleo essencial de laranja usando dados experimentais de composição fornecidos pela CUTRALE.

[2] Em inglês *dirty socks* (GARRUTI *et al.*, 2003)

Tabela 2 – Composição do evaporado do suco concentrado de caju

Componentes	% (em massa)
Hexanal	1,27
Isovalerato de etila	1,66
Isovalerato de metila	0,90
Butanoato de etila	0,65
2-metil 2-pentenal	1,73
Ácido 2 – metilbutanóico	0,40
2-butoxietanol	0,39
Água	93,00

2.4. Óleo essencial de manjericão

O manjericão (*Ocimum basilicum*) é uma planta aromática e medicinal pertencente à família Lamiaceae, com cerca de 60 variedades. Destaca-se por apresentar substâncias de interesse para as indústrias alimentícia, farmacêutica e cosmética, tornando-se importante o conhecimento das propriedades químicas e a concentração de cada componente do seu óleo essencial. Assim como outros óleos essenciais, o óleo de manjericão é usado na produção de aromas, incluindo confeitaria e produtos condimentados, como molhos picantes, catchup, massas de tomate, molhos para saladas, picles e alguns vinagres, além de carnes condimentadas e salsichas. O óleo também serve para aromatizar e perfumar produtos de higiene oral (PRAKASH, 2000) e também é usado em produtos de perfumaria.

Esta última utilização tem atraído a atenção de pesquisadores, uma vez que o óleo de manjericão tem como seu principal componente o linalol (pela Tabela 3: 34,8%). O manjericão tem potencial para substituir comercialmente o pau-rosa, que há anos é explorado de maneira predatória e quase sempre clandestina. A árvore do pau-rosa é considerada a mais cara fonte de produção de linalol natural, que é usado na fabricação de perfumes, cosméticos, lubrificantes finos e até remédios no mundo inteiro. É essa substância que confere notas florais aos perfumes, e a extração do linalol do pau-rosa está levando a árvore amazônica para a extinção (site do Ministério da Ciência e Tecnologia do Brasil). Essa substância também tem propriedades anti-sépticas, analgésicas, calmantes e é útil também como antidepressivo.

De acordo com pesquisa realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC), a Tabela 3 mostra que o óleo essencial de manjericão é composto por substâncias comuns a outros óleos, como óleo de lavanda, eucalipto e tomilho, que são mais conhecidos do

consumidor por suas propriedades medicinais, principalmente no tratamento de doenças respiratórias, mas que também tem outras aplicações: lavanda, por exemplo, é usada na indústria de perfumaria de sabonetes e detergentes, e óleo de eucalipto é usado na fabricação de pastas de dentes e produtos de limpeza.

Tabela 3 - Composição de óleos essenciais, em %

	Óleo essencial			
Componente	**Manjericão[a]**	**Eucalipto[b]**	**Tomilho[b]**	**Lavanda[b]**
α –Pineno	1,34	8,2	2,3	0,2
α - Fencheno	0,95	nd	nd	nd
Sabineno	0,93	nd	traço	0,1
β-Pineno	1,93	0,2	0,2	0,3
Mirceno	1,46	0,3	2,2	nd
Limoneno	2,08	4,5	0,5	1,2
1,8 – Cineol	20,72	75,7	0,2	34,9
Fenchona	2,47	nd	nd	nd
Linalol	34,81	traço	4,0-4,3	18,9
Cânfora	10,36	nd	traço	15,0
Citronelal	2,12	nd	nd	traço
α -Terpinol	2,07	0,2	0,1	1,1
Citronelol	0,76	nd	nd	nd
Geraniol	0,74	nd	nd	0,7
Eugenol	4,08	nd	nd	nd
Germacreno D	3,69	nd	nd	nd
Cubenol	1,85	nd	nd	nd

nd = não disponível

Fonte: a) Maia (2002). b) Lawrence (1993).

O fato de ter em sua composição substâncias comuns a estes outros óleos, faz do óleo de manjericão um óleo com propriedades medicinais. Isso pode ser justificado pela alta concentração de 1,8-cineol (20,7%), que é muito indicado para o combate a todas as afecções infecciosas do trato brônquio-pulmonar e da cânfora (10,3%), que é muito usada por suas propriedades terapêuticas, como para inalações em casos de tuberculose e para estímulo cardíaco, além de analgésicos de músculos tensos e luxações e também na formulação de repelentes.

O manjericão é uma erva de fácil cultivo, com baixos custos, e seus arbustos começam a produzir em menos de seis meses depois da semeadura. Isso a torna uma alternativa econômica e viável.

2.5. Destilação em batelada

A destilação em batelada talvez seja o processo de separação mais antigo utilizado para misturas líquidas. Ela foi muito empregada até os anos quarenta, quando então ficou obscurecida pelo processo contínuo, devido à necessidade de se produzir rapidamente e em larga escala (LUZ JUNIOR, 1993).

Nos últimos anos, ela tem recebido atenção em parte devido ao fato de ser freqüentemente usada na produção de pequenas quantidades de produtos químicos e bioquímicos de alto valor agregado (SHARIF *et al.*, 1998). Como exemplos de sua utilização podem ser citados processos biotecnológicos e a produção de especialidades químicas; além de empresas farmacêuticas e em projetos que visam uma menor geração de resíduos, que em alguns casos podem conter ainda produtos de uso comercial. Ela também é amplamente utilizada para a separação de resíduos líquidos industriais, mais especificamente, na recuperação de compostos voláteis como aromas e óleos essenciais, em indústrias de pequeno porte.

A destilação em batelada é de grande importância quando se precisa separar materiais de alto conteúdo sólido ou misturas contendo compostos altamente viscosos de baixa volatilidade (FILETI *et al.*, 2000).

Segundo Oppenheimer e Sørensen (1997), quando uma nova planta é projetada, o objetivo é achar o melhor processo que minimize os custos e maximize o rendimento. Uma decisão essencial é se o processo operará em modo contínuo ou em batelada. Plantas em batelada são, usualmente, mais simples e fornecem maior flexibilidade que as plantas contínuas. Sua utilização é comum quando um grande número de produtos é processado em um único equipamento. Uma única coluna de destilação em batelada é capaz de separar uma mistura multicomponente, ou diferentes misturas, enquanto que um determinado número de colunas interligadas é necessário para se separar a mesma mistura continuamente (FILETI *et al.,* 2000; OPPENHEIMER & SØRENSEN, 1997 e VENKATESWARLU & AVANTIKA, 2001).

A destilação é um dos processos de maior consumo de energia. Costuma-se dizer que a destilação em batelada tem um consumo de energia muito maior, se comparada às colunas

contínuas, operando de forma equivalente. Porém, de acordo com Oppenheimer & Sørensen (1997), a batelada pode consumir maior energia, mas quando se considera os demais custos de uma planta de produção, este tipo de destilação é mais aconselhável, para menores escalas de produção.

Em termos de especificações de pureza, a coluna em batelada opera de maneira mais precisa possível (VENKATESWARLU & AVANTIKA, 2001). Pode-se definir como o objetivo maior da destilação em batelada, a produção de determinadas quantidades de produtos com purezas desejadas, operando no tempo mínimo, uma vez que tempo mínimo está relacionado ao custo mínimo (FILETI *et al.*, 2000). A maior desvantagem da destilação em batelada está em operar e controlar o processo, uma vez que é transiente, isto é, as composições e as temperaturas variam com o tempo.

2.5.1. Descrição do processo

A operação de uma coluna de destilação em batelada envolve a separação da mistura colocada inicialmente em um pote e o fracionamento é feito até que uma certa quantidade de produto desejada seja destilada e se atinja o grau de pureza desejado. A composição do topo varia com o tempo durante a operação e um certo número de retiradas (cortes) de produto são feitas e analisadas. Alguns destes cortes serão produtos desejados, os outros serão cortes intermediários fora de especificação que podem ser estocados para futuras separações ou misturados com uma nova carga do processo e então separados. A fração residual do fundo pode ser ou não recuperada como produto final (LUZ JUNIOR, 1993).

Como mostra a Figura 1, uma coluna de destilação em batelada é composta pelos seguintes equipamentos:

- Refervedor, pote ou *reboiler*: equipamento no qual a mistura líquida a ser destilada é colocada, e onde será fornecido o calor necessário para o processo.
- Coluna de retificação colocada sobre o refervedor, que pode ser de pratos ou de recheio.
- Condensador acoplado à coluna.
- Tanques para que sejam estocados o produto final e os cortes realizados durante a operação da coluna.

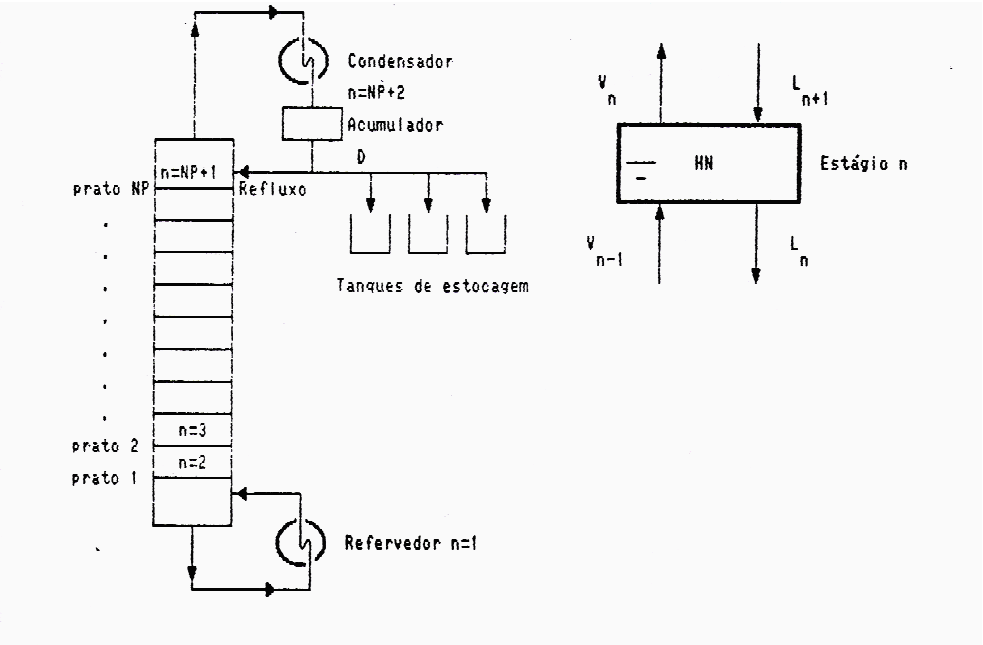


Figura 1 – Coluna de destilação em batelada.

A operação da coluna pode ser dividida em duas partes: partida ou "start-up" e período de produção.

A partida consiste na colocação no pote e aquecimento do material a ser destilado, seguido da formação dos acúmulos (*holdups*) nos pratos e no acumulador. A coluna segue em partida, operando com refluxo total (sem a retirada de destilado, todo o vapor do topo é condensado e retorna à coluna como refluxo), até atingir um estado estacionário (estado no qual as composições nos pratos tornaram-se iguais entre dois instantes) ou até que o destilado tenha a composição com a pureza especificada para o produto final.

Já o período de produção começa quando se inicia a retirada do destilado. Esta etapa está diretamente relacionada com a especificação do produto desejado. A operação da coluna nesta etapa de produção pode ser realizada de duas formas (SCHWATZER, 1988):

- Refluxo constante: a taxa de refluxo é mantida constante até que a composição do produto acumulado corresponda à pureza especificada.
- Refluxo variável: faz-se a coleta do destilado, cuja composição é mantida constante pela variação da razão de refluxo até que certa quantidade de produto seja estocada.

2.5.2. Simulação computacional da destilação em batelada

A simulação computacional de processos tem sido amplamente utilizada por indústrias, já que permite a obtenção de dados de processo em diversas situações operacionais, que muitas vezes, não poderiam ser investigadas em uma planta de processamento. Esta ferramenta computacional é uma forma de se estudar as alternativas do processamento, porque

permite ajustes de entradas, condições de operação e projeto do equipamento que não poderiam ser feitos num processamento em escala industrial. Isto porque variações em condições de operação poderiam trazer alterações indesejáveis à rentabilidade do processo na planta de processamento.

Assim, a simulação é uma grande ferramenta para o estudo da destilação em batelada, que é um processo não estacionário, no qual as composições variam bastante com o tempo de processo, dificultando a operação e controle da coluna.

Para que seja possível o estudo da destilação em batelada, são necessárias equações de balanços de massa e de energia, além do equilíbrio de fases. Existem na literatura diversos modelos de simulação computacional para o processo em estudo. Para este projeto foi selecionado o modelo proposto por Luz Junior (1993), como uma formulação adequada do problema.

O modelo escolhido é constituído por balanços de massa e também inclui outras contribuições consideradas importantes como os balanços de energia, os *holdups* da coluna e o cálculo rigoroso do equilíbrio de fases líquido-vapor. Porém, algumas suposições são feitas por Luz Junior (1993):

- *Holdup* do vapor é desprezível
- O processo é adiabático
- Mistura perfeita dos componentes nos pratos
- Condensação total sem subresfriamento
- *Holdup* molar constante (pratos e condensador / acumulador)

As equações do modelo escolhidas são descritas abaixo. A nomenclatura das variáveis se encontra descrita na Lista de Símbolos e Abreviaturas.

a) Refervedor (n =1)

Balanço de Massa global

$$\frac{dHB}{dt} = L_2 - V_1$$

Balanço de Massa por componente (i = 1, nc)

$$\frac{dx_{1,i}}{dt} = \frac{1}{HB}\left[- V_1 (K_{1,i}\, x_{1,i} - x_{1,i}) + L_2 (x_{2,i} - x_{1,i})\right]$$

Balanço de Energia

$$0 = Q_r - V_1 \ (H_{V1} - H_{L1}) + L_2(H_{L2} - H_{L1}) - HB \ \frac{dH_{Lb}}{dt}$$

b) Pratos internos (n = 2, NT+1)

Balanço de Massa global

$$0 = V_{n-1} + L_{n+1} - V_n - L_n$$

Balanço de Massa por componente (i = 1, nc)

$$\frac{dx_{n,i}}{dt} = \frac{1}{HN}\left[V_{n-1}\left(K_{n-1,i}\, x_{n-1,i} - x_{n,i}\right) + L_{n+1}\left(x_{n+1,i} - x_{n,i}\right) - V_n\left(K_{n,i}\, x_{n,i} - x_{n,i}\right)\right]$$

Balanço de Energia

$$\frac{dH_{Ln}}{dt} = \frac{1}{HN}\left[V_{n-1}\left(H_{Vn-1} - H_{L2}\right) + L_{n+1}\left(H_{Ln+1} - H_{Ln}\right) - V_n\left(H_{Vn} - H_{Ln}\right)\right]$$

c) Condensador / Acumulador (N = NT + 2)

Balanço de Massa Global

$$0 = V_{NT+1} - L_{NT+1} - D$$

Balanço de Massa por componente (i = 1, nc)

$$\frac{dx_{NT+1,i}}{dt} = \frac{V_{NT+1}}{HD}\left(K_{NT+1,i}\, x_{NT+1,i} - x_{NT+2,i}\right)$$

Balanço de Energia

$$0 = V_{NT+1,I}\left(H_{Vnt+1} - H_{Lnt+2}\right) - HD\,\frac{dH_{L\,NT+2}}{dt} - Q_c$$

d) Outras equações que incluem o equilíbrio e relações definindo as propriedades termodinâmicas, como a entalpia.

A grande dificuldade na simulação das colunas de destilação em batelada se encontra na resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas. Para a integração numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem formado foi empregado o método semi – implícito de Villadsen e Michelsen (1978, *apud* Luz Junior, 1993).

2.6. Propriedades físico-químicas

Para que seja possível a simulação do processo, torna-se necessário o conhecimento das propriedades dos compostos que compõem as misturas, como a pressão de vapor (P_V) e propriedades termodinâmicas, como entalpia de vaporização (ΔH_v) ou calor latente de vaporização (λ) e calores específicos (Cp), além do cálculo dos coeficientes de atividade (γ), para a determinação do equilíbrio de fases.

As composições das misturas que ocorrem nos processos a serem estudados são bastante diversificadas (misturas multicomponentes), porém, em sua maioria, são compostos relativamente simples, de cadeia curta, havendo para alguns destes compostos valores de

propriedades tabelados na literatura. Para a maioria dos compostos, no entanto, a determinação experimental de tais dados, inclusive para as diversas combinações dos componentes, envolve instalações e equipes especializadas, tempo e custo elevados. Além disso, vários destes compostos não estão disponíveis em pureza suficiente para uma determinação satisfatória de suas propriedades termodinâmicas. Como conseqüência da dificuldade na obtenção de dados experimentais de algumas das propriedades, modelos e equações que sejam capazes de predizê-las tornam-se fundamentais para a simulação e projeto destes processos.

Uma alternativa bastante interessante para a simulação de processo com misturas complexas é a utilização de métodos de contribuição de grupos. A idéia básica consiste em se considerar uma mistura ou substância qualquer como um agregado de grupos funcionais presentes nas moléculas que a constituem. Desta forma, suas propriedades são resultantes do somatório de cada uma destas contribuições, representadas através de parâmetros de contribuição de grupos. Essa generalização do método nem sempre consegue predizer com boa precisão as propriedades experimentais dos compostos, pois considera a influência de um determinado grupo sempre igual, em qualquer molécula (TORRES & MEIRELLES, 1997), no entanto, este procedimento é um recurso indispensável, principalmente no caso de misturas multicomponentes, para as quais normalmente não se dispõem de todas as propriedades necessárias.

A título de exemplificação dos métodos, serão descritas as metodologias para a obtenção da pressão de vapor (propriedade do componente puro) e do coeficiente de atividade, que é uma propriedade característica do componente na mistura.

2.6.1. Calor específico

Calor específico é uma propriedade envolvida diretamente no cálculo de balanços de energia no projeto de processos químicos. Estão, portanto, relacionados ao consumo energético de sistemas de destilação.

2.6.2. Entalpia de vaporização

A entalpia de vaporização representa a diferença entre a entalpia do vapor saturado e a entalpia do líquido saturado na mesma temperatura. Dados experimentais de entalpias de vaporização podem ser medidos diretamente em um calorímetro ou indiretamente pela dependência da temperatura com a pressão de vapor. Alguns métodos por contribuição de grupos estão disponíveis na literatura (TU & LIU, 1996; KLÜPPEL *et al.*, 1994).

2.6.3. Pressão de vapor

No caso dos processamentos em estudo, é mais adequado o uso de um método de contribuição, como o proposto por Tu (1994), que aceita pressões de até 8000kPa (~60000 mmHg).

O modelo para Pressão de Vapor proposto por Tu (1994) é baseado na equação de Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = \frac{-\Delta Hv}{R \Delta Zv} \quad (1)$$

Sendo ΔHv, o calor de vaporização e ΔZv a variação do fator de compressibilidade. P em kPa e T em Kelvin.

Considerando a dependência do segundo termo da equação em relação à temperatura, integrando a equação acima, tem-se que:

$$\ln P = A + \frac{B}{T} - C \ln T - D T \quad (2)$$

Onde A, B, C, e D são parâmetros ajustáveis a dados experimentais.

Baseado nos conceitos de métodos de contribuição de grupos, o logaritmo da pressão de vapor do composto foi reescrito como a soma da todas as contribuições feitas pelos grupos presentes na molécula. Além disso, assume-se que a contribuição de um dado grupo na molécula é a mesma que em outra molécula, mas este efeito pode ter alguma interdependência com o tamanho da molécula. Por este motivo inclui-se também o peso molecular do composto resultando na equação 3.

$$\ln (P^*M) = \Sigma N_i (A_{GMi} + B_{GMi} /T - C_{GMi} \ln T - D_{GMi} T) \quad (3)$$

Na qual A_{GMi} , B_{GMi}, C_{GMi} e D_{GMi} são parâmetros de grupo, determinadas por Tu (1994).

Porém, as estruturas moleculares (anéis, duplas ligações, etc) podem afetar significativamente a contribuição do grupo na pressão de vapor. Então, algumas correções são necessárias e denotadas como Q. Assim, o modelo de contribuição de grupo para pressão de vapor proposto por Tu (1994) adquire a seguinte forma final:

$$\ln (P^*M) = [\Sigma N_i (a_i + b_i /T - c_i \ln T - d_i T)] + Q \quad (4)$$

Onde P é a pressão de vapor (kPa), T é a temperatura em Kelvin, M é a massa molecular, a_i, b_i, c_i e d_i são as constantes preditivas do grupo i e Q é a correção específica do composto, expressa por:

$Q = \Sigma \xi_i q_i$, sendo que ξ e q variam de acordo com o composto em questão.

2.6.4. Coeficiente de atividade

Para o planejamento e estudo de uma coluna de destilação, um processo que envolve contato líquido – vapor, é necessário o conhecimento do equilíbrio de fases do sistema de interesse.

O tratamento matemático do equilíbrio parte do princípio de que para uma mistura multicomponente, no qual a fase vapor é ideal, as condições de equilíbrio são dadas por [REID *et al*., 1987]:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vp} \tag{5}$$

Onde P é a pressão do sistema, x_i e y_i são as frações molares do componente i nas fases líquido e vapor, respectivamente, γ_i o coeficiente de atividade, e P_i^{vp} é a pressão de vapor do composto na temperatura do sistema.

Na determinação do coeficiente de atividade de misturas, os modelos de contribuição de grupos mais conhecidos são: ASOG (Analytical Solution of Groups) (REID *et al*., 1987; RALEV & DOBRUDJALIEV, 1991) e UNIFAC (UNIquac Functional-group Activity Coefficient) (FREDENSLUND *et al*., 1977; TORRES, 1996; FORNARI *et al*., 1994; GMEHLING *et al*., 1993). Considerando-se a experiência do grupo de pesquisa com o UNIFAC, o projeto utiliza este método no cálculo do coeficiente de atividade. A vantagem deste tipo de metodologia é permitir calcular os coeficientes de atividade de misturas multicomponentes complexas, mas que são compostas de moléculas formadas, em geral, pelos mesmos grupos, por exemplo: CH_3, CH_2, COOH, CH=CH, OH, CHO, -C=O, -CH_3COOC-.

O método UNIFAC baseia-se na idéia de que os coeficientes de atividade nas misturas estão relacionados com as interações entre os grupos estruturais.

O coeficiente de atividade pode ser separado em duas partes: contribuição combinatorial, que provem das diferenças no tamanho e formato das moléculas, e a residual, que provem das interações moleculares. A contribuição de um grupo *i* em qualquer molécula que o contenha será sempre a mesma.

A equação para o coeficiente de atividade de um componente *i* é:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\,C} + \ln \gamma_i^{\,R} \tag{6}$$

Sendo que $\ln \gamma_i^{\,C}$ é a contribuição combinatorial (relacionada às diferenças de tamanho e formato das moléculas) e $\ln \gamma_i^{\,R}$ corresponde à contribuição residual do coeficiente de atividade do componente *i*. A parte combinatorial é obtida através das seguintes relações:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\tau_i}{x_i} + 1 - \frac{\tau_i}{x_i} - 5 \cdot q_i \cdot \left(\ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \qquad (7)$$

$$\tau_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \; ; \quad \Phi_i = \frac{x_i \cdot r_j}{\sum_j x_j \cdot r_j} \; ; \; \theta_i = \frac{x_i \cdot q_j}{\sum_j x_j \cdot q_j}$$

$$r_i = \sum_k \upsilon_k^{(i)} \cdot R_k \qquad ; \qquad q_i = \sum_k \upsilon_k^{(j)} \cdot Q_k$$

Onde x_i é a fração molar do componente *i*, r_i é o parâmetro de volume para a molécula *i*, Φ_i é a fração de volume para a molécula i, q_i é o parâmetro da área para a molécula *i*, θ_i é a fração de área para a molécula i, $\upsilon_k^{(i)}$ é o número de grupos do tipo *k* na molécula, R_k é o parâmetro volumétrico para o grupo *k*, Q_k é o parâmetro de área para o grupo *k.* Para o termo residual, a equação é:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \upsilon_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \qquad (8)$$

Onde Γ_k e $\Gamma_k^{(i)}$ são o coeficiente de atividade residual de grupo *k* na solução em estudo e o coeficiente de atividade residual do grupo *k* na solução contendo apenas moléculas do tipo *i.* O coeficiente de atividade de grupo Γ_k pode ser calculado por:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \qquad (9)$$

que também é valido para $\ln \Gamma_k^{(i)}$. Na equação 10, θ_m é a fração de área do grupo *m*, representada por:

$$\theta_m = \frac{X_m \cdot Q_m}{\sum_n X_n \cdot Q_n} \qquad (10)$$

Onde X_m é a fração molar do grupo m na mistura. O parâmetro de integração de grupo ψ_{mn} é dado por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T} \right) \qquad (11)$$

Onde a_{mn}, e T são respectivamente o parâmetro que mede as interações energéticas entre os grupos *n* e *m* e a temperatura do sistema.

A Revisão Bibliográfica apresentada neste capítulo destacou a relevância de aromas de frutas tropicais e de alguns óleos essenciais na indústria alimentícia e indústrias próximas, assim como a necessidade de aprimorar o processo de recuperação, concentração e purificação

de aromas e de fracionamento de óleos essenciais. O aprimoramento destes processos pode agregar valor aos aromas e óleos essenciais, como também melhorar a qualidade de produtos finais formulados com a participação daqueles sistemas.

O objetivo deste trabalho foi, então, investigar as melhores condições operacionais e construtivas (número de estágios) de colunas de destilação em batelada de aroma de caju e de óleo essencial de manjericão visando este aprimoramento.

3. Material e Métodos

Neste capítulo estão descritos o programa de simulação utilizado no trabalho, as equações para as análises da precisão dos métodos de cálculo das propriedades termodinâmicas, além das funções-resposta utilizadas para a análise e compreensão dos resultados obtidos.

3.1. Programa utilizado

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado com base no programa batvinho.exe, de autoria do Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr, da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Este programa simula o processo de destilação em batelada com refluxo, e foi formulado em linguagem Fortran.

O programa considera que a coluna inicia operando com refluxo total, isto é, não ocorre a retirada de destilado, e também que a concentração inicial dos compostos é a mesma em todos os pratos e no fundo da coluna. Após um pequeno tempo de aquecimento, quando toda a coluna está aquecida, o sistema deixa de operar em circuito fechado, começando a retirada de produto, dando início à separação propriamente dita.

A separação através da destilação em batelada pode ser dividida em etapas operacionais, isto é, pode-se operar a coluna em diferentes condições operacionais (razão de refluxo, taxa de destilação, taxa de vapor deixando o refervedor, calor fornecido no refervedor) durante certo período de tempo determinado por um critério de parada. É possível também especificar o momento de troca dos tanques de estocagem, sendo que o produto do tanque é o acumulador durante estas etapas operacionais.

O programa permite especificar as variáveis e critérios de parada para cada etapa operacional. Entre as variáveis especificadas estão:

- ✓ V_1 e D (taxa de vapor no refervedor e taxa de destilado)
- ✓ V_1 e RRE (taxa de vapor no refervedor e razão de refluxo)
- ✓ D e RRE (taxa de destilado e razão de refluxo)
- ✓ Q_R e RRE (calor no refervedor e razão de refluxo)
- ✓ D (taxa de destilado) e composição

Já os critérios de parada são dados por:

- ✓ Temperatura do Condensador
- ✓ Temperatura do Refervedor

- ✓ Composição acumulada do destilado menor que o valor desejado
- ✓ Composição instantânea no refervedor maior que o valor desejado
- ✓ Quantidade destilada
- ✓ Quantidade no refervedor
- ✓ Tempo da batelada
- ✓ Composição instantânea do destilado > valor desejado
- ✓ Composição final no refervedor
- ✓ Introdução de material no refervedor em um certo tempo de batelada

Com as especificações e os critérios de parada propostos para a operação da coluna em batelada, pode-se simular qualquer condição que se enfrente durante o dia a dia de uma coluna existente ou analisar estas especificações para o projeto de uma nova coluna, ou ainda propor mudanças na política de operação que levem a um melhor aproveitamento de energia.

Neste programa, é possível simular a destilação de uma mistura de até oito componentes, em uma coluna de no máximo 40 pratos, conhecendo as propriedades termodinâmicas das substâncias.

3.2. Propriedades Fisico-Químicas

Foi feito um levantamento, junto à literatura, o mais extenso possível, de propriedades termodinâmicas de compostos de interesse. Então, montou-se um banco de dados destas propriedades (pressão de vapor, entalpia de vaporização e calor específico) com o fim de testar os diversos métodos preditivos disponíveis. Os critérios de análise das correlações e/ ou métodos preditivos, se basearam no erro relativo percentual e média do erro relativo percentual, conforme as equações abaixo:

$$\%E_i = \frac{\left| y_{calculado,i} - y_{experimental,i} \right|}{y_{experimental,i}} * 100 \tag{12}$$

$$\%\mathrm{E} = \frac{1}{\mathrm{n}} \sum_{\mathrm{i=1}}^{\mathrm{n}} \left(\frac{\left| \mathrm{y}_{\mathrm{calculado,i}} - \mathrm{y}_{\mathrm{experimental,i}} \right|}{\mathrm{y}_{\mathrm{experimental,i}}} \right) * 100 \tag{13}$$

3.3. Análises

Foram determinadas quatro respostas para melhor analisar o processo com o aroma de caju, quantificando o grau de recuperação dos compostos e também o fator de purificação do produto final obtido, através das equações 14 e 15.

$$\%R_{componente} = 100 * \frac{x_{acumulado} * M_{mols}}{x_{inicial} * C_{mols}} \quad (14)$$

$$F.P = \frac{\left(\frac{\sum x_{voláteis-ácido}}{x_{ácido}}\right)_{destilado}}{\left(\frac{\sum x_{voláteis-ácido}}{x_{ácido}}\right)_{carga_inicial}} \quad (15)$$

Onde: %R é a porcentagem de recuperação conseguida de cada composto, $x_{acumulado}$ é a fração molar acumulada do composto no destilado final do processo, M_{mols} e C_{mols} são as quantidades de mols presentes no produto final (destilado) e na carga inicial, respectivamente; F.P é o fator de purificação, $\Sigma x_{volateis-ácido}$ é a somatória das frações molares acumuladas no destilado de todos os compostos menos o ácido 2-metil butanóico e água e $x_{ácido}$ é a fração molar acumulada do ácido 2-metil butanóico no destilado.

Em uma destilação em batelada, o tempo de processo é também uma variável importante a ser estudada. Foi então formulada uma função (Eq. 16) para a Produtividade P do processo, considerando o tempo de máxima purificação.

$$P = \frac{FP_{máximo}}{t_{FP_{máximo}}} \quad (16)$$

Um outro importante fator a ser considerado é o consumo de energia pela coluna, que está diretamente ligado aos custos operacionais do processo. Para incorporar o efeito do consumo de energia foi formulada uma função-objetivo FO, mostrada pela equação 17, considerando o consumo de energia juntamente com a produtividade. Sabe-se que o consumo de energia do refervedor depende, além do tempo de processo, da vazão de destilado e da razão de refluxo.

$$FO = \frac{FP}{Q_R * t} \quad (17)$$

No caso do óleo essencial de manjericão, além da recuperação determinada pela equação 14, foram utilizadas duas funções-objetivo dadas pelas equações abaixo.

$$FO_1 = \frac{R}{t_{corte}} \qquad \text{e} \qquad FO_2 = \frac{FO_1}{Q_R} \quad (18)$$

Nessas funções, R corresponde à recuperação dada pela equação 14, t_{corte} ao tempo no qual o corte foi realizado e Q_R ao calor do refervedor.

4. Resultados e Discussão

4.1. Estudo das metodologias para propriedades termodinâmicas

Neste item, estão reportados os métodos para determinação das propriedades termodinâmicas necessárias para o estudo de uma coluna de destilação.

A maioria dos resultados foi analisada através do cálculo do erro relativo do método em relação a dados experimentais obtidos na base de dados DIPPR® – Project 801, adquirida junto a Brigham Young University (Utah, Estados Unidos).

Em primeiro lugar, é interessante analisar a importância de cada uma das propriedades na simulação de processos de destilação.

A pressão de vapor e os coeficientes de atividade são muito importantes nos cálculos das concentrações de líquido e vapor no equipamento, sendo por isso decisivos na determinação da composição do destilado e de sua variação ao longo do tempo. As propriedades térmicas (entalpia de vaporização e calores específicos) têm maior importância no cálculo das vazões internas do equipamento e na avaliação do consumo de energia no refervedor e no resfriamento no condensador.

Deste modo, para um bom desempenho da simulação, é necessário que os valores destas propriedades sejam realistas, em particular daquelas relacionadas ao equilíbrio de fases.

No caso do coeficiente de atividade, o método UNIFAC foi desenvolvido com base em um extenso banco de dados, envolvendo dados de equilíbrio com compostos quimicamente muito similares aos utilizados neste projeto, sendo provável que ele seja capaz de prever bem esta propriedade. No caso das outras propriedades (pressão de vapor, calores específicos e entalpia de vaporização), existe uma variedade de métodos, alguns específicos para certas classes de compostos.

Para este estudo, foi levantado junto à literatura dados para diversos destes compostos, compararam-se os valores calculados com os métodos preditivos com aqueles valores experimentais disponíveis. Desta forma, foi possível checar os diferentes métodos de predição propostos e, no caso de inexistência de dados para algum composto específico, selecionar o melhor método para o cálculo de suas propriedades. A Tabela 4 mostra o número de pontos experimentais encontrados e a faixa de temperatura em que se encontram para cada composto e propriedade.

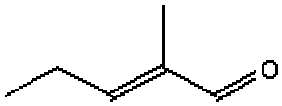
Tabela 4 – Número de pontos experimentais de cada composto e propriedades

Composto	P_v		C_{pL}		$C_p°$		H_v	
	n° pontos	Faixa de T (K)	n° pontos	Faixa de T (K)	n° pontos	Faixa de T (K)	n° pontos	Faixa de T (K)
Hexanal [a]	27	296,1 – 427,1	13	214,9-330,0	11	273,1 – 1100,0	21	282,3 – 499,3
2-Metil-2-Pentenal [a]	8	348,1 – 605,0	10	238,0 – 409,6	6	300,0 – 1000,0	30	238,0 – 544,5
Isovalerato de Etila [a]	10	267,0 – 407,4	28	173,8 – 407,4	7	298,1 – 1000,0	27	173,8 – 492,4
Isovalerato de Metila [a]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Butanoato de Etila [a]	61	210,0 – 565,0	35	285,5 – 428,2	13	298,0 – 1200,1	66	175,1 – 513,9
Ácido 2 - Metilbutanóico[a]	26	215,5 – 643,0	11	321,5 – 481,5	6	300,0 – 1000,0	30	193,0 – 578,7
2-Butoxietanol[a]	98	195,0 – 620,0	37	277,1 -444,5	6	300,0 – 1000,0	69	199,2 – 570,5
Cânfora [b]	7	455,1 – 505,5	2	451,5-483,1	6	300,0 – 1000,0	30	453,2 – 638,1
Limoneno [b]	29	267,8 – 450,8	21	198,8– 450,6	7	300,0 – 1500,0	32	198,8 – 587,7
α –Terpineol[b]	44	338,6 – 675,0	16	293,1 – 641,2	14	298,1 – 1500,0	17	309,6 – 650,6
α – Pineno [b]	107	220,0 - 620,0	30	209,1 – 483,0	20	300,0 – 1500,0	62	209,1 – 579,6
β – Pineno [b]	77	225,0 – 635,0	30	211,6 – 482,2	21	300,0– 1500,0	32	211,6 – 578,7
Linalol [b]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,8 – Cineol[b]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Eugenol [b]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

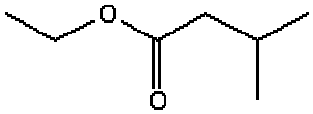
[a] componente do aroma natural de caju [b] componente do óleo essencial de manjericão
nd = não disponível

Na Figura 2, são apresentadas as estruturas químicas dos compostos selecionados do aroma natural de caju e na Figura 3, os do óleo essencial de manjericão. Como pode ser observado, os compostos presentes no óleo essencial de manjericão possuem estruturas químicas mais complexas que as do aroma de caju, sendo, na maioria dos casos, constituídas por anéis (terpenos). Isto dificulta a separação dos grupos de cada molécula para a utilização dos métodos de contribuição de grupos na predição das propriedades físico – químicas.

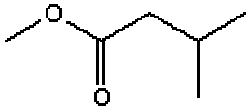
Hexanal



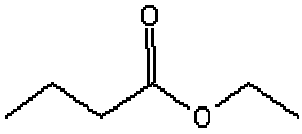
2-Metil-2-Pentenal



Isovalerato de Etila

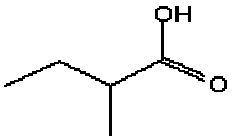


Isovalerato de Metila



Butanoato de Etila

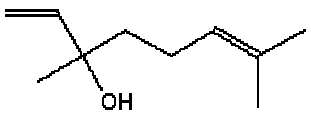
2-Butoxietanol



Ácido 2-Metilbutanóico

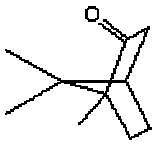
Água

Figura 2 – Estruturas químicas dos componentes do aroma natural de caju.

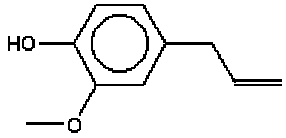


Linalol

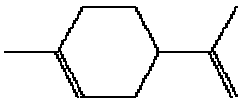
1,8 - Cineol



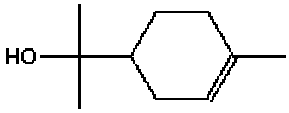
Cânfora



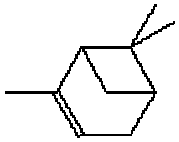
Eugenol



Limoneno



α - Terpineol



α – Pineno

β - Pineno

Figura 3 – Estruturas químicas dos componentes do óleo essencial de manjericão.

4.1.1. Pressão de vapor

A pressão de vapor é uma das propriedades mais importantes deste estudo, já que influencia diretamente no cálculo do equilíbrio termodinâmico das fases líquida e vapor nos pratos da coluna de destilação.

Uma das equações empregadas foi a equação de Antoine, cujos parâmetros foram retirados do site NIST:

$$\log_{10} Pv = A - \frac{B}{T + C} \tag{19}$$

Também foram testadas as correlações propostas por Riedel e Riedel – Plank – Miller (REID *et al.*, 1987). Em ambas, se obtém o valor da pressão de vapor reduzida, sendo

necessário, para se obter o valor final da pressão de vapor, multiplicar o valor obtido pela pressão crítica (P_c).

Dentre os métodos de contribuição testados, está o proposto por Tu (1994), utilizado apenas para o aroma de caju. A equação final é dada a seguir:

$$\ln (P_V * M) = [\Sigma N_i ((a_i+Q_a) + (b_i+Q_b) /T_{100} - (c_i+Q_c) \ln T_{100} - (d_i+Q_d) T_{100})] \quad (20)$$

Onde: P_V é a pressão de vapor (kPa), $T_{100} = T(K)/100$, M é o peso molecular, a_i, b_i, c_i e d_i são as constantes preditivas do grupo i e Q é a correção específica do composto, somada a cada termo da equação, expressa por:

$Q_j = \xi\, q_j$, sendo que ξ e q_j variam de acordo com o composto e grupo em questão.

Como já foi dito anteriormente, foram testados também equações específicas para cada composto. A equação específica para a pressão de vapor mostrada pela equação 21 foi retirada da base de dados DIPPR® - Project 801 ou, quando não disponível nesta base de dados, os parâmetros foram obtidos na base de dados do software Aspen.

$$\ln P_v = A + \frac{B}{T} + C * \ln T + D * T^E \quad (21)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin e A, B, C, D e E são os coeficientes da correlação contidos na base de dados.

Para o caso do óleo essencial de manjericão, o método de contribuição proposto por Tu (1994) não foi testado, devido à complexidade dos compostos, o que dificultou a divisão em grupos estruturais, que, em alguns casos, não estavam disponíveis no método. A equação de Antoine também não foi testada, pois não foram encontrados os parâmetros para os componentes do óleo essencial.

Após o uso destas metodologias para calcular a pressão de vapor dos componentes, foram calculados os erros relativos de cada método em relação aos valores experimentais encontrados na base de dados DIPPR® - Project 801, já citada. Na Tabela 5 são apresentados estes erros.

Observando os erros relativos apresentados na Tabela 5, percebe-se que a equação específica retirada da base de dados se mostra a mais adequada na maioria dos casos, com erros em geral não maiores que 5%, tanto para os compostos do aroma como para os do óleo essencial. Para o butanoato de etila, o erro obtido para a equação específica do DIPPR (5,5%) é igual ao erro relativo de Tu (1994); a grande exceção é o éter 2-butoxietanol, para o qual um erro de 16,75% foi obtido com a equação da base de dados.

Tabela 5 – Erros médios na predição da pressão de vapor

	Erro Médio (%)				
Composto	DIPPR	Antoine	Riedel	Riedel – Plank - Miller	Tu
Hexanal	0,86	*	3,69	3,08	15,53
2-Metil-2-pentenal	0,36	*	18,30	17,61	61,67
Isovalerato de Etila	0,53	0,37	63,71	66,62	7,37
Butanoato de Etila	5,53	6,58	25,47	20,22	5,52
2-Butoxietanol	16,75	14,80	27,29	15,63	67,63
Ácido 2-metilbutanóico	3,44	*	23,79	21.45	19,41
Cânfora	0,89	*	1,06	21,92	**
Limoneno	5,00	*	8,97	71,82	**
α - Terpineol	4,16	*	20,73	42,33	**
α - Pineno	2,76	*	16,03	35,73	**
β - Pineno	1,10	*	4,42	57,62	**

* Não foram encontrados parâmetros da equação de Antoine disponíveis na literatura para estes compostos. ** Metodologia não testada.

Entretanto, é interessante analisar os erros dos demais métodos testados, no caso de haver necessidade de se utilizar um método de predição.

Pela Tabela 5, observa-se que a equação de Antoine (site NIST) é adequada para o cálculo da pressão de vapor dos ésteres, isovalerato de etila e butanoato de etila, e também do éter 2-butoxietanol. Nestes casos, os erros são aceitáveis: 0,37, 6,58 e 14,8%, respectivamente. Vale ainda ressaltar que, no caso dos ésteres, o método de Tu (1994) também apresentou bons valores para os erros, variando de 5 a 7%.

Entretanto, para os aldeídos, o mesmo não é válido. Observando-se os erros para o método de Tu (1994), percebe-se que apresentam valores muito superiores: em torno de 15% para o hexanal e de 60% para o 2-metil 2-pentenal.

Dessa forma, os métodos mais precisos para o cálculo da pressão de vapor dos aldeídos, caso seja necessário um método de predição, são o de Riedel e o proposto por Riedel-Plank-Miller (REID *et al.*, 1987), com erros da ordem de 3% para o hexanal e 18% para o 2-metil 2-pentenal.

Já no caso do ácido 2-metil butanóico, apesar de todos apresentarem valores semelhantes, o método de Tu (1994) seria o mais adequado, devido ao seu menor erro, de 19%.

Para os componentes do óleo essencial de manjericão, observa-se, através dos erros relativos apresentados na Tabela 5, que a correlação de Riedel (REID *et al.,* 1987) é mais adequada para o cálculo da pressão de vapor de todos os compostos. No caso do α – Terpineol, o erro foi de 20%, não se mostrando tão adequada. Porém, com a equação de Riedel – Planck – Miller, o erro foi ainda mais alto (42%), não sendo aconselhável seu uso.

A Figura 4 mostra os perfis das pressões de vapor previstos através da equação específica DIPPR, para os compostos do aroma de caju.

No caso do éster isovalerato de metila não havia disponível nenhum dado experimental na literatura. Então, como foram encontrados os parâmetros para a equação de Antoine no site da base de dados NIST, utilizou-se essa equação para gerar dados que foram considerados pseudo-experimentais para comparar com os valores obtidos com a equação retirada do software Aspen e também os calculados pela metodologia proposta por Tu (1994). Os desvios entre Antoine e estes métodos ficaram em 4,76% e 4,85%, respectivamente.

Através da Figura 4, é possível perceber que este composto se comporta de maneira semelhante ao éster isovalerato de etila. Isso porque estes dois compostos possuem estruturas químicas muito parecidas, diferindo apenas em um grupo CH_2 a mais presente no isovalerato de etila. Esse grupo a menos faz com que o isovalerato de metila seja mais volátil, apresentando uma pressão de vapor um pouco maior, a uma mesma temperatura considerada. Com essa análise, pode-se considerar que tanto o método de Tu (1994), como a equação do Aspen, são adequados também para o isovalerato de metila, assim como para os demais ésteres.

A Figura 5 mostra os perfis das pressões de vapor previstos através da equação específica DIPPR de cada composto do óleo essencial de manjericão.

No caso dos compostos linalol, 1,8-Cineol e Eugenol não havia disponível nenhum dado experimental na literatura. Porém, através da Figura 5, é possível perceber que estes compostos, cujos valores foram calculados pela equação específica obtida no software comercial ASPEN, se comportam de maneira semelhante aos demais compostos. A equação do ASPEN é a mesma utilizada pela base de dados DIPPR, já mostrada.

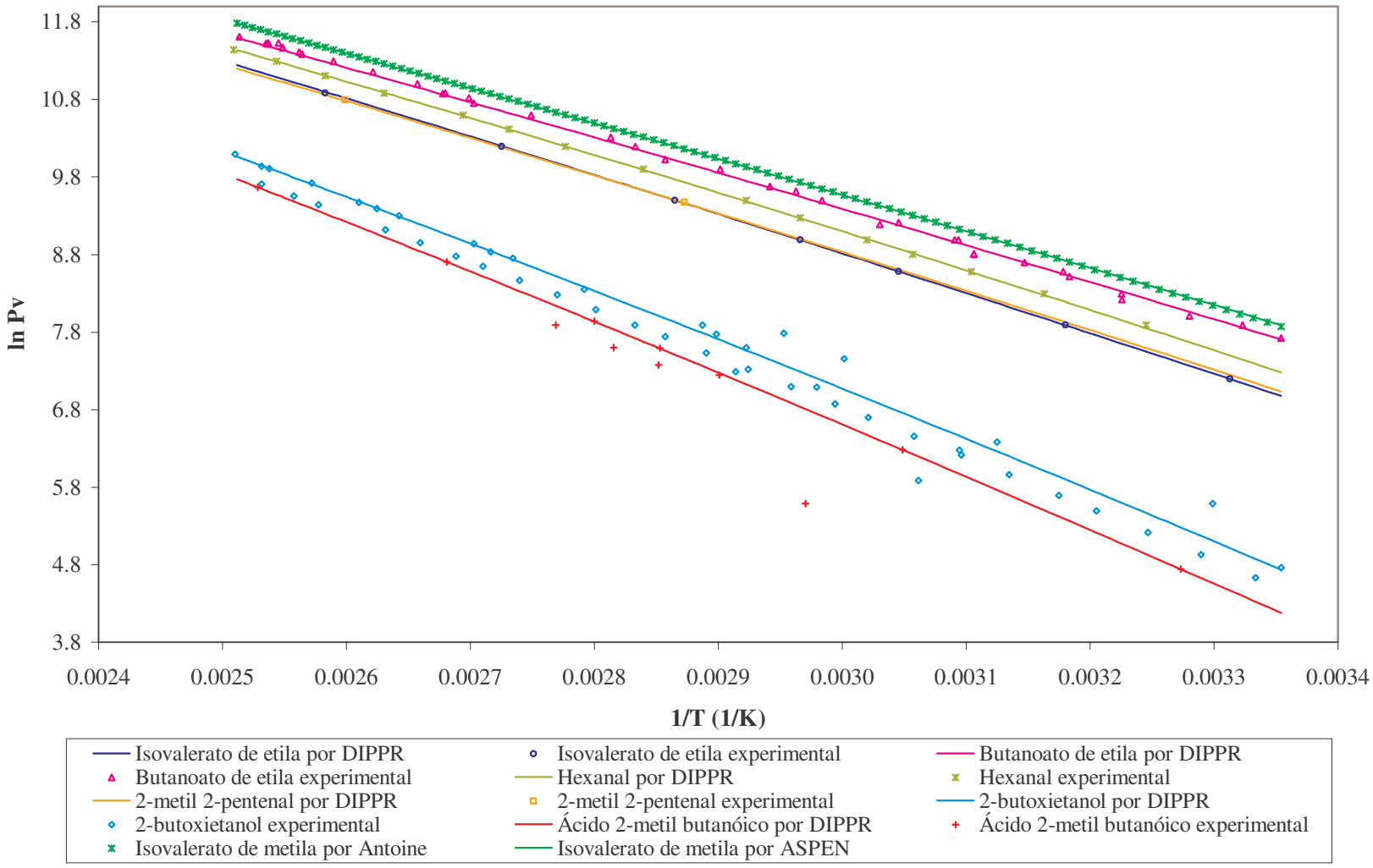


Figura 4 – Perfis das pressões de vapor dos compostos do aroma natural de caju, em relação aos dados experimentais.

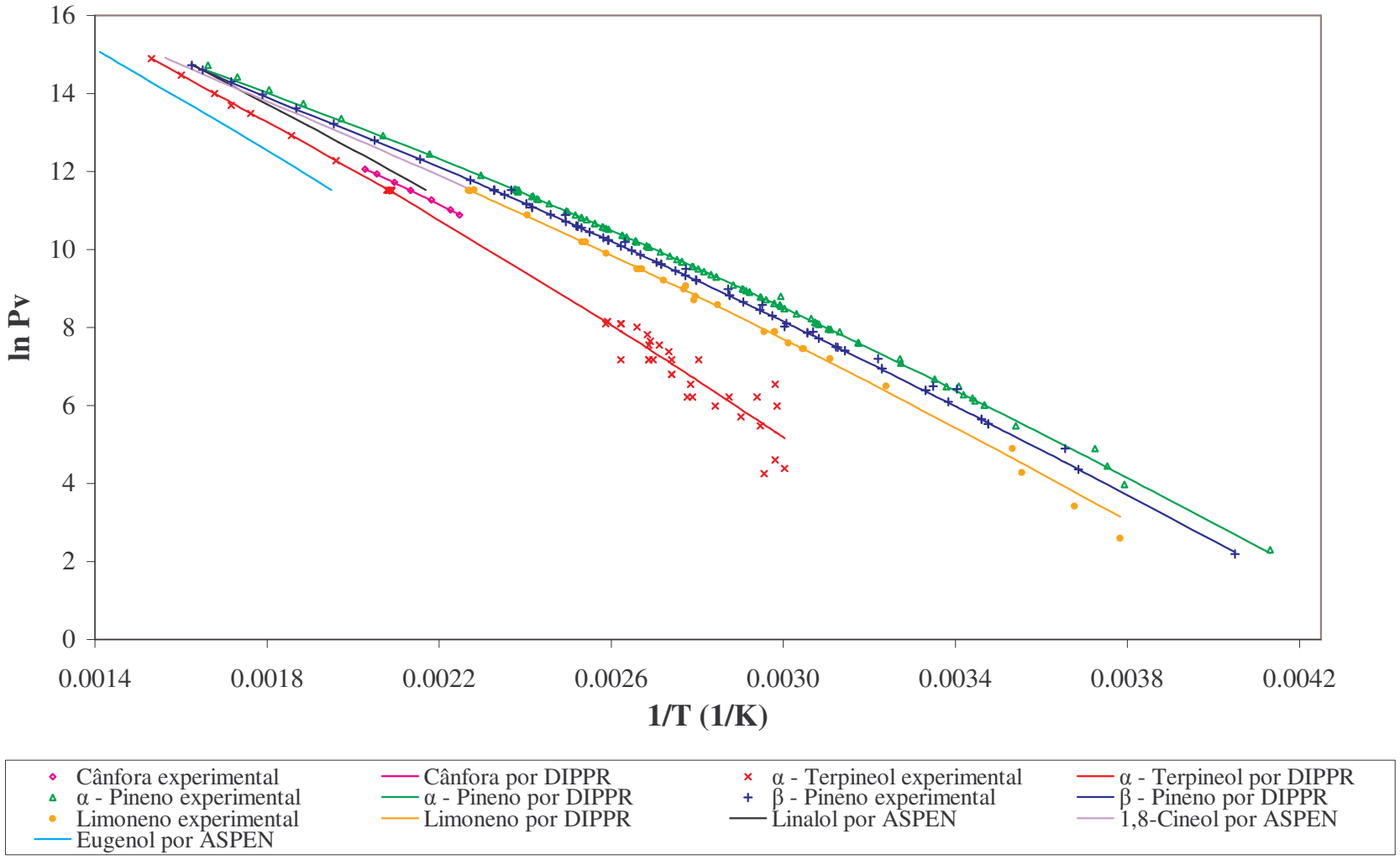


Figura 5 - Perfis das pressões de vapor dos compostos do óleo essencial de manjericão, em relação aos dados experimentais.

4.1.2. Calor específico do gás ideal

O método de Joback & Reid (1987) foi escolhido para predizer o calor específico do gás ideal por ser um método de contribuição de grupos de fácil aplicação. Sua equação, já citada anteriormente, pode ser escrita como se segue:

$$C_p^\circ \text{ (J / mol K)} = \sum(a)\text{-}37{,}93 + [\sum(b) + 0{,}210] * T + [\sum(c)\text{-}3{,}91E\text{-}4] * T^2 + [\sum(d) + 2{,}06E\text{-}7] * T^3 \quad (22)$$

Onde: a, b, c e, d são parâmetros ajustados para cada grupo que compõe a molécula.

Assim como feito com a pressão de vapor, também foram testadas equações específicas para o cálculo do calor especifico do vapor ideal. A equação, retirada da base de dados DIPPR® - Project 801, é mostrada na equação 23.

$$C_p^\circ = A + B * \left[\frac{\frac{C}{T}}{\sinh\left(\frac{C}{T}\right)} \right]^2 + D * \left[\frac{\frac{E}{T}}{\cosh\left(\frac{E}{T}\right)} \right]^2 \quad (23)$$

Onde C_p° é dado em J / kmol K, T é a temperatura em Kelvin e A, B, C, D e E são os coeficientes da correlação contidos na base de dados. Esta equação tem limites de temperatura para uso, que variam de composto para composto.

Na Tabela 6 estão os erros médios gerados pelo uso do método de Joback & Reid (1987) e para a equação específica, para os compostos cujos valores experimentais foram encontrados na base de dados DIPPR® - Project 801. Observando os erros calculados, pode-se afirmar que ambos os métodos apresentaram bons resultados no geral. O método de contribuição de grupos proposto por Joback & Reid (1987) tem uma boa capacidade preditiva para todos os compostos do aroma, apresentando erros menores que 2%, entretanto, razoável para o óleo essencial, apresentando valores menores que 10% em geral, com exceção da Cânfora (17,8%) e β – Pineno (25,8%). Já a equação específica da base de dados DIPPR® - Project 801 apresentou bons resultados para ambos os sistemas, com erros ainda menores, inferiores a 3,2%, se mostrando ainda mais adequada em todos os casos.

A Figura 6 mostra os perfis dos calores específicos dos gases ideais dos compostos do aroma de caju calculados por DIPPR e os pontos experimentais. É possível perceber que a equação específica fornecida pela base de dados DIPPR® - Project 801 realmente se adequou aos cálculos desta propriedade.

Tabela 6 - Erros médios na predição dos calores específicos do gás ideal

Composto	Erro Médio (%)	
	DIPPR	Joback & Reid
Hexanal	0,08	0,98
2-Metil-2-pentenal	0,01	1,16
Isovalerato de etila	0,21	1,17
Butanoato de etila	0,69	1,26
2-Butoxietanol	0,06	0,78
Ácido 2-Metilbutanóico	0,14	1,66
Cânfora	9,93x10-3	17,83
Limoneno	0,11	7,83
α - Terpineol	0,08	9,24
α – Pineno	3,20	9,60
β – Pineno	2,36	25,78

Como para o isovalerato de metila não foram encontrados dados na literatura ou equação específica, calculou-se o $C_p°$ através do método de contribuição de grupos proposto por Joback & Reid (1987), que também apresentou erros baixos para outros dois ésteres, se mostrando adequado para a predição de valores. Através da Figura 6, observa-se que os valores de $C_p°$ calculados estão coerentes, seguindo a mesma tendência dos demais, aumentando com o aumento da temperatura.

A Figura 7 mostra os perfis dos Cp° dos compostos do óleo essencial calculados por DIPPR e os pontos experimentais. É possível perceber que a equação específica fornecida pela base de dados DIPPR® - Project 801 realmente se adequou aos cálculos desta propriedade.

Para os compostos Linalol, 1,8-Cineol e Eugenol, os quais não havia dados experimentais disponíveis na literatura, foram ajustados parâmetros no software Aspen para a equação 24 a seguir. Os valores foram colocados no gráfico da Figura 29, juntamente com os demais compostos.

$$Cp° = A + B*T + C*T^2 + D*T^3 \quad (24)$$

Vale ressaltar que no programa utilizado (LUZ JR, 1993), a equação para o cálculo do Cp° utilizada é a dada pela equação 24. Os parâmetros para a utilização desta equação foram retirados do software ASPEN para todos os compostos.

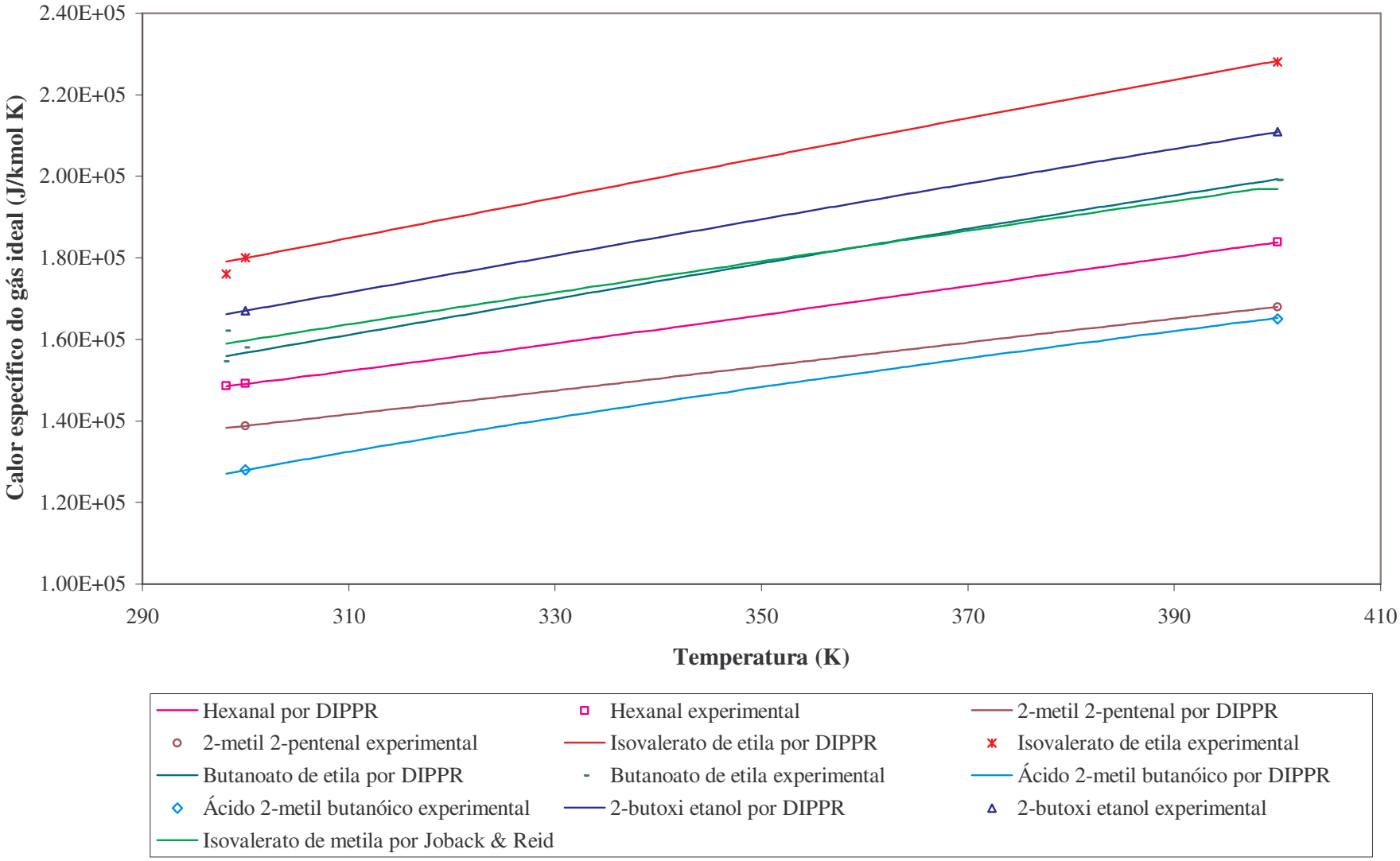


Figura 6 – Perfis dos calores específicos dos gases ideais e dados experimentais dos compostos do aroma natural de caju.

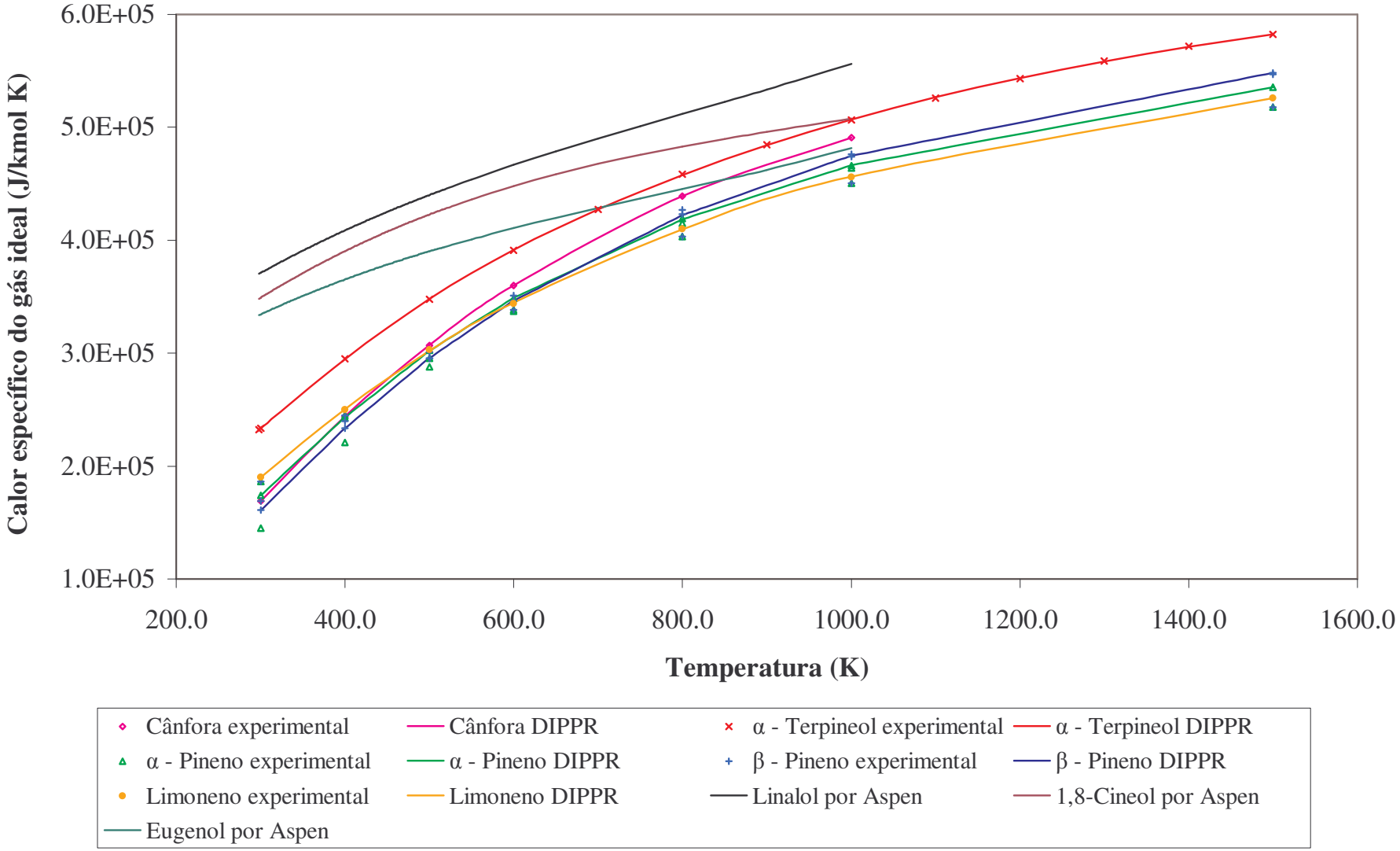


Figura 7 - Perfis dos calores específicos dos gases ideais e dados experimentais dos compostos do óleo essencial de manjericão.

4.1.3. Entalpia de vaporização

A entalpia de vaporização representa a quantidade de calor requerida por um composto a uma certa temperatura, para passar do estado líquido para o vapor. Dados experimentais foram encontrados na literatura para a entalpia de vaporização de 6 dos sete compostos do aroma natural de caju.

Dentre as metodologias estudadas, está a correlação de Vetere (REID *et al.*, 1987). Ela é usada para calcular a entalpia de vaporização na temperatura normal de ebulição da mistura, de acordo com a equação 25. Depois, utilizou-se a relação de Watson (REID *et al.*, 1987), descrita pela equação 26, para encontrar a entalpia em outras temperaturas.

$$\Delta H_{Vb} = R * T_C * T_{br} \left(\frac{0{,}4343 * \ln P_C - 0{,}69431 + 0{,}89584 * T_{br}}{0{,}37691 - 0{,}37306 * T_{br} + 0{,}15075 * P_C^{-1} * T_{br}^{-2}}\right) \quad (25)$$

Onde: ΔH_V é a entalpia de vaporização em J/mol, R é a constante dos gases (8,314 J / mol K) , $T_{br} = T_b / T_c$, T_c e P_c são a temperatura crítica (em Kelvin) e a pressão crítica (em bar), respectivamente.

$$\Delta H_{V2} = \Delta H_{Vb} * \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}}\right)^n \quad (26)$$

$$n = \left(0{,}00264 * \frac{\Delta H_{Vb}}{R * T_b} + 0{,}8794\right)^{10} \quad (27)$$

Onde: ΔH_{Vb} corresponde à entalpia de vaporização na temperatura de ebulição do composto, em J / mol e T_b em Kelvin.

Dos métodos pesquisados na literatura que se baseiam no princípio da contribuição de grupos, existem os sugeridos por Tu & Liu (1996) e Klüppel *et al.* (1994). Dentre eles, o primeiro é mais interessante por se tratar de uma equação simples, para a qual são necessários os parâmetros de grupo do modelo e a temperatura reduzida. O modelo para a estimativa da entalpia de vaporização do trabalho proposto por Tu & Liu (1996) é dado como se segue:

$$\Delta H_V = \sum N_i * \left[a_i * \left(1 - T/T_C\right)^{1/3} + b_i * \left(1 - T/T_C\right)^{2/3} + c_i * \left(1 - T/T_C\right) \right] \quad (28)$$

Onde: ΔH_v é a entalpia de vaporização calculada em kJ / mol, T_c é a temperatura crítica em Kelvin e a_i, b_i e c_i são constantes preditivas para cada grupo *i*. A temperatura crítica pode ser estimada pelo método de Fedor (REID *et al*., 1987).

Para o cálculo da entalpia de vaporização também foi utilizada uma equação específica encontrada na base de dados DIPPR® - Project 801, apresentada a seguir.

$$H_V = A * (1 - T_r)^{(B + C*T_r + D*T_r^2 + E*T_r^3)} \quad (29)$$

A Tabela 7 traz os valores dos erros gerados pelos 3 métodos estudados para os cálculos desta propriedade, em relação a dados experimentais encontrados. Porém, não foi possível analisar diretamente a precisão do método de Vetere (REID *et al.*, 1987) para o cálculo da entalpia de vaporização no ponto de ebulição da mistura, pois nem sempre foram encontrados dados experimentais desta propriedade no ponto de ebulição normal do composto. De toda forma, este método foi utilizado junto com a relação de Watson para predizer a entalpia a outras temperaturas.

Através da Tabela 7, é possível perceber que a equação específica do DIPPR se mostrou a mais precisa no cálculo da entalpia de vaporização, com erros muito menores que os apresentados pelos outros métodos, tendo um valor máximo de 4,55% , caso do butanoato de etila. Este mesmo composto tem um erro maior que 9% nos outros métodos.

Para os compostos do aroma natural de caju, o método de Watson (REID *et al.*, 1987) se mostrou mais preciso do que o método de contribuição de grupos testado para os aldeídos hexanal e 2-metil 2-pentenal, o éter 2-butoxietanol e para o ácido 2-metil butanóico, com erros menores que 13%. Enquanto que o método de Tu & Liu (1996) apresentou erros maiores do que 20% nesses casos, sendo mais adequado apenas para os ésteres isovalerato de etila (13,8%) e butanoato de etila (11%). Vale-se ressaltar que estes autores reportam erros de no máximo 10,2% para essas classes de compostos.

Já para os componentes do óleo essencial, a equação específica do DIPPR também se mostrou a mais precisa no cálculo da entalpia de vaporização, com erros muito pequenos, de no máximo 2,3%, para o α–pineno. O método de Watson (REID *et al.*, 1987) apresentou o maior erro médio, 38%, para o α–terpineol, apenas para o limoneno o erro apresentou um baixo valor, de 2%; para os demais, este erro é superior a 11%.

No caso do método de Tu & Liu (1996), apenas o limoneno apresentou um erro médio aceitável, em relação aos dados experimentais: 2,85%. Para os demais compostos o erro já é grande, em comparação á equação da base de dados DIPPR, não sendo aceitável, principalmente nos casos da Cânfora e do β–Pineno, com erros de 22,86% e 19,03%, respectivamente.

Tabela 7 – Erros relativos dos métodos de predição da entalpia de vaporização

Composto	Erro médio (%)		
	DIPPR	Método de Vetere & Watson	Método Tu & Liu
Hexanal	0,99	1,15	22,00
2-metil 2-pentenal	2,47	8,23	89,92
Isovalerato de etila	2,24	16,03	13,80
Butanoato de etila	4,55	9,25	11,14
2-butoxietanol	1,72	11,20	21,51
Ácido 2-metilbutanóico	0,55	12,52	23,39
Cânfora	1,03	11,72	22,86
Limoneno	1,63	2,08	2,85
α -Terpineol	0,55	38,15	12,83
α - Pineno	2,30	12,59	12,88
β - Pineno	1,28	14,35	19,03

De acordo com Reid *et al*. (1987), ΔH_v decresce com aumento da temperatura, como exemplificam as Figuras 8 e 9, nas quais são apresentadas as variações da entalpia de vaporização dos compostos do aroma de caju e óleo essencial de manjericão, respectivamente, preditos pelas equações do DIPPR. Também é possível observar que a distância entre os valores preditos e os dados experimentais é proporcional aos erros obtidos.

Apesar de não haver dados experimentais disponíveis para o isovalerato de metila, percebe-se que os valores de entalpia de vaporização preditos pelo método de contribuição de grupos se comportam como os demais, decrescendo com o aumento da temperatura. Como os erros médios entre Tu & Liu (1996) e Vetere e Watson (REID *et al*., 1987) para os ésteres foram próximos e o programa de simulação utiliza a metodologia de Watson, optou-se por calcular Hv para o isovalerato de metila por este último.

No caso dos compostos do óleo essencial de manjericão, linalol, eugenol e 1,8-cineol, para os quais não foram encontrados dados experimentais nem parâmetros para a equação do DIPPR, a entalpia de vaporização foi calculada através das correlações de Vetere e Watson (REID *et al.*, 1987). Essas correlações foram utilizadas por apresentarem menores erros para a maioria dos compostos do óleo de manjericão e por serem as correlações utilizadas no programa de simulação desenvolvido por Luz Junior (1993).

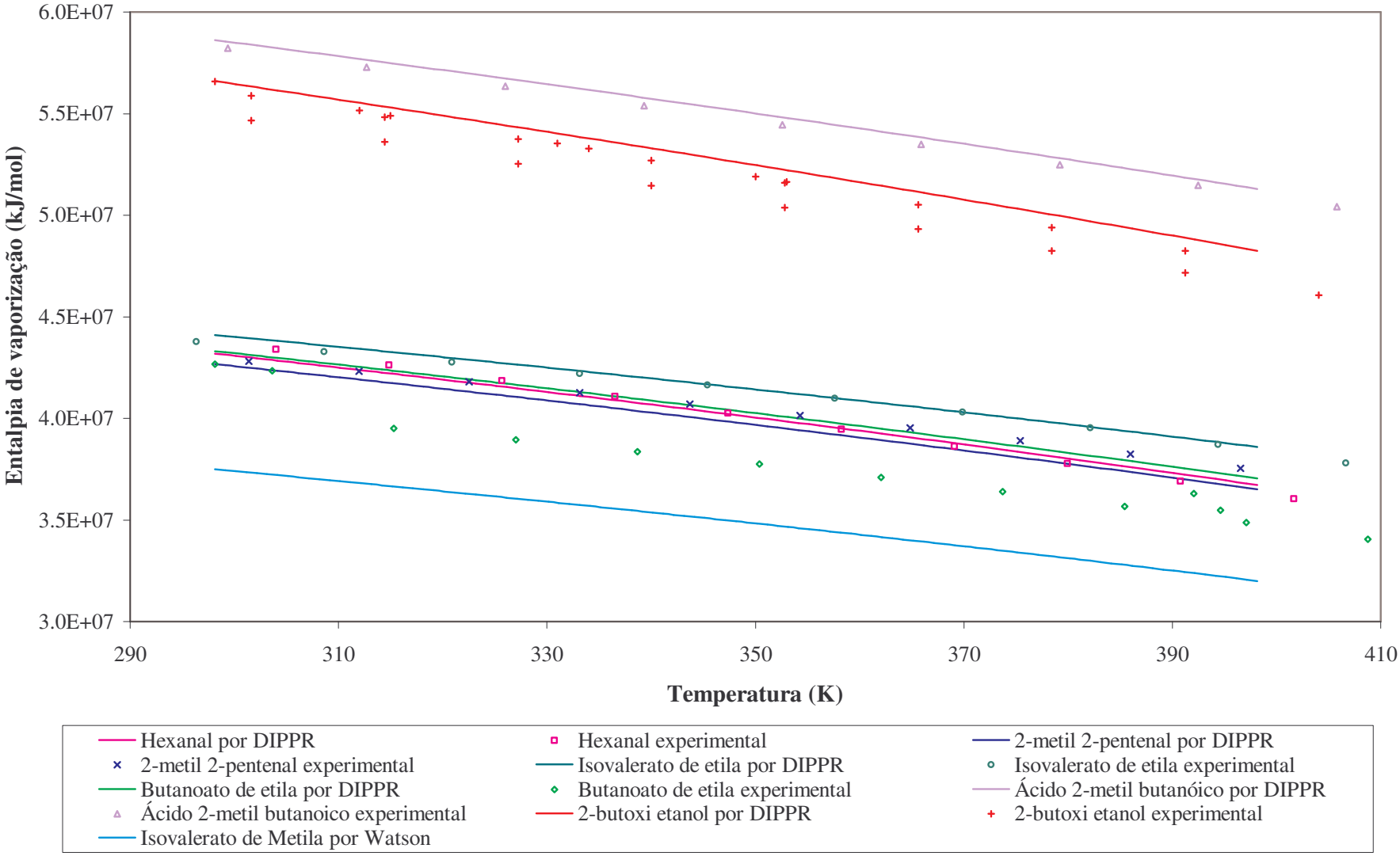


Figura 8 – Perfil da entalpia de vaporização dos compostos do aroma natural de caju.

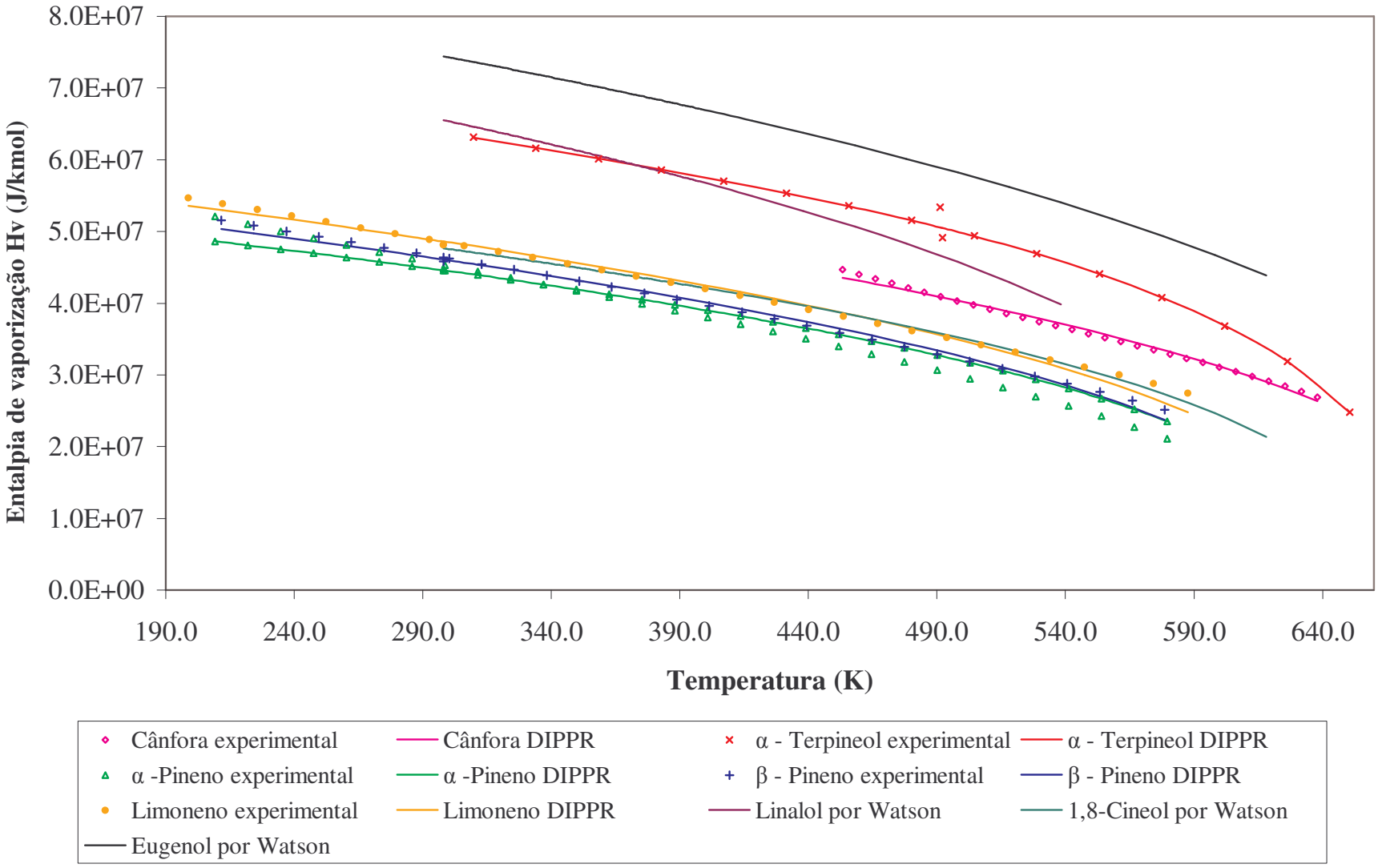


Figura 9 - Perfil da entalpia de vaporização dos compostos do óleo essencial de manjericão.

4.2. Aroma natural de caju

4.2.1. Testes preliminares

Para compreender melhor o funcionamento do programa desenvolvido por Luz Junior (1993) batvinho.exe e também realizar uma primeira análise do comportamento dos componentes do aroma natural de caju foi feita uma simulação preliminar da destilação em batelada deste aroma, com uma carga inicial de 26666,7 mols. Na Tabela 8 estão dispostas as condições operacionais e construtivas simuladas, como razão de refluxo (RRE), taxa de destilado D, pressão P, número de estágios NT e *holdups* no refervedor (HB), no condensador (HD) e nos pratos (HN). Considerou-se como critério de parada um tempo de processo de 3 horas, contado após o tempo de refluxo total.

Tabela 8 - Dados para a primeira simulação do aroma natural de caju

Condições operacionais e construtivas	
P	1,013 bar
HB	26666,7 mols
HD	126,98 mols
HN	126,98 mols
D	600 mols/h
RRE	4,0
NT	10 estágios
Tempo de operação após refluxo total	3 horas

A Tabela 9 mostra os compostos presentes no aroma natural de caju, suas respectivas frações mássicas (w_i) e molares (x_i).

No caso simulado, a coluna opera em refluxo total até 0,830 h de processo. A partir deste instante, durante três horas, aconteceu a retirada do produto de interesse, no caso, o aroma natural de caju concentrado.

A Figura 10 a seguir mostra a variação das temperaturas do fundo e do topo da coluna de destilação

Tabela 9 – Compostos presentes no aroma natural de caju

Componentes	Fórmula	Massa Molar	Classe Química	% massa	w_i	x_i
Hexanal	$C_6H_{12}O$	100,16	Aldeído	1,27	0,0127	0,002424
2-metil 2-pentenal	$C_6H_{10}O$	98,14	Aldeído	1,73	0,0173	0,003370
Isovalerato de etila	$C_7H_{14}O_2$	130,18	Éster	1,66	0,0166	0,002438
Isovalerato de metila	$C_6H_{12}O_2$	116,16	Éster	0,90	0,0090	0,001481
Butanoato de etila	$C_6H_{12}O_2$	116,16	Éster	0,65	0,0065	0,001070
Ácido 2-metil butanóico	$C_5H_{10}O_2$	102,13	Ácido carboxílico	0,40	0,0040	0,000749
2-butoxi etanol	$C_6H_{14}O_2$	118,18	Éter	0,39	0,0039	0,000631
Água	H_2O	18,00	Água	93,00	0,9300	0,987836

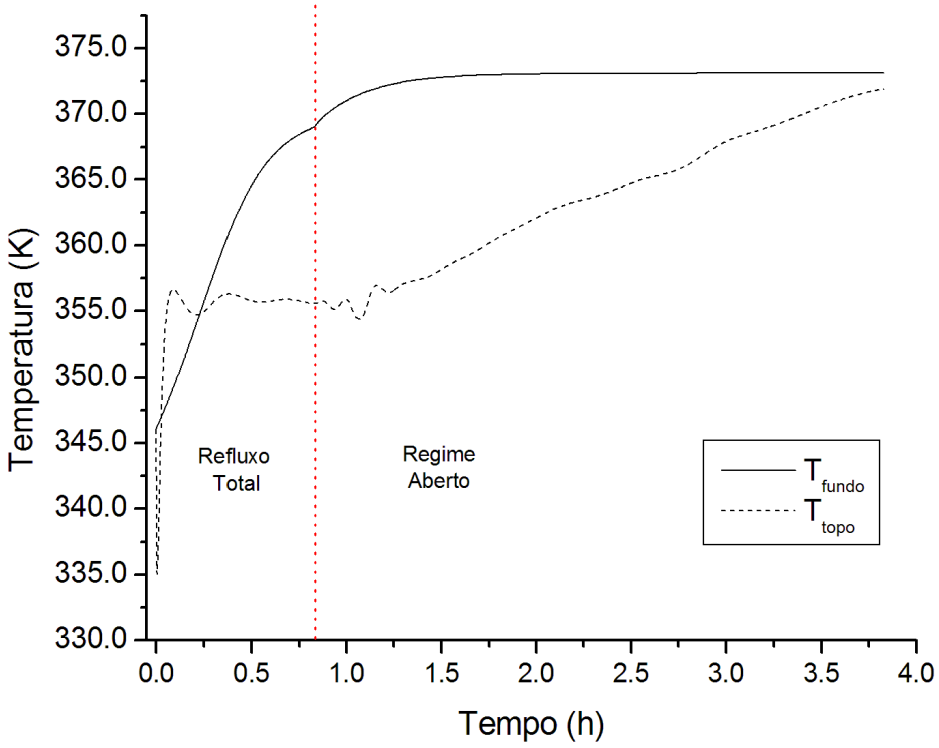


Figura 10 - Perfil de temperatura no fundo da coluna de destilação, em Kelvin.

Analisando como a temperatura do fundo varia com o tempo, percebe-se que ocorre um grande aumento inicial, enquanto a coluna opera com refluxo total, até pouco depois do início da retirada do produto, quando há uma forte tendência em estabilizar. A temperatura sofre uma grande elevação tendendo a estabilizar em 373,15 K (100 °C).

Diferentemente do fundo, o comportamento da temperatura no topo da coluna de destilação sofre oscilações após uma rápida elevação no início do processo. Logo após o início

da retirada do produto, a temperatura no topo inicia um processo de elevação lenta e contínua, acompanhando a retirada dos componentes mais voláteis.

Analisando os gráficos dos componentes do aroma natural de caju mostrados através das Figuras 11 - 13, percebe-se que o isovalerato de etila é o componente que apresenta uma fração molar superior a 0,13 logo no início da destilação, apesar de não ser o composto com menor ponto de ebulição, de acordo com a Tabela 10. Este composto se concentrou bastante com a destilação, já que na composição da carga inicial apresentava uma fração molar de $2{,}44 \times 10^{-3}$, chegando a atingir um pico de aproximadamente 0,14. Portanto, como mostra a Figura 11, as primeiras frações de produto retiradas serão ricas em isovalerato de etila, um éster desejável no produto, uma vez que os ésteres são descritos como caju, doce e fruta nas análises sensoriais do aroma (GARRUTI, 2001).

Deve-se considerar que, embora os compostos tenham pontos de ebulição superiores ao da água, eles se tornam muito mais voláteis que a água por conseqüência de seus coeficientes de atividade altos em soluções aquosas diluídas, uma característica comum das soluções aquosas de aromas, conforme foi comprovado por Bomben *et al* .(1973). Bomben *et al* .(1973) comprovou que a volatilidade relativa aumenta com o aumento da cadeia carbônica, porque a diminuição da pressão de vapor do componente é compensada pelo aumento de seu coeficiente de atividade quando diluído em água. E por isso, geralmente em sistemas aquosos diluídos, os componentes com temperatura de ebulição elevadas são mais voláteis que os componentes com menor T_b.

Tabela 10 – Temperatura de ebulição e volatilidade relativa dos componentes do aroma de caju,

Componentes	**T_b (K)**	**$\alpha_{i,H2O}^{*}$**
Água	373,15	---
Isovalerato de metila	390,00	299,30
Butanoato de etila	394,00	252,66
Hexanal	402,00	50,08
Isovalerato de etila	405,20	381,13
2-metil 2-pentenal	409,15	30,52
2-butoxietanol	444,20	4,00
Ácido 2-metil butanóico	448,00	1,64

$^{*}\alpha_{i,H2O} = \left(y_i / x_i \right) \Big/ \left(y_{H2O} / x_{H2O} \right)$ = volatilidade relativa dos compostos em relação à água. Os valores foram calculados considerando uma solução diluída (concentração da carga inicial da coluna).

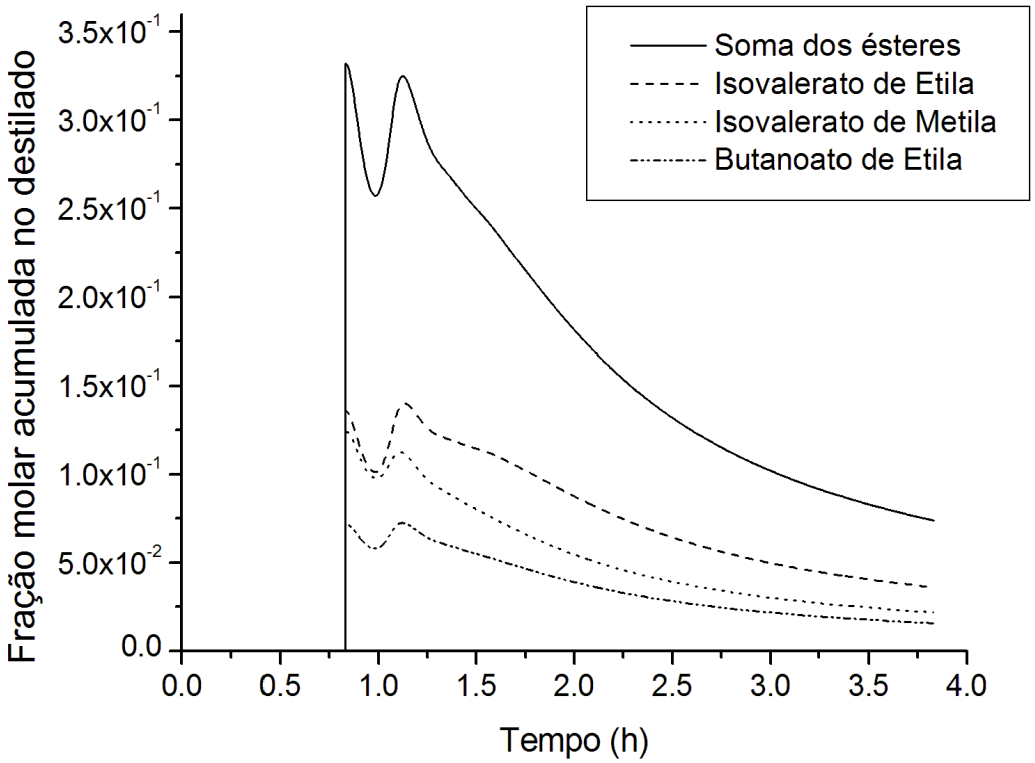


Figura 11 – Fração molar acumulada dos ésteres no destilado.

Ainda na Figura 11, os outros dois ésteres considerados, butanoato de etila e isovalerato de metila, aparecem, no início da destilação, em frações molares menores em comparação ao isovalerato de etila, apesar de que no caso do isovalerato de metila sua fração molar ser mais próxima da fração molar do isovalerato de etila. Porém, nos dois casos, as concentrações são maiores comparadas às suas concentrações no aroma antes da destilação. No caso do butanoato de etila o valor de concentração aumentou de 0,0011 (carga inicial) para cerca de 0,07 no início da retirada de destilado. O mesmo ocorre para o isovalerato de metila, partindo de 0,0015 (carga inicial) para 0,12 no início da destilação. Ambos sofrem uma queda, seguida de um aumento na concentração com o tempo, por volta de 1,1h de destilação, atingindo novamente os máximos, semelhantes ao início da retirada de produto.

Esta grande concentração dos ésteres presentes no aroma natural de caju já era esperada, uma vez que são os compostos com menores pontos de ebulição do sistema, e que, conseqüentemente, apresentam maiores pressões de vapor a uma mesma temperatura, em comparação com os demais componentes (como pode ser verificado na Figura 4 do item 4.1.1).

A Figura 12 mostra o perfil da concentração acumulada dos aldeídos. Assim como no caso dos ésteres, estes compostos também apresentaram um aumento em suas concentrações; o hexanal atingiu uma concentração 5 vezes superior à inicial, indo de 0,0024 para 0,014. Mas os picos de maiores frações de aldeídos no aroma de caju destilado se dão após 2 horas de processo: 0,07, para o 2-metil-2-pentenal e 0,06, para o hexanal. Os aldeídos também são desejáveis no aroma destilado por serem responsáveis sensorialmente pelas notas verdes do aroma (GARRUTI, 2001).

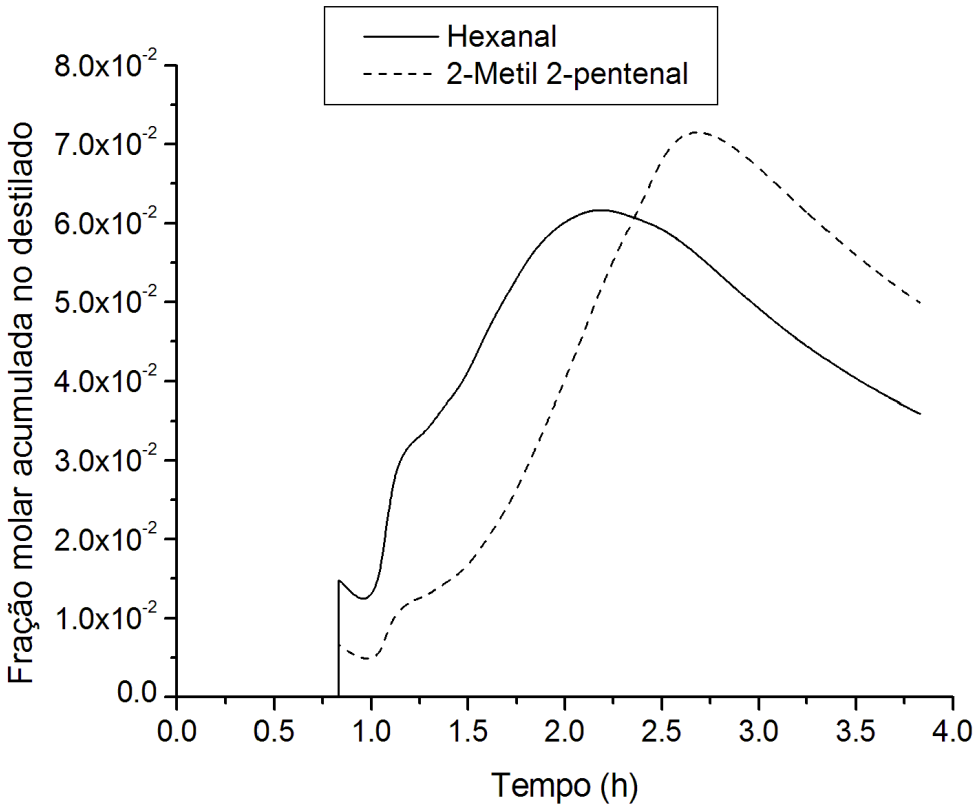


Figura 12 – Fração molar acumulado no destilado de aldeídos.

Este aumento nas concentrações tanto dos ésteres como dos aldeídos mais no início da destilação já era de certa forma esperado, pois como já foi dito, estes compostos apresentam menores pontos de ebulição, tendendo a vaporizar antes do éter 2-butoxietanol e que o ácido 2-metilbutanóico.

Diferente dos outros compostos presentes no aroma natural de caju, o ácido 2-metil butanóico não é um composto desejável, por ser descrito em análises sensoriais como indesejável, lembrando a suor e chulé[3]. Ao observar o gráfico, na Figura 13, percebe-se que

[3] Dirty socks (GARRUTI *et al.*, 2003)

este composto tende a acompanhar o 2-butoxietanol, pois são compostos mais pesados, com pontos de ebulição maiores, tendendo a se volatilizarem em temperaturas mais altas que os demais, após um maior tempo de destilação; isso faz com que apresentem comportamentos semelhantes e se torne difícil separá-los. Devido a este fato, se se deseja evitar a presença do ácido 2-metil butanóico no destilado, provavelmente haverá perda de 2-butoxietanol no produto final, apesar deste composto ser desejável na formação do aroma natural de caju, por ser descrito como suave, que lembra caju (GARRUTI, 2001).

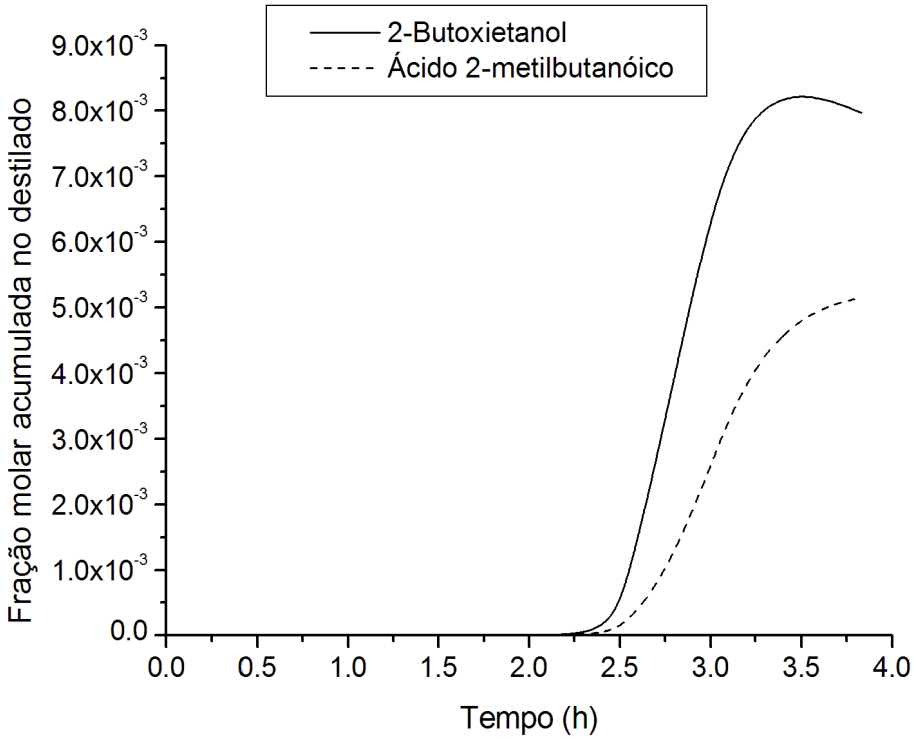


Figura 13 – Fração acumulada do Ácido 2-metilbutanóico e 2-butoxietanol no destilado.

Em termos de concentrações, observa-se pela Figura 13, que o éter 2-butoxietanol, inicia a destilação com uma baixa concentração no produto (7 x 10^{-5}). Entretanto, essa fração molar tende a aumentar com o tempo, atingindo valores quase 10 vezes maiores que o inicial, indo de 0,0006 (concentração na carga inicial) a 0,008. Enquanto que o ácido atinge uma concentração de no máximo 0,005. Como já dito anteriormente, isso acontece por serem menos voláteis que os demais compostos.

Foram quantificados o grau de recuperação dos compostos e também o fator de purificação do produto final obtido, conforme equações descritas em Material e Métodos (item 3).

No caso da análise da porcentagem de recuperação dos compostos do aroma, ela deve ser a maior possível para todos os componentes do aroma natural de caju considerados, exceto para o ácido 2-metilbutanóico, um composto indesejável, para o qual ela deve ser a menor possível. No caso do fator de purificação também se deseja obter a maior razão; sendo assim, o numerador da equação 15 deve ter o maior valor e o denominador, o menor. Caso essas condições sejam satisfeitas, o processo de destilação de aroma pode, então, ser considerado adequado.

A Tabela 11 mostra as porcentagens de recuperação de cada componente individualmente após 3 horas de processo. Como já foi observado, os 3 ésteres, isovalerato de etila, butanoato de etila e isovalerato de metila, e também os 2 aldeídos, 2-metil 2-pentenal e hexanal, sofreram um aumento expressivo em relação as suas concentrações iniciais, apresentando ótimos teores de recuperação, superiores a 99%. Porém o 2-butoxietanol forneceu uma taxa de recuperação mais baixa, de 85%; enquanto que o ácido 2-metilbutanóico teve uma recuperação de 46%, mas isso era de certa forma desejável, pois se deseja justamente recuperar os voláteis, com exceção da água e do ácido 2-metil butanóico, que é considerado indesejável. No caso da água, ela foi o composto que apresentou a menor de todas as recuperações: somente 5,6%, porém isso também é desejável, uma vez que além de purificar o aroma de caju, também se deseja concentrá-lo.

Tabela 11 – Taxa de recuperação dos componentes do aroma natural de caju

Componente	$x_{inicial}$	$x_{acumulado}$	%R
Hexanal	0,00242	0,03590	100,0
2-metil 2-pentenal	0,00337	0,04989	99,9
Isovalerato de etila	0,00244	0,03611	100,0
Isovalerato de metila	0,00148	0,02194	100,0
Butanoato de etila	0,00107	0,01585	100,0
Ácido 2-metil butanóico	0,00075	0,00514	46,4
2-butoxietanol	0,00063	0,00797	85,2
Água	0,99024	0,827193	5,6

Porém, apesar da água apresentar uma baixa recuperação, sua concentração no aroma destilado ainda é grande, correspondendo a 82% de todo o produto obtido. Portanto é necessário ainda diminuir a presença de água no aroma, de forma que a recuperação seja ainda menor que 5%.

Já a recuperação total do conjunto de voláteis (todos os compostos menos o ácido 2-metil butanóico e a água) resultou em 99%, considerando que foram destilados 1800 mols de um total de 26666,7 mols da carga inicial.

Em relação ao fator de purificação F.P, calculado pela equação 15, foi de apenas 2, um valor muito baixo, causado por uma recuperação considerável do ácido indesejável (46%), indicando que são necessários modificações no processo para ser possível purificar o aroma natural de caju.

Esta simulação serviu apenas como uma primeira análise do processo, para se ter uma idéia do comportamento dos compostos durante o processo de destilação. Pode-se dizer que foi comprovada a necessidade de realizar a otimização do processo.

Estes resultados podem ser bem melhorados com a alteração nas variáveis operacionais (razão de refluxo e taxa de destilado) e de projeto (número de estágios) do processo, além do tempo total do mesmo. Foram escolhidas a razão de refluxo e a taxa de destilado porque, para controlar a qualidade do produto de topo, a estratégia mais comum é modular a vazão de refluxo da coluna, pois a destilação em batelada com refluxo alcança a separação das substâncias devido ao contato em contracorrente de vapor e líquido, portanto uma quantidade contínua de líquido deve ser fornecida no topo da coluna (refluxo), enquanto que o vapor é suprido pela vaporização do líquido que acumula no fundo da coluna (o refervedor fornece o vapor). Conseqüentemente, as taxas de refluxo e vaporização atuam conjuntamente na determinação da composição dos produtos de uma unidade de destilação.

4.2.2. Planejamento Experimental n°01

Após a análise dos resultados anteriores, foi realizado um planejamento experimental em que o tempo não foi considerado como variável independente. Isso foi decidido uma vez que o tempo não deve ser usado em uma primeira análise de qualquer processo que envolva cinética[4], tais como estudo de secagem, fermentação e também em processos em batelada, como é o caso deste trabalho. Essa escolha foi feita porque, ao considerar o tempo, corre-se o risco dessa variável mascarar o efeito das demais, o tempo apareceria como a única variável significativa, importante estatisticamente. E, caso fossem escolhidos intervalos errados para o estudo, as variações de interesse poderiam ocorrer em um determinado tempo t fora e não dentro do intervalo escolhido, não aparecendo nos resultados.

[4] Em planejamento experimental, a palavra *Cinética* é um termo amplamente utilizado, que indica que o processo envolve variáveis que variam com o tempo. Em termos de simulação, é um processo dinâmico.

Dessa forma, realizou-se um planejamento experimental no qual fosse possível o estudo da cinética do processo. Foram selecionadas três variáveis independentes: taxa de destilação (D, mols/h), razão de refluxo (RRE) e número de estágios da coluna (NT). A taxa de destilação variou entre 100 e 1100 mols/h, a razão de refluxo entre 4 e 40 e o número de estágios entre 10 e 20 estágios. A simulação foi realizada em um tempo de processo total de 9 horas. As demais condições de pressão e *holdups* foram mantidas iguais à primeira simulação.

A análise das cinéticas obtidas como resultado deste planejamento foi feita visando maiores valores para o fator de purificação FP (equação. 15) e para a taxa de recuperação (equação. 14), porém um menor tempo, que também está ligado a um menor consumo de energia e uma maior produtividade. A diminuição no consumo de energia, por sua vez, está ligada aos custos operacionais do processo.

Os níveis dos fatores ou valores codificados são mostrados na Tabela 12. A Tabela 13 mostra quais níveis foram usados em cada ensaio; por se tratar de um planejamento com 3 variáveis, foi realizado um total de 2^3 + 1 PC = 9 ensaios, sendo PC o ponto central.

Tabela 12 – Valores das variáveis codificados

Fator	Variável independente	Níveis		
		-1	**0**	**+1**
X_1	**D (mols/h)**	100	600	1100
X_2	**RRE**	4	22	40
X_3	**NT**	10	15	20

Tabela 13 – Matriz com as condições de cada ensaio realizado

Ensaio	X_1 (D)	X_2 (RRE)	X_3 (NT)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0

As Figuras 14 e 15 mostram as cinéticas obtidas com o planejamento. Em uma primeira análise, é possível perceber que, para a taxa de recuperação R, os ensaios realizados com uma taxa de destilação D de 1100 mols/h tendem a atingir valores de R (%) próximos a 100% em duas horas de processo, enquanto que os ensaios realizados com 100 mols/h, em 9 horas de processo, atingiram uma recuperação por volta de 80%. Isso já era de certa forma esperado, já que uma maior taxa de destilação causa uma recuperação de compostos mais rápida.

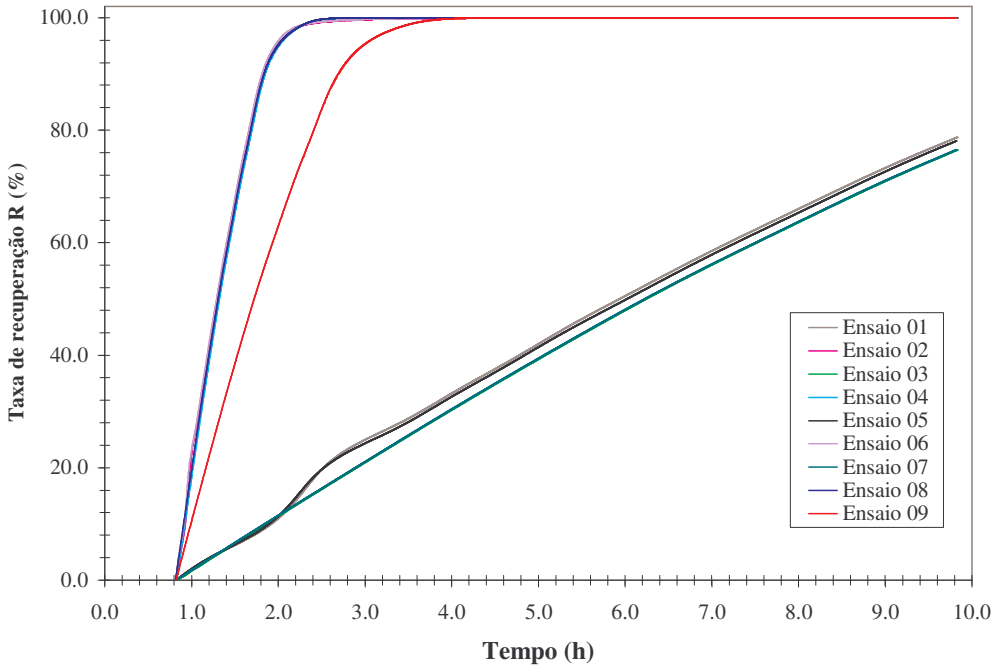


Figura 14 – Cinéticas da taxa de recuperação dos ensaios do Planejamento Experimental n°01.

Ao analisar o fator de purificação, na Figura 15, percebe-se um comportamento bem variável entre os ensaios. Porém, assim como para a taxa de recuperação, os ensaios com 1100 mols/h tendem a apresentar um fator de purificação maior nas primeiras horas de processo, chegando a atingir valores maiores que 250.000 para os ensaios 4 e 8, simulados com uma razão de refluxo maior (RRE = 40). Já os ensaios realizados com 100 mols/h levam mais de 5 horas de processo para apresentarem seus picos de fator de purificação. Também é possível observar que os ensaios 1, 2, 5 e 6, comparados aos demais, atingiram valores mais baixos, inferiores a 50000. Estes ensaios tiveram em comum apenas uma razão de refluxo baixa (RRE = 4,0).

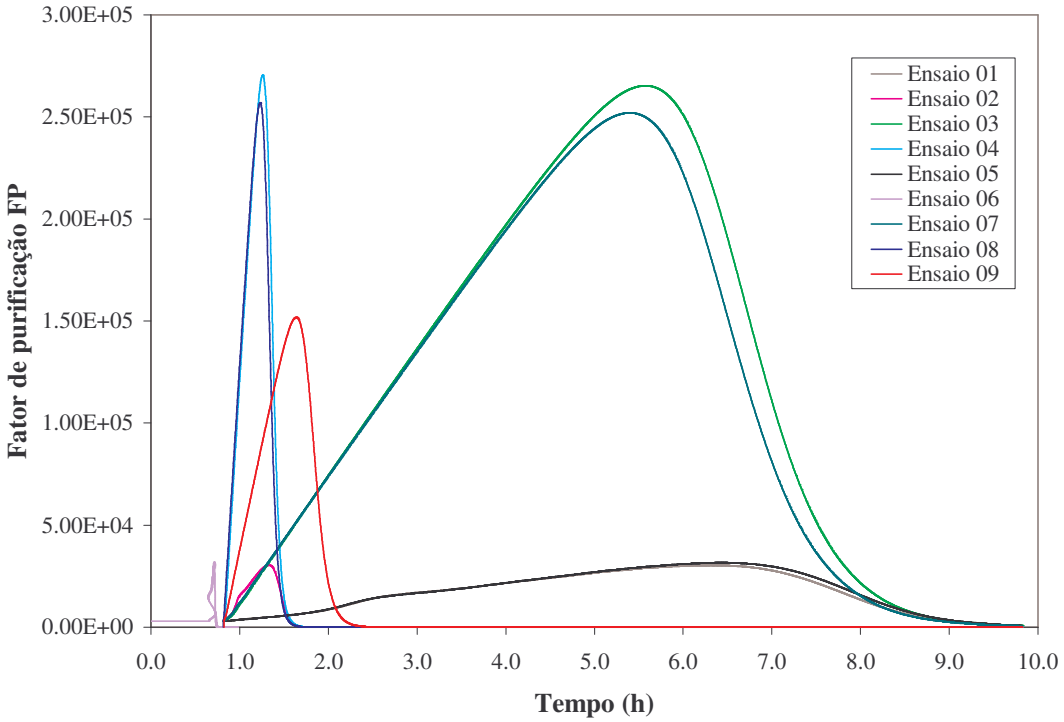


Figura 15 - Cinéticas do fator de purificação dos ensaios do Planejamento Experimental n°01.

O ponto central (ensaio 9) apresentou resultados intermediários (em relação aos ensaios com 100 e 1100 mols/h) em ambas as respostas, como era esperado, por ser o ponto central. No caso da taxa de recuperação R, o processo atinge valores próximos a 100% pouco depois dos ensaios com D = 1100 mols/h, por volta de 3,5 h. O fator de purificação FP atinge seu máximo (aproximadamente 150000) depois de 1,5h. No item 4.2.2a. será discutida mais a fundo a influência das variáveis em torno do ponto central.

Para dar uma melhor idéia do fator de purificação, serão apresentadas, a seguir, as características finais do produto se fosse feito um primeiro corte na destilação realizada nas condições do ensaio 4, que apresentou o maior fator de purificação (270446), com um tempo de 1,26 h de destilação. As condições simuladas foram uma coluna de 10 estágios, com uma taxa de destilação de 1100 mols/h e razão de refluxo de 40.

As concentrações dos compostos no aroma de caju destilado são apresentadas na Tabela 14. As recuperações foram calculadas considerando que a batelada era de 26666,7 mols e o primeiro corte foi de 473 mols.

Pela Tabela 14, observa-se que dentre os compostos desejáveis, a recuperação foi muito boa, chegando a valores superiores a 70% no caso dos ésteres isovalerato de metila, isovalerato de etila e butanoato de etila. E a destilação como mecanismo de separação dos voláteis do composto indesejável ácido 2-metil butanóico também foi eficiente, uma vez que

um pouco mais de 0,0001% da quantidade inicial do ácido está presente no produto final neste primeiro corte.

Tabela 14 – Concentração dos compostos no aroma de caju destilado

Componente	$x_{inicial}$	x_{final}	R(%)
Água	9,88E-01	7,15E-01	1,28
Isovalerato de metila	1,48E-03	7,23E-02	86,53
Butanoato de etila	1,07E-03	5,01E-02	83,05
Hexanal	2,42E-03	4,11E-02	30,11
Isovalerato de etila	2,44E-03	1,06E-01	77,18
2-metil 2-pentenal	3,37E-03	1,51E-02	7,93
2-butoxietanol	6,31E-04	9,12E-08	2,56E-04
Ácido 2-metilbutanóico	7,49E-04	6,91E-08	1,64E-04

A destilação também se mostrou um método eficiente na concentração do aroma de caju, sendo que, de toda a água presente no aroma inicial (cerca de 98% dos 26666,7 mols de carga inicial), apenas 1,28% está presente neste primeiro corte.

Para uma melhor análise da influência das variáveis independentes no processo de destilação do aroma de caju, foram elaborados os gráficos mostrados nas Figuras 16 a 18. Nas Figuras 16(a) a 16(d), são mostradas duas condições de operação que diferem apenas na taxa de destilação, mantendo as outras duas variáveis, RRE e NT, iguais. É possível observar com maior nitidez a influência da taxa de destilação no processo: uma maior taxa de destilação, D = 1100 mols/h nos ensaios 2, 4, 6 e 8, leva a taxas de recuperação maiores, próximos a 100%, em um menor intervalo de tempo do que os ensaios com taxas de destilação menores (ensaios 1, 3, 5 e 7). No fator de purificação FP, a taxa de destilação interfere principalmente no tempo no qual o máximo é atingido. Nos ensaios sob maiores valores, o máximo foi atingido em um menor intervalo de tempo, próximo de 1,5 h, porém o valor máximo atingido por FP não foi influenciado pela taxa de destilação.

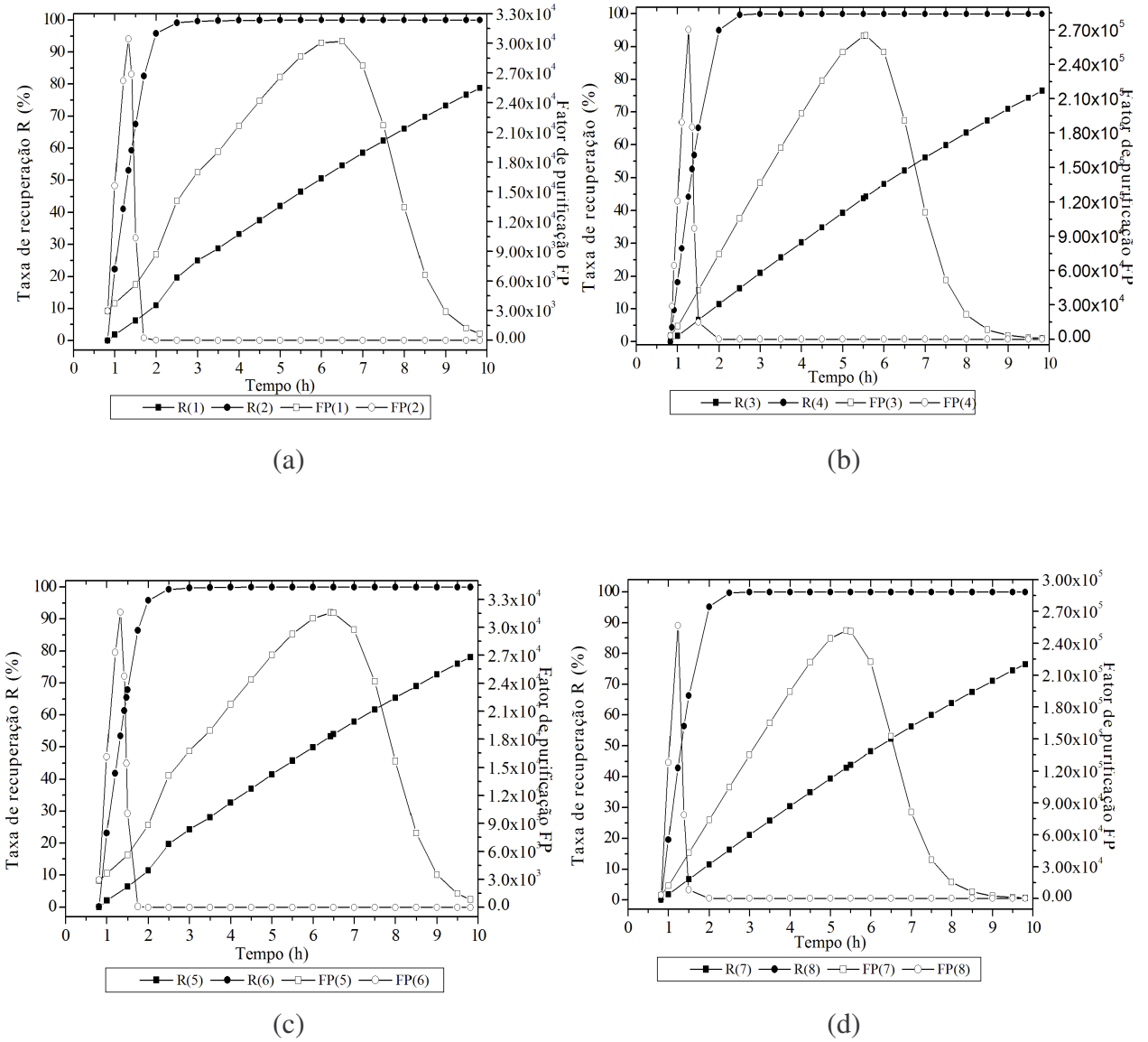


Figura 16 – Cinéticas agrupadas com variação de D. (a) RRE = 4,0 e NT = 10, Ensaios 1 (100 mols/h) e 2 (1100 mols/h) (b) RRE = 40,0 e NT = 10, Ensaios 3 (100 mols/h) e 4 (1100 mols/h) (c) RRE = 4,0 e NT = 20, Ensaios 5 (100 mols/h) e 6 (1100 mols/h) (d) RRE = 40,0 e NT = 20, Ensaios 7 (100 mols/h) e 8 (1100 mols/h).

Através das Figuras 17(a) a 17(d), na quais se compara a variação da razão de refluxo RRE, mantendo as demais variáveis independentes constantes, observa-se que a RRE exerce uma influência muito pequena sobre a recuperação dos componentes do aroma de caju. Tanto com RRE = 4,0 como para 40, as recuperações são quase as mesmas, as curvas quase

coincidem, variando bem pouco apenas quando mudamos a taxa de destilação de 100 para 1100 mols/h.

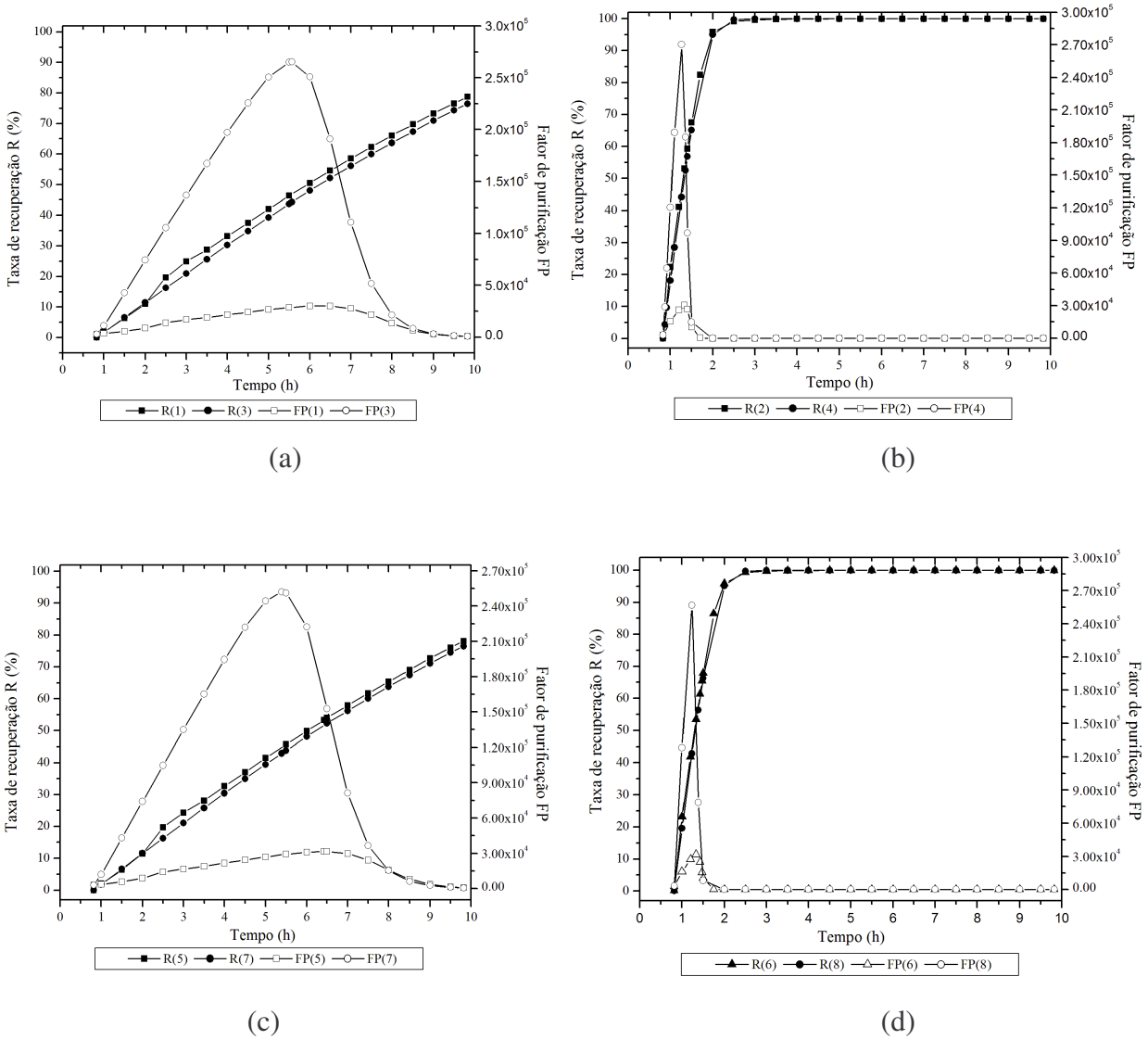


Figura 17 – Cinéticas com variação de RRE. (a) D = 100 e NT = 10, Ensaios 1 (RRE = 4,0) e 3 (RRE = 40,0) (b) D = 1100 e NT = 10, Ensaios 2 (RRE = 4,0) e 4 (RRE = 40,0) (c) D = 100 e NT = 20, Ensaios 5 (RRE = 4,0) e 7 (RRE = 40,0) (d) D = 1100 e NT = 20, Ensaios 6 (RRE = 4,0) e 8 (RRE = 40,0).

Em relação ao fator de purificação do aroma de caju, a RRE tem grande influência nos resultados. Uma menor razão de refluxo leva a uma purificação do produto final muito inferior a que pode ser obtida com uma razão maior. Em RRE = 40 atingem-se valores de FP iguais ou superiores a 250000, enquanto que uma razão de apenas 4,0 os valores obtidos são até 8 vezes menores, chegando somente a valores de aproximadamente 30000.

Normalmente, o reciclo dos produtos melhora a performance de colunas em batelada existentes, mas seu efeito depende do grau de dificuldade da separação. No caso da destilação do aroma de caju, o refluxo favorece a separação de forma significativa.

A terceira variável estudada foi o número de estágios da coluna. Analisando as Figuras 18(a) a 18(d), é possível observar que o número de estágios praticamente não influencia nem a taxa de recuperação nem o fator de purificação do aroma de caju. Em relação ao FP pode-se perceber uma influência muito pequena. Para os casos nos quais RRE = 4 (Figuras 18(a) e 18(b)), o maior número de estágios parece favorecer a separação dos componentes do aroma do ácido 2-metil butanóico; já com a razão de refluxo igual a 40 (Figuras 18(c) e 18(d)), ocorre o inverso: um menor número de estágios NT é que favorece a purificação do aroma. Este resultado surpreendeu, uma vez que um maior número de estágios na coluna normalmente favorece a separação dos componentes. No entanto, deve-se considerar que a destilação em batelada é afetada pela retenção de líquido nos estágios (*holdup*), cuja quantidade total aumenta com o número de estágios. Este aspecto pode ter tido influência sobre o fator de purificação observado nestes ensaios.

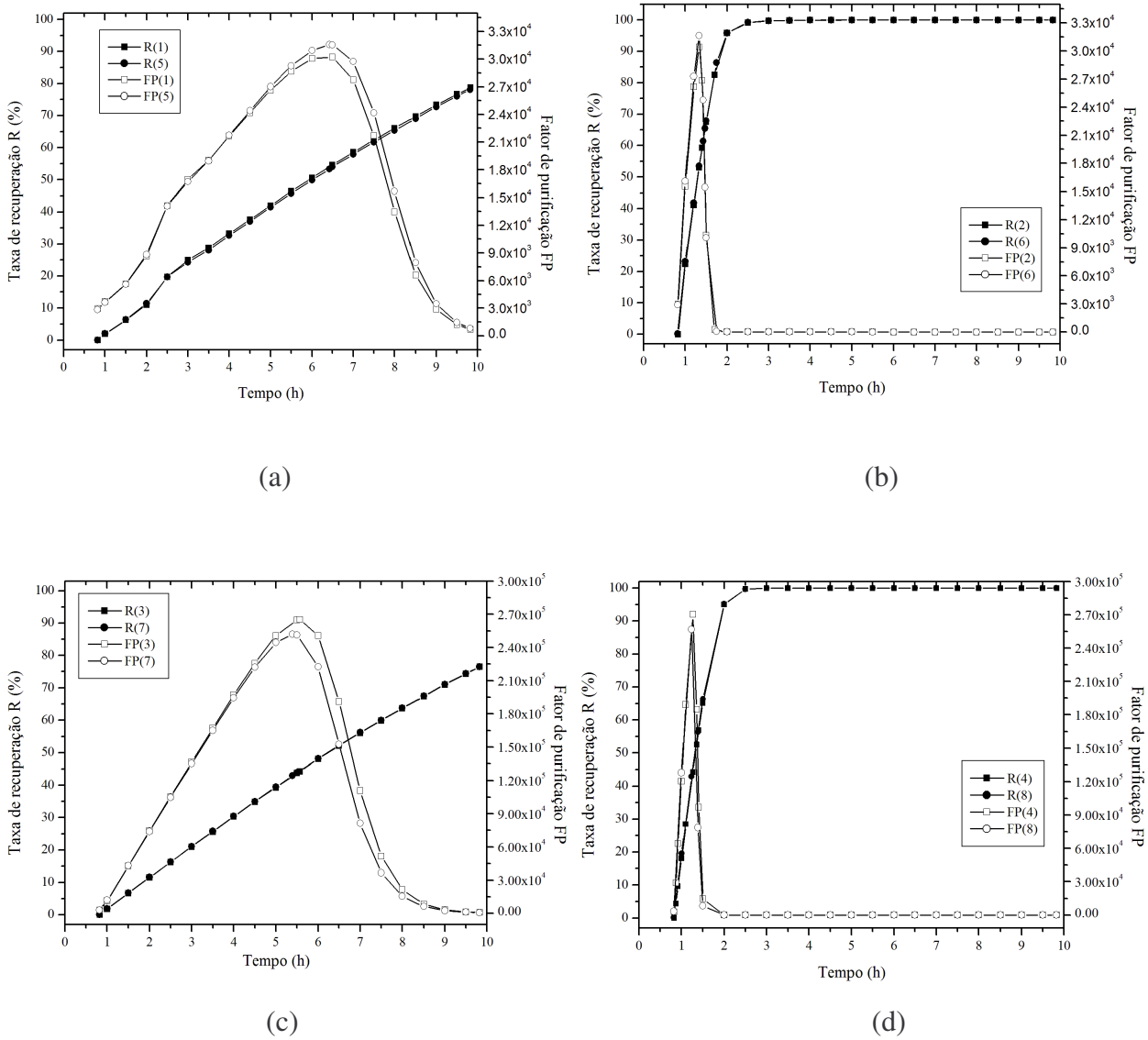


Figura 18 – Cinéticas com variação em NT. (a) D = 100 e RRE = 4,0, Ensaios 1 (NT = 10) e 5 (NT = 20) (b) D = 1100 e RRE = 4,0, Ensaios 2 (NT = 10) e 6 (NT = 20) (c) D = 100 e RRE = 40,0, Ensaios 3 (NT = 10) e 7 (NT = 20) (d) D = 1100 e RRE = 40,0, Ensaios 4 (NT = 10) e 8 (NT = 20).

4.2.2a. Estudo em torno do ponto central (D = 600 mols/h)

Como foi visto nas Figuras 14 e 15 (item 4.2.2.), o ponto central apresentou cinéticas de recuperação e purificação entre os demais ensaios, não demonstrando nenhum extremo de valores. Para melhor analisar o comportamento do processo, foram realizadas algumas simulações combinando a taxa de destilação D do ponto central (600 mols/h) com as demais condições de razão de refluxo RRE e número de estágios NT estudadas. As combinações são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 – Condições dos ensaios realizados em torno do ponto central

Ensaio	D (mols/h)	RRE	NT
9a (PC)*	600	22	15
9b	600	4	10
9c	600	40	10
9d	600	4	20
9e	600	40	20

*PC = ponto central do planejamento n°01

Com a realização destes ensaios, observando a Figura 19, foi possível comprovar que a razão de refluxo e o número de estágios influem muito pouco na taxa de recuperação R dos voláteis, uma vez que todos os ensaios apresentaram praticamente a mesma recuperação, de aproximadamente 100% após 3,5 h de destilação; entretanto, a razão de refluxo exerce uma forte influência sobre a outra resposta: o fator de purificação do aroma de caju. A Figura 20 mostra o que já havia sido constatado anteriormente: quanto maior a razão de refluxo RRE (neste caso, uma razão de 40), maior é a purificação do aroma. Os ensaios *9c* e *9e* foram os que apresentaram os maiores picos de purificação, atingindo valores maiores do que 250.000, enquanto que o ponto central *a* atingiu 150.000 e os outros dois (*9b* e *9d*) obtiveram um pico menor que 40.000.

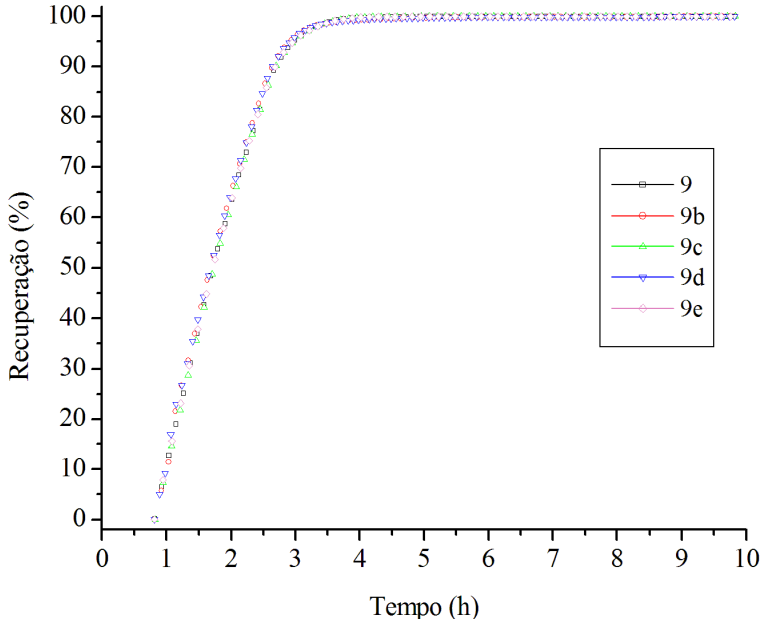


Figura 19 - Taxa de recuperação dos ensaios com variações sobre o ponto central.

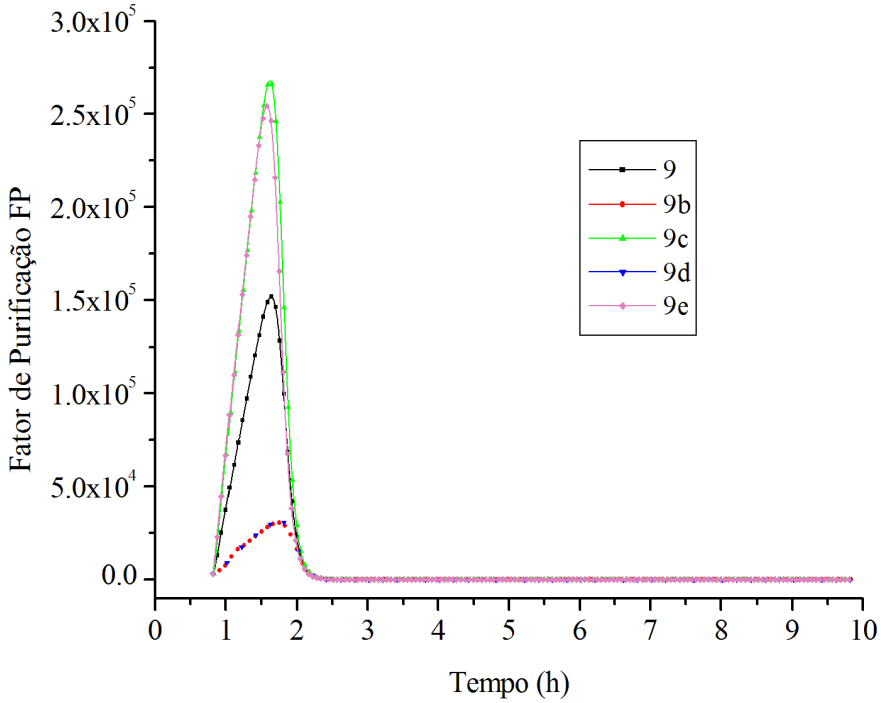


Figura 20 – Fator de purificação dos ensaios com variações sobre o ponto central.

Já a variável NT exerce um pequeno efeito sobre a purificação do aroma de caju. Esse efeito pode ser considerado "negativo", já que um maior número de estágios leva a uma menor purificação. Isso pode ser constatado comparando os resultados entre os ensaios 9*c* e *9e,* e

entre os ensaios 9*b* e 9*d,* mostrados na Figura 20, nos quais as condições de destilação variam apenas em relação ao número de estágios. Nos ensaios 9*b* e 9*c* (NT = 10) foram obtidos fatores de purificação maiores do que os valores para os ensaios 9*d* e 9*e,* nos quais foram simulados uma coluna com 20 estágios.

É possível observar também que, apesar destas variáveis afetarem o fator de purificação, em termos quantitativos, elas não influenciam em nada no ponto em que as duas curvas de resposta se cruzam (R e FP). Independentemente das condições simuladas da destilação do aroma, o ponto em que as curvas R e FP se cruzam é sempre em torno de uma recuperação de 55%. E também se percebe que a recuperação correspondente ao tempo de máxima purificação, independente das condições simuladas, não ultrapassa os 60%. Mais uma vez, observa-se que é impossível conciliar valor máximo de FP e R, como já foi analisado no item 4.1.3.

Como a razão de refluxo RRE demonstrou exercer um efeito grande sobre as respostas, decidiu-se estudá-la mais a fundo, para comprovar se, com maiores valores de RRE, os resultados seriam ainda melhores e se afetaria a taxa de recuperação de voláteis correspondente ao máximo FP.

4.2.2b. Estudo da razão de refluxo

Conforme já dito, foram realizadas simulações com o objetivo de estudar melhor a influência da razão de refluxo sobre a destilação de aroma de caju. Foram feitas 3 simulações, mantendo constante a taxa de destilação D em 600 mols/h e o número de estágios NT igual a 10, a razão de refluxo variou conforme mostra a Tabela 16 abaixo.

Tabela 16 – Variação de RRE nos ensaios realizados

Ensaio	RRE
1	60
2	80
3	100

A Figura 21 mostra as curvas de recuperação e purificação para os ensaios 1, 2 e 3 e também do ponto central 9. É possível perceber que mesmo utilizando maiores razões de refluxo, a recuperação obtida no mesmo instante que os picos de purificação dos ensaios, não é maior do que 50%. Isto é, a razão de refluxo não interfere em nada na recuperação dos voláteis do aroma de caju, como já observado anteriormente.

Porém, os picos de purificação apresentaram valores superiores às simulações anteriores (comparando com os resultados do ponto central 9 (planejamento experimental n°01) e do ensaio *9c*, discutido no item anterior e que apresentou melhores resultados em comparação aos demais), chegando a atingir uma purificação maior que 600.000, sendo que no item anterior, o maior valor atingido foi em torno de 260.000 (Figura 20).

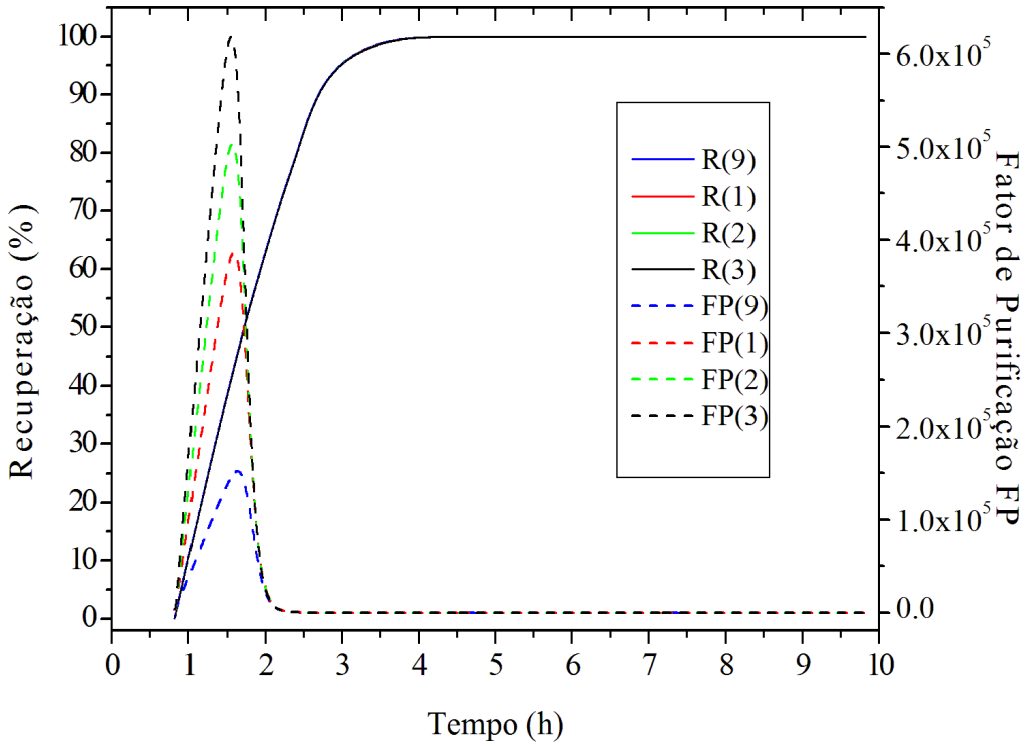


Figura 21 – Taxa de recuperação e Fator de purificação dos ensaios com variação de RRE.

Dois aspectos podem ser ainda considerados na análise das faixas de razão de refluxo investigadas. Em primeiro lugar, trata-se de valores elevados de razão de refluxo, normalmente associados a altos consumos de energia para a evaporação dos compostos. No entanto, deve-se observar que a massa de voláteis é muito pequena em relação à carga total da batelada. Então, ou a vazão de destilado é baixa (100 mols/h) ou, se essa vazão for mais elevada (1100 mols/h), o tempo da batelada é curto, de forma que em ambos os casos o consumo total de energia não é muito elevado, mesmo caso sejam empregadas taxas de refluxo mais altas.

Em segundo lugar, deve-se mencionar que, embora raros, alguns processos para a produção de compostos de alta pureza com usos na indústria alimentícia e farmacêutica costumam empregar razões de refluxos altas. Vale destacar o processo industrial para a produção de álcool hidratado padrão alimentício, que na etapa conhecida como demetilação

(que, na verdade, corresponde à redução em níveis muito baixos da contaminação de metanol) emprega razões de refluxo próximas a 50.

Em todos os casos, independente dos valores das variáveis considerados, é nítido o fato de que em nenhuma das combinações entre condições estudadas, foi possível encontrar um ponto que se obtivesse valores máximos tanto para a recuperação como para a purificação do aroma de caju. Nos tempos de destilação nos quais se tem o máximo do fator de purificação, a taxa de recuperação está sempre na faixa de 42 – 53%. Quando se atinge uma recuperação maior que 80%, o fator de purificação já sofreu uma queda muito grande.

Dessa forma, como os processos em batelada permitem a realização de cortes durante o processo, optou-se por priorizar as condições em que se tem um maior fator de purificação FP como critério para um primeiro corte. Nos cortes seguintes, obter produtos de menor pureza, mas que completem a recuperação de voláteis.

4.2.3. Planejamento Experimental n°02

Após a análise discutida no item anterior, foi realizado um planejamento completo, com o objetivo de otimizar a destilação para a concentração do aroma de caju. O planejamento realizado foi um 2^4 completo, com pontos axiais ($-\alpha$, $+\alpha$) e 1 ponto central, totalizando 25 ensaios, considerando as mesmas variáveis independentes do planejamento anterior, com a diferença de neste, ser também incluído o tempo como uma variável específica do planejamento. Como no anterior, a taxa de destilação variou entre 100 e 1100 mols/h, a razão de refluxo entre 4 e 40 e o número de estágios entre 10 e 20 estágios.

Porém, o intervalo de tempo de estudo foi definido posteriormente. Assim como no planejamento n°01, a simulação transcorreu por um período de 9 horas, para certificar que o intervalo de tempo escolhido conteria os melhores resultados do fator de purificação FP, escolhido como resposta preferencial. Como os ensaios de 1 a 8 são os mesmos que os ensaios de 9 a 16, diferenciados apenas pelo tempo de processo (+1 e -1), foram simulados os ensaios de 9 a 16 por 9 horas e os resultados de 1 a 8 estavam contidos nestas 9 horas de processo, não sendo necessário realizar os 16 ensaios.

Após a análise das cinéticas do processo, foram definidos os intervalos de tempo que corresponderiam aos níveis da variável independente tempo. Foram feitas todas as análises estatísticas, a construção das superfícies de resposta para FP e R e também a validação do modelo. Porém na validação do modelo, os resultados se mostraram incoerentes com o que o modelo estava propondo: que com uma menor taxa de destilado, menor tempo e maior razão

de refluxo, seria obtido um maior fator de purificação. Pela validação, os resultados mostravam exatamente o contrário: era necessária uma maior taxa de destilado para obter uma maior purificação. Isso resultou em desvios entre os valores simulados e os preditos muito grandes, chegando a 500%.

Então, realizou-se uma análise estatística dos resultados linearizados, a fim de aproximar os valores de FP e diminuir os desvios. Entretanto, as respostas obtidas, em termos de variáveis significativas e superfície de resposta foram exatamente as mesmas, apenas ocorrendo uma diminuição nos desvios entre FP das simulações e os preditos pelo modelo linearizado. Mais uma vez, as respostas apontavam para o caminho de que uma menor taxa de destilação necessitava de um menor tempo de processo para atingir valores máximos, o que já havia sido comprovado ser errado.

Estudando as hipóteses para o aparecimento de tais erros, elaborou-se um gráfico (Figura 22) com a distribuição dos valores experimentais (simulação) em relação aos preditos pelo modelo. Através deste gráfico, observou-se que o que ocorreu foi que os dados usados na elaboração do modelo estatístico não apresentavam uma boa distribuição ao longo da faixa de valores investigada: ou eram valores muito altos ou muito baixos, não havia valores intermediários, ficando concentrados principalmente em duas regiões de valores. Isso fez com que o modelo obtido tendesse aos maiores valores, fornecendo a interpretação errada dos resultados.

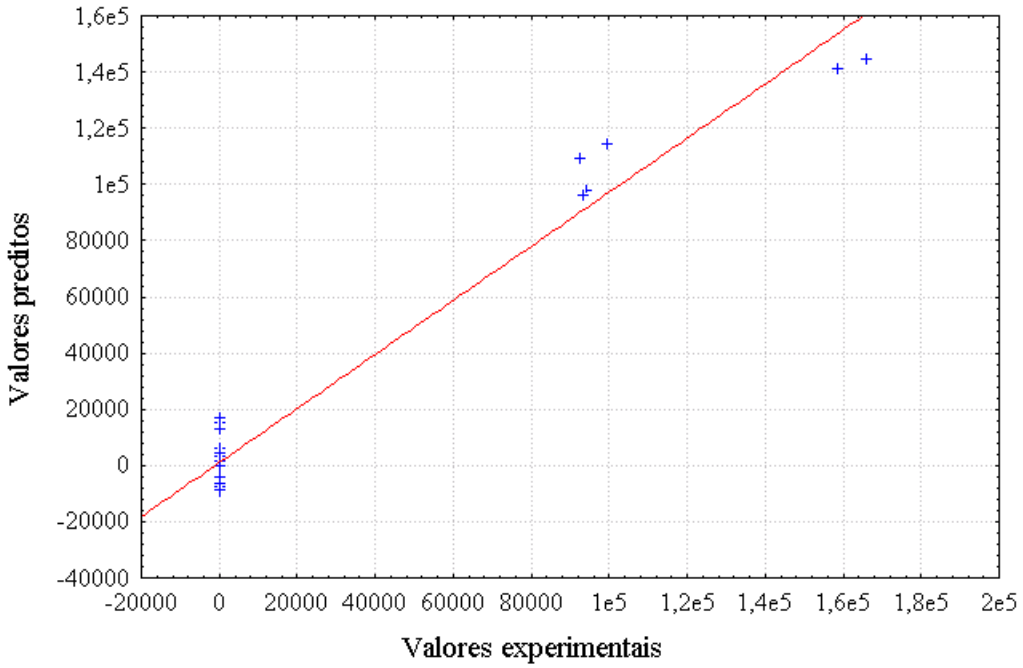


Figura 22 – Dispersão dos pontos FP experimentais em relação aos preditos.

O erro estava na escolha dos valores de FP usados na análise estatística: os maiores valores de FP utilizados ainda não eram os máximos correspondentes àquelas condições simuladas, ou seja, o FP máximo seria atingido após um tempo adicional de simulação do processo (um menor D necessita de um maior tempo); enquanto que os ensaios com maiores taxas de destilação apresentaram valores mais baixos de FP porque seu máximo já tinha sido atingido em um menor tempo, anterior ao tempo correspondente ao valor de FP usado. Daí os altos valores de desvios entre os FP experimentais e os preditos pelo modelo.

Com isso, não foi possível validar o modelo obtido com este planejamento, já que os valores preditos pelo modelo e os resultados obtidos nas novas simulações feitas especificamente para validar o modelo foram muito diferentes. Então, optou-se por realizar um novo planejamento completo, mas, neste caso, o tempo passou a ser uma variável dependente, uma resposta ao invés de variável independente, para não ocorrer o mesmo problema e o tempo não mascarar o efeito das demais variáveis em estudo.

O novo planejamento realizado foi um completo 2^3, com pontos axiais e um ponto central, totalizando 15 ensaios. As variáveis independentes foram as mesmas do anterior: taxa de destilação D (mols/h), razão de refluxo RRE e número de estágios NT. Os níveis estudados são mostrados na Tabela 17 e a matriz dos ensaios na Tabela 18.

Neste planejamento, além da taxa de recuperação R e o fator de purificação FP máximo, foram determinadas como respostas o tempo referente ao $FP_{máximo}$ e a produtividade P, definidas anteriormente em Material e Métodos.

Tabela 17 – Valores das variáveis codificados

Fator	Variável	Nível				
		-1,68	**-1**	**0**	**1**	**1,68**
X_1	**D(mols/h)**	100	302	600	898	1100
X_2	**RRE**	4	11	22	33	40
X_3	**NT**	10	12	15	18	20

Tabela 18 - Matriz com as condições de cada ensaio realizado

Ensaio	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15 (PC)	0	0	0

4.2.3a. Resultados

Os resultados obtidos com as 15 simulações são mostrados na Tabela 19. Ela mostra que, independentemente das condições simuladas, a recuperação de voláteis no tempo de máxima purificação é, na maioria, em torno de 45%. Como já observado em ensaios preliminares, não é possível conciliar máxima R com máximo FP. Porém, alguns ensaios apresentam valores um pouco superiores, como é o caso dos ensaios 1, 2, 5, 6 e 11. Estes ensaios foram simulados com razões de refluxo maiores que os demais, portanto, pode-se dizer que esta variável tem certa influência sobre a recuperação: maior RRE resulta em uma recuperação um pouco maior que os demais casos.

Comparando-se os resultados obtidos entre os ensaios em que houve uma variação apenas na taxa de destilação (1 e 2, 3 e 4, 5 e 6, etc), percebe-se que essa variável influencia principalmente no tempo que o processo leva para atingir o fator de purificação máximo: uma maior D leva a um tempo menor, sendo que os valores máximos são próximos. Por exemplo, um processo com uma taxa de 302 mols/h leva, praticamente, 1 h a mais que um com D = 898

mols/h para atingir uma igual purificação. Conseqüentemente, nos casos de maior taxa de destilação, foram obtidos maiores valores para a produtividade.

Tabela 19 – Resultados do Planejamento 2^3 completo

Ensaio	Tempo (h)	R (%)	FP	Produtividade
1	2,570	49,02	$8,4252x10^4$	$3,2783x10^4$
2	1,413	49,05	$8,4525x10^4$	$5,9820x10^4$
3	2,395	44,33	$2,1934x10^5$	$9,1584x10^4$
4	1,353	44,27	$2,2143x10^5$	$1,6366x10^5$
5	2,562	48,98	$8,3514x10^4$	$3,2597x10^4$
6	1,405	49,03	$8,3786x10^4$	$5,9634x10^4$
7	2,367	43,79	$2,1435x10^5$	$9,0559x10^4$
8	1,338	43,75	$2,1640x10^5$	$1,6173x10^5$
9	5,718	45,72	$1,5102x10^5$	$2,6412x10^4$
10	1,267	45,69	$1,5265x10^5$	$1,2048x10^5$
11	1,745	53,19	$3,0903x10^4$	$1,7709x10^4$
12	1,585	42,93	$2,5608x10^5$	$1,6157x10^5$
13	1,665	46,72	$1,5711x10^5$	$9,4360x10^4$
14	1,632	45,71	$1,5105x10^5$	$9,2553x10^4$
15 (PC)	1,637	45,65	$1,5183x10^5$	$9,2749x10^4$

Já a variável número de estágios NT tem um comportamento diferente do que se costuma ver normalmente, porém já retratado anteriormente: um menor número de estágios gera um fator de purificação ligeiramente maior. Nos ensaios 1 e 5, por exemplo, nos quais variou-se NT de 10 a 20, respectivamente, os valores de $FP_{máximo}$ foram de 8,42 x 10^4 e 8,35 x 10^4, mostrando uma pequena, mas existente diferença. Porém, o tempo para uma maior purificação é um pouco maior e R diminui com NT. Mas como se deseja otimizar a purificação, levou-se em consideração que um menor NT leva a um maior FP.

Este comportamento é relativamente incomum, levando em consideração casos reportados na literatura, nos quais um maior número de estágios melhora a separação. Entretanto, uma explicação plausível é o fato de estarmos trabalhando com um aroma no qual a concentração de voláteis é muito pequena, fazendo com que o *holdup* se torne um fator importante associado ao número de estágios. Quanto maior for o número de estágios, menor será a concentração de voláteis no produto e em circulação na coluna, pois parte destes estarão

presos nos *holdups* dos pratos. Com isso, um menor número de estágios estará ajudando na separação, havendo menor retenção de voláteis, compostos de interesse, no interior na coluna.

Como é muito difícil conciliar máxima R e ao mesmo tempo máximo FP e, os processos em batelada permitem a realização de cortes durante o processo, optou-se por priorizar as condições em que se tinha um maior fator de purificação como critério para um primeiro corte. E nos cortes seguintes, obter um produto de menor pureza, mas que completem a recuperação de voláteis. Assim, com isto determinado, com a finalidade de comprovar essas análises sobre a influência das variáveis e também para obter um modelo que descreva as respostas desejáveis, foram realizadas as análises estatísticas apropriadas no software Statistica 5.5.

Dessa forma, fez-se primeiro a análise para a resposta FP. A Tabela 20 mostra os coeficientes de regressão obtidos para o FP calculados pelo SS residual, sendo X_1 = D, X_2 = RRE e X_3 = NT, de acordo com a Tabela 17.

Tabela 20 – Coeficientes de regressão para a resposta FP

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(5)	p
Média	151576,6	1056,5	143,46	0,0000
X_1 (L)	1085,9	575,7	1,89	0,1179
X_1 (Q)	687,5	865,0	0,79	0,4628
X_2 (L)	133934,3	575,7	232,66	0,0000
X_2 (Q)	-5223,5	865,0	-6,04	0,0018
X_3 (L)	-3179,0	575,7	-5,52	0,0027
X_3 (Q)	2278,1	865,0	2,63	0,0463
X_1 x X_2	898,2	751,8	1,19	0,2858
X_1 x X_3	-11,0	751,8	-0,01	0,9889
X_2 x X_3	-2136,3	751,8	-2,84	0,0362

$R^2 = 0,999$; $p \leq 0,05$

Analisando-se a Tabela 20, observa-se que para um nível de confiança de 95%, os fatores X_2 - razão de refluxo (linear e quadrática), X_3 - número de estágios (linear e quadrática) e a interação X_2 x X_3, tiveram um importante efeito na purificação do aroma de caju.

O modelo codificado para o fator de purificação, contendo apenas os fatores significativos é mostrado a seguir:

$$FP_{máx} = 15277{,}5 - 66967{,}1 * X_2 - 2825{,}1 * X_2^2 - 1589{,}5 * X_3 + 925{,}7 * X_3^2 - 1068{,}1 * X_2 * X_3 \quad (30)$$

Deste modo, os fatores não significativos foram também ignorados para o cálculo da ANOVA, mostrada na Tabela 21.

Tabela 21 – Análise de variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	$6{,}14x10^{10}$	5	$1{,}23x10^{10}$	9202,17	3,48
Resíduos	$1{,}20x10^{7}$	9	$1{,}33x10^{6}$		
Falta de ajuste	$1{,}20x10^{7}$	9	$1{,}33x10^{6}$	----	----
Erro puro	$0{,}00x10^{0}$	0	$0{,}00x10^{0}$		
Total	$6{,}14x10^{10}$	14			

$R^2 = 0{,}9998$

A ANOVA para a resposta FP em função das variáveis X_2 e X_3 mostra que os resultados estão bem explicados pela regressão (99,98%), e comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ pela razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos é 2644 vezes maior que o tabelado.

Primeiramente, para verificar se não ocorre o mesmo problema do caso anterior, foi elaborado o gráfico da Figura 23 com a dispersão dos pontos experimentais do FP, obtidos com as simulações. Este alto ajuste é de se esperar quando os resultados do planejamento são obtidos através de simulação de um modelo matemático que representa o processo, pois não há erros inerentes à operação e manipulação experimental, principalmente se as faixas de estudo estão dentro das condições adequadas. No entanto, é uma excelente alternativa para estudos prévios, onde processos experimentais são extremamente caros. Um estudo deste tipo permite que o pesquisador defina melhor as faixas de operação nos ensaios experimentais. Em relação ao planejamento anterior, percebe-se que os dados estão melhores distribuídos ao longo da curva dos pontos preditos e os valores não variam tanto quanto no outro (de muito baixos a muito altos). Com uma menor variação entre os valores, pode-se dizer que o modelo elaborado a partir destes resultados é mais confiável, gerando uma análise com menores erros, por não considerar apenas resultados de uma região do gráfico, como ocorreu no Planejamento 2^4.

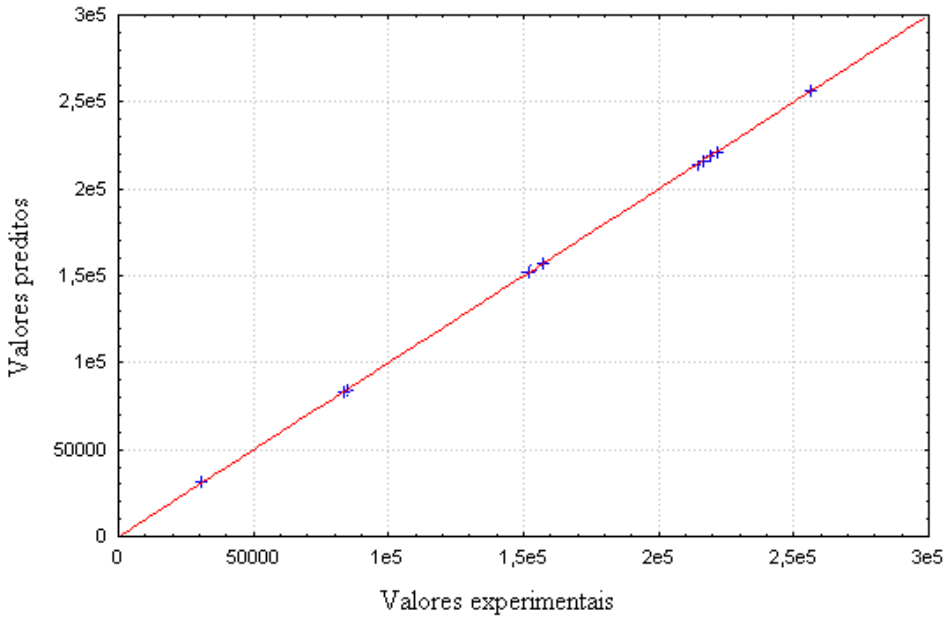


Figura 23 – Dispersão dos pontos FP simulados em relação aos preditos pelo modelo.

Apesar dos resultados da ANOVA terem sido satisfatórios, para a validação do modelo codificado, foram calculados os valores de FP preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, os quais estão na Tabela 22.

Analisando-se os valores obtidos para os desvios relativos dos fatores de purificação obtidos pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos experimentais, percebeu-se que estes são bem baixos, variando de 0,15 a 2 %, sendo considerados muito bons. Assim, pode-se dizer que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico apresentado na equação 30.

A partir do modelo codificado descrito pela equação 30, foi possível construir a superfície de resposta e suas curvas de contorno, conforme apresentado pela Figura 24. Devido ao fato da taxa de destilação não ter se mostrado como uma variável significativa, as superfícies foram construídas apenas considerando a razão de refluxo e o número de estágios como variáveis, sendo que a taxa de destilação foi mantida constante no ponto central (D = 600 mols/h).

Tabela 22 – Valores de FP experimentais e preditos e os desvios relativos

Ensaio	$FP_{máximo}$	$FP_{máx}$ predito	Desvio (%)
1	$8,4252x10^4$	$8,3932x10^4$	0,380
2	$8,4525x10^4$	$8,3932x10^4$	0,701
3	$2,1934x10^5$	$2,2000x10^5$	0,301
4	$2,2143x10^5$	$2,2000x10^5$	0,646
5	$8,3514x10^4$	$8,2890x10^4$	0,748
6	$8,3786x10^4$	$8,2890x10^4$	1,070
7	$2,1435x10^5$	$2,1469x10^5$	0,156
8	$2,1640x10^5$	$2,1469x10^5$	0,792
9	$1,5102x10^5$	$1,5228x10^5$	0,832
10	$1,5265x10^5$	$1,5228x10^5$	0,241
11	$3,0903x10^4$	$3,1799x10^4$	2,901
12	$2,5608x10^5$	$2,5681x10^5$	0,284
13	$1,5711x10^5$	$1,5756x10^5$	0,287
14	$1,5105x10^5$	$1,5222x10^5$	0,777
15 (PC)	$1,5183x10^5$	$1,5228x10^5$	0,295

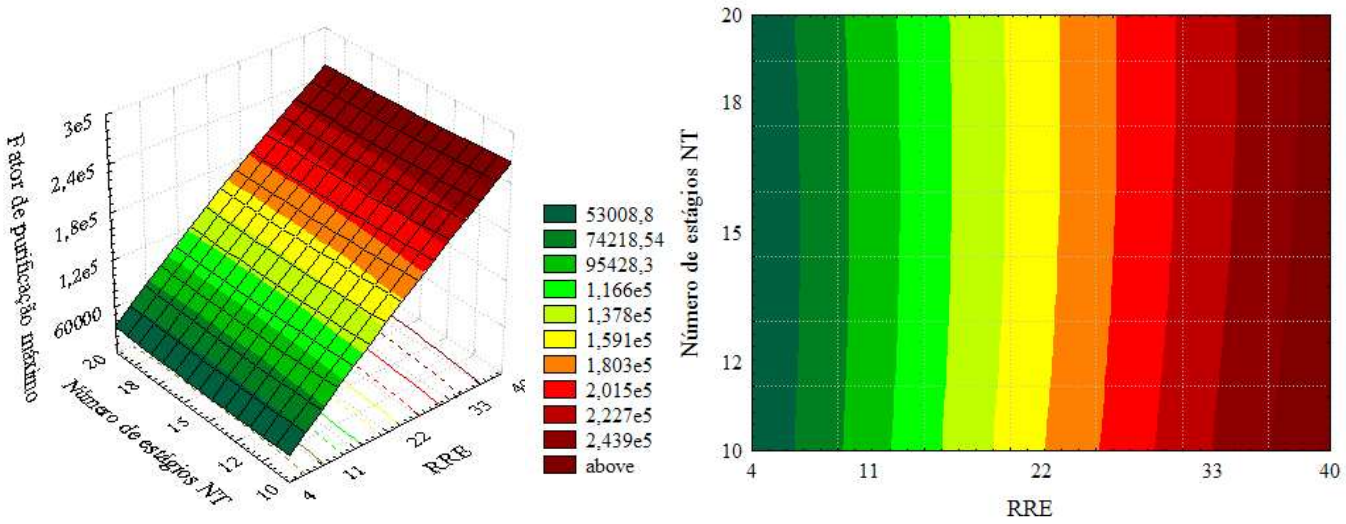


Figura 24 – Superfície e curva de contorno para Fator de Purificação: variáveis RRE e NT para D = 600 mols/h.

Com base na análise da superfície de resposta, é possível observar que, apesar do número de estágios ter se mostrado estatisticamente significativo, seu efeito é muito pequeno, comparado com a variável RRE, conforme já havia sido percebido na análise da Tabela 19

com os resultados das simulações. Outra análise comprovada é que uma maior razão de refluxo RRE proporciona um fator de purificação maior.

A produtividade, cujos valores mostrados na Tabela 19 variam de $1{,}77x10^4$ a $1{,}64x10^5$, também foi analisada estatisticamente e, conforme a análise prévia, as variáveis independentes que se mostraram significativas a um nível de confiança de 95% foram a taxa de destilação (linear e quadrática), a razão de refluxo (linear) e a interação entre essas variáveis (X_1 x X_2). Os coeficientes de regressão são mostrados na Tabela 23.

O modelo, com as variáveis codificadas, considerando-se os coeficientes de regressão estatisticamente significativos, é dado por:

$$P = 92386{,}5 + 26043{,}4 * X_1 - 6420{,}0 * X_1^2 + 41362{,}5 * X_2 + 11147{,}4 * X_1 * X_2 \quad (31)$$

Tabela 23 – Coeficientes de regressão para Produtividade P

	Coeficientes de regressão	Desvio Padrão	t(5)	p
Média	92453,59	3559,08	25,98	0,0000
X_1 (L)	52086,72	1939,15	26,86	0,0000
X_1 (Q)	-12880,87	2913,99	-4,42	0,0069
X_2 (L)	82724,95	1939,15	42,66	0,0000
X_2 (Q)	-1406,53	2913,99	-0,48	0,6497
X_3 (L)	-932,23	1939,15	-0,48	0,6510
X_3 (Q)	1299,93	2913,99	0,45	0,6742
X_1 x X_2	22294,78	2532,51	8,80	0,0003
X_1 x X_3	-225,45	2532,51	-0,09	0,9325
X_2 x X_3	-644,99	2532,51	-0,25	0,8091

$R^2 = 0{,}998$, $p \leq 0{,}05$

Deste modo, os fatores não significativos também foram ignorados para o cálculo da ANOVA, mostrada na Tabela 24. Pelos resultados obtidos na ANOVA, o modelo ajustado para a produtividade P explica bem os resultados, com uma variação explicada igual a 99,7%. Comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ pela razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos é 296 vezes maior que o tabelado, o que mostra também que o modelo ajustado é altamente significativo. Apesar dos resultados da ANOVA terem sido satisfatórios, para a validação do modelo codificado, foram calculados os valores de Produtividade preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, os quais estão na Tabela 25.

Tabela 24 – Análise de Variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	$3,41x10^{10}$	4	$8,52x10^{9}$	1030,77	3,48
Resíduos	$8,26x10^{7}$	10	$8,26x10^{6}$		
Falta de ajuste	$8,26x10^{7}$	10	$8,26x10^{6}$	----	----
Erro puro	$0,00x10^{0}$	0	$0,00x10^{0}$		
Total	$3,42x10^{10}$	14			

$R^2 = 0,997$

Analisando-se os valores obtidos para os desvios relativos da Produtividade obtidos pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos experimentais, percebeu-se que estes são relativamente baixos, apresentando uma média de 4,8%, variando de 0,18 a 29 %, sendo considerados aceitáveis, apesar dos desvios mais altos nos ensaios 9 e 11. Assim, pode-se dizer que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico.

Tabela 25 – Valores experimentais e preditos e os desvios relativos para a Produtividade

Ensaio	Produtividade	P predito	Desvio (%)
1	$3,2783x10^{4}$	$2,9708x10^{4}$	9,38
2	$5,9820x10^{4}$	$5,9500x10^{4}$	0,53
3	$9,1584x10^{4}$	$9,0138x10^{4}$	1,58
4	$1,6366x10^{5}$	$1,6452x10^{5}$	0,52
5	$3,2597x10^{4}$	$2,9708x10^{4}$	8,86
6	$5,9634x10^{4}$	$5,9500x10^{4}$	0,22
7	$9,0559x10^{4}$	$9,0138x10^{4}$	0,46
8	$1,6173x10^{5}$	$1,6452x10^{5}$	1,72
9	$2,6412x10^{4}$	$3,0514x10^{4}$	15,53
10	$1,2048x10^{5}$	$1,1802x10^{5}$	2,04
11	$1,7709x10^{4}$	$2,2898x10^{4}$	29,30
12	$1,6157x10^{5}$	$1,6188x10^{5}$	0,19
13	$9,4360x10^{4}$	$9,2387x10^{4}$	2,09
14	$9,2553x10^{4}$	$9,2387x10^{4}$	0,18
15 (C)	$9,2749x10^{4}$	$9,2387x10^{4}$	0,39

A partir do modelo codificado descrito pela equação 31, foi possível construir a superfície de resposta e sua curva de contorno, conforme apresentado pela Figura 25. Devido ao fato do número de estágios não ter se mostrado efeito significativo, as superfícies foram construídas apenas considerando a taxa de destilação e a razão de refluxo como variáveis, sendo que o número de estágios foi mantido constante no ponto central (NT = 15).

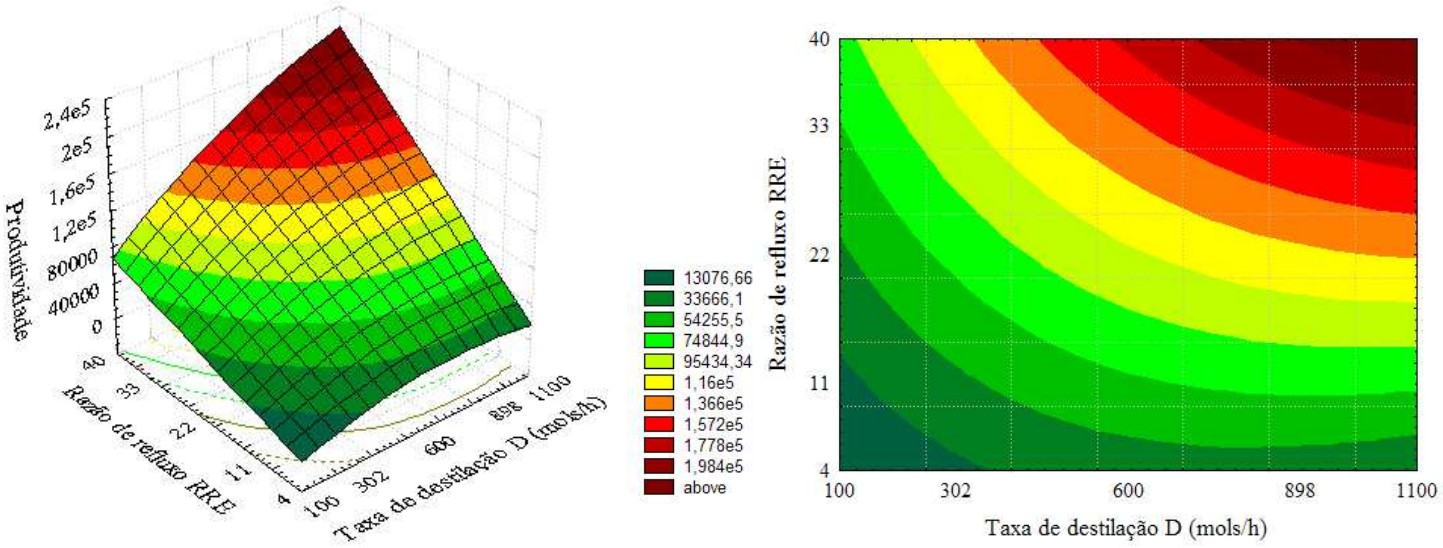


Figura 25 - Superfície e curva de contorno para Produtividade: variáveis D e RRE para NT = 15.

Através da Figura 25, observa-se que a região de maior produtividade está localizada nos pontos nos quais a taxa de destilação está em torno de 898 a 1100 mols/h e a razão de refluxo acima de 38. Mais uma vez, a análise feita anteriormente foi confirmada: uma maior D e uma maior RRE resultam em uma produtividade maior.

Portanto, é possível definir uma faixa de bons resultados para produtividade. Pode-se observar que taxas de destilação maiores que 750 mostraram os melhores resultados, P maior que 1,984 x 10^5. A razão de refluxo deverá ser a maior possível, mas valores acima de 38 fornecerão ótimos resultados.

Portanto, para obtenção de um ótimo valor de FP, e conseqüentemente uma ótima produtividade as condições seriam:

Tabela 26 – Condições para FP ótimo

Variável	Condição
D (mols/h)	898 - 1100
RRE	38 ou maior
NT	10

4.2.3b. Validação do modelo

Para comprovar os resultados do planejamento experimental 2^3 completo, foram realizadas seis simulações, variando as condições operacionais nos intervalos determinados no item 4.2.3a. A Tabela 27 apresenta as condições utilizadas em cada simulação. O número de estágios foi mantido em 10, por ter apresentado os melhores resultados anteriormente. As simulações transcorreram por 4 horas, para garantir que o valor máximo do fator de purificação em cada ensaio fosse atingido.

Tabela 27 – Condições de processo simuladas

Simulação	D (mols/h)	RRE	NT
1	898	38	10
2	898	40	10
3	1100	38	10
4	1100	40	10
5*	1200	40	10
6*	1300	40	10

*extrapolações ao modelo

Os resultados de R, $FP_{máximo}$, tempo e Produtividade obtidos para cada simulação e os desvios referentes a produtividade são mostrados na Tabela 28. Através da Tabela, observa-se que os valores de todas as respostas são próximos entre as simulações: a recuperação não varia com as condições simuladas – todos os ensaios atingiram 44% de voláteis recuperados; o tempo é praticamente o mesmo em todos os ensaios também. Se transformarmos o tempo em minutos, vemos que a diferença é de no máximo 10 minutos da menor D à maior: (1) 81,6 min; (2) 81,4 min; (3) 75,7 min; (4) 75,6 min; (5) 73,5 min e (6) 71,5 min, o que mostra que o tempo não seria uma resposta muito decisiva para a determinação das melhores condições.

Com relação ao fator de purificação, a variação entre os ensaios também é pequena, considerando a grandeza dos valores; em todas as simulações a purificação foi superior a 2,5 x 10^5. No caso da produtividade do processo, os valores também são semelhantes, porém é visível que um aumento na taxa de destilação e na razão de refluxo geram um aumento na produtividade. Pode-se, também, ressaltar que os desvios entre os valores de produtividade das simulações e os valores preditos foram baixos, no máximo pouco acima de 2%.

Tabela 28 – Resultados das simulações para validação do modelo de Produtividade

Ensaio	R (%)	$FP_{máximo}$	Tempo (h)	Produtividade	P predito	Desvio (%)
1	44,48	$2,572x10^5$	1,360	$1,891x10^5$	$1,884x10^5$	0,38
2	44,23	$2,694x10^5$	1,357	$1,985x10^5$	$2,002x10^5$	0,87
3	44,39	$2,581x10^5$	1,262	$2,045x10^5$	$2,054x10^5$	0,45
4	44,23	$2,704x10^5$	1,260	$2,146x10^5$	$2,190x10^5$	2,04
5	44,32	$2,710x10^5$	1,225	$2,212x10^5$	$2,255x10^5$	1,94
6	44,17	$2,715x10^5$	1,193	$2,276x10^5$	$2,312x10^5$	1,58

Foi elaborado também um gráfico com o perfil do fator de purificação, para melhor visualização dos resultados. O gráfico é mostrado na Figura 26 (a escala do eixo x do gráfico foi reduzida de 0 a 4 horas para 3 horas para uma melhor visualização e distinção das curvas).

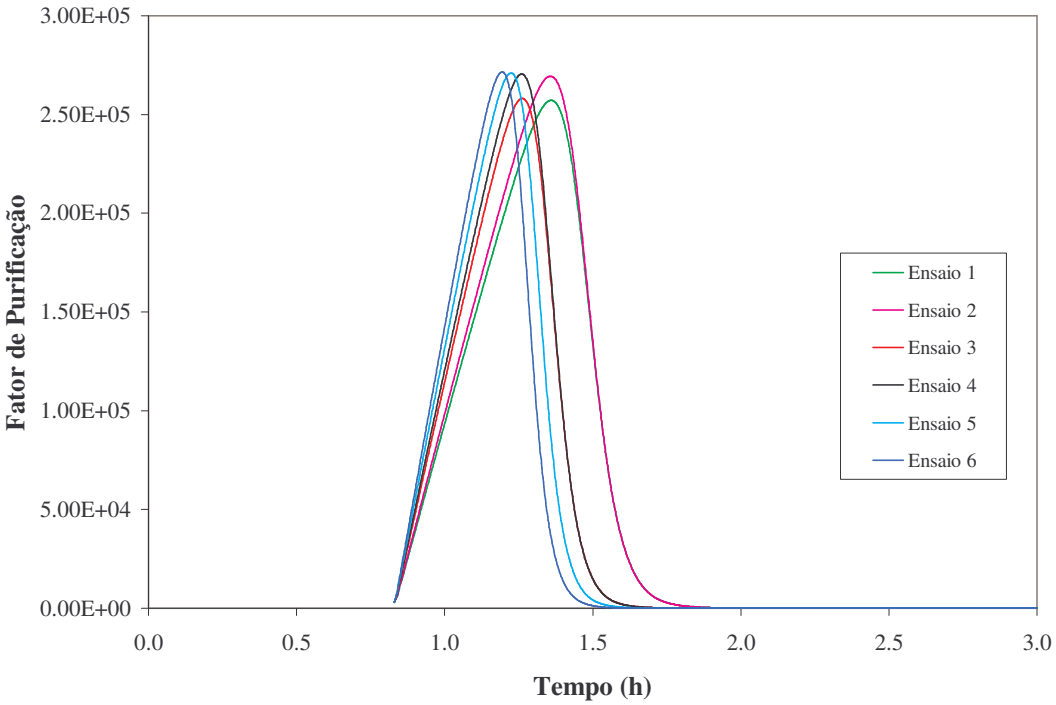


Figura 26 – Perfil do fator de purificação.

O gráfico ajuda a perceber que o modelo foi validado pelas simulações: uma maior taxa de destilação e uma maior razão de refluxo geram maior purificação em um menor tempo, conseqüentemente uma maior produtividade. É possível observar a influência clara da razão de refluxo: comparando os ensaios 1 com 2 e 3 com 4, percebe-se que as simulações com maior refluxo (RRE = 40) apresentaram melhores resultados.

Porém, deve ser ressaltado que o uso de maiores D e RRE está diretamente ligado a um maior consumo de energia. Levando isto em consideração, sugere-se as condições de D = 1100 mols/h e RRE = 40 como as melhores para a destilação do aroma de caju.

Assim, a seguir, serão apresentadas as características finais do produto de um primeiro corte realizado depois de 1,26 h de destilação do aroma natural de caju em uma coluna de 10 estágios, nas condições de taxa de destilação de 1100 mols/h e razão de refluxo de 40. Este primeiro corte foi feito visando um produto concentrado em relação à água e relativamente puro em relação ao ácido 2-metilbutanóico.

As temperaturas no fundo e no topo da coluna, no instante do primeiro corte, são de 99,97°C e 85,87°C, respectivamente.

As concentrações dos compostos no aroma de caju destilado são apresentadas na Tabela 29. As recuperações foram calculadas considerando que a batelada era de 26666,7 mols e o primeiro corte foi de 473 mols.

Pela Tabela 29, observa-se que dentre os compostos desejáveis, a recuperação foi muito boa, chegando a valores superiores a 70% no caso dos ésteres isovalerato de metila, isovalerato de etila e butanoato de etila. A destilação como mecanismo de separação dos voláteis do composto indesejável ácido 2-metil butanóico também foi eficiente, uma vez que menos de 0,0001% da quantidade inicial do ácido está presente no produto final neste primeiro corte.

Tabela 29 – Concentração dos compostos no aroma de caju destilado com FP máximo

Componente	R(%)	w_{final}
Água	1,28	0,2769
Isovalerato de metila	86,53	0,1805
Butanoato de etila	83,05	0,1251
Hexanal	30,11	0,0886
Isovalerato de etila	77,18	0,2970
2-metil 2-pentenal	7,93	0,0318
2-butoxietanol	$2,56x10^{-4}$	$2,32x10^{-7}$
Ácido 2-metilbutanóico	$1,64x10^{-4}$	$1,52x10^{-7}$

A fração obtida para o ácido 2-metil butanóico, de $1,52 \times 10^{-7}$, está abaixo do valor de *threshold* (ou limiar de percepção) encontrado para este composto na literatura, de $1,52 \times 10^{-6}$ (PEINADO *et al.*, 2004), juntamente com seu isômero ácido 3-metilbutanóico. O *threshold* é

definido como a menor concentração na qual um odor ou flavor de uma substância odorífica pura é capaz de produzir uma sensação, de ser detectada (LEFFINGWELL, 2002). Com isso, é possível afirmar que o processo estudado se mostrou eficaz na purificação do aroma natural de caju, ainda mais que este valor obtido corresponde ao ácido presente no aroma puro e concentrado. Se considerarmos que este aroma será adicionado a um suco ou outro produto, a fração de ácido presente será dissolvida, diminuindo ainda mais sua concentração, tornando-se ainda menos perceptível.

A fração mássica de $1{,}52x10^{-7}$ foi o menor valor obtido nas simulações realizadas. Porém, todos os ensaios do planejamento experimental n°02 satisfazem o valor de *threshold*, como mostra a Tabela 30. É possível dizer, então, que se obteve sucesso na otimização da destilação do aroma natural de caju para a purificação.

Tabela 30 – Frações mássicas do ácido 2-metilbutanóico nos ensaios de simulação

Ensaio	$W_{ácido}$
1	$4{,}78x10^{-7}$
2	$4{,}76x10^{-7}$
3	$1{,}87x10^{-7}$
4	$1{,}85x10^{-7}$
5	$4{,}92x10^{-7}$
6	$4{,}91x10^{-7}$
7	$1{,}91x10^{-7}$
8	$1{,}90x10^{-7}$
9	$2{,}72x10^{-7}$
10	$2{,}64x10^{-7}$
11	$1{,}35x10^{-6}$
12	$1{,}60x10^{-7}$
13	$2{,}61x10^{-7}$
14	$2{,}72x10^{-7}$
15	$2{,}70x10^{-7}$

A destilação também se mostrou um método eficiente na concentração do aroma de caju, sendo que, de toda a água presente no aroma inicial (cerca de 98% de 26666,7 mols de carga inicial), apenas 1,28% está presente neste primeiro corte. Dessa forma, o aroma concentrado poderá ser reincorporado ao suco concentrado para se obter uma bebida com

aroma natural e característico da fruta, porque se sabe que durante o processo convencional de concentração de sucos de frutas, a maioria dos componentes aromatizantes é perdida. Portanto, é necessário recuperar a fração aromática do suco de fruta durante a concentração.

Este aroma concentrado pode, ainda, ser empregado como aroma natural em outras formulações alimentícias, visando à adequação destes produtos às maiores exigências do mercado consumidor.

Em uma destilação em batelada podem ser feitos ainda quantos cortes forem desejados, de acordo com as necessidades e especificações do produto. Após o primeiro corte, a recuperação de voláteis passa a ser a variável – resposta para a definição dos demais cortes, uma vez que a purificação máxima já foi atingida e posteriormente, o valor de FP tende a diminuir cada vez mais. Mas ainda é possível obter um aroma concentrado, com um baixo teor de água.

Definiu-se, neste caso, a realização de pelo menos mais dois cortes: um com 90% de recuperação de voláteis e outro com 99%.

No caso do segundo corte, com 90% de recuperação, ele é feito após 1,85 h de destilação do aroma e neste instante o fator de purificação já caiu para 23,1. A Tabela 31 mostra a composição deste corte e quanto foi recuperado de cada componente em relação à carga inicial.

Pela Tabela 31, é possível perceber que compostos importantes para o aroma natural de caju, como os ésteres isovalerato de etila, isovalerato de metila e butanoato de etila e também dos aldeídos hexanal e 2-metil 2-pentenal, apresentam uma ótima recuperação, superior a 86% no caso do 2-metil 2-pentenal e superior a 95% para os demais compostos citados, chegando a, praticamente, 100%. O éter 2-butoxietanol, também importante para o flavour, atingiu uma recuperação mais expressiva em relação ao primeiro corte, quando menos de 0,5% havia sido recuperado. Apresentou, neste segundo corte, 14,2%. Como este composto possui um ponto de ebulição próximo ao ácido 2-metil butanóico, já era esperado uma recuperação mais difícil deste composto.

O ácido 2-metilbutanóico apresentou um teor de 3,89% de recuperação. Isso é bom, apesar de ser bem superior ao primeiro corte. A diferença é que no primeiro corte, o objetivo era a purificação máxima e, neste, já passou a ser a recuperação dos voláteis. E olhando o quanto esta recuperação representa em massa, vemos que o ácido indesejável representa menos que 0,2% do total de aroma destilado.

A destilação continua sendo um método eficiente na concentração do aroma de caju, sendo que, de toda a água presente no aroma inicial, apenas 3% está presente neste corte, o que mostra que o aroma está bem concentrado em seus compostos voláteis

Tabela 31 - Concentração dos compostos no aroma de caju destilado com 90% de recuperação

Componente	R(%)	w_{final}
Água	3,22	0,3338
Isovalerato de metila	99,75	0,1002
Butanoato de etila	99,72	0,0723
Hexanal	95,19	0,1349
Isovalerato de etila	99,59	0,1845
2-metil 2-pentenal	86,22	0,1664
2-butoxi etanol	14,20	0,0062
Ácido 2-metil butanóico	3,89	0,0017

Tabela 32 - Concentração dos compostos no aroma de caju destilado com 99% de recuperação

Componente	R(%)	w_{final}
Água	5,05	0,4094
Isovalerato de metila	99,94	0,0785
Butanoato de etila	99,98	0,0567
Hexanal	99,88	0,1107
Isovalerato de etila	99,97	0,1448
2-metil 2-pentenal	99,65	0,1504
2-butoxi etanol	84,62	0,0288
Ácido 2-metil butanóico	59,83	0,0209

Já o terceiro corte, realizado com uma taxa de recuperação de 99% de voláteis, foi feito após 2,32 h de destilação. Neste momento, a purificação já caiu drasticamente, sendo de apenas 1,65, uma vez que quase 60% do ácido 2-metil butanóico foi recuperado, como mostra a Tabela 32, que mostra as concentrações dos compostos presentes neste corte. Observa-se que os compostos voláteis foram praticamente esgotados na coluna, restando praticamente apenas água (~ 95% da quantidade inicial) e ácido 2-metil butanóico (~40%), além de um pouco de 2-butoxietanol.

4.2.3c. Consumo de energia

Já que em todos os casos do planejamento n°02 o *threshold* é satisfeito, pode-se focar a otimização do primeiro corte da destilação do aroma de caju em outros critérios também interessantes ao processo, como o consumo de energia.

Portanto, foi também realizado um estudo considerando o consumo de energia juntamente com a produtividade. Sabe-se que o consumo de energia do refervedor depende, além do tempo de processo, da vazão de destilado e da razão de refluxo. Então, analisamos estatisticamente os dados mostrados na Tabela 33, com a finalidade de comprovarmos essa dependência. Para calcular os valores, utilizou-se a função-objetivo FO mostrada pela Equação 17 (item 3 – Material e Métodos) e os dados foram tirados dos ensaios do Planejamento completo 2^3, estudado no item anterior.

Analisando-se os resultados da Tabela 33, é possível perceber pelos valores de Q_R que a taxa de destilado D não influencia no consumo total de energia da coluna, no intervalo estudado. Este consumo é determinado apenas pela razão de refluxo RRE: quanto maior for RRE, maior será o consumo de energia. Já pelos valores obtidos para a função-objetivo, observa-se a influência tanto da RRE como da D, uma vez que D influencia na produtividade.

Tabela 33 – Valores da FO

Ensaio	Q_R (J)	FO
1	$2{,}148 \times 10^8$	0,0001526
2	$2{,}147 \times 10^8$	0,0002786
3	$5{,}359 \times 10^8$	0,0001709
4	$5{,}345 \times 10^8$	0,0003062
5	$2{,}149 \times 10^8$	0,0001517
6	$2{,}151 \times 10^8$	0,0002772
7	$5{,}293 \times 10^8$	0,0001711
8	$5{,}284 \times 10^8$	0,0003061
9	$3{,}769 \times 10^8$	0,0000701
10	$3{,}765 \times 10^8$	0,0003200
11	$9{,}842 \times 10^7$	0,0001799
12	$6{,}229 \times 10^8$	0,0002594
13	$3{,}858 \times 10^8$	0,0002446
14	$3{,}765 \times 10^8$	0,0002458
15 (PC)	$3{,}763 \times 10^8$	0,0002465

A função-objetivo foi analisada estatisticamente e, conforme mostra a análise da Tabela 34, as variáveis que se mostraram significativas em um nível de confiança de 95% foram a taxa de destilação (linear e quadrática) e a razão de refluxo (linear).

O modelo obtido com as variáveis significativas foi:

$$FO = 0{,}000193 - 5{,}5x10^{-5} * X_1 + 1{,}72x10^{-5} * X_1^2 \quad (32)$$

Tabela 34 - Coeficientes de regressão para a função-objetivo FO

	Coeficientes de regressão	Desvio Padrão	t(5)	p
Média	$2{,}45x10^{-4}$	0,000014	17,66	0,0000
X_1 (L)	$1{,}38x10^{-4}$	0,000008	18,28	0,0000
X_1 (Q)	$-3{,}19x10^{-5}$	0,000011	-2,81	0,0375
X_2 (L)	$3{,}34x10^{-5}$	0,000008	4,42	0,0069
X_2 (Q)	$-1{,}45x10^{-5}$	0,000011	-1,27	0,2585
X_3 (L)	$-7{,}35x10^{-9}$	0,000008	0,00	0,9993
X_3 (Q)	$3{,}63x10^{-6}$	0,000011	0,32	0,7618
X_1 x X_2	$4{,}70x10^{-6}$	0,000010	0,48	0,6541
X_1 x X_3	$-1{,}60x10^{-7}$	0,000010	-0,02	0,9877
X_2 x X_3	$6{,}01x10^{-7}$	0,000010	0,06	0,9537

$R^2 = 0{,}987$, $p \leq 0{,}05$

Assim como nos demais casos analisados, a ANOVA (Tabela 35) foi calculada apenas com as variáveis significativas.

Tabela 35 – Análise de Variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	$7{,}10x10^{-8}$	3	$2{,}37x10^{-8}$	150,95	3.59
Resíduos	$1{,}72x10^{-9}$	11	$1{,}57x10^{-10}$		
Falta de ajuste	$1{,}72x10^{-9}$	11	$1{,}57x10^{-10}$	---	---
Erro puro	$0{,}00x10^{0}$	0	$0{,}00x10^{0}$		
Total	$7{,}27x10^{-8}$	14			

$R^2 = 0{,}976$

Analisando-se a ANOVA obtida pode-se dizer que os resultados estão bem explicados pela regressão (97,6%). Comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ é aproximadamente 42 vezes maior que o tabelado, sendo altamente significativo. Apesar dos resultados da ANOVA terem sido satisfatórios, para a validação do modelo codificado, foram calculados os valores da função-objetivo preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, os quais estão na Tabela 36.

Tabela 36 - Valores experimentais e preditos e os desvios relativos para a função-objetivo

Ensaio	Q_R (J)	$FO_{simulação}$	$FO_{predito}$	Desvio (%)
1	$2,148x10^8$	0,000153	0,000138	9,30
2	$2,147x10^8$	0,000279	0,000276	0,76
3	$5,359x10^8$	0,000171	0,000172	0,52
4	$5,345x10^8$	0,000306	0,000310	1,19
5	$2,149x10^8$	0,000152	0,000138	8,73
6	$2,151x10^8$	0,000277	0,000276	0,28
7	$5,293x10^8$	0,000171	0,000172	0,41
8	$5,284x10^8$	0,000306	0,000310	1,21
9	$3,769x10^8$	0,000070	0,000083	18,29
10	$3,765x10^8$	0,000320	0,000315	1,64
11	$9,842x10^7$	0,000180	0,000210	16,69
12	$6,229x10^8$	0,000259	0,000266	2,57
13	$3,858x10^8$	0,000245	0,000238	2,68
14	$3,765x10^8$	0,000246	0,000238	3,18
15 (PC)	$3,763x10^8$	0,000246	0,000238	3,45

Analisando os valores obtidos para os desvios relativos da função-objetivo obtidos pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos experimentais, percebeu-se que estes apresentam uma média de 4,7%, variando de valores relativamente baixos, 0,28% a até 18 %, sendo considerados aceitáveis. Assim, pode-se dizer que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico.

A partir do modelo codificado descrito pela equação 32, foi possível construir a superfície de resposta e sua curva de contorno, conforme apresentado pela Figura 27. Como apenas a taxa de destilação se mostrou significativa, escolheu-se a variável independente razão de refluxo RRE para compor a superfície juntamente com D, por ter sido a outra variável significativa na análise no item 4.2.3a da produtividade. O número de estágios foi considerado igual a 10.

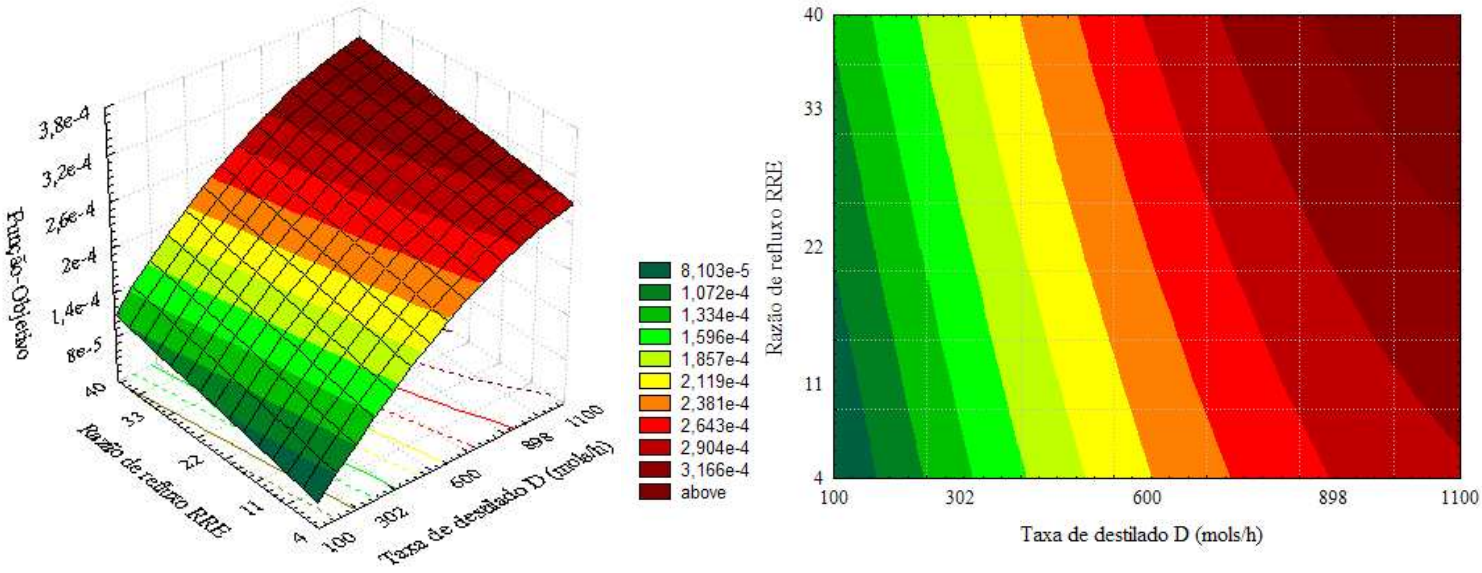


Figura 27 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo: variáveis D e RRE para NT = 10.

Através da Figura 27, observa-se que a região de maior FO está localizada nos pontos de maior taxa de destilação. Isso é coerente uma vez que uma maior taxa de destilação gera uma maior produtividade P, isto é, um maior FP em um menor tempo, apesar de resultar em um consumo de energia um pouco superior. Em suma, a taxa de destilação tem um efeito positivo mais acentuado sobre a produtividade ($P = FP_{máx} / t_{FPmáx}$) do que sobre o consumo de energia (Q_R), uma vez que interfere muito pouco neste consumo. Este tipo de efeito da taxa de destilação não ocorre no caso da razão de refluxo: esta última tem efeitos positivos da mesma ordem de grandeza sobre a produtividade P e sobre o consumo de energia Q_R.

Foi realizada também uma análise estatística para o consumo de energia, e os resultados se encontram no Anexo II. O estudo de Q_R serviu apenas para confirmar as análises já feitas a partir da Tabela 33 e dos resultados para FO: a razão de refluxo é o principal fator sobre o consumo de energia, sendo que quanto maior RRE, maior o consumo.

Comparando o maior valor do consumo de energia, obtido no ensaio 12, de $6{,}229 \times 10^8$ J, com o consumo obtido com a simulação da coluna nas melhores condições ($6{,}43 \times 10^8$ J), estabelecidas no item anterior 4.2.3b, é possível comprovar esta análise. A diferença entre eles é de certa forma pequena, de apenas 3%. Em ambos os casos, a razão de refluxo foi de 40, mudando apenas a taxa de destilado de 600 mols/h para 1100 mols/h, respectivamente.

Para melhor analisar a FO, que inclui o consumo de energia, foi feita uma sobreposição das curvas de nível desta FO e da fração mássica do ácido 2-metilbutanóico, mostrada na

Figura 28. A legenda à esquerda, mostrada na Figura, corresponde à fração mássica do ácido $x10^{-7}$, e à direita, à FO.

Observando-se a Figura 28, é possível perceber que a faixa de menor fração mássica para o ácido 2-metilbutanóico coincide com os maiores valores de FO, e que as condições operacionais de maior interesse estão em um intervalo de RRE de aproximadamente 24 a 37 e D variando de 898 a 1100mols/h. Entretanto, como foi analisado, um alto valor de razão de refluxo determina um maior consumo de energia por parte do refervedor; e se deseja exatamente que este consumo seja o menor possível, desde que a purificação em relação ao ácido seja garantida.

Assim, como os maiores valores de purificação foram obtidos com taxas de destilado mais altas, pode-se dizer que as melhores condições, a partir deste estudo de consumo de energia, seriam uma taxa de destilado D de 1100 mols/h a uma razão de refluxo RRE de 24.

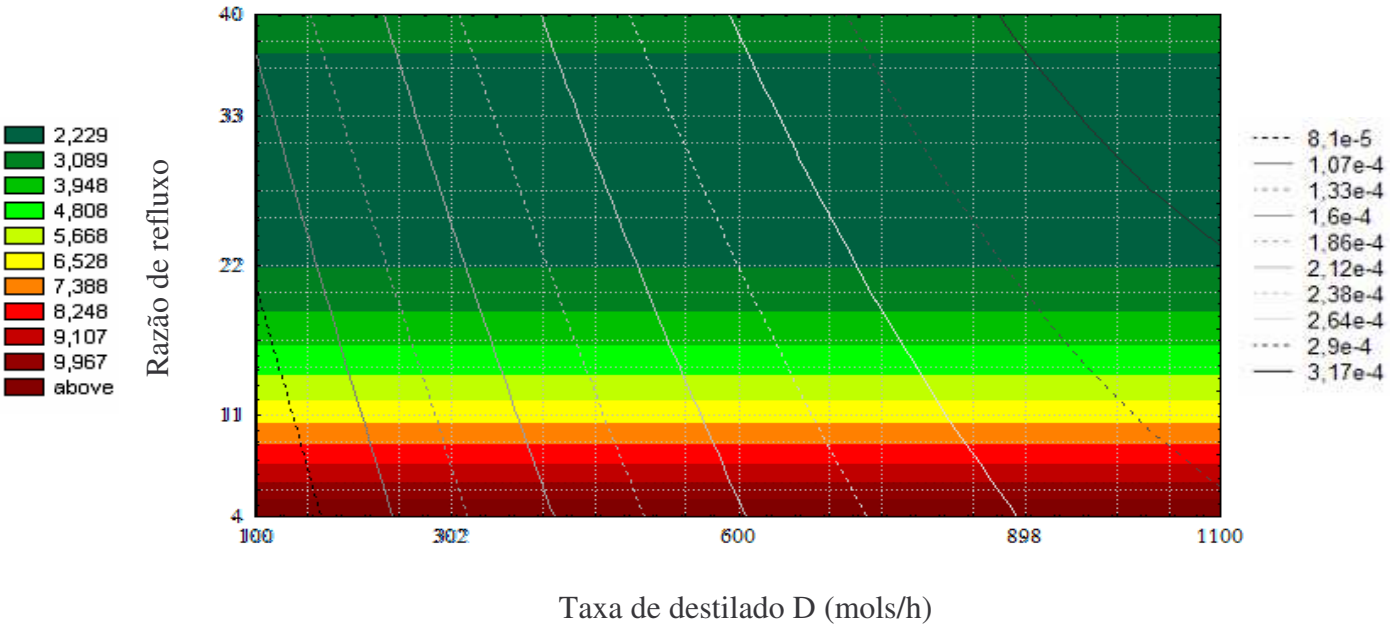


Figura 28 – Sobreposição das curvas de nível: Função-Objetivo e fração mássica do ácido 2-metilbutanóico, ($x10^{-7}$).

A destilação do aroma de caju nestas condições resultou em um produto com 46,27% dos voláteis recuperados e uma produtividade de $1,33x10^{5}$, dada por um FP de $1,71x10^{5}$ obtido com 1,282h de processo. Este fator de purificação corresponde a uma fração mássica de ácido 2-metilbutanóico de $2,4x10^{-7}$. O consumo de energia por parte do refervedor da coluna foi de $4,16x10^{8}$ J.

A concentração do composto indesejável se encontra abaixo do valor de *threshold* ($1,5x10^{-6}$), porém é aproximadamente 1,5 vezes maior que o menor valor de concentração

encontrado, no ensaio de validação do modelo (item 4.1.4c). Em relação ao consumo de energia, ocorre o contrário: este último ensaio, com uma menor RRE, apresentou um consumo 1,5 vezes menor do que o de validação ($6{,}44 \times 10^8$ J), o que já era esperado frente às análises feitas.

Os estudos realizados permitiram chegar às seguintes conclusões:

1) É impossível conciliar máxima recuperação de voláteis com máxima purificação em um primeiro corte. É necessário optar por uma das duas características. No caso deste trabalho, optou-se pela maior purificação possível.
2) O número de estágios NT não se mostrou significativo na destilação do aroma de caju. Portanto, como um maior número de estágios corresponde a um maior custo de investimento na construção da coluna, é aconselhável o uso de uma coluna de 10 estágios, ao invés dos demais valores estudados, como 15 ou 20.
3) A taxa de destilado D é um fator importante na destilação do aroma, principalmente em termos do fator de purificação e do tempo de processo. Observou-se que uma maior D determina uma purificação mais elevada, em um menor tempo, resultando, portanto, em uma maior produtividade. Considerando-a separadamente da RRE, um valor de D igual a 1100 mols/h forneceu os melhores resultados.
4) A razão de refluxo RRE é a estratégia mais comum para controlar a qualidade do produto de topo, portanto uma importante variável de estudo. Foi observada sua grande influência tanto na produtividade como no consumo de energia pelo refervedor da coluna. Visando apenas o produto final purificado, a razão de refluxo deve ser a maior possível; no caso deste trabalho, RRE deve ser igual a 40 para que se consiga os melhores valores de FP.

Essas conclusões foram feitas tendo como objetivo principal obter um aroma natural de caju concentrado e purificado, apresentando uma concentração do composto ácido 2-metilbutanóico que fosse inferior ao *threshold* de $1{,}52 \times 10^{-6}$. Recentemente, um outro valor de *threshold* foi encontrado na Internet: $1{,}0 \times 10^{-7}$ (LEFFINGWELL, 2002). Este valor foi determinado em soluções aquosas. Porém nenhuma condição operacional, investigada no planejamento experimental n°02 para a otimização do processo, atingiu este valor; entretanto, caso se deseje uma contaminação menor para se satisfazer este *threshold*, é possível alcançar este resultado elevando a razão de refluxo para 60, 80 ou mesmo 100, valores estudados no item 4.1.3b, para D igual a 600 mols/h. Para estes refluxos foram obtidas frações de molares da ordem de até 10^{-8}, como pode ser observado na Tabela 37 abaixo. Estas condições de

refluxo são valores bem elevados, muito pouco utilizados industrialmente, pois resultam em gastos elevados com energia.

Tabela 37 - Frações mássicas do ácido 2-metilbutanóico sob altas RRE

RRE	$w_{ácido}$	FP
60	$1{,}061 \times 10^{-7}$	$3{,}867 \times 10^{5}$
80	$8{,}152 \times 10^{-8}$	$5{,}031 \times 10^{5}$
100	$6{,}634 \times 10^{-8}$	$6{,}182 \times 10^{5}$

Tendo em vista esta última análise, juntamente com as demais realizadas, pode-se dizer que as melhores condições para a destilação do aroma natural de caju podem variar de acordo com o fator que se considere mais importante. Este fator pode ser:

- ✓ Uma boa purificação do aroma de caju, porém com um controle de gastos, principalmente em relação ao consumo de energia. Neste caso as melhores condições seriam uma coluna com 10 estágios, operando a uma taxa de destilado de 1100 mols/h com uma razão de refluxo de 24. Dessa maneira, obtém-se uma concentração do ácido 2-metilbutanóico de $2{,}4 \times 10^{-7}$, inferior ao *threshold* de $1{,}52 \times 10^{-6}$.
- ✓ A máxima purificação possível do aroma, isto é, a menor concentração possível do composto ácido 2-metilbutanóico, independentemente de custos gerados por um alto consumo de energia. Neste caso, existem duas possibilidades. A primeira satisfaria apenas o *threshold* maior, de $1{,}52 \times 10^{-6}$, que seria uma taxa de destilado de 1100 mols/h e uma razão de refluxo de 40. Já para satisfazer o valor menor de *threshold*, de $1{,}0 \times 10^{-7}$, seria necessário elevar a razão de refluxo para 80, acarretando um maior consumo de energia, mas atingindo uma concentração da ordem de 10^{-8}. Neste último caso, a taxa de destilado é de 600 mols/h.

4.3. Óleo essencial de manjericão

4.3.1. Testes preliminares

Diferentemente do caso estudado do aroma natural de caju, no qual a purificação e concentração do aroma eram desejadas, a destilação em batelada foi utilizada como uma ferramenta para o fracionamento do óleo essencial de manjericão.

Dentre os diversos compostos presentes no óleo essencial, a seguinte composição foi escolhida:

Tabela 38 – Composição do óleo essencial de manjericão

Componente	Fórmula	% massa	w_i	x_i
Linalol	$C_{10}H_{18}O$	44,98	0,4498	0,4464
1,8 – Cineol	$C_{10}H_{18}O$	26,77	0,2677	0,2657
Cânfora	$C_{10}H_{16}O$	13,39	0,1339	0,1346
Eugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	5,27	0,0527	0,0491
Limoneno	$C_{10}H_{16}$	2,69	0,0269	0,0302
α -Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	2,67	0,0267	0,0265
α - pineno	$C_{10}H_{16}$	1,73	0,0173	0,0195
β - pineno	$C_{10}H_{16}$	2,49	0,0249	0,0280

Com o fracionamento, realizados através de cortes durante a destilação, o objetivo era obter produtos com concentrações elevadas, principalmente em 1,8-cineol, linalol e eugenol. Estes compostos possuem alto valor comercial, principalmente no caso do linalol, que chega a atingir valores de até US$ 100,00 / kg de linalol extraído do pau rosa, com grau de pureza de aproximadamente 98%.

Dessa maneira, o estudo foi realizado de forma diferente do de aroma de caju: ao invés de se buscar o maior fator de purificação, neste caso estabelecemos um valor de pureza e buscou-se quais as condições operacionais que forneciam maior recuperação destes voláteis, considerando tempo de operação e também o consumo de energia.

Em um primeiro teste, ainda não haviam sido definidos os graus de pureza e os cortes obtidos apresentaram concentrações com 70% de 1,8-cineol, 91% de linalol e o eugenol, foi recuperado no fundo da coluna com 99% de pureza, por ser o composto mais pesado dentre os considerados, como mostra a Tabela 39, com os pontos de ebulição dos compostos.

Tabela 39 – Pontos de ebulição dos compostos do óleo essencial de manjericão

Componente	T_b (°C)
α - pineno	156,14
β - pineno	166,04
1,8 – Cineol	176,35
Limoneno	177,85
Linalol	198,65
Cânfora	207,42
α -Terpineol	219,80
Eugenol	253,25

As condições de operação utilizadas são apresentadas na Tabela 40, sendo que seis cortes foram estabelecidos de acordo com a concentração desejada. A coluna começou a operar em regime aberto, com retirada de produto após 1,87 h e operou por um tempo total de 27,8h.

Tabela 40 – Dados para a primeira simulação do óleo essencial de manjericão

P_{topo} = 0,40 bar	HN = 12,698 mols
P_{fundo} = 0,41 bar	HB = 26666,7 mols
D = 1000 mols/h	HD = 126,98 mols
RRE = 12,0	NT = 20 estágios

Os cortes foram divididos em intermediários e principais, sendo que os principais visavam as maiores concentrações de 1,8-cineol no terceiro corte, linalol no quinto corte e por último eugenol concentrado como produto de fundo. As composições (em fração molar), a quantidade de mols em cada corte e o tempo referente ao corte são mostrados na Tabela 41.

Tabela 41 - Composições nos cortes na primeira simulação da destilação do óleo essencial de manjericão

Corte	$t_{processo}$ (h)	Mols destilados	α-Pineno	β-Pineno	1,8-Cineol	Limoneno	Linalol	Cânfora	α-Terpineol	Eugenol
1	2,467	375,23	$7,01x10^{-1}$	$2,03x10^{-1}$	$7,79\ x10^{-2}$	$1,13x10^{-2}$	$7,19x10^{-3}$	$1,53x10^{-8}$	$1,60x10^{-10}$	$2,02x10^{-17}$
2	4,452	1983,67	$1,10\ x10^{-1}$	$2,21x10^{-1}$	$5,65\ x10^{-1}$	$7,62x10^{-2}$	$2,75x10^{-2}$	$1,49x10^{-7}$	$7,20x10^{-10}$	$3,88x10^{-17}$
3	12,917	8464,68	$4,30\ x10^{-3}$	$2,74x10^{-2}$	$7,00\ x10^{-1}$	$7,66x10^{-2}$	$1,33x10^{-1}$	$5,92x10^{-2}$	$1,70x10^{-7}$	$1,96x10^{-17}$
4	21,511	8594,35	$1,30\ x10^{-6}$	$8,01x10^{-8}$	$1,15\ x10^{-3}$	$1,71x10^{-4}$	$6,88x10^{-1}$	$3,11x10^{-1}$	$2,21x10^{-6}$	0,00
5	26,023	4962,29	$3,10\ x10^{-8}$	0,00	$2,87\ x10^{-16}$	$4,35x10^{-16}$	$9,17x10^{-1}$	$8,18x10^{-2}$	$1,64x10^{-3}$	$1,53x10^{-14}$
6	27,852	778,23	0,00	0,00	0,00	0,00	$3,38x10^{-1}$	$1,26x10^{-2}$	$6,50x10^{-1}$	$4,02x10^{-6}$
fundo	27,852	1125,82	0,00	0,00	0,00	0,00	$4,51x10^{-9}$	$2,05x10^{-8}$	$2,22x10^{-3}$	$9,98x10^{-1}$

É possível observar através da Tabela 41 que no 3º corte, o 1,8-cineol corresponde a 70% do produto retirado, o linalol atingiu 91% de pureza no 5º corte e o eugenol está praticamente puro no fundo da coluna, com uma concentração de 0,998 no final da destilação. Vale observar também que o α-pineno também representa 70% do primeiro corte, considerado como corte intermediário.

Para melhor analisar os resultados, foram calculados os mols recuperados de cada composto nos cortes realizados em relação ao número de mols iniciais. Na Tabela 42, estão as recuperações dos 3 compostos de maior interesse. As recuperações dos compostos 1,8-cineol e eugenol foram elevadas nos cortes correspondentes, chegando a 83,6% e 85,7%, respectivamente. Já para o linalol, a recuperação no 5º corte foi de 38,2%. Curiosamente, no 4º corte, sua recuperação, em mols, foi maior, chegando a 49,6%, porém sua concentração foi de apenas 0,688 (Tabela 41).

Tabela 42 – Recuperação dos compostos de interesse em cada corte

Corte	$t_{processo}$ (h)	Mols	1,8-cineol	linalol	eugenol
1	2,467	375,23	0,41	0,02	0,00
2	4,452	1983,67	15,81	0,46	0,00
3	12,917	8464,68	83,63	9,43	0,00
4	21,511	8594,35	0,14	49,65	0,00
5	26,023	4962,29	0,00	38,21	0,00
6	27,852	778,23	0,00	2,21	0,00
fundo	27,852	1125,82	0,00	0,00	85,71
Soma	--	26284,27	99,99	99,97	85,71

Considerando a soma de todos os cortes realizados, foram destilados 26284,27 mols da carga inicial, o que corresponde a 98,6% de 26666,7 mols. No caso dos compostos, observa-se que o 1,8-cineol e o linalol foram totalmente recuperados: 99,99% e 99,97%, respectivamente. Porém, somente 85,7% do eugenol inicial foi recuperado como produto. O restante deste composto presente no óleo essencial de manjericão que não foi recuperado está presente no *holdup* dos pratos, correspondendo aos mols que volatilizaram durante o processo.

Com o objetivo de melhor estudar o fracionamento do óleo essencial de manjericão, foi elaborado um planejamento experimental.

4.3.2. Planejamento experimental 2^4

No planejamento experimental realizado, foram selecionadas 4 variáveis independentes: taxa de destilação (D, mols/h), razão de refluxo (RRE), número de estágios da coluna (NT) e pressão no topo da coluna. A taxa de destilação variou entre 800 e 3000 mols/h, a razão de refluxo entre 4 e 25, o número de estágios entre 10 e 40 estágios e a pressão no topo de 0,3 a 0,5 bar. A simulação foi realizada até o esgotamento da coluna, com o mesmo esquema de 6 cortes realizado nos testes preliminares.

Os níveis dos fatores ou valores codificados são mostrados na Tabela 43. A Tabela 44 mostra quais níveis foram usados em cada ensaio; por se tratar de um planejamento com 4 variáveis, foi realizado um total de 2^4 + 1PC = 17 ensaios, sendo PC o ponto central.

Tabela 43 – Valores das variáveis codificados

Fator	Variável independente	Níveis		
		-1	**0**	**+1**
X_1	**D (mols/h)**	800	1900	3000
X_2	**RRE**	4	14,5	25
X_3	**NT**	10	25	40
X_4	**P_{topo} (bar)**	0,3	0,4	0,5

Tabela 44 – Matriz com as condições de cada ensaio realizado

Ensaio	X_1	X_2	X_3	X_4
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0
2	1,0	-1,0	-1,0	-1,0
3	-1,0	1,0	-1,0	-1,0
4	1,0	1,0	-1,0	-1,0
5	-1,0	-1,0	1,0	-1,0
6	1,0	-1,0	1,0	-1,0
7	-1,0	1,0	1,0	-1,0
8	1,0	1,0	1,0	-1,0
9	-1,0	-1,0	-1,0	1,0
10	1,0	-1,0	-1,0	1,0
11	-1,0	1,0	-1,0	1,0
12	1,0	1,0	-1,0	1,0
13	-1,0	-1,0	1,0	1,0
14	1,0	-1,0	1,0	1,0
15	-1,0	1,0	1,0	1,0
16	1,0	1,0	1,0	1,0
17	0,0	0,0	0,0	0,0

Devido às inconstâncias no programa e nos resultados nos cortes referentes ao 1,8-cineol, optou-se por realizar o planejamento apenas para os cortes 5 e 6, sendo que o 4° corte, por ser intermediário, foi simulado sempre nas condições do ponto central: D igual a 1900 mols/h e razão de refluxo, 14,5. Para o terceiro corte, com corte determinado em 70% de 1,8-cineol, as condições foram sempre de 3000 mols/h e RRE de 22, valores nos quais o programa operou normalmente. Nos dois primeiros cortes, manteve-se a taxa de destilação em 1900 mols/h e RRE em 22, também condições com normal funcionamento do programa.

A pressão no fundo da coluna foi calculada a partir da consideração de uma perda de carga de 0,003 bar por estágio na coluna. Dessa forma, os valores da P_{fundo} variavam de ensaio para ensaio, juntamente com NT e P_{topo}, e foram dados por:

$$\frac{\Delta P}{NT} = 0{,}003\text{bar} \quad \rightarrow \quad P_{fundo} = (0{,}003 \text{x} NT) + P_{topo} \tag{33}$$

Assim, como feito para o aroma natural de caju, além do cálculo da recuperação, foram utilizadas as funções-objetivo FO_1 e FO_2, mostradas no item 3 - Material e Métodos, para melhor análise dos resultados.

Para melhor clareza nas análises, primeiro serão analisados os resultados obtidos para o linalol (Tabela 45) e mostradas as análises estatísticas. Posteriormente, o mesmo será feito para o composto eugenol (resultados na Tabela 52).

4.3.2a. Linalol

Observando-se a Tabela 45 com os resultados, percebe-se primeiro que uma maior taxa de destilação D leva a um menor tempo de processo, conseqüentemente, um maior valor de FO_1, comparando os ensaios 1 e 2 por exemplo, nos quais se obteve 1,601 e 1,960, respectivamente. Já a razão de refluxo RRE influencia na recuperação do linalol: uma maior RRE leva a uma maior recuperação, porém com um maior consumo de energia pelo refervedor da coluna, diminuindo, assim, FO_2.

Isso pode ser percebido comparando, por exemplo, os ensaios 1, com R igual a 24,52% e 3, com 26,34%. A recuperação em 3 foi maior, porém o consumo de energia foi aproximadamente 6 vezes superior, resultando em um valor para FO_2 da ordem de 10^{-10}, enquanto que no ensaio 1, FO_2 foi da ordem de 10^{-9}.

Os melhores valores de recuperação, em torno de 39 – 40%, foram obtidos nos ensaios com maior número de estágios, como, por exemplo, os ensaios 5 a 8 e o ponto central 17. Os demais ensaios com maior NT (13 ao 16) apresentaram menores recuperações porque foram

utilizadas maiores pressões (P_{topo} = 0,5 bar), indicando que quanto menor a pressão na coluna, melhor será a recuperação. Isto já era esperado, pois se sabe que a redução da pressão auxilia o fracionamento de componentes, e é usualmente empregada quando a destilação a temperaturas elevadas pode levar à degradação de algum componente.

Tabela 45 - Resultados do composto Linalol nos ensaios simulados

Ensaio	t_{total} de processo (h)	$x_{linalol}$	R (%)	t_{corte} (h)	FO_1	Q_R (J)	FO_2
1	17,822	$9,51x10^{-1}$	24,52	15,318	1,601	$8,14x10^{8}$	$1,965x10^{-9}$
2	15,01	$9,51x10^{-1}$	24,52	12,506	1,960	$8,15x10^{8}$	$2,406x10^{-9}$
3	17,527	$9,60x10^{-1}$	26,34	15,568	1,692	$4,55x10^{9}$	$3,719x10^{-10}$
4	14,53	$9,60x10^{-1}$	26,34	12,573	2,095	$4,55x10^{9}$	$4,602x10^{-10}$
5	19,513	$9,70x10^{-1}$	39,41	17,573	2,242	$1,27x10^{9}$	$1,773x10^{-9}$
6	15,078	$9,70x10^{-1}$	39,40	13,138	2,999	$1,26x10^{9}$	$2,373x10^{-9}$
7	19,49	$9,69x10^{-1}$	39,53	17,593	2,247	$6,74x10^{9}$	$3,333x10^{-10}$
8	15,04	$9,70x10^{-1}$	39,55	13,144	3,009	$6,74x10^{9}$	$4,465x10^{-10}$
9	15,973	$8,94x10^{-1}$	3,26	13,381	0,244	$1,11x10^{8}$	$2,198x10^{-9}$
10	15,573	$8,94x10^{-1}$	3,26	12,983	0,251	$1,11x10^{8}$	$2,261x10^{-9}$
11	15,618	$9,13x10^{-1}$	5,30	13,702	0,387	$9,28x10^{8}$	$4,167x10^{-10}$
12	14,983	$9,13x10^{-1}$	5,30	13,068	0,405	$9,26x10^{8}$	$4,377x10^{-10}$
13	17,628	$9,55x10^{-1}$	16,73	13,105	1,064	$5,27x10^{8}$	$2,019x10^{-9}$
14	15,715	$9,55x10^{-1}$	16,72	13,801	1,212	$5,26x10^{8}$	$2,302x10^{-9}$
15	17,595	$9,52x10^{-1}$	16,89	15,744	1,073	$2,83x10^{9}$	$3,785x10^{-10}$
16	15,660	$9,52x10^{-1}$	16,89	13,809	1,223	$2,83x10^{9}$	$4,322x10^{-10}$
17	16,047	$9,24x10^{-1}$	40,3	14,171	2,844	$4,19x10^{9}$	$6,784\ x10^{-10}$

Inicialmente, pretendia-se obter, em todos os 3°cortes dos ensaios, um linalol com uma pureza de no mínimo 98%, o que foi estabelecido nos arquivos de entrada do programa de simulação. Porém, no decorrer das simulações, observou-se que os ensaios não atingiam essa pureza tão elevada. Por isso, optou-se por manter a condição de corte em 98%, e analisar os resultados para as funções-objetivo em função da recuperação de mols do composto. E posteriormente, nesta dissertação, serão feitas análises sobre a pureza do linalol.

Os resultados de FO_1 e FO_2 foram então analisados no software Statistica 5.5. A Tabela 46 mostra os coeficientes de regressão obtidos para o FO_1 calculados pelo SS residual.

Analisando-se a Tabela 46, observa-se que a um nível de confiança de 95%, os fatores número de estágios (linear) e a pressão no topo (linear) tiveram um importante efeito na recuperação do linalol.

Tabela 46 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_1 - Linalol

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(6)	p
Média	1,56	0,13	11,88	0,0000
X_1 (L)	0,16	0,14	1,20	0,2749
X_2 (L)	0,03	0,14	0,26	0,8063
X_3 (L)	0,40	0,14	2,97	0,0250
X_4 (L)	-0,75	0,14	-5,53	0,0015
X_1 x X_2	0,00	0,14	0,03	0,9779
X_1 x X_3	0,06	0,14	0,47	0,6523
X_1 x X_4	-0,12	0,14	-0,90	0,4015
X_2 x X_3	-0,03	0,14	-0,23	0,8291
X_2 x X_4	0,00	0,14	0,04	0,9730
X_3 x X_4	0,01	0,14	0,06	0,9522

$R^2 = 0,874$; $p \leq 0,05$

O modelo codificado para a função-objetivo 1, contendo apenas os fatores significativos é mostrado a seguir:

$$FO_1 = 1,562 + 0.402 * X_3 - 0,749 * X_4 \quad (34)$$

Deste modo, os fatores não significativos foram também ignorados para o cálculo da ANOVA, mostrada na Tabela 47.

Tabela 47 – Análise de variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	11,57	1,00	11,57	68,63	**4,54**
Resíduos	2,53	15,00	0,17		
Falta de ajuste	2,53	15,00	0,17	---	---
Erro puro	0,00	0,00	0,00		
Total	14,09	16,00			

$R^2 = 0,82$

A ANOVA para a resposta FO_1 em função das variáveis X_3 e X_4 mostra que os resultados estão bem explicados pela regressão (82%), e comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ pela razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos é 15 vezes maior que o tabelado. A Figura 29 apresenta os resultados das simulações versus os resultados previstos pelo modelo ajustado, mostrando uma boa concordância entre eles, com exceção de alguns pontos, que correspondem a valores muito baixos, o que pode ter afetado a explicação através da regressão ($R^2 = 0,82$).

Mesmo com os resultados satisfatórios da análise de variância (ANOVA), para a validação do modelo codificado, foram calculados os valores de FO_1 preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, os quais estão na Tabela 48.

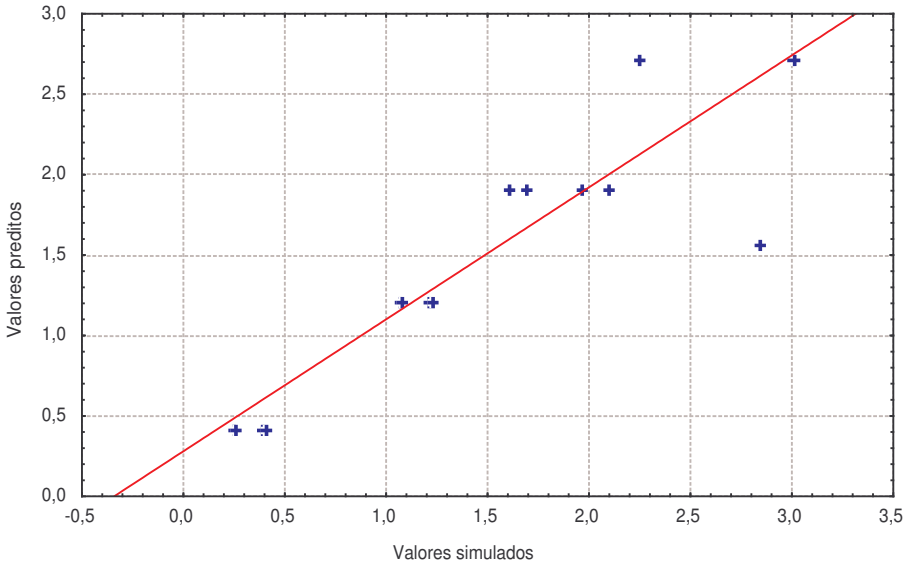


Figura 29 – Dispersão dos pontos FO_1 simulados em relação aos preditos pelo modelo.

Analisando-se os valores obtidos para os desvios relativos das funções-objetivo obtidas pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos valores obtidos com as simulações, percebeu-se que estes variam bastante, de 0,2 a até 68 %. A existência de desvios altos pode ser explicada pelo valor do coeficiente de explicação (R^2), que é de apenas 82%. Dessa forma, a qualidade de ajuste da reta de regressão à nuvem de pontos ficou um pouco comprometida. Mas apesar de alguns valores relativamente altos, a média dos desvios ficou em 18% e foi obtido um bom valor para o $F_{calculado}$ na ANOVA (Tabela 47), portanto considerou-se que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico apresentado na equação 34.

Tabela 48 – Valores de FO_1 simulados e preditos e os desvios relativos

Ensaio	FO_1	FO_1 predito	Desvio (%)
1	1,601	1,909	19,22
2	1,960	1,909	2,63
3	1,692	1,909	12,81
4	2,095	1,909	8,88
5	2,242	2,713	20,98
6	2,999	2,713	9,55
7	2,247	2,713	20,73
8	3,009	2,713	9,83
9	0,244	0,410	68,28
10	0,251	0,410	63,30
11	0,387	0,410	6,15
12	0,405	0,410	1,25
13	1,064	1,215	14,10
14	1,212	1,215	0,24
15	1,073	1,215	13,24
16	1,223	1,215	0,68
17 (PC)	2,844	1,562	45,09

A partir do modelo codificado descrito pela equação 34, foi possível construir a superfície de resposta e suas curvas de contorno, conforme apresentado pela Figura 30.

A superfície de resposta obtida confirma as análises feitas anteriormente: maiores valores de NT (em torno de 40) e menores pressões na coluna, isto é, maior vácuo, maior será FO_1, que é determinada pela recuperação e pelo tempo no qual o corte foi realizado. Portanto, maior recuperação, em menor tempo.

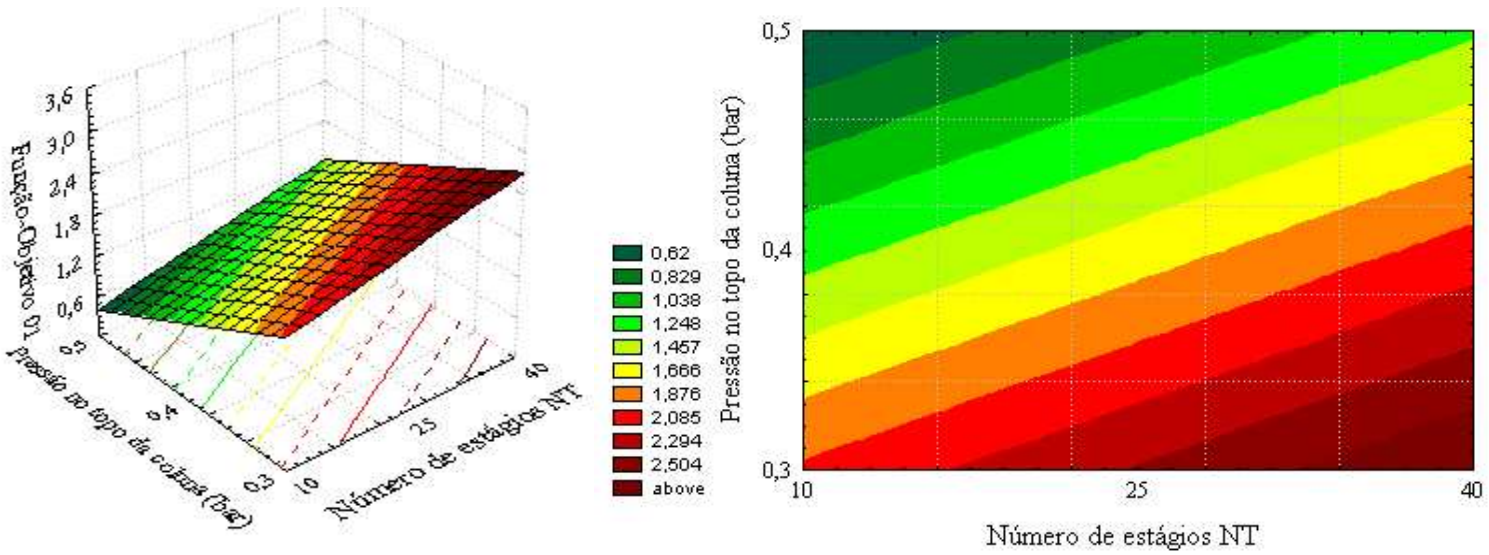


Figura 30 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_1: variáveis NT e P_{topo} para D=1900 mols/h.

Para a FO_2 foram obtidos os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 49. É possível observar que a um nível de confiança de 95%, os fatores taxa de destilação e a razão de refluxo tiveram um importante efeito na função-objetivo 02 para o linalol.

Tabela 49 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_2 - Linalol

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(6)	p
Média	0,00	0,00	20,62	0,0000
X_1 (L)	0,00	0,00	1,66	0,1472
X_2 (L)	0,00	0,00	-14,02	0,0000
X_3 (L)	0,00	0,00	-0,46	0,6617
X_4 (L)	0,00	0,00	0,32	0,7623
X_1 x X_2	0,00	0,00	-1,11	0,3089
X_1 x X_3	0,00	0,00	0,44	0,6784
X_1 x X_4	0,00	0,00	-0,82	0,4426
X_2 x X_3	0,00	0,00	0,27	0,7977
X_2 x X_4	0,00	0,00	-0,21	0,8405
X_3 x X_4	0,00	0,00	0,10	0,9257

$R^2 = 0,971$; $p \leq 0,05$

O modelo codificado para a função-objetivo FO_2, contendo apenas os fatores significativos é mostrado pela equação 35.

$$FO_2 = 1{,}250 \times 10^{-9} + 1{,}040 \times 10^{-10} * X_1 - 8{,}762 \times 10^{-10} * X_2 \quad (35)$$

Tabela 50 – Análise de variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	$1{,}25 \times 10^{-17}$	1	$1{,}25 \times 10^{-17}$	350,38	4,54
Resíduos	$5{,}33 \times 10^{-19}$	15	$3{,}56 \times 10^{-20}$		
Falta de ajuste	$5{,}33 \times 10^{-19}$	15	$3{,}56 \times 10^{-20}$	---	---
Erro puro	0,00	0	0,00		
Total	$1{,}30 \times 10^{-17}$	16			

$R^2 = 0{,}959$

A ANOVA (Tabela 50), para a resposta FO_2 em função das variáveis X_1 e X_2, mostra que os resultados estão bem explicados pela regressão (95,9%) e comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005), verifica-se que o $F_{calculado}$ pela razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos é 77 vezes maior que o tabelado.

Apesar dos resultados da ANOVA terem sido satisfatórios, foram calculados os valores de FO_2 preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, mostrados na Tabela 51, para a validação do modelo codificado.

Analisando os valores obtidos para os desvios relativos das funções-objetivo FO_2 obtidas pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos simulados, percebeu-se que estes, assim como para FO_1, variam bastante, de 0,2 a 84 %. Mas neste caso apenas 4 ensaios apresentaram desvios maiores que 27%, e a média dos desvios ficou em 15%. Considerando esta média, que acima de 95% da variação dos pontos foi explicada pela regressão (valor dado pelo R^2) e também o valor encontrado para o $F_{calculado}$ que se mostrou 77 vezes superior ao tabelado, pode-se considerar que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico apresentado na equação 39; uma vez que estes dois últimos parâmetros são os principais índices para aceitação ou rejeição de um modelo. Assim, foi construída a superfície de resposta e as curvas de nível para FO_2, mostradas pela Figura 31.

Tabela 51 – Valores de FO_2 simulados e preditos e os desvios relativos

Ensaio	FO_2	FO_2 predito	Desvio (%)
1	$1{,}965 \times 10^{-9}$	$2{,}022 \times 10^{-9}$	2,91
2	$2{,}406 \times 10^{-9}$	$2{,}230 \times 10^{-9}$	7,31
3	$3{,}719 \times 10^{-10}$	$2{,}699 \times 10^{-10}$	27,43
4	$4{,}602 \times 10^{-10}$	$4{,}779 \times 10^{-10}$	3,84
5	$1{,}773 \times 10^{-9}$	$2{,}022 \times 10^{-9}$	14,09
6	$2{,}373 \times 10^{-9}$	$2{,}230 \times 10^{-9}$	6,00
7	$3{,}333 \times 10^{-10}$	$2{,}699 \times 10^{-10}$	19,02
8	$4{,}465 \times 10^{-10}$	$4{,}779 \times 10^{-10}$	7,03
9	$2{,}198 \times 10^{-9}$	$2{,}022 \times 10^{-9}$	7,97
10	$2{,}261 \times 10^{-9}$	$2{,}230 \times 10^{-9}$	1,37
11	4,167E-10	2,699E-10	35,23
12	4,377E-10	4,779E-10	9,19
13	2,019E-09	2,022E-09	0,15
14	2,302E-09	2,230E-09	3,10
15	3,785E-10	2,699E-10	28,68
16	4,322E-10	4,779E-10	10,56
17 (PC)	6,784E-10	1,250E-09	84,29

No caso da segunda função-objetivo para o linalol, também foram confirmadas as análises feitas previamente: uma maior taxa de destilação, por diminuir o tempo de processo, aumenta FO_2, enquanto que para a razão de refluxo ocorre o contrário: maiores valores levam a uma diminuição na função-objetivo, devido ao maior consumo de energia.

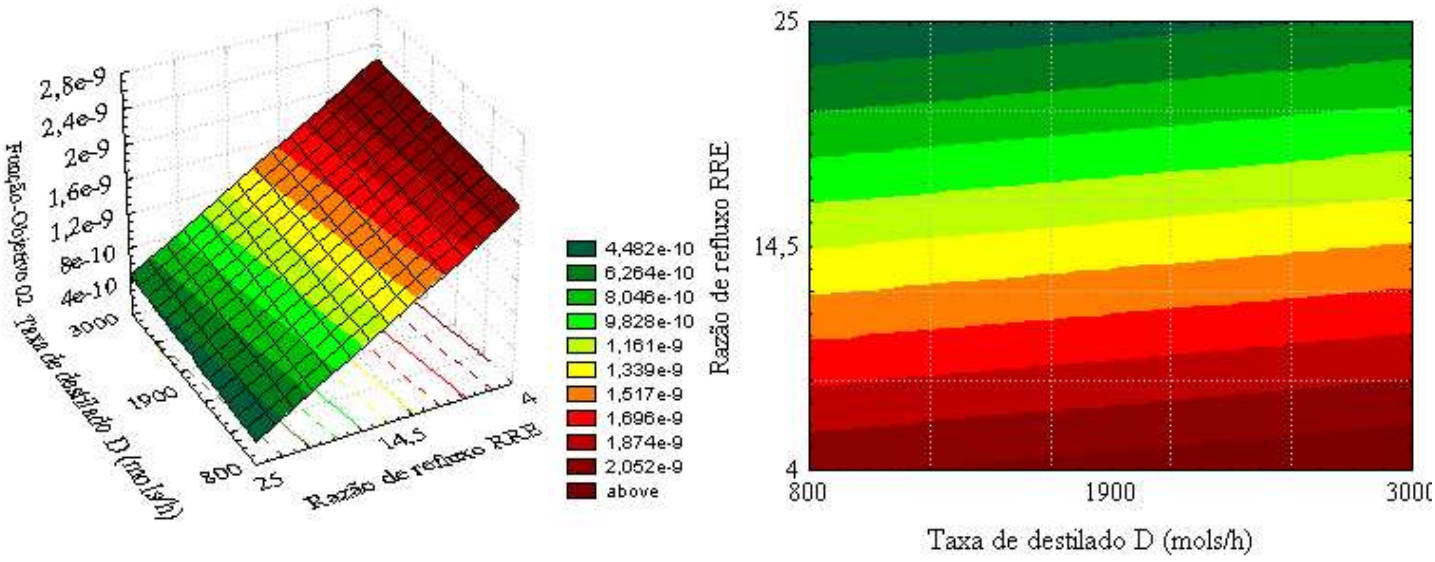


Figura 31 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_2: variáveis D e RRE para NT=25.

Com este resultado, chega-se novamente a um impasse, como ocorreu no caso do aroma natural de caju. É necessário estudar qual fator seria mais importante no fracionamento do óleo essencial de manjericão para obtenção de linalol puro: maior recuperação, em termos de mols do composto, ou, uma menor recuperação, mas com menor consumo de energia.

A análise da pureza do linalol pode ajudar nessa decisão, uma vez que o principal objetivo do fracionamento do óleo essencial de manjericão é obter linalol o mais puro possível, tendo em vista seu elevado valor comercial. As purezas obtidas nos ensaios do planejamento são mostradas na Tabela 45. É possível perceber que as maiores purezas, em torno de 97%, foram obtidas nos ensaios com maiores recuperações: ensaios 5 ao 8, nos quais as condições foram de NT igual a 40 e menor pressão no topo (0,3 bar), confirmando as análises estatísticas e da superfície de FO_1 (Figura 30) feitas. Nos ensaios 9 e 10, por exemplo, as condições de pressões mais altas, associadas à baixa razão de refluxo (4,0) e NT igual a 10, levam a purezas relativamente baixas, inferiores a 90%. Dessa forma, NT e P são os fatores que mais influenciam na pureza, assim como já visto para a recuperação.

Entre os ensaios com maiores purezas, no caso os ensaios de 5 a 8, percebe-se uma influencia mínima da razão de refluxo e da taxa de destilação na pureza, praticamente imperceptível, a partir da quarta casa depois da vírgula. Uma maior taxa de destilação favorece a purificação, enquanto que a razão de refluxo, não necessariamente. Dessa forma, é possível obter tanto uma maior pureza quanto uma maior FO_2, com um consumo de energia não tão

elevado.Observações que comprovam as análises das variáveis relevantes e da superfície de FO_2 (Figura 31).

Portanto, as melhores condições para maior recuperação e pureza do linalol seriam:

- ✓ Maior NT: 40 estágios;
- ✓ Menor P_{topo}: 0,3 bar;
- ✓ Menor RRE para menor consumo de energia: 4,0;
- ✓ Maior D: 3000 mols/h para maior FO_2.

Caso seja necessária a utilização de uma coluna com um número inferior de estágios, a razão de refluxo deve ser maior, para garantir maiores recuperação e pureza do linalol.

4.3.2b. Eugenol

De acordo com a Tabela 52, diferente do linalol, o eugenol apresentou maior recuperação em mols nos ensaios de 1 a 4 e de 9 a 12, nos quais foram simuladas destilação em uma coluna com menor número de estágios, 10. Porém, os tempos necessários para ocorrer essas recuperações de eugenol no fundo da coluna variam bastante entre os ensaios, ficando evidente que uma maior taxa de destilação reduz o tempo de processo, fornecendo maiores valores para FO_1, como foi o caso dos ensaios 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16.

Curiosamente neste caso, diferente dos demais analisados, uma maior razão de refluxo RRE não resulta em um maior consumo de energia pelo refervedor. Isso pode ser explicado pelo fato de uma menor razão de refluxo levar a um maior tempo de processo, o que aumenta o consumo de energia total via tempo de duração deste corte. Dessa forma, uma maior RRE leva a maiores valores de FO_2.

Com relação à pressão no topo, sua influência é percebida associada ao número de estágios NT. Maior NT, conseqüentemente maior P_{fundo} da coluna (de acordo com a equação 33), resultam em menores FO_1. Já a P_{topo} não parece influenciar muito nas funções-objetivo.

Tabela 52 – Resultados do composto Eugenol nos ensaios simulados

Ensaio	t_{total} de processo (h)	R (%)	t_{corte} (h)	FO_1	Q_R (J)	FO_2
1	17,822	94,05	17,822	5,277	$7,59x10^{8}$	$6,956x10^{-9}$
2	15,01	94,03	10,010	6,265	$7,58x10^{8}$	$8,261x10^{-9}$
3	17,527	94,03	17,527	5,365	$5,94x10^{8}$	$9,039x10^{-9}$
4	14,53	94,04	14,530	6,472	$5,93x10^{8}$	$1,092x10^{-8}$
5	19,513	66,53	19,513	3,410	$5,88x10^{8}$	$5,801x10^{-9}$
6	15,078	66,53	15,078	4,413	$5,88x10^{8}$	$7,507x10^{-9}$
7	19,49	66,51	19,49	3,412	$5,75x10^{8}$	$5,937x10^{-9}$
8	15,04	66,54	15,04	4,424	$5,74x10^{8}$	$7,706x10^{-9}$
9	15,973	93,88	15,973	5,877	$7,85x10^{8}$	$7,487x10^{-9}$
10	15,573	93,89	15,573	6,029	$7,85x10^{8}$	$7,683x10^{-9}$
11	15,618	93,88	15,618	6,011	$5,81x10^{8}$	$1,035x10^{-8}$
12	14,983	93,89	14,983	6,266	$5,80x10^{8}$	$1,080x10^{-8}$
13	17,628	66,52	17,628	3,774	$5,80x10^{8}$	$6,504x10^{-9}$
14	15,715	66,56	15,715	4,235	$5,80x10^{8}$	$7,307x10^{-9}$
15	17,595	66,52	17,595	3,780	$5,61x10^{8}$	$6,745x10^{-9}$
16	15,660	66,51	15,660	4,247	$5,61x10^{8}$	$7,577x10^{-9}$
17	16,047	81,03	16,047	5,049	$5,68x10^{8}$	$8,889x10^{-9}$

Assim, como para o linalol, foram realizadas as análises estatísticas no software Statistica 5.5. Os coeficientes de regressão obtidos para FO_1 do eugenol são mostrados na Tabela 53. Observa-se que os fatores taxa de destilação, número de estágios, a pressão no topo da coluna e a interação X_1 x X_4 se mostraram significativas a um nível de confiança de 95%. Diferente do que foi observado através da análise dos resultados mostrados na Tabela 52, a razão de refluxo não se mostrou significativo a 95% de confiança.

Tabela 53 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_1 - Eugenol

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(6)	p
Média	4,96	0,02	270,316	0,0000
X_1 (L)	0,34	0,02	17,997	0,0000
X_2 (L)	0,04	0,02	2,310	0,0602
X_3 (L)	-0,99	0,02	-52,442	0,0000
X_4 (L)	0,07	0,02	3,906	0,0079
X_1 x X_2	0,01	0,02	0,786	0,4618
X_1 x X_3	0,03	0,02	1,454	0,1962
X_1 x X_4	-0,17	0,02	-9,171	0,0001
X_2 x X_3	-0,04	0,02	-2,094	0,0812
X_2 x X_4	0,00	0,02	0,264	0,8008
X_3 x X_4	-0,03	0,02	-1,411	0,2080

$R^2 = 0,998$; $p \leq 0,05$

O modelo codificado para a FO_1 - eugenol, contendo apenas os fatores significativos é mostrado pela equação 36. Os fatores não significativos foram também ignorados para o cálculo da ANOVA, mostrada na Tabela 54.

$$FO_1 = 4,959 + 0,340 * X_1 - 0.992 * X_3 + 0,074 * X_4 - 0,173 * X_1 * X_4 \quad (36)$$

Tabela 54 – Análise de variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	18,16	3	6,052	670,42	3,41
Resíduos	0,12	13	0,009		
Falta de ajuste	0,12	13	0,009	---	---
Erro puro	0,00	0	0,000		
Total	18,27	16			

$R^2 = 0,993$

A ANOVA para a resposta FO_1 em função das variáveis X_1, X_3 e X_4 mostra que os resultados estão bem explicados pela regressão (99,3%), e comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ pela razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos é 196 vezes maior que o tabelado. A Figura 32 apresenta os resultados das simulações versus os resultados previstos pelo modelo ajustado, mostrando a boa concordância entre eles, coerente com o R^2 obtido.

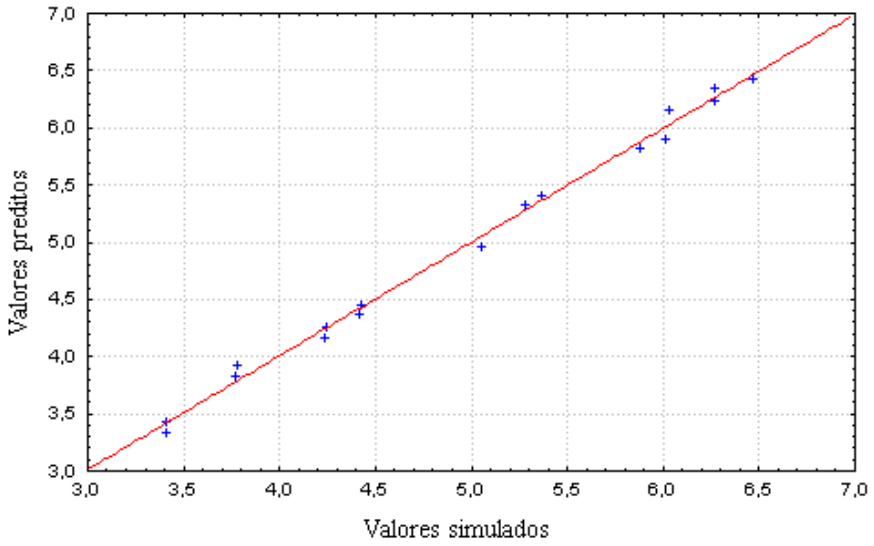


Figura 32 – Dispersão dos pontos FO_1 simulados em relação aos preditos pelo modelo.

Apesar dos resultados da ANOVA serem muito bons, para a validação do modelo codificado, assim como feito para os demais modelos, foram calculados os valores de FO_1 preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, os quais estão na Tabela 55.

Tabela 55 – Valores de FO_1 simulados e preditos e os desvios relativos

Ensaio	FO_1	FO_1 predito	Desvio (%)
1	5,277	5,363	1,63
2	6,265	6,391	2,01
3	5,365	5,363	0,03
4	6,472	6,391	1,26
5	3,410	3,380	0,87
6	4,413	4,407	0,12
7	3,412	3,380	0,95
8	4,424	4,407	0,38
9	5,877	5,858	0,33
10	6,029	6,192	2,70
11	6,011	5,858	2,54
12	6,266	6,192	1,19
13	3,774	3,874	2,67
14	4,235	4,208	0,63
15	3,780	3,874	2,49
16	4,247	4,208	0,91
17 (PC)	5,049	4,959	1,79

Analisando os valores obtidos para os desvios relativos da função-objetivo FO_2 obtidos pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos simulados, percebeu-se que estes

foram bens menores que os calculados para FO_1 – linalol. Os desvios variam entre 0,03 e 2,7 %, tendo uma média de 1,30%. É possível, então, considerar que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico apresentado na equação 38. Foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de nível para FO_1, mostradas pelas Figuras 33 a 35, nas quais as variáveis significativas foram agrupadas duas a duas. As variáveis que não aparecem na superfície foram mantidas no ponto central.

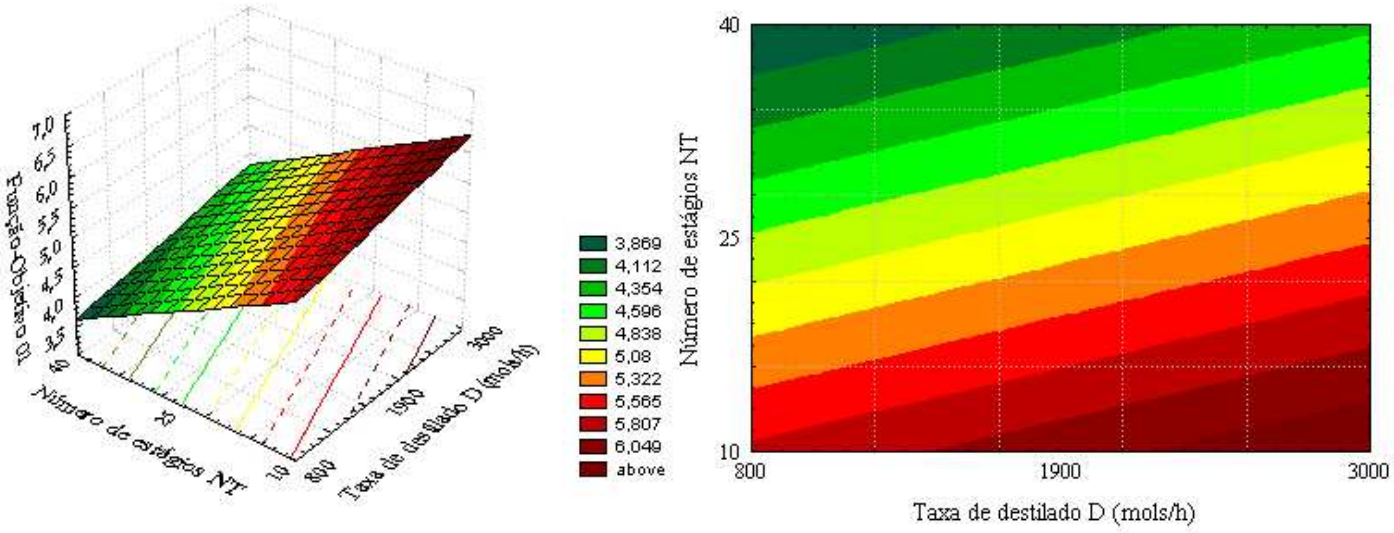


Figura 33 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_1: variáveis D e NT.

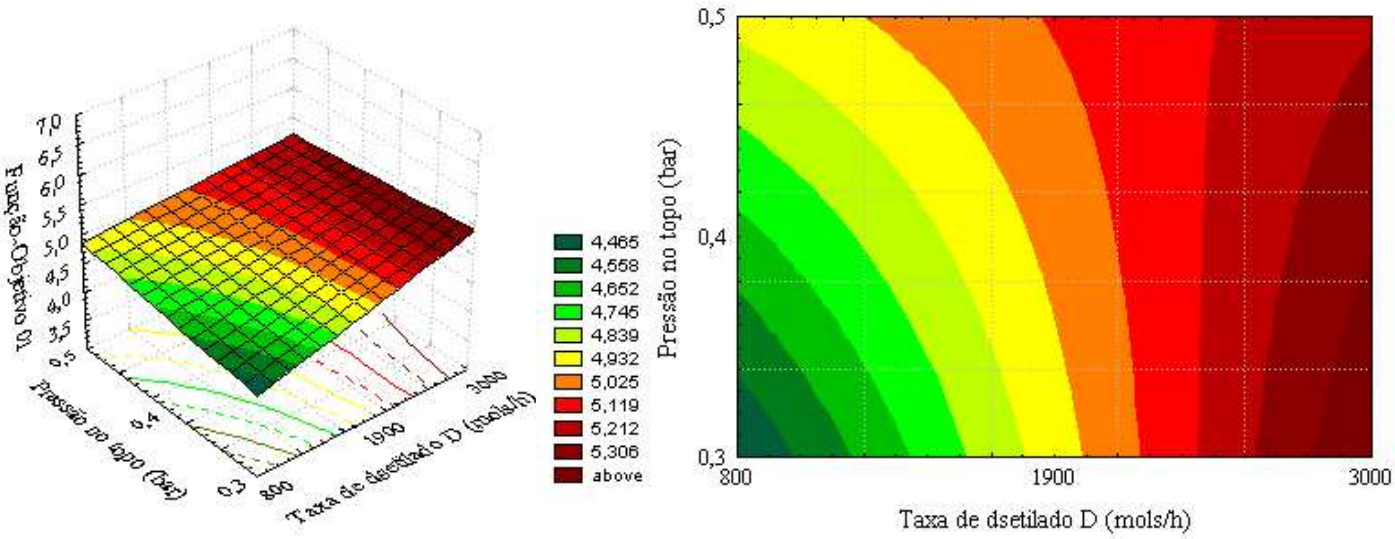


Figura 34 – Superfície e curva de contorno para FO_1: variáveis D e P_{topo} .

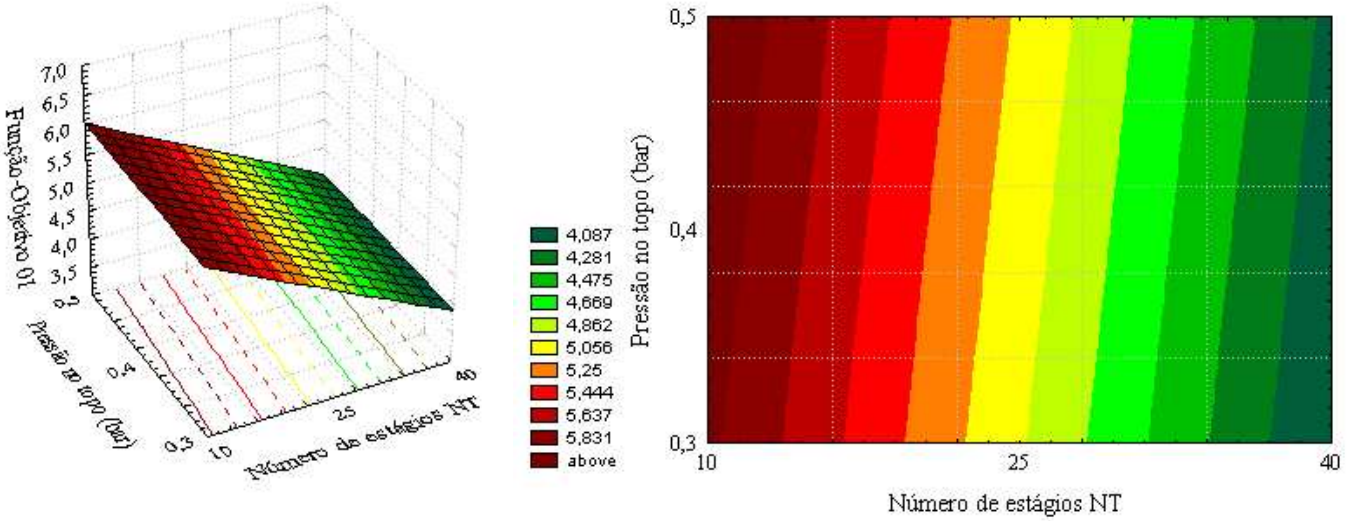


Figura 35 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_1: variáveis NT e P_{topo} .

Através das superfícies de resposta definidas pelo modelo FO_1 do composto eugenol comprovam-se as análises realizadas na Tabela 52: uma maior taxa de destilação e um menor número de estágios favorecem o aumento da função-objetivo FO_1. A P_{topo}, como já percebido anteriormente, pouco interfere nos resultados, porém menores pressões fornecem maiores FO_1.

As mesmas análises foram realizadas no Statistica 5.5 para a segunda função-objetivo. Os coeficientes de regressão são mostrados na Tabela 56.

Tabela 56 – Coeficientes de regressão para a resposta FO_2 - Linalol

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(6)	p
Média	$7,97x10^{-9}$	$1,01x10^{-10}$	78,62	0,0000
X_1 (L)	$5,58x10^{-10}$	$1,04x10^{-10}$	5,34	0,0018
X_2 (L)	$7,23x10^{-10}$	$1,04x10^{-10}$	6,92	0,0005
X_3 (L)	$-1,03x10^{-09}$	$1,04x10^{-10}$	-9,82	0,0001
X_4 (L)	$1,46x10^{-10}$	$1,04x10^{-10}$	1,40	0,2120
X_1 x X_2	$5,71x10^{-11}$	$1,04x10^{-10}$	0,55	0,6045
X_1 x X_3	$8,03x10^{-11}$	$1,04x10^{-10}$	0,77	0,4712
X_1 x X_4	$-2,74x10^{-10}$	$1,04x10^{-10}$	-2,62	0,0396
X_2 x X_3	$-6,17x10^{-10}$	$1,04x10^{-10}$	-5,91	0,0010
X_2 x X_4	$8,89x10^{-11}$	$1,04x10^{-10}$	0,85	0,4274
X_3 x X_4	$1,81x10^{-12}$	$1,04x10^{-10}$	0,02	0,9867

$R^2 = 0,973$; $p \leq 0,05$

Os fatores taxa de destilação, razão de refluxo e número de estágios, além das interações X_1 x X_4 e X_2 x X_3, se mostraram significativas a 95% de confiança, apresentando

um erro padrão mínimo. O modelo codificado para a função-objetivo 02, contendo apenas os fatores significativos, é mostrado pela equação 37.

$$FO_2 = 7,97 \times 10^{-9} + 5,58 \times 10^{-10} * X_1 + 7,23 \times 10^{-10} * X_2 - 1,03 \times 10^{-9} * X_3 - 2,74 \times 10^{-10} * X_1 * X_4 - 6,17 \times 10^{-10} * X_2 * X_3 \quad (37)$$

Tabela 57 – Análise de variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	$3,75x10^{-17}$	4	$9,37x10^{-18}$	67,31	3,26
Resíduos	$1,67x10^{-18}$	12	$1,39x10^{-19}$		
Falta de ajuste	$1,67x10^{-18}$	12	$1,39x10^{-19}$	---	---
Erro puro	0,00	0	0,00		
Total	$3,92x10^{-17}$	16			

$R^2 = 0,957$

A ANOVA (Tabela 57), para a resposta FO_2 em função das variáveis X_1, X_2 e X_3 mostra que os resultados estão bem explicados pela regressão (95,7%), e comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ pela razão das médias quadráticas da regressão e dos resíduos é 20 vezes maior que o tabelado.

Mesmo com resultados satisfatórios da ANOVA, assim como nos demais casos, foram calculados os valores de FO_2 preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, mostrados na Tabela 58, para a validação do modelo codificado.

Analisando os valores obtidos para os desvios relativos das funções-objetivo 02 obtidas pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos simulados, observa-se que o maior valor foi de 10,3%, o que pode ser considerado bom. A média dos desvios ficou em 3%, então se considerou que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico apresentado na equação 41. A partir da equação do modelo, foram construídas as superfícies de resposta e as curvas de nível para FO_2, apresentadas nas Figuras 36 a 38, em função de D, RRE e NT (variáveis significativas).

Tabela 58 – Valores de FO_2 simulados e preditos e os desvios relativos

Ensaio	FO_2	FO_2 predito	Desvio (%)
1	$6{,}956\text{x}10^{-09}$	$6{,}822\text{x}10^{-09}$	1,92
2	$8{,}261\text{x}10^{-09}$	$8{,}486\text{x}10^{-09}$	2,73
3	$9{,}039\text{x}10^{-09}$	$9{,}503\text{x}10^{-09}$	5,13
4	$1{,}092\text{x}10^{-08}$	$1{,}117\text{x}10^{-08}$	2,30
5	$5{,}801\text{x}10^{-09}$	$6{,}005\text{x}10^{-09}$	3,52
6	$7{,}507\text{x}10^{-09}$	$7{,}669\text{x}10^{-09}$	2,16
7	$5{,}937\text{x}10^{-09}$	$6{,}216\text{x}10^{-09}$	4,71
8	$7{,}706\text{x}10^{-09}$	$7{,}881\text{x}10^{-09}$	2,27
9	$7{,}487\text{x}10^{-09}$	$7{,}369\text{x}10^{-09}$	1,57
10	$7{,}683\text{x}10^{-09}$	$7{,}939\text{x}10^{-09}$	3,33
11	$1{,}035\text{x}10^{-08}$	$1{,}005\text{x}10^{-08}$	2,94
12	$1{,}080\text{x}10^{-08}$	$1{,}062\text{x}10^{-08}$	1,67
13	$6{,}504\text{x}10^{-09}$	$6{,}553\text{x}10^{-09}$	0,75
14	$7{,}307\text{x}10^{-09}$	$7{,}122\text{x}10^{-09}$	2,53
15	$6{,}745\text{x}10^{-09}$	$6{,}764\text{x}10^{-09}$	0,28
16	$7{,}577\text{x}10^{-09}$	$7{,}333\text{x}10^{-09}$	3,22
17 (PC)	$8{,}889\text{x}10^{-09}$	$7{,}969\text{x}10^{-09}$	10,35

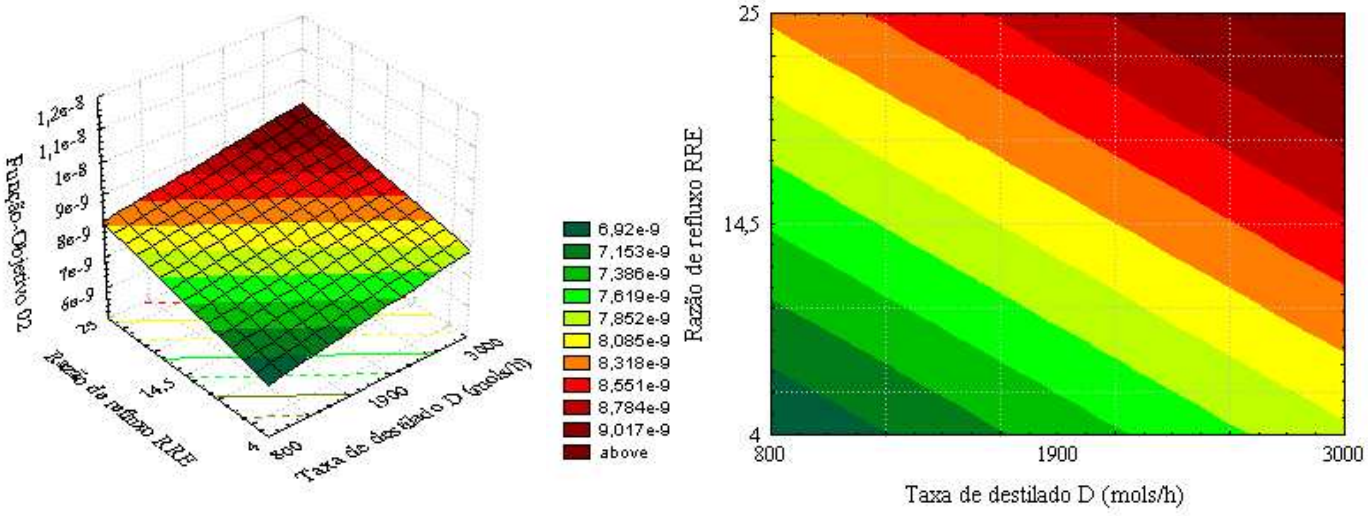


Figura 36 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_2: variáveis D e RRE para NT = 25.

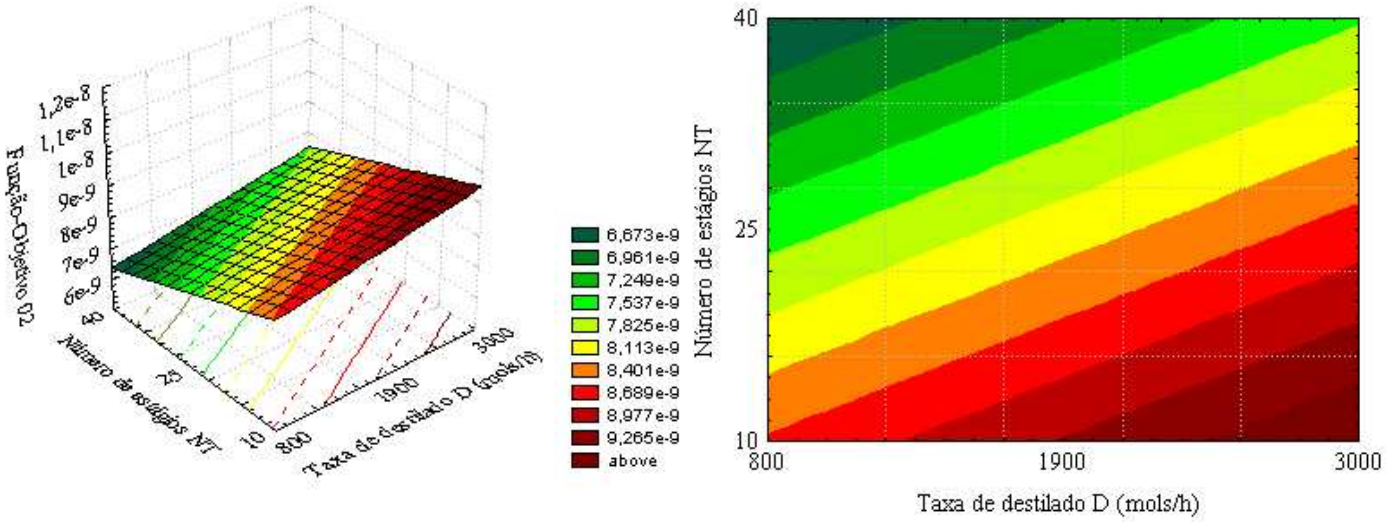


Figura 37 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_2: variáveis D e NT para RRE = 14,5.

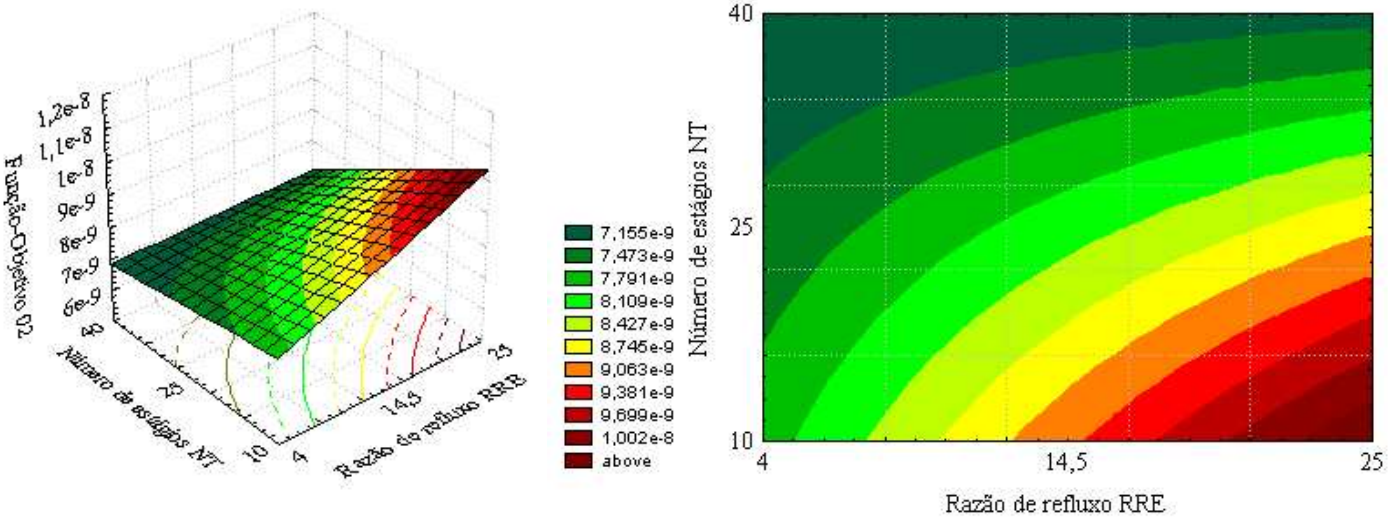


Figura 38 – Superfície e curva de contorno para Função-Objetivo FO_2: variáveis NT e RRE para D=1900 mols/h.

Através da análise das 3 superfícies elaboradas, observa-se que uma maior D, uma maior RRE e um menor número de estágios levam a valores maiores de FO_2. Com uma razão de refluxo de 25 e 10 estágios na coluna, é possível atingir valores para FO_2 do composto eugenol da ordem de 10^{-8}. Mas se se associar com a taxa de destilação, os valores máximos são da ordem de 10^{-9}.

Diferente do que foi visto para o composto linalol, é possível aumentar a razão de refluxo sem que o refervedor consuma mais energia. Também, um menor número de estágios favorece a recuperação e as funções-objetivo do composto eugenol. Isso nos reverte ao caso do aroma natural de caju: nem sempre é possível conciliar máxima pureza com maior

recuperação. Como pode ser percebido na Tabela 59, os ensaios nos quais foram obtidas as maiores recuperações de eugenol (Tabela 52) não correspondem aos ensaios nos quais sua pureza foi de 100%, mas deve-se considerar que 98% já é uma pureza muito boa.

No entanto, observando-se a Tabela 59, com as frações molares e purezas do eugenol em cada ensaio, é possível encontrar uma solução para a incompatibilidade entre as melhores condições encontradas para o linalol e o eugenol. Principalmente em relação ao número de estágios na coluna, uma vez que seria inviável utilizar 20 estágios para purificar o linalol e depois 10 para o eugenol. Isso porque o número de estágios é uma variável construtiva de um projeto, de uma coluna de destilação, enquanto que as demais são operacionais. Dessa forma, a mesma coluna deve ser operar com o mesmo número de estágios NT, mas pode operar com diferentes condições de RRE, D e Pressão.

Tabela 59 – Frações molares e pureza do eugenol nos ensaios simulados

Ensaio	$x_{eugenol}$	Pureza (%)
1	0,984098	98,41
2	0,984223	98,42
3	0,984199	98,42
4	0,984103	98,41
5	0,999998	100,00
6	0,999998	100,00
7	0,999998	100,00
8	0,999998	100,00
9	0,982925	98,29
10	0,982848	98,28
11	0,982915	98,29
12	0,982843	98,28
13	0,999997	100,00
14	0,999997	100,00
15	0,999997	100,00
16	0,999997	100,00
17	0,999694	99,97

Nos ensaios de 5 a 8, nos quais a recuperação de eugenol foi em torno de 66,5%, os resultados mostram que o composto está puro, contendo apenas traços mínimos de outros

compostos. Estes ensaios correspondem justamente aos ensaios de maior número de estágios, com melhores resultados de pureza para o linalol.

Mais uma vez é necessário optar entre maior pureza e maior recuperação de componentes.

Como o objetivo inicial do fracionamento do óleo essencial de manjericão era a obtenção dos compostos de maior interesse comercial com as maiores purezas possíveis, foi decidido determinar que as melhores condições para a destilação em batelada correspondem às condições nas quais se obtém como produto os compostos em maior grau de pureza. Assim, as melhores condições seriam:

- ✓ Maior NT: 40 estágios
- ✓ Maior vácuo: P_{topo} = 0,3 bar
- ✓ P_{fundo} = 0,42 bar (equação 4)
- ✓ Maior D: 3000 mols/h
- ✓ RRE varia:
  - ✓ Maior pureza do linalol: RRE = 4,0
  - ✓ Maior pureza do eugenol: RRE = 25,0

4.3.2c. 1,8-Cineol

Como já relatado anteriormente, não foi possível variar as condições de operação da coluna, nem a pureza desejada para o composto 1,8-cineol. Porém, como o número de estágios e pressão na coluna são determinados desde o início e não são modificados durante a destilação, diferente dos cortes, é possível analisar a influência destas duas variáveis na recuperação do 1,8-cineol.

Em todos os ensaios realizados, no 3° corte foi obtido um produto com 70% de 1,8-cineol, conforme foi pré-determinado. Dessa forma, resta analisar quais as condições nas quais se obtém maior recuperação, em mols do composto. É possível, posteriormente, redestilar este produto buscando um grau de pureza mais elevado.

Como apenas 2 variáveis foram estudadas, o planejamento realizado de 17 ensaios se tornou um 2^2, com quatro ensaios e 1 ponto central, no qual NT varia entre 10 e 40 e P_{topo} entre 0,3 e 0,5. A Tabela 60 apresenta os ensaios e a Tabela 61 mostra os resultados obtidos para o 1,8-cineol nos terceiros cortes realizados em cada ensaio.

Através da Tabela 61, analisando primeiro a recuperação do composto, percebe-se que o número de estágios tem forte influência sobre a recuperação. No ensaio 2, a recuperação

chega a 91,27%, seguido pelo ensaio 4 e pelo 5 (ponto central) com 89,95% e 88,32%, respectivamente. Enquanto que os ensaios com 10 estágios, a recuperação foi de no máximo 85%.

Tabela 60 - Condições da coluna

Ensaio	NT	Ptopo
1	10	0,3
2	40	0,3
3	10	0,5
4	40	0,5
5	25	0,4

Tabela 61 – Resultados para o composto 1,8-cineol

Ensaio	R	t	FO_1	Q_R (J)	FO_2
1	85,93	6,088	14,114	$8,874x10^{9}$	$1,591x10^{-09}$
2	91,27	7,033	12,978	$9,345x10^{9}$	$1,389x10^{-09}$
3	83,65	6,08	13,758	$8,481x10^{9}$	$1,622x10^{-09}$
4	89,95	7,157	12,569	$9,061x10^{9}$	$1,387x10^{-09}$
5	88,32	7,088	12,461	$8,984x10^{9}$	$1,387x10^{-09}$

Nos ensaios com maior recuperação o tempo de processo foi um pouco superior, o que acarreta um menor valor para a FO_1. O consumo de energia segue a mesma tendência: maior recuperação, maior consumo de energia, mas este consumo se deve ao tempo maior. Um consumo de energia um pouco maior reduz também a FO_2. A pressão na coluna não parece ter influência sobre os resultados.

Para comprovar as observações feitas, os resultados foram analisados estatisticamente. Entretanto, as análises das funções-objetivo não apontaram nenhuma das variáveis independentes como significativas. Foi, então, realizada a análise apenas da recuperação do 1,8-cineol. Os coeficientes de regressão apresentados na Tabela 62 comprovam a análise anterior: o número de estágios é o único fator significativo, a 93% de confiança.

Tabela 62 – Coeficientes de regressão para a recuperação do 1,8-cineol

	Coeficientes de regressão	Erro Padrão	t(1)	p
Média	87,82	0,25	354,13	0,0018
X_1 (L)	2,91	0,28	10,50	0,0605
X_2 (L)	-0,90	0,28	-3,25	0,1903
X_1 x X_2	0,24	0,28	0,87	0,5458

$R^2 = 0,991$, $p \leq 0,07$

Foi realizada também a análise de variância (ANOVA), mostrada na Tabela 63, somente para comprovar se o modelo representado pela equação 42 era realmente válido. O $F_{calculado}$ é 2 vezes maior do que o $F_{tabelado}$, indicando que o modelo é válido estatisticamente.

$$R(\%) = 87,824 + 2,9108 * X_1 \quad (38)$$

Tabela 63 – Análise de variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	33,87	1,00	33,87	26,90	10,13
Resíduos	3,78	3,00	1,26		
Falta de ajuste	3,78	3,00	1,26	---	---
Erro puro	0,00	0,00	0,00		
Total	37,65	4,00			

$R^2 = 0,899$

Não foi construída superfície de resposta, pois ela seria apenas em função da variável X_1, que corresponde ao número de estágios NT e serviria apenas para comprovar as análises já realizadas anteriormente.

Portanto, assim como para os compostos linalol e eugenol, um maior número de estágios e uma menor pressão na coluna favorecem o fracionamento do óleo essencial de manjericão para obter 1,8-cineol com maior pureza.

4.3.3. Validação dos resultados e Conclusão

Para validar os modelos obtidos e as observações feitas sobre os resultados, foram realizadas algumas simulações, cujas condições são apresentadas na Tabela 64. Foram escolhidas condições próximas às consideradas melhores pelas análises: baixas pressões, 40

estágios, alta taxa de destilação e a razão de refluxo de acordo com as melhores condições para a pureza, o que varia de acordo com o composto.

Tabela 64 – Condições das simulações de validação dos modelos

Ensaio	P_{topo} (bar)	P_{fundo} (bar)	Linalol		Eugenol	
			D (mols/h)	RRE	D (mols/h)	RRE
1	0,30	0,42	3000	4,0	3000	25
2	0,25	0,37	3000	4,0	3000	25
3	0,25	0,37	3100	4,0	3100	25
4	0,25	0,37	3000	2,0	3000	30

Como visto anteriormente, para o composto 1,8-cineol as únicas variáveis estudadas foram NT e as pressões. Portanto, para este composto, a validação dos resultados pode ser feita a partir dos resultados dos ensaios 1 e 2, nos quais ocorre a variação das pressões de fundo e de topo. Os valores obtidos para R, FO_1, FO_2 e consumo de energia são mostrados na Tabela 65. Apesar dos valores de recuperação serem praticamente os mesmos nos ensaios, em torno de 91,5%, é possível observar que, de fato, um maior vácuo favorece a separação e purificação do 1,8-cineol, o que pode ser constatado através da resposta M (mols), que indica a quantidade, em mols, de produto obtida neste terceiro corte. No ensaio 2, de maior vácuo, foram obtidos 9268 mols no produto com 70% de 1,8-cineol, enquanto que no primeiro ensaio, o produto continha 9236 mols.

Tabela 65 – Resultados dos ensaios de validação para o 1,8-cineol

Ensaio	1	2
M (mols)	9236,02	9268,02
$x_{produto}$	0,70	0,70
R (%)	91,57	91,58
Tempo (h)	7,033	7,003
FO_1	12,98	13,08
Q_R (J)	$9,34x10^9$	$9,43x10^9$
FO_2	$1,39x10^{-9}$	$1,39x10^{-9}$

O fato do tempo no ensaio 2, com menores pressões, ser inferior ao do ensaio 1 faz com que FO_1 (2) tenha um maior valor, confirmando a hipótese de que o fracionamento do óleo essencial de manjericão sob menor pressão favorece a separação do 1,8-cineol. Em relação ao consumo de energia, como já comprovado: uma coluna operando sob maior vácuo

consome mais energia do que o refervedor de uma coluna com menos vácuo. Porém, neste caso, se analisarmos a FO_2 observa-se que o maior consumo de energia não interfere nesta resposta, pois ele aumenta nas mesmas proporções que FO_1 aumenta. Dessa forma, os valores para FO_2 obtidos são iguais.

Para o composto de maior interesse comercial, o linalol, a Tabela 66 apresenta os resultados dos ensaios de validação. Observando a Tabela 66, percebe-se que o ensaio 4 apresentou os melhores resultados em relação à recuperação do linalol (45,5%), à quantidade de mols obtida no quinto corte (5570,5 mols) e também em relação à pureza deste composto: o produto obtido possui um grau de pureza de 97,3 %. Neste ensaio, as condições foram: taxa de destilação de 3000 mols/h e uma razão de refluxo de apenas 2,0, sendo que nos demais foi utilizada uma RRE de 4,0.

Tabela 66 - Resultados dos ensaios de validação para o Linalol

Ensaio	**1**	**2**	**3**	**4**
M (mols)	4857,01	5486,51	5487,01	5570,51
$\mathbf{x_{produto}}$	0,970	0,972	0,972	0,973
R (%)	39,56	44,82	44,82	45,51
Tempo (h)	13,145	12,988	12,929	13,016
$\mathbf{FO_1}$	3,01	3,45	3,47	3,50
$\mathbf{Q_R}$ **(J)**	$6,74x10^{9}$	$7,70x10^{9}$	$7,70x10^{9}$	$9,33x10^{9}$
$\mathbf{FO_2}$	$4,46x10^{-10}$	$4,48x10^{-10}$	$4,50x10^{-10}$	$3,75x10^{-10}$

Apesar do tempo de processo no ensaio 5 (13,016h) ser inferior somente ao tempo do ensaio 1, a sua função-objetivo FO_1 (4) permaneceu superior, devido à maior recuperação de linalol, de 45,5%. Porém, o valor da segunda função-objetivo FO_2 ficou abaixo dos demais ensaios, porque o consumo de energia pelo refervedor, nas condições simuladas em 5, foi de no mínimo 1,2 vezes superior aos outros ensaios: $9,33x10^{9}$. Este maior consumo de energia ocorre por causa do maior tempo de processo e também em função do maior vácuo criado em relação ao ensaio 1, por exemplo.

No caso do eugenol, outro composto de grande interesse comercial, os resultados são apresentados na Tabela 67. Para este composto, em todos os ensaios foi obtido um produto de fundo que pode ser considerado puro em eugenol, como pode ser comprovado através das frações molares $x_{produto}$. Os resultados obtidos são praticamente os mesmos em todos os ensaios, não havendo grandes diferenças entre os valores.

Tabela 67 - Resultados dos ensaios de validação para o Eugenol

Ensaio	1	2	3	4
M (mols)	872,20	871,82	872,08	871,66
$x_{produto}$	0,999998	0,999998	0,999998	0,999998
R (%)	66,55	66,52	66,54	66,50
Tempo (h)	15,040	14,900	14,840	14,932
FO_1	4,42	4,46	4,47	4,45
Q_R (J)	$5,74x10^8$	$5,79x10^8$	$5,79x10^8$	$5,80x10^8$
FO_2	$7,71x10^{-9}$	$7,71x10^{-9}$	$7,72x10^{-9}$	$7,68x10^{-9}$

Entretanto, é necessário fazer uma escolha das melhores condições. Como para os outros dois compostos de interesse, quanto maior o vácuo na coluna melhor o fracionamento, deve-se escolher as condições de P_{topo} igual a 0,25 bar e P_{fundo} a 0,37 bar. Dentre os três ensaios realizados sob essas pressões, os melhores resultados para FO_1, recuperação, tempo e quantidade de produto foram obtidos no ensaio 3, com taxa de destilação de 3100 mols/h e uma razão de refluxo igual a 25,0. Este ensaio também apresentou o mais alto valor de FO_2, no qual se considera o consumo de energia.

Frente a estes resultados, pode-se concluir que os modelos obtidos com o planejamento experimental realizado são válidos e indicaram as melhores condições para o fracionamento do óleo essencial de manjericão, objetivando produtos concentrados em 1,8-cineol, linalol e eugenol. As melhores condições de operação da coluna em batelada seriam 40 estágios, P_{topo} = 0,25 bar e P_{fundo} = 0,37 bar e para os cortes 3 e 5 e produto de fundo seriam:

- ✓ Corte n°03 (pureza $_{1,8\text{-cineol}}$ = 70%)
  - ✓ D = 3000 mols/h
  - ✓ RRE = 22,0
- ✓ Corte n°05 (pureza $_{linalol}$ = 97,3%)
  - ✓ D = 3000 mols/h
  - ✓ RRE = 2,0
- ✓ Produto de fundo (pureza $_{eugenol}$ = 99,9%)
  - ✓ D = 3100 mols/h
  - ✓ RRE = 25,0

5. Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Os estudos realizados permitiram chegar às seguintes conclusões:

1) O programa desenvolvido por Luz Junior (1993) se mostrou adequado para o estudo da destilação em batelada do aroma natural de caju e também do óleo essencial de manjericão. Em ambos os casos estudados, foram obtidos bons resultados: tanto para a purificação e concentração do aroma de caju como para o fracionamento e purificação dos componentes do óleo essencial de manjericão.

2) É impossível conciliar máxima recuperação com máxima purificação em ambos os casos estudados. É necessário optar por uma das duas características. Neste trabalho, optou-se pela maior purificação.

3) Para a máxima purificação do aroma natural de caju, com a concentração do ácido 2-metilbutanóico satisfazendo o *threshold* de $1{,}52 \times 10^{-6}$, as melhores condições definidas são:

   - ✓ Coluna com 10 estágios
   - ✓ D = 1100 mols/h
   - ✓ RRE = 40,0
   - ✓ Pressão atmosférica

4) As melhores condições para o fracionamento e purificação dos componentes do óleo essencial de manjericão são:

   - ✓ Coluna com 40 estágios
   - ✓ P_{topo} = 0,25 bar e P_{fundo} = 0,37 bar
   - ✓ Corte n°03 (pureza $_{1,8\text{-cineol}}$ = 70%)
     - ✓ D = 3000 mols/h
     - ✓ RRE = 22,0
   - ✓ Corte n°05 (pureza $_{linalol}$ = 97,3%)
     - ✓ D = 3000 mols/h
     - ✓ RRE = 2,0
   - ✓ Produto de fundo (pureza $_{eugenol}$ = 99,9%)
     - ✓ D = 3100 mols/h
     - ✓ RRE = 25,0

Para trabalhos futuros, as sugestões seriam:

1) No caso do aroma natural de caju, estudar condições para purificar ainda mais o aroma em relação ao ácido 2-metilbutanóico, atingindo o *threshold* de $1,0x10^{-7}$.

2) Um estudo mais aprofundado para o óleo essencial de manjericão, utilizando dados de outras linhagens de manjericão com maior conteúdo de linalol. E também estudar melhor as condições objetivando uma maior purificação do 1,8-cineol, acima de 70%, valor atingido neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSEN,O; ANDERSEN,V.U Caju. In:__. **As Frutas Silvestres Brasileiras.** 3. ed**.** São Paulo: Globo,1988. p.68-73.

BATISTA,E.; MACIEL, M.R.W.; MARQUES,D.S.; MEIRELES,M.A.; MEIRELLES,A.J. Simulação de colunas de fracionamento de essência de laranja. In: **Anais do Interamerican Congress of Chemical Engineering, XVIII**. San Juan, Porto Rico. 1998.

BICALHO, B.; PEREIRA, A.S.; NETO, F.R.A.; PINTO, A.C.; REZENDE, C.M. Application of High-Temperature Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the Investigation of Glycosidically Bound Components Related to Cashew Apple (*Anacardium occidentale L. Var. nanum*) Volatiles. **Journal of Agricultural and Food Chemistry,** Rio de Janeiro, v.48, n.4, p.1167-1174, Apr.2000.

BICK, L.F. Os óleos essenciais e sua aplicação na industria alimentícia. In: Simpósio de Óleos Essenciais, 1ªed. Campinas: Fundação Cargill, 1986. p.111 – 117. Apud: SANT'ANA, H.B. **Desenvolvimento de uma metodologia para a determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado**. 1996. 119p. Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BRITO, J.O. Goma-Resina de Pinus e Óleos Essenciais de Eucalipto: Destaques na Área de Produtos Florestais Não-Madeireiros, 2002. [online].Disponível na Internet via http://www.ipef.br/tecprodutos/gomaeoleos.asp Arquivo capturado em 27 de julho de 2003.

FERRÃO,J.E.M. **O Cajueiro.** Lisboa: Instituto de Investigação Científica Tropical, 1995. p.299.

FILETI, A.M.F.; CRUZ, S.L.; PEREIRA, J.A.F.R., Control strategies analysis for batch distillation column with experimental testing. **Chemical Engineering and Processing,** Elsevier Publisher, v.39, p. 121 – 128, 2000.

FORNARI,T.; BOTTINI,S.; BRIGNOLE, E.A. Applications of UNIFAC to vegetables oils-Alkanes Mixtures. **Journal of American Oil Society,** v.71, no. 4, p.391-395,1994.

FREDENSLUND,A.; GMEHLING,J.; RASMUSSEN,P. Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC. Elsevier Scientific Publishing Company, 1977.

GARRUTI, D. S., Síntese do projeto: Conservação do sabor natural das frutas tropicais em sucos para adequação da sua qualidade as exigências do mercado. 2002.

GARRUTI,D.S. **Composição de voláteis e qualidade de aroma de vinho de cajú.** 2001.218p. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GARRUTI, D. S.; FRANCO, M.R.B.; da SILVA, M.A.A.P.; JANZANTTI, N.S.; ALVES, G.L., Evaluation of volatile flavour compounds from cashew apple (*Anacardium occidentale* L) juice by Osme gas chromatography/olfactometry technique. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.83, p.1455-1462, 2003.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M.. A Modified UNIFAC Model.2. Present Parameter Matriz and Results for Different Thermodynamic Properties. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.32, p.178-193, 1993.

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

JOHNSON, J.D.; VORA, J.D. Natural Citrus Essences. **Food Technology**, v.35, p.92, 1983.

KLÜPPEL, M.; SCHULZ, S.; ULBIG,P. UNIVAP – A Group-Contribution method for prediction of enthalpy of vaporization of pure substances. **Fluid Phase Equilibria**, v.102 (1), p.1-15, 1994.

LAWRENCE, B.M., Dr. *Essential oils 1988 – 1991*.Allured Publishing Corporation, 1993.

LEFFINGWELL, J.C. Leffingwell & Associates, 2002. Disponível em: <http://www.leffingwell.com/index.htm>. Último acesso em: out. / 2005.

LUZ JUNIOR, L.F.L. **Modelagem e Simulação de destilação multicomponente e batelada.** 1993. 184p. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MACLEOD, A.J.; TROCONIS, N.G. Volatile Flavor Components of Cashew Apple (Anacardium-occidentale) **Phytochemistry**, London, v.21, n.10, p. 2527-2530, feb. 1982.

MAIA, N.B.; BOVI, O.A.; PERECIN, M.B.; MARQUES, M.O.M.; GRANJA, N.P.; TRUJILLO, A. R. New crops with potential to produce essential oil with high linalool content helping preserv rosewood - An endangered Amazon Spicies. Proc. **International Horticultural Congress - Acta Horticulturae, XXVI**. 629, ISHS 2004. p.39-43.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO BRASIL. Manjericão pode salvar árvore amazônica da extinção [online]. Disponível na Internet via http://www.mct.gov.br/ Arquivo capturado em 16 de agosto de 2003.

MELETTI,L.M.M. Cajueiro. In: MELETTI,L.M.M. (Coord.). **Propagação de Frutíferas Tropicais.** Guaíba: Agropecuária, 2000. p.125-132.

OPPENHEIMER, O.; SØRENSEN, E. Comparative energy consumption in batch and continuous distillation. **Computers Chemical Engineering.** Elsevier Publisher, v.21,Suppl.,p S529 – S 534, 1997.

PEINADO, R.A.; MAURICIO, J.C.; MEDINA, M.; MORENO, J.J. Effect of *Schizosaccharomyces pombe* on Aromatic Compounds in Dry Sherry Wines Containing High Levels of Gluconic Acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.52, p.4529 – 4534, 2004.

PRAKASH, V. Leafy Spices. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.

RALEV, N.; DOBRUDJALIEV, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium of Saturated High Fatty acid using ASOG Group-Contribution Method. **Fluid Phase Equilibria**, v.65, p.159-165, 1991.

RAMTEKE, R.S.; EIPESON, W.E.; SINGH, N.S.; CHIKKARAMU; PATWARDHAN, M.V. Studies on the Preparation of Aroma Concentrate from Cashew Apple (*Anacardium-*

occidentale). **Journal of Food Science and Technology,** Mysore, v.21, n.4, p.248-249, July/August.1984.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. The properties of gases & liquids. 4th ed., McGraw-Hill, 1987.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos – Uma estratégia seqüencial de planejamentos. 1ª ed., Ed. Casa do Pão, Campinas, SP, 2005

SCHWATZER, P.A., Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, 2nded., McGraw-Hill, New York, 1988.

SHARIF, M.; SHAH, N.; PANTELIDES, C.C. On the design of multicomponent batch distillation columns. **Computers Chemical Engineering.** Elsevier Publisher, v.22, Suppl., p. S69 – S76, 1998.

SHREVE, R.N.; BRINK, J.A. (JUNIOR). Indústrias de Processos Químicos. 4ª ed., Editora Guanabara, 1977.

TORRES, M.B.; MEIRELLES, A.J. Prediction of fatty acids and fatty esters vapor pressure and of vapor-liquid equilibrium using UNIFAC. **Engineering and Food at ICEF 7 Supplement,** Academic Press, p. SA35-SA38, 1997.

TORRES, M.B.R. Predição da pressão de vapor e equilíbrio líquido-vapor de ácidos e ésteres graxos usando UNIFAC. 1996, 93p.Tese (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas,Campinas.

TU, C.H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria.** Elsevier Publisher, v.99, p. 105-120, 1994.

TU, C.H.; LIU, C.P. Group-Contribution estimation of the enthalpy of vaporization of organic compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v.121,no.1-2, p.45-65, 1996.

VENKATESWARLU, C.; AVANTIKA, S. Optimal state estimation of multicomponent batch distillation. **Chemical Engineering Science**, Elsevier Publisher, v.56, p.5771-5786, 2001.

ANEXO I

Neste anexo, estão as constantes e parâmetros das equações utilizadas para o cálculo das propriedades que são necessárias no arquivo de entrada no programa desenvolvido por Luz Junior (1993) utilizado. Nestes arquivos de entrada, os compostos são ordenados em função de seus pontos de ebulição.

Além dos dados aqui apresentados, também devem constar no arquivo de entrada os parâmetros e/ou grupos de contribuição de algum método para o cálculo do coeficiente de atividade dos compostos.

Tabela 68 – Constantes críticas

Composto	Tc (K)	Pc (bar)	Vc (cm^3/mol)	ω	Momento dipolar	Tb (K)
Água	647,13	220,55	55,95	0,344861	1,8497	373,15
Isovalerato de metila	565,63	31,53	391,50	0,407869	1,8000	390,00
Butanoato de etila	571,00	29,50	403,00	0,401075	1,8107	394,65
Hexanal	591,00	34,60	369,00	0,387184	2,5782	401,45
Isovalerato de etila	587,95	28,40	442,00	0,399987	1,9696	407,45
2-metil-2-pentenal	605,00	32,60	355,00	0,349384	3,6275	409,65
2-butoxietanol	633,90	32,70	423,57	0,514308	2,0806	444,47
Ácido 2-metilbutanóico	643,00	38,90	347,00	0,589443	1,0000	450,15
α-pineno	644,00	27,60	454,00	0,220950	0,3598	429,29
β-pineno	643,00	27,60	494,00	0,324930	0,3897	439,19
1,8-Cineol	661,00	30,19	509,50	0,338000	0,0000	449,50
Limoneno	653,00	28,20	470,00	0,380860	0,6386	450,60
Linalol	635,52	25,82	565,50	0,752890	0,0000	471,80
Cânfora	709,00	29,90	505,00	0,318960	3,1000	480,57
α-terpineol	675,00	29,50	507,00	0,699210	1,4720	492,95
Eugenol	734,90	35,10	452,50	0,673310	0,0000	526,40

Tabela 69 – Dados de massa molar, densidade e constante de Racket

Composto	M (g/gmol)	ρ (g/m^3)	T (ρ) (K)	Z_{RA}
Água	18,02	0,9998	293,15	0,24317
Isovalerato de metila	116,16	0,8234	390,00	0,25298
Butanoato de etila	116,16	0,7698	394,65	0,25197
Hexanal	100,16	0,7154	401,45	0,26128
Isovalerato de etila	130,18	0,7468	407,45	0,26224
2-metil-2-pentenal	98,15	0,7426	409,65	0,24065
2-butoxietanol	118,18	0,7596	444,47	0,25522
Ácido 2-metilbutanóico	102,13	0,7811	450,15	0,25244
α-pineno	136,23	0,3464	429,29	0,25614
β-pineno	136,23	0,3178	439,19	0,25487
1,8-Cineol	154,25	0,9201	298,15	0,25961
Limoneno	136,23	0,3304	450,60	0,26064
Linalol	154,25	0,8576	298,15	0,22031
Cânfora	152,23	0,3480	480,57	0,25603
α-terpineol	154,25	0,3415	492,95	0,22456
Eugenol	164,20	0,8613	526,40	0,22793

Tabela 70 – Parâmetros para cálculo de Cp° pela Eq. 24

Composto	Parâmetros de Cp° (J / Kmol K)			
	A	B	C	D
Água	$3,224x10^{1}$	$1,924x10^{-3}$	$1,055x10^{-5}$	$-3,596x10^{-9}$
Isovalerato de metila	$-7,643x10^{1}$	$1,254x10^{0}$	$-1,910x10^{-3}$	$1,266x10^{-6}$
Butanoato de etila	$7,365x10^{1}$	$6,367x10^{-2}$	$1,060x10^{-3}$	$-1,068x10^{-6}$
Hexanal	$6,092x10^{1}$	$2,726x10^{-1}$	$1,587x10^{-4}$	$-1,676x10^{-7}$
Isovalerato de etila	$9,685x10^{1}$	$-2,350x10^{-2}$	$1,410x10^{-3}$	$-1,343x10^{-6}$
2-metil-2-pentenal	$5,525x10^{1}$	$2,826x10^{-1}$	$3,379x10^{-5}$	$-8,588x10^{-8}$
2-butoxietanol	$7,365x10^{1}$	$1,161x10^{-1}$	$9,367x10^{-4}$	$-9,353x10^{-7}$
Ácido 2-metilbutanóico	$-2,410x10^{2}$	$2,183x10^{0}$	$-4,030x10^{-3}$	$2,799x10^{-6}$
α-pineno	$-1,126x10^{2}$	$1,181x10^{0}$	$-8,100x10^{-4}$	$2,073x10^{-7}$
β-pineno	$-1,371x10^{2}$	$1,217x10^{0}$	$-8,047x10^{-4}$	$1,986x10^{-7}$
1,8-Cineol	$1,573x10^{2}$	$8,403x10^{-1}$	$-7,476x10^{-4}$	$2,576x10^{-7}$
Limoneno	$-5,395x10^{1}$	$9,913x10^{-1}$	$-6,391x10^{-4}$	$1,574x10^{-7}$
Linalol	$2,051x10^{2}$	$7,167x10^{-1}$	$-6,215x10^{-4}$	$2,561x10^{-7}$
Cânfora	$-1,379x10^{2}$	$1,253x10^{0}$	$-8,279x10^{-4}$	$2,037x10^{-7}$
α-terpineol	$1,867x10^{2}$	$7,649x10^{-1}$	$-5,775x10^{-4}$	$1,784x10^{-7}$
Eugenol	$1,892x10^{2}$	$6,475x10^{-1}$	$-6,265x10^{-4}$	$2,717x10^{-7}$

Tabela 71 – Parâmetros para cálculo da pressão de vapor Pv pela Eq. 21

Composto	Parâmetros para Pv (bar)					Tmin (K)	Tmáx (K)
	A	B	C	D	E		
Água	$7,36x10^{1}$	$-7,26x10^{3}$	$-7,30x10^{0}$	$4,17x10^{-6}$	$2,00x10^{0}$	273,16	647,13
Isovalerato de metila	$5,76x10^{1}$	$-6,28x10^{3}$	$-5,04x10^{0}$	$1,54x10^{-7}$	$2,28x10^{0}$	298,15	441,15
Butanoato de etila	$5,77x10^{1}$	$-6,35x10^{3}$	$-5,03x10^{0}$	$8,25x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	175,15	571,00
Hexanal	$8,15x10^{1}$	$-7,78x10^{3}$	$-8,45x10^{0}$	$1,51x10^{-17}$	$6,00x10^{0}$	217,15	591,00
Isovalerato de etila	$5,47x10^{1}$	$-6,60x10^{3}$	$-4,49x10^{0}$	$9,13x10^{-8}$	$2,00x10^{0}$	173,85	587,95
2-metil-2-pentenal	$6,14x10^{1}$	$-6,82x10^{3}$	$-5,53x10^{0}$	$5,74x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	238,00	605,00
2-butoxietanol	$9,57x10^{1}$	$-9,79x10^{3}$	$-1,02x10^{1}$	$8,85x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	199,17	63,39
Ácido 2-metilbutanóico	$8,54x10^{1}$	$-9,58x10^{3}$	$-8,62x10^{0}$	$5,61x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	193,00	643,00
α-pineno	$9,78x10^{1}$	$-8,49x10^{3}$	$-1,11x10^{1}$	$5,33x10^{-6}$	$2,00x10^{0}$	209,15	644,00
β-pineno	$7,38x10^{1}$	$-7,76x10^{3}$	$-7,34x10^{0}$	$8,04x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	211,61	643,00
1,8-Cineol	$6,22x10^{1}$	$-7,41x10^{3}$	$-5,61x10^{0}$	$3,74x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	273,15	660,98
Limoneno	$7,56x10^{1}$	$-8,08x10^{3}$	$-7,56x10^{0}$	$8,39x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	198,80	653,00
Linalol	$1,02x10^{2}$	$-1,11x10^{3}$	$-1,08x10^{1}$	$7,36x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	273,15	635,52
Cânfora	$2,71x10^{2}$	$-1,65x10^{3}$	$-3,91x10^{1}$	$3,30x10^{-2}$	$1,00x10^{0}$	273,15	709,00
α-terpineol	$9,78x10^{1}$	$-1,13x10^{3}$	$-1,02x10^{1}$	$5,04x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	273,15	672,23
Eugenol	$9,53x10^{1}$	$-1,19x10^{3}$	$-9,77x10^{0}$	$2,86x10^{-18}$	$6,00x10^{0}$	273,15	734,87

ANEXO II

A análise estatística realizada para o consumo de energia da coluna de destilação em batelada, no caso do aroma natural de caju é mostrada a seguir. Através da Tabela 72, observa-se que as variáveis que se mostraram significativas a um nível de confiança de 95%, foram a X_2 – razão de refluxo (linear e quadrática) e X_3 – número de estágios (linear).

Tabela 72 - Coeficientes de regressão para o consumo de energia

	Coeficientes de regressão	Desvio Padrão	t(5)	p
Média	$3,76x10^8$	$2,33x10^6$	161,57	0,000000
X_1 (L)	$-2,17x10^5$	$6,34x10^5$	-0,34	0,746306
X_1 (Q)	$3,74x10^5$	$9,53x10^5$	0,39	0,710825
X_2 (L)	$1,58x10^8$	$6,34x10^5$	248,44	0,000000
X_2 (Q)	$-5,30x10^6$	$9,53x10^5$	-5,57	0,002578
X_3 (L)	$-2,05x10^6$	$6,34x10^5$	-3,23	0,023231
X_3 (Q)	$1,96x10^6$	$9,53x10^5$	2,06	0,095033
X_1 x X_2	$-3,04x10^5$	$8,28x10^5$	-0,37	0,728918
X_1 x X_3	$7,96x10^4$	$8,28x10^5$	0,10	0,927143
X_2 x X_3	$-1,65x10^6$	$8,28x10^5$	-2,00	0,102381

$R^2 = 0,999$, $p \leq 0,05$

O modelo obtido com as variáveis significativas foi:

$$Q_R = 3,79x10^8 + 1,58x10^8 * X_2 - 6,20x10^6 * X_2^2 - 2,05x10^6 \quad (39)$$

A ANOVA foi calculada apenas com as variáveis significativas e é mostrada na Tabela 73.

Tabela 73 – Análise de Variância (ANOVA)

	SQ	GL	MQ	$F_{calculado}$	$F_{tabelado}$
Regressão	$3,39x10^{17}$	3	$1,13x10^{17}$	15377,32	**3,59**
Resíduos	$8,09x10^{13}$	11	$7,35x10^{12}$		
Falta de ajuste	$8,09x10^{13}$	11	$7,35x10^{12}$	---	---
Erro puro	$0,00x10^0$	0	$0,00x10^0$		
Total	$3,39x10^{17}$	14			

$R^2 = 0,999$

Analisando a ANOVA obtida, pode-se dizer que os resultados estão muito bem explicados pela regressão (99,9%). Comparando-se o valor de $F_{calculado}$ com $F_{tabelado}$ (RODRIGUES & IEMMA., 2005) verifica-se que o $F_{calculado}$ é 4283,37 vezes maior que o tabelado, sendo altamente significativo. Mesmo com os bons resultados da ANOVA, para a validação do modelo codificado, foram calculados os valores do consumo de energia Q_R preditos (através de substituição no modelo) e os desvios relativos, os quais estão na Tabela 74.

Tabela 74 - Valores experimentais e preditos e os desvios relativos para a função-objetivo

Ensaio	Q_R (J)	$Q_{Rpredito}$	Desvio (%)
1	$2{,}148 \times 10^8$	$2{,}173 \times 10^8$	1,18
2	$2{,}147 \times 10^8$	$2{,}173 \times 10^8$	1,21
3	$5{,}359 \times 10^8$	$5{,}324 \times 10^8$	0,64
4	$5{,}345 \times 10^8$	$5{,}324 \times 10^8$	0,39
5	$2{,}149 \times 10^8$	$2{,}133 \times 10^8$	0,78
6	$2{,}151 \times 10^8$	$2{,}133 \times 10^8$	0,87
7	$5{,}293 \times 10^8$	$5{,}284 \times 10^8$	0,18
8	$5{,}284 \times 10^8$	$5{,}284 \times 10^8$	0,00
9	$3{,}769 \times 10^8$	$3{,}790 \times 10^8$	0,56
10	$3{,}765 \times 10^8$	$3{,}790 \times 10^8$	0,68
11	$9{,}842 \times 10^7$	$9{,}687 \times 10^7$	1,57
12	$6{,}229 \times 10^8$	$6{,}262 \times 10^8$	0,53
13	$3{,}858 \times 10^8$	$3{,}825 \times 10^8$	0,87
14	$3{,}765 \times 10^8$	$3{,}756 \times 10^8$	0,24
15 (PC)	$3{,}763 \times 10^8$	$3{,}790 \times 10^8$	0,74

Analisando-se os valores obtidos para os desvios relativos da função-objetivo obtidos pelo modelo codificado (valores preditos) em relação aos experimentais, percebeu-se que estes são baixos, variando de 0,0 a 1,57 %, resultando em um valor médio de 0,70%, sendo considerados aceitáveis. Assim, pode-se dizer que os coeficientes de regressão determinados através do *software* Statistica 5.5 são válidos como modelo estatístico.