



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

PAULO DE CASTRO FERNANDES

DESTERPENAÇÃO DE ÓLEO DE LARANJA UTILIZANDO LÍQUIDOS
IÔNICOS

CAMPINAS

Agosto de 2017

PAULO DE CASTRO FERNANDES

DESTERPENAÇÃO DE ÓLEO DE LARANJA UTILIZANDO LÍQUIDOS
IÔNICOS

Dissertação apresentada a Banca
Examinadora como exigência parcial
para obtenção do título de MESTRE
em Engenharia Química.

Orientador: PROF^a. DR^a. PATRICIA FAZZIO MARTINS MARTINEZ

Coorientador: PROF^a. DR^a LUCIANA YUMI AKISAWA SILVA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE
À VERSÃO FINAL DEFENDIDA
PELO ALUNO PAULO DE CASTRO
FERNANDES, ORIENTADO PELA
PROF^a. DR^a. PATRICIA FAZZIO
MARTINS MARTINEZ E CO-
ORIENTADO PELA PROF^a. DR^a
LUCIANA YUMI AKISAWA SILVA.

CAMPINAS

Agosto de 2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 478881/4-2013; CNPq, 138452/8-2014

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9859-5994>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

F391d Fernandes, Paulo de Castro, 1988-
Desterpenação de óleo de laranja utilizando líquidos iônicos / Paulo de Castro Fernandes. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Patricia Fazzio Martins Martinez.

Coorientador: Luciana Yumi Akisawa Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Extração líquido-líquido. 2. Líquidos iônicos. 3. Óleo de laranja. 4. Terpenos. I. Martinez, Patricia Fazzio Martins, 1978-. II. Silva, Luciana Yumi Akisawa. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Orange oil deterpenation using ionic liquids

Palavras-chave em inglês:

Liquid-liquid extraction

Ionic liquids

Orange oil

Terpenes

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Patricia Fazzio Martins Martinez [Orientador]

Roberto Nasser Junior

Maria Regina Wolf Maciel

Data de defesa: 25-08-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida pelo aluno Paulo de Castro Fernandes e aprovada em 25 de agosto de 2017 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof^a. Dr^a Patricia Fazzio Martins Martinez

Dr^o Roberto Nasser Junior

Prof^a. Dr^a Maria Regina Wolf Maciel

A ata de defesa, assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no processo de vida acadêmica do aluno.

Resumo

O óleo de laranja é uma matéria-prima de grande interesse às indústrias de alimentos, bebidas e cosméticos por sua aplicabilidade na produção de aromas e fragrâncias. Ele é uma mistura complexa contendo mais de 100 componentes, que podem ser divididos em monoterpenos, sesquiterpenos, compostos oxigenados e compostos não voláteis. Os monoterpenos representam mais de 90% da composição, sendo o limoneno o principal, porém, devido a sua estrutura apolar, eles são insolúveis em água e alcoóis, dificultando sua incorporação nos produtos finais. Por isso, os processos de remoção de monoterpenos (desterpenação) são comumente empregados para obter uma maior concentração dos componentes oxigenados, os principais responsáveis pelos aromas e fragrâncias. Os processos mais utilizados na desterpenação são: destilação e extração líquido-líquido. Porém, o óleo de laranja pode sofrer alterações organolépticas pela aplicação de calor na destilação, levando a maiores esforços no desenvolvimento e aprimoramento da extração por solvente. Um dos maiores desafios do processo de extração é encontrar um solvente seletivo, com grande coeficiente de distribuição, e que seja facilmente separado do soluto. Nesse contexto, os líquidos iônicos (LI's) surgem como alternativa aos tradicionais solventes orgânicos, pois apresentam baixíssima pressão de vapor, que favorece a separação entre soluto e solvente, além de tornar o processo mais sustentável e seguro. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o processo de desterpenação do óleo de laranja utilizando LI's como solvente extrator em uma coluna de extração líquido-líquido para a concentração dos compostos oxigenados. A simulação do processo foi realizada em um simulador comercial, o óleo de laranja foi modelado como uma mistura binária de limoneno e linalol e os LI's foram inseridos na base de dados do software como pseudocomponentes. Os LI's avaliados foram: Acetato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio ([C2mim][OAc]), Acetato de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio ([C4mim][OAc]), e Metanossulfonato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio ([C2mim][C1SO₃]). Porém, outros sistemas contendo LI foram utilizados para consolidar a metodologia de inserção dos LI's no simulador. Uma análise de sensibilidade da extração foi conduzida, variando a razão solvente alimentação (S/F) e o número de estágios (N). Os três LI's avaliados

apresentarem-se como possíveis solventes alternativos no processo de desterpenação. O $[C_4mim][OAc]$ apresentou melhor desempenho na recuperação de soluto, requisitando menor quantidade de solvente ($S/F=0,19$) para obter o mesmo nível de recuperação de linalol (99%) na mesma condição ($N=12$), quando comparado ao $[C_2mim][OAc]$ (0,64) e ao $[C_2mim][C_1SO_3]$ (0,72). O $[C_2mim][C_1SO_3]$ apresentou melhor resultado com relação a seletividade, sendo o único capaz de obter óleo com alta concentração de linalol (99,8%). Foram também determinadas as colunas de destilação necessárias para realizar a recuperação de solvente, utilizando o método aproximado (DSTWU) e, em seguida, o rigoroso (RadFrac). Por fim, o sistema considerando o reciclo do solvente recuperado na coluna de destilação foi avaliado e a corrente de make-up de solvente foi otimizada. Os três sistemas foram capazes de obter um óleo enriquecido com recuperação de aproximadamente 99% de linalol, operando com a vazão de make-up consideravelmente baixa: valores inferiores a 0,55 kg/h, para uma corrente de alimentação de 50 kg/h.

Palavras-chave: Extração líquido-líquido; líquidos iônicos; óleo de laranja; terpenos.

Abstract

Orange oil is a raw material of great interest to the food, beverage, cosmetic and perfume industries because of its applicability in the production of aromas and fragrances. It is a complex mixture containing more than 100 components, which can be divided into monoterpenes, sesquiterpenes, oxygen compounds and non-volatile compounds. The monoterpenes represent more than 90% of the composition, with limonene being the most important, however, because of its nonpolar structure, they are insoluble in water and alcohols, which hinders their incorporation in the final products. Therefore, the monoterpene removal processes (deterpenation) are commonly employed to obtain a higher concentration of the oxygenated components, which are the main responsible for the aromas and fragrances. The most used processes for the deterpenation are distillation and liquid-liquid extraction, but the orange oil can undergo organoleptic changes due to the heat in the distillation, leading to greater efforts in the development and improvement of solvent extraction. One of the major challenges of the extraction process is to find a selective solvent with a high distribution coefficient and that is easily separated from the solute. In this context, ionic liquids (ILs) arise as an alternative to traditional organic solvents, since they have very low vapor pressure, which favors the separation between the solute and the solvent, besides making the process more sustainable and safe. Thus, the objective of this work was to evaluate the process of orange oil deterpenation using ILs as extraction solvent in a liquid-liquid extraction column for the concentration of oxygenated compounds. Simulation of the process was performed in a commercial simulator; the orange oil was modeled as a binary blend of limonene and linalool and the ILs were inserted into the software database as pseudo components.

The ILs evaluated were: 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Acetate ([C₂mim][OAc]), 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Acetate ([C₄mim][OAc]) and 1-ethyl-3-methyl-imidazolium Methanesulfonate ([C₂mim][C₁SO₃]). However, other LI-containing systems were used to consolidate the LI insertion methodology in the simulator. A sensitivity analysis of the extraction was conducted, varying the solvent to feed ratio (S/F) and the number of column stages (N). The three evaluated LIs present themselves as feasible alternative solvents in the

deterpenation process. [C4mim][OAc] presented the best performance in solute recovery, requiring a lower amount of solvent ($S/F=0.19$) to obtain the same recovery level of linalool (99%) in the same condition ($N=12$) when compared to [C2mim][OAc] (0.64) and [C2mim][C1SO₃] (0.72). [C2mim][C1SO₃] presented the best result with respect to the selectivity to the solute, being the only able to obtain an oil with high concentration of linalool (99.8%). The distillation columns required to perform the solvent recovery were also determined using the approximate method (DSTWU) and then the rigorous (RadFrac) method. Finally, the system considering the recycling of solvent recovered from the distillation column was evaluated and the solvent make-up stream was optimized. The three systems were able to obtain an oil enriched with a recovery of approximately 99% linalool operating with a considerably low make-up flow rate: values below 0.55 kg/hr for a feed stream of 50 kg/hr.

Key words: Liquid-Liquid Extraction; ionic liquids; orange oil; terpenes.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema da simplificado da obtenção do óleo de laranja a partir da laranjeira. Adaptado de Chemat (2010).	27
Figura 2 – Corte transversal da laranja e principais estruturas. Adaptado de CitrusBR (2015).	27
Figura 3 – Estrutura do Isopreno (C_5H_8).	29
Figura 4 – Principais cátions e ânions utilizados nas combinações de formação de líquidos iônicos (Kerton, 2009).	31
Figura 5 – Esquema ilustrativo de uma extração líquido-líquido.	35
Figura 6 – Estrutura molecular dos componentes Limoneno (a) e Linalol (b)	47
Figura 7 – Árvore de decisão: Primeiros passos para definir o modelo termodinâmico (Carlson, 1996).	49
Figura 8 – Árvore de decisão: Prosseguindo para componentes polares e não eletrólitos (Carlson, 1996).	49
Figura 9 – Árvore de decisão: Opções para o cálculo da fase vapor com modelos de coeficiente de atividade (Carlson, 1996).	50
Figura 10 – Coeficiente de distribuição calculados a partir dos dados experimentais da literatura para o sistema limoneno, linalol e líquido iônico (Arce, et al., 2006, 2007; Francisco, et al., 2010; Lago, et al., 2011, 2012, 2014).	57
Figura 11 - Seletividade calculada a partir dos dados experimentais da literatura para o sistema limoneno, linalol e líquido iônico (Arce, et al., 2006, 2007; Francisco, et al., 2010; Lago, et al., 2011, 2012, 2014).	58
Figura 12 – Estrutura molecular dos líquidos iônicos $[C_2mim][OAc]$ (a) e $[C_4mim][OAc]$ (b). Fonte: http://www.sigmaaldrich.com	58
Figura 13 – Estrutura molecular do líquido iônico $[C_2mim][C_1SO_3]$. Fonte: http://www.sigmaaldrich.com	59
Figura 14 – Diagrama ternário do sistema Limoneno – Linalol – $[C_2mim][OAc]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Lago, et al., 2014).	64
Figura 15 - Diagrama ternário do sistema Limoneno – Linalol – $[C_4mim][OAc]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Lago, et al., 2014).	67

Figura 16 - Diagrama ternário do sistema Acetato de Metila + Metanol + [HEA][OB] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Pinto, 2016).....	69
Figura 17 – Diagrama ternário do sistema Acetato de Metila + Metanol + [HEA][OB] comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados pelo simulador (est) das fases refinado (x1) e extrato (x2) (Pinto, 2016).	70
Figura 18 – Diagrama ternário do sistema Heptano + Tolueno + [C ₂ mim][FAP] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Althuluth, et al., 2015).	72
Figura 19 – Diagrama ternário do sistema Acetato de Heptano + Tolueno + [C ₂ mim][FAP] comparando os dados experimentais com os dados estimados pelo simulador (Althuluth, et al., 2015).....	73
Figura 20 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Arce, et al., 2007)	76
Figura 21 – Diagrama ternário do sistema Acetato de Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador (Arce, et al., 2007).....	77
Figura 22 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Arce, et al., 2006).....	79
Figura 23 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador (Arce, et al., 2006).	80
Figura 24 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][OAc] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura corrigidos (Lago, et al., 2014).....	82
Figura 25 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₄ mim][OAc] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura corrigidos (Lago, et al., 2014).....	82
Figura 26 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][OAc] comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador (Lago, et al., 2014).....	83

Figura 27 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C ₄ mim][OAc] comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador.....	84
Figura 28 – Fluxograma da coluna de extração Líquido-Líquido no simulador.	85
Figura 29 - Superfície de resposta da recuperação de Linalol na corrente Extrato (% Rec) da concentração de Linalol na corrente Extrato (%Lin) variando o número de estágios teóricos da coluna de extração (N) e a razão Solvente/Alimentação (S/F) utilizando os Líquido Iônico [C ₂ mim][OAc] ((a) e (d)), [C ₄ mim][OAc] ((b) e (e)) e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] ((c) e (f)).	90
Figura 30 – Fluxograma do processo no simulador contendo a coluna de extração líquido-líquido e as colunas de recuperação de solvente.	93
Figura 31 – Fluxograma do processo no simulador contendo a coluna de extração líquido-líquido, as colunas de recuperação de solvente e o reciclo do solvente.	104
Figura 32 - Fluxograma do processo no simulador contendo a coluna de extração líquido-líquido, as colunas de recuperação de solvente e o reciclo do solvente após da utilização da ferramenta Design Spec.	110

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Concentração dos componentes presentes no óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio.....	28
Tabela 2 – Líquidos iônicos estudados como possíveis solventes no processo de desterpenação do óleo de laranja por extração líquido-líquido.	32
Tabela 3 – Modelos de coluna de separação multiestágio disponíveis no simulador Aspen Plus®.....	44
Tabela 4 – Constantes utilizadas nas equações de estimativa dos parâmetros críticos dos líquidos iônicos (Valderrama, et al., 2008).	53
Tabela 5 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por limoneno (1), linalol (2) e [C ₂ mim][OAc] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 Mpa (Lago, et al., 2014). .	62
Tabela 6 – Resultado do R ² das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][OAc] (Tabela 5) (Lago, et al., 2014).	62
Tabela 7 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][OAc] (3) calculados a partir dos valores encontrados na literatura (Lago, et al., 2014).	63
Tabela 8 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por limoneno (1), linalol (2) e [C ₄ mim][OAc] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 MPa (Lago, et al., 2014)..	65
Tabela 9 – Resultado do R ² das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C ₄ mim][OAc].	66
Tabela 10 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₄ mim][OAc] (3) calculados a partir dos valores obtidos na literatura (Lago, et al., 2014).	66
Tabela 11 - Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por acetato de metila (1), metanol (2) e [HEA][OB] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 Mpa (Pinto, 2016).	68
Tabela 12 – Resultado do R ² das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Acetato de Metila + Metanol + [HEA][OB] (Pinto, 2016).	68
Tabela 13 – Parâmetros de interação binários para o sistema Acetato de metila (1), Metanol (2) e [HEA][OB] (3) encontrados na literatura (Pinto, 2016).	68

Tabela 14 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por heptano (1), tolueno (2) e [C ₂ mim][FAP] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 Mpa (Althuluth, et al., 2015).	71
Tabela 15 – Resultado do R ² das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema heptano + tolueno + [C ₂ mim][FAP] (Althuluth, et al., 2015).	71
Tabela 16 - Parâmetros de interação binários para o sistema heptano (1), tolueno (2) e [C ₂ mim][FAP] (3) calculados a partir dos valores encontrados na literatura (Althuluth, et al., 2015).	72
Tabela 17 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] (3) a 298,15 K e 0,1 Mpa (Arce, et al., 2007).	74
Tabela 18 – Resultado do R ² das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] (Arce, et al., 2007).	75
Tabela 19 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] (3) calculados a partir dos valores encontrados na literatura (Arce, et al., 2007).	75
Tabela 20 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] (3) a 298,15 K e 0,1 Mpa (Arce, et al., 2006).	78
Tabela 21 – Resultado do R ² das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] (Arce, et al., 2006).	78
Tabela 22 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] (3) encontrados na literatura (Arce, et al., 2006).	79
Tabela 23 - Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e LI (3) corrigidos (Lago, et al., 2014).	81
Tabela 24 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração (N=8 e S/F=0,5) para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc].	86
Tabela 25 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração (N=8 e S/F=0,5) para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc].	87

Tabela 26 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração (N=8 e S/F=0,5) para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃].	88
Tabela 27 – Valores de entrada (S/F e N) definidos para obter as melhores respostas de saída (%Rec e % Lin Ext) para os sistemas estudados.	92
Tabela 28 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e da coluna de destilação (DSTWU) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc].	94
Tabela 29 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e da coluna de destilação (DSTWU) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc].	95
Tabela 30 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e da coluna de destilação (DSTWU) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃].	96
Tabela 31 – Parâmetros calculados pelo simulador para as colunas de recuperação de solvente na simulação.	97
Tabela 32 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc].	98
Tabela 33 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc].	99
Tabela 34 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃].	100
Tabela 35 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc] após as alterações na razão de refluxo, número de estágios e estágio de alimentação.	101
Tabela 36 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc] após as alterações na razão de refluxo, número de estágios e estágio de alimentação.	102

Tabela 37 - Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] após as alterações na razão de refluxo, número de estágios e estágio de alimentação.	103
Tabela 38 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc].....	105
Tabela 39 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc].....	107
Tabela 40 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃].	109
Tabela 41 - Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc] após a utilização da ferramenta Design Spec.	112
Tabela 42 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc] após a utilização da ferramenta Design Spec.	114
Tabela 43 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] após a utilização da ferramenta Design Spec.	116
Tabela 44 – Parâmetros do condensador da coluna de destilação.	117
Tabela 45 – Parâmetros do refeedor da coluna de destilação.	118
Tabela 48 – Propriedades físico-químicas estimadas para os Líquidos Iônicos.	129
Tabela 49 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por acetato de metila (1), metanol (2) e [HEA][OB] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.	130
Tabela 50 - Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por heptano (1), tolueno (2) e [C ₂ mim][FAP] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.	131

Tabela 51 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][C ₂ SO ₄] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.	131
Tabela 52 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.	132
Tabela 53 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₂ mim][OAc] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.	132
Tabela 54 - Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C ₄ mim][OAc] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.	133
Tabela 55 – RMSD entre os dados experimentais e os dados estimados.	133
Tabela 56 – Dados da análise de sensibilidade da coluna de extração líquido-líquido para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc].	134
Tabela 57 – Dados da análise de sensibilidade da coluna de extração líquido-líquido para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc].	149
Tabela 58 – Dados da análise de sensibilidade da coluna de extração líquido-líquido para o sistema Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃].	164

Lista de Nomenclaturas

Letras Latinas	
A_{ij}	Parâmetro de interação binária
B_{ij}	Parâmetro de interação binária
G	Energia livre de Gibbs
g^E	Energia livre de Gibbs em excesso
g_{ij}	Energia de interação entre dois pares de moléculas
H	Entalpia
N	Número de moles
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
R	Constante universal dos gases
R^2	Coeficiente de determinação
S	Entropia
T	Temperatura
T_b	Temperatura de ebulição
T_c	Temperatura crítica
V_c	Volume crítico
x_i	Fração molar do componente i
Letras Gregas	
α_{ij}	Parâmetro de não aleatoriedade da mistura
ρ	Densidade
γ_i	Coeficiente de atividade
τ_{ij}	Parâmetros de interação binária adimensionais
Y	Volume molar
Ω	Fator acêntrico
Abreviações	
$[C_2mim][OAc]$	Acetato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio
$[C_4mim][OAc]$	Acetato de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio
$[C_1py][C_1SO_4]$	Metilsulfato de 1-Metilpiridínio
$[C_2py][C_2SO_4]$	Etilsulfato de 1-Etilpiridínio
$[C_2mim][NTf_2]$	bis[(trifluorometil)sulfonil]amida de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio

[C ₆ mim][NTf ₂]	bis[(trifluorometil)sulfonil]amida de 1-Hexil-3-Metil-Imidazólio
[C ₁₀ mim][NTf ₂]	bis[(trifluorometil)sulfonil]amida de 1-Decil-3-Metil-Imidazólio
[C ₂ mim][Meesu]	2-(2-meto-xietoxi)etilsulfato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio
[C ₂ mim][C ₂ SO ₄]	Etilsulfato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio
[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	Metanossulfonato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio
[HEA][OB]	Butanoato de 2-hidroxietilamônio
[C ₂ mim][FAP]	tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato de 1-Etil-3-Metil-Imidazólio

Sumário

1. Introdução.....	21
2. Objetivos.....	25
2.1. Objetivos Gerais.....	25
2.2. Objetivos Específicos	25
3. Revisão Bibliográfica	26
3.1. Óleos Essenciais.....	26
3.1.1. Caracterização.....	26
3.1.2. Óleo Essencial de Laranja	26
3.1.3. Desterpenação	29
3.2. Líquidos Iônicos	30
3.2.1. Definição.....	30
3.2.2. Aplicação na desterpenação de óleo de laranja	31
3.2.3. Apelo ambiental	33
3.2.4. Toxicidade	33
3.3. Conclusão	34
4. Fundamentos Teóricos	35
4.1. Extração Líquido-Líquido	35
4.2. Modelos Termodinâmicos	37
4.2.1. Modelo Ideal	37
4.2.2. Modelos de Equação de Estado	38
4.2.3. Modelos de Coeficientes de Atividade	39
4.3. Simulação	43
4.4. Conclusões	46
5. Metodologia	47
5.1. Modelagem do óleo essencial de laranja	47
5.2. Seleção do Líquido Iônico	48

5.3.	Seleção do modelo termodinâmico	48
5.4.	Levantamento e Predição das Propriedades	51
5.6.	Simulação do Processo	54
5.6.1.	Corrente de alimentação	54
5.6.2.	Corrente Solvente	54
5.6.3.	Coluna de Extração Líquido-Líquido	54
5.6.4.	Análise de Sensibilidade na Coluna de Extração Líquido-Líquido	54
5.6.5.	Coluna de Recuperação de Solvente	55
5.6.6.	Processo completo	56
6.	Resultados e Discussão	57
6.1.	Seleção do Líquido Iônico	57
6.2.	Determinação e validação do modelo termodinâmico	59
6.2.1.	Inclusão dos Líquidos Iônicos	59
6.2.2.	Inclusão dos demais componentes	60
6.2.3.	Seleção do modelo termodinâmico	61
6.2.4.	Validação do modelo termodinâmico	61
6.3.	Simulação	85
6.3.1.	Coluna de extração Líquido-Líquido	85
6.3.2.	Colunas de Recuperação	92
6.3.3.	Processo Final	104
7.	Conclusões	119
8.	Sugestões para Trabalhos Futuros	122
9.	Referências Bibliográficas	123
ANEXO A		129
ANEXO B		130
ANEXO C		134

1. Introdução

Atualmente, o Brasil é um dos grandes representantes do setor de agronegócio mundial, dentre os principais produtos nesse segmento destacam-se a laranja e seus subprodutos. No ano de 2016, o país produziu 1,22 e exportou 1,10 milhões de toneladas de suco de laranja¹ que representam no cenário global 62,09% e 76,1%, respectivamente, conservando o título de maior produtor e exportador mundial. Os demais competidores estão relativamente distantes do Brasil, os três primeiros são: Estados Unidos (18,04% na produção e 4,51% na exportação), México (8,64% na produção e 11,31% na exportação) e União Europeia (5,16% na produção e 3,47% na exportação) (USDA, 2017). A grande produção de suco de laranja no Brasil gera uma considerável quantidade de resíduo, uma vez que cerca de 50% da fruta é convertida em resíduo após seu processamento. Esses co-produtos, se não destinados adequadamente, se tornam um poluente e um problema ambiental para a indústria. Além disso, em 2010 foi sancionada a Política Nacional dos Resíduos Sólidos, através da Lei nº 12.305, que tem por objetivo alavancar o desenvolvimento sustentável, reduzindo a geração de resíduos sólidos por meio da prática de hábitos de consumo sustentáveis e de um conjunto de instrumentos que visam aumentar a reciclagem e a reutilização de resíduos sólidos e a destinação correta dos rejeitos. Nesse contexto, o interesse na reutilização e valorização dos subprodutos atende não só um interesse econômico, como também socioambiental e político.

Os subprodutos do processamento do suco de laranja são basicamente a casca (albedo e flavedo), as sementes e polpa de fruta remanescente após extração do suco. A partir da casca do fruto, pelo processo de prensagem a frio, é possível extrair o óleo essencial de laranja, matéria prima largamente utilizada nas indústrias de aromas e fragrâncias. Esse óleo se caracteriza por apresentar uma grande quantidade de hidrocarbonetos terpenóides, principalmente limoneno, e uma concentração baixa de compostos oxigenados (principalmente alcoóis, aldeídos e ésteres) que são os responsáveis pelas características de aroma e sabor. No entanto, os hidrocarbonetos terpenóides são apolares e, conseqüentemente, pouco solúveis em água e em álcool, além de serem quimicamente instáveis e sofrerem

¹ Toneladas métricas calculadas a 65 graus Brix

oxidação na presença de luz e/ou calor formando compostos indesejáveis. Portanto, com o intuito de utilizá-lo, o óleo é submetido a um processo de separação denominado desterpenação, que visa a remoção dos terpenos e o enriquecimento da fração de compostos oxigenados (Ferrua, 2001).

Os métodos de desterpenação tradicionalmente utilizados podem ser resumidos, de maneira simplificada, em extração líquido-líquido com solventes orgânicos e destilação a vapor, porém esses métodos apresentam algumas desvantagens e dificuldades. Por exemplo, na extração líquido-líquido utilizando solventes orgânicos, a dificuldade em separar o soluto do solvente empregado e o alto custo com perdas de solvente por evaporação são alguns dos problemas; na destilação, a eventual degradação dos componentes de interesse devido à necessidade de alta temperatura e o alto custo com energia são algumas das desvantagens.

Visando contornar esses problemas, diversas alternativas vêm sendo estudadas. Por exemplo, Tzamtzis *et al.* (1990) estudaram a possibilidade da utilização de cromatografia com colunas empacotadas com alumina ou sílica gel na desterpenação de óleos de limão e laranja, porém esse processo utiliza solventes orgânicos na eluição da coluna, a grande quantidade de solvente utilizado gera um alto custo operacional na recuperação deste, além de apresentar problemas relacionados à segurança operacional devido à sua alta inflamabilidade e toxicidade quando exposto a seres humanos e ao meio ambiente (Moyler, 2002). Outra possibilidade avaliada foi a utilização de coluna de adsorção com adsorventes hidrofílicos para a separação dos compostos oxigenados acoplado à extração supercrítica (Ferrua, 2001), porém unidades que operam com fluidos supercríticos exigem equipamentos com alto custo, o que inviabiliza a utilização em produtos de baixo valor agregado ou de baixo rendimento, além do risco operacional envolvido em se trabalhar com as altas pressões. Martins *et al.* (2013) estudaram a desterpenação do óleo de laranja por evaporação de passo curto, e mais recentemente, Perini *et al.* (2017) estudaram a viabilidade de desterpenação parcial do óleo bruto através de uma coluna de destilação a vácuo. Pode-se citar ainda o trabalho de Gonçalves *et al.* (2016) que estudaram a utilização de uma coluna de extração de discos rotativos perfurados com a mistura etanol/água como solvente

extrator. No entanto, apesar do etanol ser um solvente atóxico e renovável, este ainda apresenta os problemas da alta volatilidade e inflamabilidade semelhante aos solventes orgânicos.

Os líquidos iônicos têm se destacado como potenciais substitutos aos solventes clássicos em diversas aplicações, tais como meio reacional e agente de separação. Por isso, uma alternativa para a não utilização de solventes orgânicos convencionais e para se trabalhar em condições de operação amenas, que minimizariam a degradação do material processado, seria realizar a extração líquido-líquido utilizando líquido iônico como solvente extrator. Esse processo se apresenta como mais seguro e ambientalmente compatível para realizar a desterpenação do óleo essencial de laranja sem maiores alterações às características organolépticas do mesmo.

Líquidos iônicos, em geral, são sais constituídos de um cátion orgânico com a presença de fósforo ou nitrogênio e um ânion, que pode ser um haleto, tetrafluorborato, hexafluoro fosfato, acetato, etc. O grande interesse na utilização dos líquidos iônicos advém de esses compostos possuírem propriedades físico-químicas únicas: pressão de vapor negligenciável, resistência ao fogo, estabilidade química, estabilidade térmica e ampla faixa de temperatura de trabalho. Existem ainda outras propriedades como a densidade e a viscosidade que podem ser determinadas para melhor atender sua aplicação através da escolha do par cátion/ânion mais apropriado (Mohammad et al., 2012). O fato da pressão de vapor ser negligenciável facilita a sua separação de misturas e minimiza possíveis vazamentos de processo, problema recorrente em operações utilizando solventes orgânicos, o que reduz os custos de conversão e aumenta a segurança do processo. Há ainda o apelo de ser um solvente mais “verde”, porque reduz a emissão compostos orgânicos voláteis ao meio ambiente.

No entanto, a efetiva utilização dos líquidos iônicos esbarra na escassez de dados a respeito das propriedades físico-químicas, de equilíbrio de fases desses compostos e de dados de processo. Como os líquidos iônicos podem ser “modelados” para atender cada aplicação específica através da seleção do par cátion/ânion, o número de possíveis combinações inviabiliza a cobertura experimental de dados de equilíbrio para misturas contendo essas substâncias.

Além disso, as propriedades críticas dos líquidos iônicos são difíceis de serem determinadas experimentalmente, uma vez que a muitos deles, dependendo de sua estrutura, podem começar a se decompor em temperaturas baixas, sendo que em diversos casos até mesmo abaixo da temperatura de ebulição (Valderrama, et al., 2008). Frente a essa dificuldade, é necessário desenvolver métodos para a estimativa dos parâmetros necessários e de dados de equilíbrio de fases dos líquidos iônicos em sistemas diversos, além de modelos capazes de prever o comportamento desses sistemas nos processos em que potencialmente serão utilizados.

Atualmente, ferramentas computacionais vêm sendo utilizadas na indústria para auxiliar no desenvolvimento de processos, dentre as diversas opções disponíveis no mercado existe um simulador de processos chamado Aspen Plus V8.4™. O Aspen Plus é reconhecido por ser um simulador de processos robusto, com modelos rigorosos de operações unitárias difusionais sequenciais, um extenso banco de dados de substâncias e propriedades, disponível para modelos de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido. Além disso, existem ferramentas dentro do simulador que permitem o dimensionamento e caracterização dos equipamentos do processo estudado. Essas características fazem do Aspen Plus uma ótima ferramenta para a modelagem e simulação de uma infinidade de sistemas e processos.

Com base nas informações apresentadas, o presente trabalho visa estudar e avaliar o processo de desterpenação do óleo de laranja em uma coluna de extração líquido-líquido para a concentração dos compostos oxigenados utilizando líquidos iônicos como alternativa de solvente extrator, através da simulação do processo de extração e recuperação do solvente, visando o desenvolvimento de processos tecnológicos limpos e ambientalmente compatíveis para o aproveitamento de resíduos e co-produtos provenientes de matérias primas renováveis.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo estudar e avaliar a utilização de líquidos iônicos como solvente extrator no processo de desterpenação do óleo essencial de laranja em uma coluna de extração líquido-líquido para concentração de compostos oxigenados utilizando um software comercial.

2.2. Objetivos Específicos

- Estudar na literatura quais líquidos iônicos podem ser utilizados como solvente na desterpenação do óleo essencial de laranja em uma coluna de extração líquido-líquido e selecionar pelo menos um para a simulação.
- Incluir o líquido iônico selecionado no simulador e determinar as suas propriedades.
- Selecionar o modelo termodinâmico e validar a sua aplicabilidade ao sistema estudado através de comparação com dados conhecidos da literatura.
- Definir o diagrama de fluxo do processo de desterpenação, incluindo a recuperação do solvente e seu reciclo de volta ao processo.
- Simular e otimizar o processo de desterpenação através da extração líquido-líquido e enriquecimento da corrente extrato por destilação.
- Avaliar a utilização de líquidos iônicos como solvente extrator em uma coluna de extração líquido - líquido para realizar a desterpenação do óleo de laranja.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Óleos Essenciais

3.1.1. Caracterização

Óleos essenciais são misturas complexas de compostos voláteis produzidas por um organismo vivo obtida através da separação do mesmo por algum processo físico, em geral prensagem ou destilação, da planta inteira ou de alguma de suas estruturas (Franz et al., 2010). A síntese desses compostos ocorre em diferentes órgãos da planta, como: brotos, flores, folhas, caules, galhos, sementes, frutos, raízes e casca. Já o armazenamento se dá em células secretoras, cavidades, canais, células epidérmicas ou tricomas glandulares (Teixeira et al., 2013). Os principais componentes presentes nos óleos essenciais derivam basicamente de três rotas biosintéticas: a rota do mevalonato na qual os sesquiterpenos são sintetizados, a rota do não-mevalonato na qual o mono e diterpenos são sintetizados; e a rota do ácido chiquímico na qual são sintetizados fenilpropenos (Franz et al., 2010).

Existe certa divergência quanto à definição de “óleo essencial”, porém para a *International Standards Organization* (ISO) não é qualquer extrato odoroso de planta oleaginosa que pode ser definido como tal. De acordo com o documento ISO 9235:2013 – *Aromatic raw materials – Vocabulary*, um óleo essencial é definido como produto obtido de uma matéria prima natural originária de uma planta através de destilação a vapor, processamento mecânico do epicarpo de frutas cítricas, ou por destilação a seco, após a separação por processo físico de fase aquosa que eventualmente estivesse presente. O documento especifica também que o óleo essencial pode ser submetido a tratamento físico posterior (filtração, decantação, centrifugação), contanto que não haja alteração considerável na sua concentração.

3.1.2. Óleo Essencial de Laranja

O óleo essencial de laranja, como o próprio nome diz, é obtido em diversas fases do processamento da laranja. A maneira tradicional de isolar os componentes voláteis de frutas cítricas como óleo essencial é através de prensagem a frio da casca. No entanto, a destilação a vapor também pode ser utilizada para a recuperação de óleo essencial, sendo que a última técnica pode ser aplicada às flores de laranjeira para obter o óleo do tipo Neroli e o subproduto água de flor de

laranjeira ou às folhas de laranjeira para obter o óleo do tipo Petitgrain e o subproduto *Eau de Brouts* (Chemat, 2010). A Figura 1 mostra um esquema simplificado das técnicas de obtenção de óleo essencial de laranja.

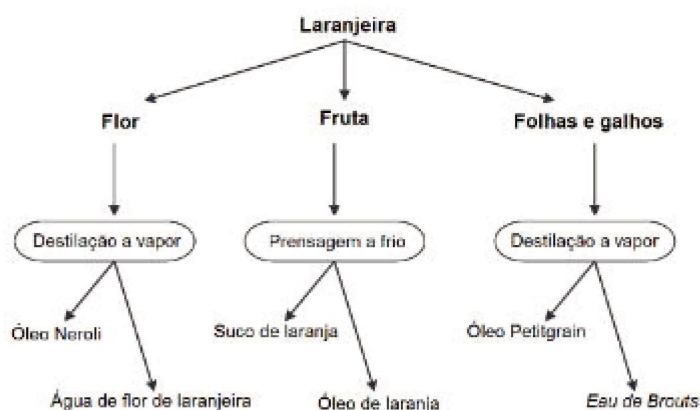


Figura 1 – Esquema da simplificado da obtenção do óleo de laranja a partir da laranjeira. Adaptado de Chemat (2010).

Em frutas cítricas, as células de óleo estão em sua maioria situadas na área colorida do epicarpo da fruta, próximos a superfície externa, em uma região também chamada de flavedo. As vesículas de suco também contam com a presença de óleo essencial, porém em uma quantidade muito pequena se comparada ao presente na região do flavedo, além disso, a composição desse óleo essencial é diferente (Schmidt, 2010). A Figura 2 mostra uma laranja em corte transversal e suas principais estruturas.

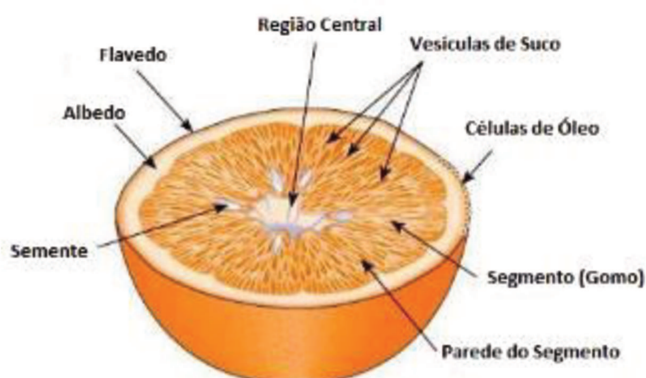


Figura 2 – Corte transversal da laranja e principais estruturas. Adaptado de CitrusBR (2015).

Assim como qualquer óleo essencial, o obtido da laranja também é composto por uma mistura complexa de substâncias, divididas, basicamente, em hidrocarbonetos, compostos oxigenados e resíduos não voláteis. A composição dos principais componentes voláteis presentes no óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio pode ser encontrada na Tabela 1:

Tabela 1 – Concentração dos componentes presentes no óleo essencial de laranja obtido por prensagem a frio.

Componente	Concentração mássica no Óleo (%)
β -Cariofileno	0,08
Citronelal	0,51
Decanal	0,39
Dodecanal	0,06
β -Elemeno	0,05
β -Farneseno	0,02
Geranial	0,15
Limoneno	95,00
Linalol	0,51
Mirceno	2,00
Neral	0,07
Octanal	0,27
α -Pineno	0,53
α -Sinensal	0,04
β -Sinensal	0,09
Valenceno	0,10
Não Voláteis	1,00

Fonte: Adaptado de (Gonçalves, 2013).

Os terpenos perfazem a maior parte da mistura, no caso do óleo essencial de laranja o principal representante dessa classe de compostos é o limoneno. O termo terpeno, estritamente falando, se refere a hidrocarbonetos isoméricos insaturados de fórmula geral $C_{10}H_{16}$ encontrados em óleos de origem natural, porém após o estabelecimento da “Regra de Isopreno” por Otto Wallach em 1887 e uma série de

outros desenvolvimentos, o significado desse termo foi expandido para abranger todos os componentes formados por unidades de Isoprenos (C_5H_8) (Croteau, 1998), a estrutura do Isopreno pode ser observada na Figura 3. A fórmula geral de um terpeno é dada por $(C_5H_8)_n$, quando o valor de $n=2$ o hidrocarboneto apresenta uma cadeia de 10 carbonos e é chamado de monoterpeno ou apenas terpeno. Para valores de n entre três e seis, o hidrocarboneto é denominado sesquiterpeno, diterpeno, sesterpeno e triterpeno, respectivamente. O limoneno se caracteriza como terpeno monocíclico.

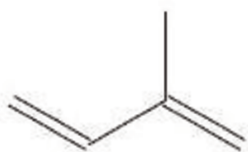


Figura 3 – Estrutura do Isopreno (C_5H_8).

As inúmeras substâncias presentes tipicamente no óleo podem ser categorizadas em terpenos, terpenos oxigenados, compostos orgânicos de baixo peso molecular (ácidos, alcanos alifáticos, alcoóis, aldeídos, cetonas, ésteres) e compostos não voláteis (parafinas, ceras, etc.). Apesar de representarem a maior parcela da mistura, os terpenos influenciam muito pouco no aroma e sabor do óleo, as características organolépticas são quase que inteiramente definidas pelos compostos oxigenados (alcoóis, aldeídos, cetonas e ésteres) (Mitsuru Kondo, 2000).

3.1.3. Desterpenação

O óleo essencial de laranja é constituído de uma grande variedade de componentes polares e apolares. Apesar da classe dos componentes apolares representarem a maior parte do óleo, são os componentes polares, em especial os hidrocarbonetos oxigenados, os principais responsáveis pelas características organolépticas da mistura, além disso, a sua característica polar favorece a utilização do óleo devido a sua maior solubilidade em soluções aquosas e álcool. Já os componentes terpênicos, que são hidrocarbonetos apolares acabam influenciando negativamente na solubilidade do óleo. Somado a isso, estes componentes são insaturados e estão sujeitos a sofrer polimerização ou oxidação se

expostos ao ar ou a luz. Essa deterioração a qual os componentes apolares estão sujeitos pode resultar em um odor desagradável, que inviabilizaria a utilização do óleo (Lawrence, 1995).

Com o intuito de tornar o óleo mais solúvel em água/álcool e contornar o problema de deterioração, os hidrocarbonetos polares são removidos. O processo de remoção parcial ou total dos compostos terpênicos do óleo essencial é chamado desterpenação. O termo desterpenação possui um significado abrangente, suas possíveis definições são:

- Remoção parcial ou total dos monoterpenos;
- Remoção total dos monoterpenos e sesquiterpenos;
- Remoção total ou quase total dos hidrocarbonetos ou componentes apolares.

3.2. Líquidos Iônicos

3.2.1. Definição

Líquidos iônicos (LI), que inicialmente foram chamados de sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente, em geral são sais constituídos de um cátion orgânico com a presença de fósforo ou nitrogênio e um ânion que pode ser um haleto, tetrafluorborato, hexafluoro fosfato, acetato, etc. A estrutura do cátion do composto apresenta assimetria suficiente para reduzir as forças intramoleculares, inibindo a cristalização do sal e, conseqüentemente, diminuindo o seu ponto de fusão (Mohammad, et al., 2012). Os principais cátions e ânions utilizados nas combinações que formam os líquidos iônicos apróticos são apresentados na Figura 4.

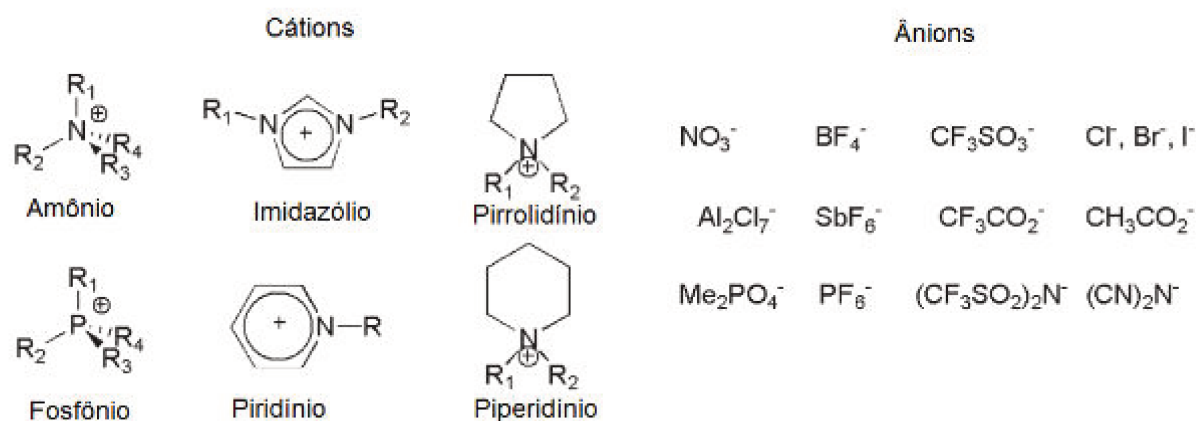


Figura 4 – Principais cátions e ânions utilizados nas combinações de formação de líquidos iônicos (Kerton, 2009).

Dentre as características de maior interesse nos líquidos iônicos estão pressão de vapor negligenciável, resistência ao fogo, estabilidade química, estabilidade térmica e ampla faixa de temperatura de trabalho. Além disso, algumas propriedades físico-químicas, como a densidade e a viscosidade, a seletividade, hidrofiliabilidade ou lipofiliabilidade, podem ser determinadas para melhor atender a sua aplicação através da escolha do par cátion/ânion mais apropriado (Mohammad et al., 2012). Essa adaptabilidade torna os líquidos iônicos uma interessante alternativa aos solventes em reações químicas e processos de separação, utilizando um LI “projetado” especificamente para determinada reação ou processo de separação. Dentre os processos em que se estuda a utilização de líquidos iônicos podem ser citados a catálise homogênea, reação de dimerização bifásica, reação de hidrogenação bifásica, extração de metais pesados, extração de hidrocarbonetos aromáticos, dessulfurização de combustível, extração de proteínas, destilação extrativa de azeótropos (etanol/água) ou misturas com pontos de ebulição próximos, absorção de gás, etc. (Werner et al., 2010). Outras aplicações recentemente estudadas também foram nos processos de separação e extração de componentes bioativos (Ventura et al., 2017) e aplicações dentro da indústria de alimentos e/ou de bioprocessos (Toledo Hijo et al., 2016).

3.2.2. Aplicação na desterpenação de óleo de laranja

Devido às propriedades interessantes dos líquidos iônicos, diversas combinações de íons vêm sendo estudadas com o intuito de encontrar o líquido iônico mais apropriado a ser utilizado como solvente na desterpenação do óleo de

laranja. A Tabela 2 apresenta os LI cujos diagramas de fases dos sistemas limoneno / linalol/ LI já foram estudados na literatura.

Tabela 2 – Líquidos iônicos estudados como possíveis solventes no processo de desterpenação do óleo de laranja por extração líquido-líquido.

Cátion	Ânion	Abreviação	Referência
1-Etil-3-Metil-Imidazólio	Acetato	[C ₂ mim][OAc]	(Lago et al., 2014)
1-Butil-3-Metil-Imidazólio		[C ₄ mim][OAc]	
1-Metilpiridínio	Metilsulfato	[C ₁ py][C ₁ SO ₄]	(Lago et al., 2012)
1-Etilpiridínio	Etilsulfato	[C ₂ py][C ₂ SO ₄]	
1-Etil-3-Metil-Imidazólio	bis[(trifluorometil)sul-fonil]amida	[C ₂ mim][NTf ₂]	(Lago et al., 2011)
1-Hexil-3-Metil-Imidazólio		[C ₆ mim][NTf ₂]	
1-Decil-3-Metil-Imidazólio		[C ₁₀ mim][NTf ₂]	
1-Etil-3-Metil-Imidazólio	2-(2-meto-xietoxi)etilsulfato	[C ₂ mim][Meesu]	(Francisco et al., 2010)
1-Etil-3-Metil-Imidazólio	Etilsulfato	[C ₂ mim][C ₂ SO ₄]	(Arce et al., 2007)
1-Etil-3-Metil-Imidazólio	metanossulfonato	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	(Arce et al., 2006)

Nestes trabalhos foi estudado o efeito de diversas combinações de íons constituintes do líquido iônico, com o intuito de encontrar o solvente mais adequado. Observou-se, por exemplo, que o aumento da cadeia lateral do cátion causa um aumento do coeficiente de distribuição do solvente, porém a mesma causa também uma diminuição significativa na seletividade (Lago et al., 2011).

Foi estudado também o efeito da substituição do cátion imidazólio pelo piridínio, porém os resultados obtidos com os líquidos iônicos Metilsulfato de 1-Metilpiridínio e Etilsulfato de 1-Etilpiridínio mostram que ambos apresentam coeficientes de distribuição muito baixos, o que inviabilizaria sua utilização em uma aplicação prática, já que uma grande quantidade de solvente seria necessária na extração (Lago et al., 2012).

3.2.3. Apelo ambiental

A preocupação crescente em garantir um desenvolvimento sustentável da humanidade tem motivado a busca pela substituição dos solventes orgânicos derivados do petróleo como o hexano, diclorometano, benzeno, tolueno, xileno e o metanol por alternativas mais ambientalmente amigáveis nos processos industriais (Mohammad et al., 2012). Um dos principais problemas da utilização dos solventes orgânicos está ligado à sua alta volatilidade; estima-se que os processos industriais são responsáveis pela liberação de mais de 20 milhões de toneladas de compostos orgânicos voláteis (COVs) por ano (Brennecke et al., 2001), além dos custos operacionais envolvidos na reposição dos solventes ao processo, estes são em geral tóxicos aos operadores do processo, estão diretamente ligados às mudanças climáticas globais, à poluição do ar e à geração de problemas de saúde. Outras características indesejáveis dos solventes orgânicos são: inflamabilidade, oferecerem risco de explosão e susceptibilidade a formação de peróxidos. Por esses motivos, cresce o interesse de diversos pesquisadores na chamada “engenharia verde”, que busca alternativas ambientalmente amigáveis e dentre as recentes “tecnologias verdes” os líquidos iônicos vêm ganhando destaque (Pham et al., 2010).

Estudos mostram que a preocupação com o desenvolvimento da chamada química verde já passa a fazer parte das políticas de diversas empresas como Abbott, Astrazeneca, Bayer Healthcare, Dow Agrosience, Givaudan, Johnson & Johnson, Merck, Novartis, Pfizer, Roche, Sanofi-Aventis, entre outras. No trabalho desenvolvido por Watson (2012), observa-se que as empresas estudadas demonstram o interesse em implementar solventes verdes em seus processos com o intuito de reduzir ao máximo a utilização de solventes orgânicos.

3.2.4. Toxicidade

Os líquidos iônicos são largamente apresentados como “solventes verdes”, sendo esse um dos principais argumentos para a sua utilização, porém é importante observar que apesar de reduzir o risco de poluição atmosférica, devido à sua pressão de vapor insignificante, à sua solubilidade em água é alta e, portanto, este é provavelmente o meio pelo qual eles podem vir a ser liberados no meio ambiente. Uma série de estudos já foram realizadas no sentido de entender o impacto

ambiental dos líquidos iônicos e como a sua estrutura e composição impacta no nível de toxicidade em diferentes organismos, como por exemplo: bactérias marinhas (Montalbán et al., 2016), microalgas (Deng et al., 2015) e peixes (Pretti et al., 2006; Baharuddin et al., 2016). Além da avaliação em elementos biológicos de maior nível de complexidade, alguns trabalhos também avaliaram o efeito dos líquidos iônicos em níveis celulares e subcelulares, como por exemplo em linhas de células humanas (Frade et al., 2007) e inibição enzimática (Costa et al., 2016).

3.3. Conclusão

Neste capítulo foi apresentada a revisão bibliográfica realizada que foi essencial para o desenvolvimento do trabalho. A princípio, a mesma foi concentrada principalmente na definição, composição e utilização de óleos essenciais e na definição, aplicação e toxicidade dos líquidos iônicos.

4. Fundamentos Teóricos

4.1. Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente, é uma operação unitária de transferência de massa, na qual, uma corrente líquida composta por dois ou mais componentes (alimentação), entra em contato com uma segunda corrente líquida (solvente), que deve ser imiscível ou pouco miscível em um ou mais componentes da corrente de alimentação e apresentar uma afinidade ou seletividade a um ou mais componentes específicos da mesma corrente. Ao entrar em contato, o solvente dissolve parcialmente uma ou mais espécies de interesse da corrente de alimentação, o que resulta em duas correntes: o extrato, uma solução rica em solvente e contendo a maior porção do composto desejado (soluto), e o refinado, uma solução contendo a menor porção do soluto (Seader et al., 2011), conforme é ilustrado na Figura 5.

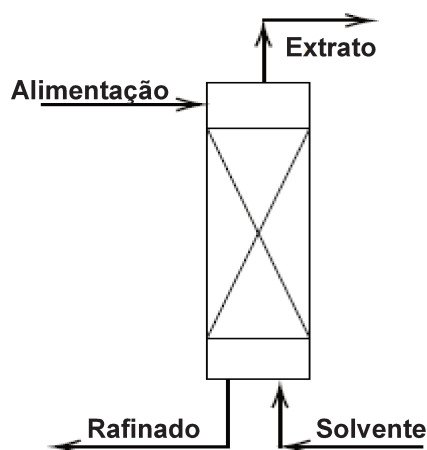


Figura 5 – Esquema ilustrativo de uma extração líquido-líquido (Seader et al., 2011).

A extração líquido-líquido é uma operação de separação utilizada extensivamente tanto em processos industriais quanto na química analítica. Alguns exemplos da aplicação industrial são a extração de metais (ouro, prata, níquel, platina, etc.), produção ou reprocessamento de combustíveis nucleares (urânio, tório, plutônio, etc.), separação de ácidos carboxílicos (ácido cítrico e ácido acético) e aminoácidos, tratamento de óleos lubrificantes, remoção de frações do óleo cru, a separação de isômeros, separação de etanol durante a fermentação e remoção de contaminantes em rejeitos industriais (Kislik, 2012).

A escolha do solvente é a etapa mais crítica do projeto de extração líquido-líquido, pois a seleção do melhor solvente resultará no processo mais eficiente e competitivo (Arce et al., 2006). Para auxiliar nessa escolha, dois parâmetros são bastante utilizados: o coeficiente de distribuição e a seletividade.

O coeficiente de distribuição, também conhecido como coeficiente de partição, permite comparar o comportamento de determinado componente em diferentes fases/sistemas. Ele relaciona a quantidade de componente presente na fase rica em solvente (fase extrato) e a quantidade presente na fase rica em diluente (fase refinado). O coeficiente de distribuição ou coeficiente de partição k_i para uma substância entre esses dois solventes é dado pela Equação 1 (Ince, 2005).

$$k_i = \frac{(w_i)_{\text{Extrato}}}{(w_i)_{\text{Refinado}}} \quad (1)$$

em que k_i é o coeficiente de distribuição para o componente (i), $(w_i)_{\text{Solvente}}$ é a fração mássica do componente (i) na fase solvente, e $(w_i)_{\text{Diluente}}$ é a fração mássica do componente (i) na fase diluente.

Quanto maior for o valor do coeficiente de distribuição, maior quantidade do componente (i) estará presente junto com o solvente e, conseqüentemente, menor a presença deste na fase diluente, que é o comportamento desejado para o caso em que o componente (i) é o soluto. Sistemas que apresentam maiores coeficientes de distribuição, por conseqüência, utilizam menos solventes.

O outro parâmetro utilizado para facilitar a análise da afinidade entre os componentes é a seletividade. Ele relaciona os coeficientes de distribuição do soluto e do diluente, sendo calculada através da Equação 2.

$$S_{2/1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (2)$$

Em que: $S_{2/1}$ é a seletividade do soluto em relação ao diluente; k_2 é o coeficiente de distribuição do soluto; e k_1 é o coeficiente de distribuição do diluente. Da mesma forma que o coeficiente de distribuição, é desejável obter altos valores de seletividade, pois estão diretamente relacionados com o grau de afinidade entre o solvente e o soluto, bem como a incompatibilidade do solvente com o diluente (Ince,

2005). Ela quantifica a facilidade da separação. Uma menor seletividade implica em maiores colunas e maiores demandas de solvente.

4.2. Modelos Termodinâmicos

Ao estudar processos de separação é necessário a utilização de um modelo termodinâmico para descrever o equilíbrio termodinâmico, calcular as principais propriedades e prever o comportamento das fases. Os modelos podem ser divididos em quatro grandes grupos: Ideal, Equação de Estado, Coeficientes de Atividades e Especiais para misturas complexas.

4.2.1. Modelo Ideal

O modelo ideal, na realidade, é o modelo mais simplificado, no qual se considera que a fase líquida é uma mistura ideal (os coeficientes de atividade são iguais a 1,0) e que a fase vapor é um gás ideal (os coeficientes de fugacidade são iguais a 1,0). Devido a essas simplificações, as propriedades termodinâmicas para cada espécie podem ser estimadas diretamente através de uma série equações dadas a seguir. Para gases ideais e soluções de gases ideais são utilizadas as equações de 3-5 (Seader et al., 2011).

$$v_V = \frac{V}{\sum_{i=1}^C N_i} = \frac{M}{\rho_V} = \frac{RT}{P}, \quad M = \sum_{i=1}^C y_i M_i \quad (3)$$

$$h_V = \sum_{i=1}^C y_i \int_{T_0}^T (C_p^0)_{iV} dT = \sum_{i=1}^C y_i h_{iV}^0 \quad (4)$$

$$S_V = \sum_{i=1}^C y_i \int_{T_0}^T \frac{(C_p^0)_{iV}}{T} dT - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) - R \sum_{i=1}^C y_i \ln y_i \quad (5)$$

Em que u_v representa o volume molar do gás, h_v a entalpia do gás e S_v a entropia do gás. Para misturas ideais, são utilizadas as equações de 6-8 (Seader et al., 2011).

$$v_L = \frac{V}{\sum_{i=1}^C N_i} = \frac{M}{\rho_L} = \sum_{i=1}^C x_i v_{iL}, \quad M = \sum_{i=1}^C x_i M_i \quad (6)$$

$$h_L = \sum_{i=1}^C x_i (h_{iV}^0 - \Delta H_i^{vap}) \quad (7)$$

$$S_L = \sum_{i=1}^C x_i \left[\int_{T_0}^T \frac{(C_p^0)_{iV}}{T} dT - \frac{\Delta H_i^{vap}}{T} \right] - R \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) - R \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i \quad (8)$$

Em que u_L representa o volume molar do líquido, h_L a entalpia do líquido e S_L a entropia do Líquido. Para equilíbrio líquido-vapor é utilizada a equação 9 (Seader et al., 2011).

$$K_i = \frac{P_i^S}{P} \quad (9)$$

No entanto, esse modelo desconsidera o volume ocupado pelas moléculas e as forças intermoleculares, por isso suas equações são aplicáveis apenas em situações muito restritas: sistemas com pressões de até 50 psia (345 kPa) e que contenham componentes de estrutura molecular semelhante (Seader et al., 2011).

4.2.2. Modelos de Equação de Estado

Os modelos de equação de estado para sistemas não ideais presumem que existe uma relação entre o volume molar, a pressão e a temperatura do sistema assim como o modelo ideal, porém estes buscam superar as imprecisões com relação às forças intermoleculares e o volume das moléculas. Uma série de equações foram propostas e utilizadas como as de Soave–Redlich–Kwong e Peng–Robinson, porém a equação de Van der Waals foi a primeira a corretamente correlacionar um gás não ideal. Apesar de a equação apresentar uma faixa de aplicação muito restrita e quase não ser mais utilizada, ela foi importante para o desenvolvimento das demais equações posteriores por definir a existência do fator de compressibilidade (Seader et al., 2011). Vale ressaltar que as equações de estado podem ser capazes de representar o comportamento do líquido, dependendo da pressão do sistema.

4.2.3. Modelos de Coeficientes de Atividade

As equações de coeficientes de atividades são baseadas, geralmente, em modelos de energia livre de Gibbs em excesso. A energia livre de Gibbs molar é definida como a soma das parcelas referentes à solução ideal e aos efeitos de não idealidade, conforme exemplificado na equação 10 para um líquido:

$$g = \sum_{i=1}^C x_i g_i + RT \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i + g^E = \sum_{i=1}^C x_i (g_i + RT \ln x_i + \bar{g}_i^E) \quad (10)$$

onde g representa a energia livre de Gibbs molar, g^E a energia livre de Gibbs em excesso, x_i a fração molar do componente i , T a temperatura e R a constante universal dos gases. A energia livre de Gibbs parcial molar em excesso pode ainda ser correlacionada com os coeficientes de atividade da fase líquida, conforme explicitado na equação 11:

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (N_t g^E / RT)}{\partial N_i} \right]_{P,T,N_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum_k x_k \left[\frac{\partial (g^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{P,T,x_r} \quad (11)$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade, N é o número de moles, P é a pressão, $j \neq i$, $r \neq k$, $k \neq i$ e $r \neq i$.

Dentro da classe de modelos de coeficiente de atividade, existem dois amplamente utilizados e que serão discutidos nesse trabalho: o modelo NRTL (*Non Random Two Liquids*) proposto inicialmente por Renon e Prausnitz (1968) e o modelo UNIQUAC (*Universal Quasichemical*) proposto por Abrams e Prausnitz (1975) que se baseiam na teoria da composição local.

4.2.3.1. NRTL

A equação de não aleatoriedade para dois líquidos (NRTL) foi desenvolvida como uma extensão do conceito proposto por Wilson para sistemas multicomponentes que apresentam equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor. A equação de Wilson considera que há uma relação entre as composições locais dos componentes presentes na mistura, representadas por sua fração volumétrica, e as energias de interação entre as mesmas (Seader et al., 2011).

A principal modificação proposta no modelo NRTL foi a inserção de um parâmetro de não aleatoriedade da mistura (α_{ij}) na equação que correlaciona as frações molares e as energias de interação entre as moléculas. Para um sistema multicomponente, a equação NRTL (12) é:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^C G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^C G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (12)$$

em que:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (13)$$

E o parâmetro τ é dado pelas equações 14 e 15:

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (14)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (15)$$

em que g_{ij} representa a energia de interação entre dois pares de moléculas. Nas equações descritas acima $G_{ij} \neq G_{ji}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$ e $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$; para soluções ideais $\tau_{ij} = 0$.

A variação da energia de interação entre pares de molécula, em geral, apresenta um comportamento linear com relação à variação da temperatura e pode ser obtida através da regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido-vapor ou líquido-líquido. Uma maneira de expressá-la é através dos parâmetros de interação binários (A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji}), conforme as Equações 16 e 17:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (16)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = A_{ji} + \frac{B_{ji}}{T} \quad (17)$$

O parâmetro α_{ij} representa a tendência com a qual as espécies i e j , presentes na mistura, se distribuem de maneira não aleatória. Ou seja, quando α_{ij} é definido como zero, a fração molar local é igual à fração molar global da mistura; e quanto maior o valor de α_{ij} , maior é a diferença entre as frações molar local e global. Apesar de α_{ij} também poder ser ajustado a partir da regressão de dados experimentais de equilíbrio, normalmente esse parâmetro é fixado de acordo com as características do sistema estudado (Seader et al., 2011). Algumas regras habitualmente utilizadas são:

- $\alpha_{ij} = 0,2$: Misturas contendo hidrocarbonetos saturados e componentes polares não associados; sistemas que apresentam imiscibilidade líquido-líquido.
- $\alpha_{ij} = 0,3$: Substâncias não polares; substâncias polares com líquidos apolares não associadas; pequeno desvio da idealidade.
- $\alpha_{ij} = 0,47$: Substâncias fortemente auto-associadas com substâncias apolares.

4.2.3.2. UNIQUAC

O modelo UNIQUAC utiliza a mecânica estatística para obter uma expressão para o cálculo da energia livre de Gibbs em excesso, de modo a incluir uma base mais teórica para os parâmetros de interação binária. Assim como nos modelos de Wilson e NRTL, as concentrações locais são utilizadas para correlacionar a energia livre de Gibbs, porém para esse modelo a variável que a representa é a fração de área local θ_{ij} . A fração de área representa a molécula como uma série de segmentos ligados, isso permite contabilizar por diferenças de tamanho e forma das moléculas na mistura. Cada molécula é definida por dois parâmetros estruturais: r que representa o número relativo de segmentos por molécula (parâmetro de volume) e q que representa a área relativa de superfície (parâmetro de superfície). Os valores desses parâmetros podem ser encontrados na literatura para uma série de substâncias ou calculados pelo método de contribuição de grupos (Seader et al., 2011).

Neste modelo, a energia livre de Gibbs em excesso é representada por dois termos. O primeiro termo (componente combinatorial) contabiliza as contribuições

por diferença de tamanho e forma dos componentes e o segundo (componente residual) contabiliza as contribuições referentes às diferenças entre as forças intermoleculares.

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{Combinatorial} + \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{Residual} \quad (18)$$

Para um sistema multicomponente, os componentes combinatório e residual são definidos conforme equações 19 e 20:

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{Combinatorial} = \sum_{i=1}^C x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^C x_i q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \quad (19)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{Residual} = - \sum_{i=1}^C x_i q_i \ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_i \tau_{ji} \right) \quad (20)$$

em que o termo Z representa o número de coordenação e é fixado em 10. Os termos θ_i e Φ_i representam a fração de área e a fração de volume, respectivamente. Os dois são definidos como:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^C x_i q_i} \quad (21)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^C x_i r_i} \quad (22)$$

Temos ainda que definir o termo τ_{ji} :

$$\tau_{ji} = \exp \left(\frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (23)$$

Para as equações descritas acima $u_{ij} = u_{ji}$ e $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$. A equação para a energia livre de Gibbs em excesso apresenta dois parâmetros ajustáveis para cada par de componentes da mistura e que, em geral, possuem comportamento linear com relação a variação da temperatura (Seader et al., 2011).

A equação do coeficiente de atividade, de maneira análoga a equação a energia livre de Gibbs em excesso, possui um termo referente ao componente combinatorial e um referente ao componente residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (24)$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) \sum_{j=1}^c x_j l_j \quad (25)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^c \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^c \left(\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^c \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (26)$$

O modelo UNIQUAC apresenta cálculos mais complexos, se comparado ao modelo NRTL, porém ele possui apenas dois parâmetros ajustáveis, que são menos sensíveis às variações na temperatura, e uma base teórica mais sólida.

4.3. Simulação

Os simuladores de processo são ferramentas de extrema importância nas fases de definição do processo químico, diminuindo consideravelmente o número de experimentos e testes de bancada. Dentre as opções de simuladores de processos comerciais, o software Aspen Plus®, desenvolvido pelo Aspen Tech, apresenta-se como uma poderosa ferramenta, sendo útil no projeto de novos processos, avaliação e/ou otimização de unidades em plantas existentes.

O simulador é capaz de realizar cálculos complexos de predição de propriedades termodinâmicas, equilíbrio de fases e do comportamento de operações unitárias de separação, tais como coluna de extração líquido-líquido e colunas de destilação. O Aspen Plus® oferece diversos módulos para simular unidades de separação multiestágios, os principais são listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos de coluna de separação multiestágio disponíveis no simulador Aspen Plus®.

Modelo	Descrição	Propósito	Uso
ConSep	Destilação <i>shortcut</i> utilizando o <i>Aspen Distillation Synthesis</i> .	Executa cálculos de valores limite de bandeja a bandeja para determinar se um projeto de coluna é viável. O recurso de <i>design</i> interativo permite que você modifique o <i>design</i> enquanto examina o mapa ternário.	Colunas com uma corrente de alimentação, duas correntes de produto e três componentes primários.
DSTWU	Projeto de destilação utilizando o método de Winn-Underwood-Gilliland.	Determina a razão mínima de refluxo, o número mínimo de estágios e a razão de refluxo real ou o número real de estágios.	Colunas com uma corrente de alimentação e duas correntes de produto.
Distl	Avaliação de destilação <i>shortcut</i> utilizando o método de Edmister.	Determina a separação com base na relação de refluxo, número de estágios e proporção destilado / alimentação.	Colunas com uma corrente de alimentação e duas correntes de produto
SCFrac	Destilação <i>Shortcut</i> para unidades complexas de fracionamento de petróleo.	Determina a composição do produto e o fluxo, o número de estágios por seção e a carga térmica usando índices de fracionamento.	Colunas complexas, tais como unidades de petróleo cru ou torres a vácuo.

Tabela 3 – Modelos de coluna de separação multiestágio disponíveis no simulador Aspen Plus®.

Modelo	Descrição	Propósito	Uso
RadFrac	Fracionamento rigoroso.	Executa cálculos rigorosos de avaliação e <i>design</i> para colunas individuais.	Destilação simples, adsorvedores, <i>stripping</i> , destilação extrativa e azeotrópica, destilação trifásica e destilação reativa.
MultiFrac	Fracionamento rigoroso para colunas complexas.	Executa cálculos rigorosos de avaliação e <i>design</i> para colunas múltiplas de qualquer complexidade.	Colunas com integração energética, colunas de separação de ar, combinações absorvedor / separador, combinações de torres de resfriamento / fracionamento primário de instalações de etileno, aplicações de refinação de petróleo.
PetroFrac	Fracionamento de refino de petróleo.	Executa cálculos rigorosos de avaliação e <i>design</i> para colunas complexas em aplicações de refino de petróleo.	Torres pre-flash, unidades atmosféricas de petróleo bruto, unidades de vácuo, unidade de fracionamento principal do craqueador catalítico, unidade de fracionamento a vácuo de lubrificante, unidade de fracionamento primário da planta de etileno e combinações da torre de resfriamento.
Extract	Extração líquido-líquido rigorosa.	Modela a extração contracorrente de uma corrente líquida utilizando um solvente.	Coluna de extração Líquido-Líquido.

4.4. Conclusões

Neste capítulo foi apresentada parte da fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento do trabalho.

5. Metodologia

5.1. Modelagem do óleo essencial de laranja

O óleo essencial de laranja é uma mistura complexa de mais de 100 componentes, que podem ser classificados de forma simplificada em: terpenos ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpenos ($C_{15}H_{24}$), compostos oxigenados e resíduos não voláteis (Diaz, et al., 2004). No entanto, com objetivo de permitir a simulação, esse sistema foi modelado como uma mistura binária de limoneno (terpeno) e linalol (composto oxigenado).

O limoneno é o principal componente monoterpênico, e corresponde a cerca de 90% do óleo de laranja, por isso foi selecionado como o representante dos componentes terpênicos. O linalol, apesar de se apresentar quase que na mesma porcentagem que o decanal, foi selecionado para representar os componentes oxigenados, pois é largamente utilizado como matéria prima nas indústrias de flavorizantes e por sua maior dificuldade de separação do limoneno (Diaz et al., 2004).

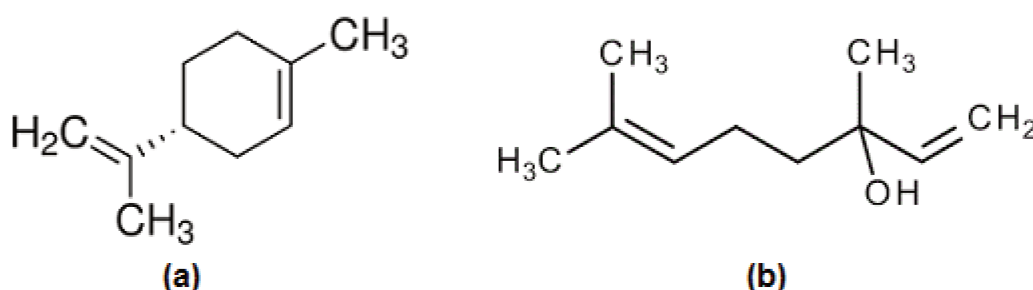


Figura 6 – Estrutura molecular dos componentes Limoneno (a) e Linalol (b) (Sigma Aldrich, 2015)

Além disso, essa modelagem está de acordo com outros trabalhos semelhantes, como o de Diaz e Brignole (2004) que estudaram o processo de desterpenação do óleo de laranja com dióxido de carbono supercrítico e de Arce *et al.* (2006) que compararam os resultados da desterpenação utilizando o líquido iônico Metanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio e outros solventes orgânicos, em ambos os casos o óleo essencial foi modelado como uma mistura binária de limoneno e linalol.

5.2. Seleção do Líquido Iônico

A decisão sobre o solvente a ser utilizado no processo de extração possui grande influência no resultado deste processo de separação, por isso é de extrema importância avaliar as características macroscópicas (ponto de ebulição, densidade) e microscópicas do mesmo e como estas afetam seu desempenho. Além disso, em busca de processos mais ambientalmente compatíveis e sustentáveis, é necessário levar em consideração também a toxicidade, a facilidade de reciclagem, o ciclo de vida e o custo do solvente (Kerton, 2009).

Nos últimos anos, vem sendo estudada uma alternativa para a desterpenação do óleo essencial por extração líquido-líquido utilizando líquidos iônicos no lugar de solventes orgânicos voláteis. Diversas combinações estruturais de líquidos iônicos foram estudadas para verificar como os componentes oxigenados se distribuíam em diferentes solventes. Nestes trabalhos, uma mistura de limoneno e linalol foi utilizada para simular o óleo essencial de laranja (Arce *et al.*, 2006, 2007; Francisco *et al.*, 2010; Lago *et al.*, 2011, 2012, 2014).

A decisão quanto ao líquido iônico utilizado na simulação levou em conta os resultados obtidos nos estudos de equilíbrio líquido-líquido citados em função do coeficiente de distribuição e da seletividade do solvente e a disponibilidade de dados para a implementação do sistema no simulador.

5.3. Seleção do modelo termodinâmico

A seleção do modelo termodinâmico constitui uma das etapas mais importantes da simulação, uma vez que o mesmo irá definir as propriedades físicas do sistema e a qualidade dos resultados obtidos. Por isso, a seleção foi realizada utilizando o critério da árvore de decisão (Carlson, 1996), método criterioso de análise, que permite a seleção racional através de diagramas lógicos de decisão. Os diagramas são apresentados nas Figuras 7-9.

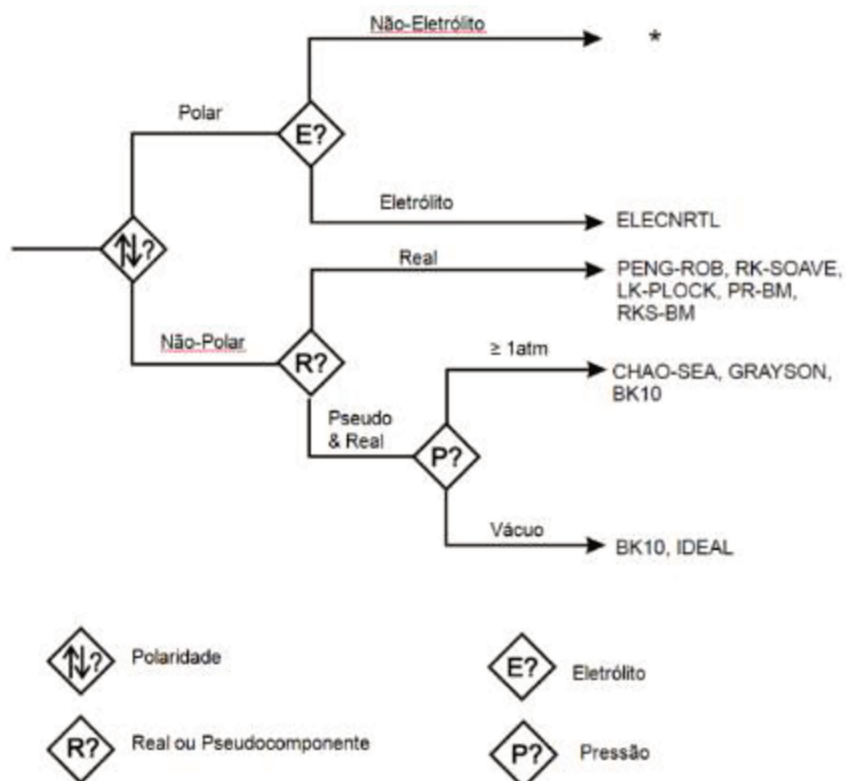


Figura 7 – Árvore de decisão: Primeiros passos para definir o modelo termodinâmico (Carlson, 1996).

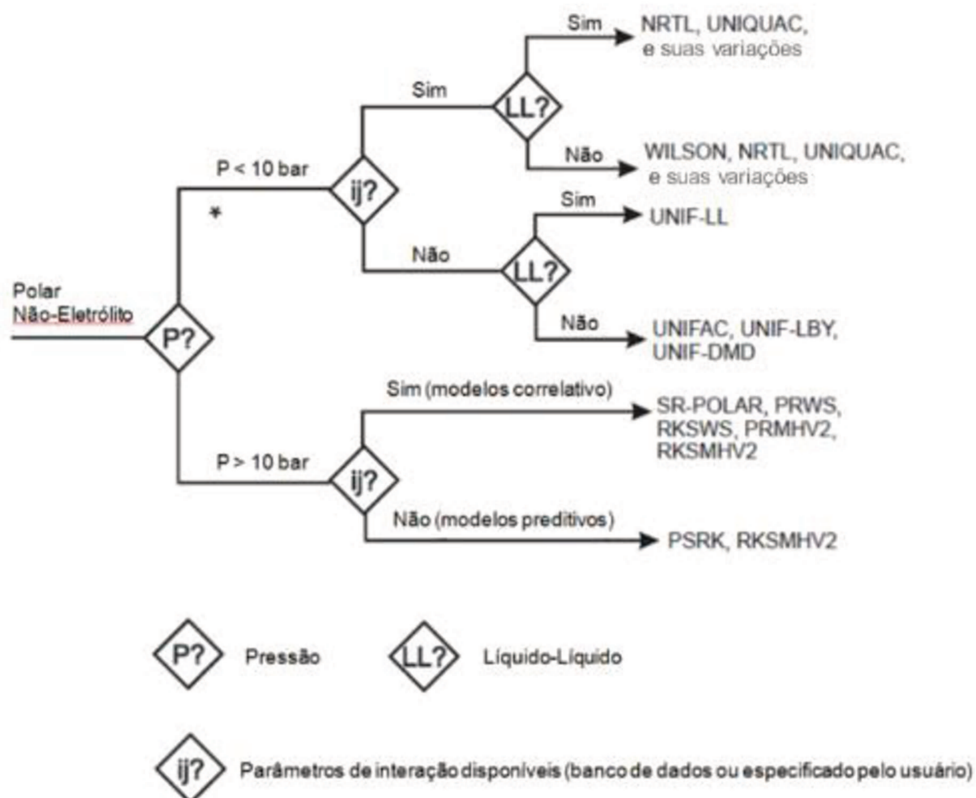


Figura 8 – Árvore de decisão: Prosseguindo para componentes polares e não eletrólitos (Carlson, 1996).

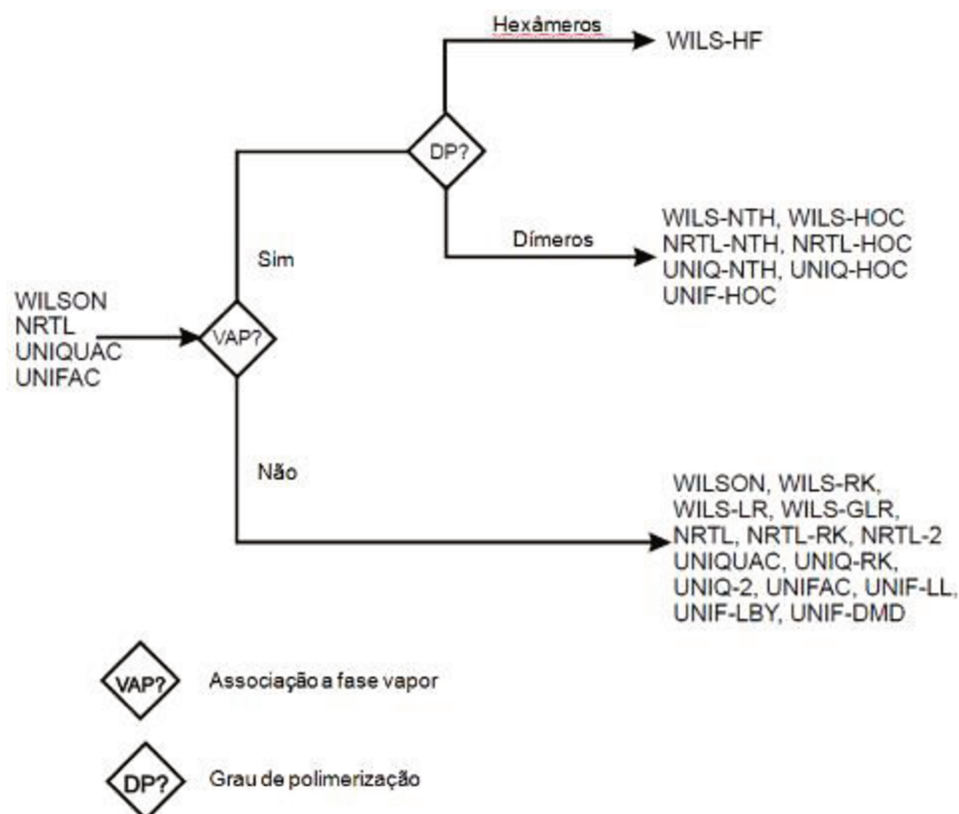


Figura 9 – Árvore de decisão: Opções para o cálculo da fase vapor com modelos de coeficiente de atividade (Carlson, 1996).

Seguindo o passo a passo da árvore de decisão, o modelo selecionado para representar o comportamento das fases Limoneno-linalol- LI seria o NRTL estendido para eletrólitos (ELECNRTL), porém esse modelo requer a entrada de um grande número de parâmetros de interação entre os pares iônicos e as demais moléculas presentes na mistura, a constante dielétrica e o raio iônico, esses parâmetros não estão presentes na literatura e a sua estimativa equivocada promoveria uma análise errônea do sistema. Existem poucos trabalhos utilizando o modelo ELECNRTL com líquidos iônicos, por exemplo Simoni *et al.* (2008) estudaram a capacidade do modelo ELECNRTL reformulado para um estado de referência simétrico de prever o equilíbrio de sistemas ternários a partir de dados de equilíbrio líquido-líquido ou Zacchello *et al.* que estudaram a possibilidade da utilização de uma mistura de tetrafluorborato de 1-butilpiridínio e monoetanolamina como solvente no processo de captura de dióxido de carbono após a combustão (2017).

Dessa forma, apesar dos líquidos iônicos apresentarem forte dissociação, optou-se pela simplificação de se trabalhar com modelos baseados em coeficientes de atividade, tais como NRTL e UNIQUAC. Diversos trabalhos mostram boa

concordância entre os dados experimentais de equilíbrio limoneno – linalol – líquido iônico e os calculados pelos modelos de atividade tradicionais (NRTL e UNIQUAC) (Lago *et al.*, 2011, 2012, 2014). Vale ressaltar que, como esses modelos foram originalmente desenvolvidos para o estudo de sistemas não eletrolíticos, não é possível inferir nenhum significado físico, com relação à interação entre os pares de componentes, a partir dos parâmetros de interação binários.

Após a seleção do modelo, inicialmente tentou-se realizar a regressão dos dados experimentais obtidos na literatura no próprio simulador, com o intuito de calcular os parâmetros de interação binária. No entanto, observou-se que essa rota não era possível, por isso, os parâmetros de interação binários reportados nos trabalhos foram incluídos diretamente no simulador.

Em seguida, foram analisadas as composições das fases extrato e refinado obtidas pelo modelo que descreve o comportamento do equilíbrio líquido-líquido do sistema proposto e comparadas com as composições experimentais da literatura, baseando-se nos valores de desvio médio das composições das fases refinado e extrato, para validação do modelo proposto.

5.4. Levantamento e Predição das Propriedades

Os componentes limoneno e linalol estão inseridos no banco de dados do simulador, portanto as suas propriedades físico-químicas já estão presentes no simulador.

Os líquidos iônicos não constam no banco de dados, por isso os mesmos foram inseridos no simulador e suas propriedades químicas, físicas e termodinâmicas foram estimadas através de métodos de contribuição de grupos encontrados na literatura (Valderrama *et al.*, 2008) e utilizando os próprios métodos embutidos no simulador.

As propriedades estimadas foram a temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c), o volume crítico (V_c), a densidade (ρ) e o fator acêntrico (ω). Inicialmente, foram calculadas as propriedades T_b , T_c , P_c , V_c conforme a sequência de cálculo apresentada nas equações 27-30 (Valderrama *et al.*, 2008):

$$T_b = 198,2 + \sum n \Delta T_{bM} \quad (27)$$

$$T_c = \frac{T_b}{[A_M + B_M \sum n \Delta T_M - (\sum n \Delta T_M)^2]} \quad (28)$$

$$P_c = \frac{M_w}{(C_M + \sum n \Delta P_M)^2} \quad (29)$$

$$V_c = E_M + \sum n \Delta V_M \quad (30)$$

Em seguida, foram calculadas T_{bR} , T_R e Ψ para calcular ρ , conforme equações 31-34 (Valderrama et al., 2008).

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad (31)$$

$$T_{bR} = \frac{T_b}{T_c} \quad (32)$$

$$\Psi = - \left(\frac{1 - T_R}{1 - T_{bR}} \right)^{2/7} \quad (33)$$

$$\rho = \left(0,01256 + \frac{0,9533 M_w}{V_c} \right) \left[\left(\frac{0,0039}{M_w} + \frac{0,2987}{V_c} \right) V_c^{1,033} \right]^\Psi \quad (34)$$

Por fim foi calculado o fator acêntrico ω , conforme equação 35:

$$\omega = \frac{(T_b - 43)(T_c - 43)}{(T_c - T_b)(0,7T_c - 43)} \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) - \frac{(T_c - 43)}{(T_c - T_b)} \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) + \log \left(\frac{P_c}{P_b} \right) - 1 \quad (35)$$

Os parâmetros A_M , B_M , C_M e E_M são constantes das equações e seus valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes utilizadas nas equações de estimativa dos parâmetros críticos dos líquidos iônicos (Valderrama et al., 2008).

Constante	Valor
A_M	0,5703
B_M	1,0121
C_M	0,2573
E_M	6,75

As propriedades calculadas para todos os líquidos iônicos utilizados nesse trabalho são apresentadas no ANEXO A.

5.5. Validação do modelo termodinâmico

Na simulação de uma coluna de extração, os dados de equilíbrio líquido-líquido do sistema estudado são de extrema importância. No caso deste trabalho, esses dados para o sistema limoneno-linalol-líquido iônico, bem como os parâmetros binários de interação entre os componentes não estão presentes no banco de dados do simulador. No entanto, utilizando as ferramentas presentes no *Properties User Interface* do Aspen Plus é possível realizar a regressão dos dados experimentais, ajustar os modelos determinados aos dados experimentais e determinar os parâmetros de interação binários ou ainda os inserir diretamente no simulador. Para esse trabalho, optou-se pela inserção dos parâmetros de interação binária obtidos na literatura, diretamente no simulador. Além disso, a qualidade dos dados experimentais de equilíbrio obtidos de outros trabalhos foi avaliada utilizando as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930).

Após a inclusão dos parâmetros de interação binária, foi utilizada a ferramenta “*Properties Estimation*” para traçar o diagrama ternário do sistema, para isso são informadas as fases válidas (líquido-líquido), a temperatura e a pressão. Em seguida, foi utilizada a ferramenta *Evaluation*, dentro da aba *Regression* para estimar os valores dos pontos de equilíbrio líquido-líquido. Por fim, foi calculada a raiz quadrada do desvio médio quadrático padrão (RMSD) dos dados estimados em comparação com os dados experimentais para todos os sistemas.

5.6. Simulação do Processo

O processo de desterpenação foi estudado através do simulador comercial de processos Aspen Plus® V8.4 da Aspen Technology, Inc. Após a validação do modelo de equilíbrio líquido-líquido, na interface de simulação foram incluídas as correntes materiais e os blocos representando as operações unitárias necessárias para a simulação do processo.

5.6.1. Corrente de alimentação

Conforme descrito no 5.1, nesse trabalho o óleo essencial de laranja foi modelado como uma mistura binária de Limoneno e Linalol. Para o caso da simulação a corrente foi definida com uma vazão mássica de 50 kg/h, estando à condição ambiente (temperatura de 298,15 K e 0,1 MPa) e com uma composição mássica de 99% de Limoneno e 1% de Linalol.

5.6.2. Corrente Solvente

A corrente solvente foi definida como estando à condição ambiente (temperatura de 298,15 K e 0,1 MPa) e com uma composição de 100% LI. A vazão mássica inicial estipulada foi de 25 kg/h, porém esse valor foi avaliado considerando o seu impacto no desempenho no processo de extração.

5.6.3. Coluna de Extração Líquido-Líquido

Para a simulação da coluna de extração Líquido-Líquido foi utilizado o Bloco *Extract*. Na aba *Specs* dentro do bloco, o número de estágios foi selecionado como sendo 8 (uma análise sobre esse parâmetro foi conduzida posteriormente), o perfil de temperatura foi especificado como constante a 298,15 K. Na aba *Key Components*, para primeira fase líquida foram selecionados como componentes chave o Limoneno e o Linalol e para a segunda fase líquida o LI. Na aba *Pressure* a pressão foi especificada como 0,1 MPa.

5.6.4. Análise de Sensibilidade na Coluna de Extração Líquido-Líquido

Os ensaios de otimização do processo de extração foram realizados utilizando a ferramenta de *Sensitivity* dentro da aba *Model Analysis Tools* embutida no simulador, essa ferramenta permite avaliar o comportamento de uma variável

resposta mediante a variação de uma ou mais variáveis independentes. Os fatores avaliados foram a vazão de solvente e número de pratos na coluna de extração, as variáveis de resposta analisadas foram a concentração de linalol no extrato e a recuperação de linalol na extração. Utilizando uma ferramenta do software Origin®, a metodologia de superfície de resposta foi aplicada na otimização da extração através da busca do ponto ótimo.

5.6.5. Coluna de Recuperação de Solvente

A recuperação do LI da corrente Extrato foi simulada através da utilização de uma coluna de destilação.

5.6.5.1. Método aproximado

Inicialmente foi utilizado o bloco DSTWU para representar a coluna de recuperação de solvente para fazer uma avaliação inicial do processo de separação.

Em seguida foram inseridos os parâmetros necessários para esse módulo de coluna de destilação. Para o bloco representando a coluna de recuperação de solvente da corrente Extrato, dentro da aba *Specifications*, a razão de refluxo foi definida como 1, as pressões no condensador e no retervedor foram definidas como 0,1 MPa, foi selecionada a opção Condensador Total, o Linalol foi selecionado como componente chave leve de recuperação com um valor de 0,9999 (com o objetivo de recuperar todo o Linalol no topo da coluna) e LI foi selecionado como componente chave pesado de recuperação com um valor de 0,0001 no topo da coluna (com o objetivo de que todo o LI saia pela corrente de fundo da coluna).

5.6.5.2. Método rigoroso

O bloco DSTWU representando a coluna de recuperação de solvente foi substituído por um bloco RadFrac. Os dados de vazão e composição de correntes de saída da coluna, número mínimo de estágios e estágio de alimentação calculados pelo módulo DSTWU foram utilizados na definição dos blocos RadFrac. Para o método rigoroso, também foi considerada a eficiência dos estágios da coluna, Por não haver dados reportados na literatura a respeito de colunas de destilação operando com líquidos iônicos, decidiu-se pela simplificação de utilizar o mesmo valor da eficiência de murphree para toda a seção da coluna. Foi considerado uma

eficiência de 70%, valor geralmente encontrado em colunas bem projetadas (Seader, et al., 2011).

5.6.6. Processo completo

A etapa seguinte foi incluir o reciclo das correntes de solvente recuperadas retornando a coluna de extração líquido-líquido. Para isso foi necessário incluir um bloco referente a um misturador, um bloco representando um trocador de calor para reduzir a temperatura das correntes de reciclo de solvente a temperatura ambiente e uma corrente material adicional representando o make-up de solvente no sistema. Inicialmente foi incluído o bloco misturador e a sua pressão foi definida como sendo 0,1 MPa. Em seguida foi conectada a corrente SolvR à entrada do misturador, além disso, foram incluídas ainda duas novas correntes materiais, a corrente SolvMup que representa o make-up de solvente do sistema e a corrente SolvM que representa a saída do misturador. Após essa etapa foi incluído o bloco TC representando um trocador de calor que foi especificado para operar a pressão de 0,1MPa e reduzir a temperatura da corrente de saída a 298,15 K. Por fim, a corrente SolvM foi conectada a entrada do trocador e calor e a corrente Solvente a saída do trocador de calor

Em seguida foi utilizada a ferramenta *Design Spec*, para corrigir a vazão mássica da corrente de “Make-up” de solvente e estabilizar o sistema. Na aba *Define* foram definidas duas variáveis que seriam avaliadas, a primeira foi a concentração mássica de LI na corrente Solvente e a segunda foi a vazão mássica total da mesma corrente. Na aba *Spec* foi definido que seria especificado a multiplicação entre a concentração mássica de LI na corrente Solvente e a vazão mássica total dessa corrente, esse produto retorna a vazão mássica de LI que efetivamente entra na coluna de extração líquido-líquido.

6. Resultados e Discussão

6.1. Seleção do Líquido Iônico

Conforme referenciado no capítulo 3, diversos líquidos iônicos foram estudados na busca do melhor solvente para o processo de desterpenação do óleo essencial de laranja. Para este trabalho, foram selecionados os líquidos iônicos que apresentaram os melhores resultados até o momento com relação ao coeficiente de distribuição e a seletividade. Levando em consideração também a existência de dados de equilíbrio líquido-líquido para o sistema proposto e de propriedades físico-químicas do líquido iônico. Os dados do coeficiente de distribuição dos trabalhos já realizados estudando o sistema limoneno, linalol e líquido iônico (Arce *et al.*, 2006, 2007; Francisco *et al.*, 2010; Lago *et al.*, 2011, 2012, 2014), são apresentados na Figura 10.

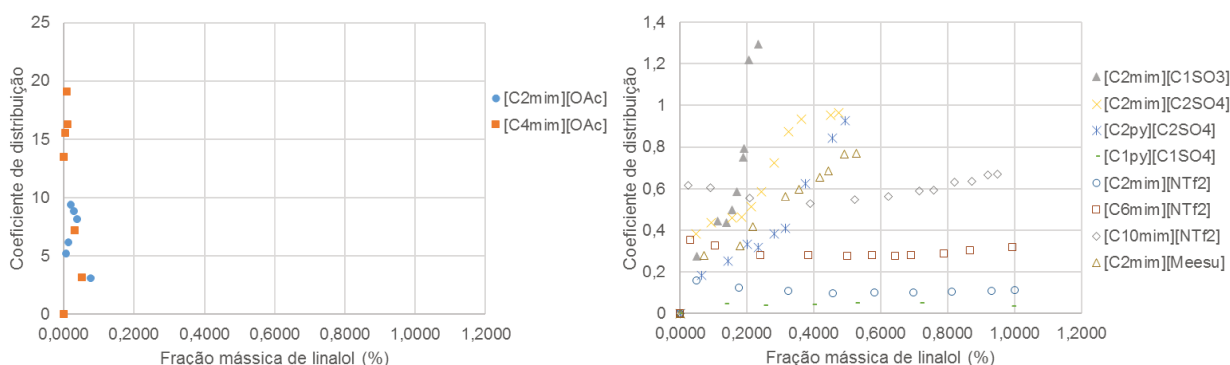


Figura 10 – Coeficiente de distribuição calculados a partir dos dados experimentais da literatura para o sistema limoneno, linalol e líquido iônico (Arce *et al.*, 2006, 2007; Francisco *et al.*, 2010; Lago *et al.*, 2011, 2012, 2014).

A Figura 10 foi dividida em dois gráficos apresentando os dados de coeficiente de distribuição para sua melhor visualização, uma vez que $[C_2mim][OAc]$ e $[C_4mim][OAc]$ apresentavam valores muito altos (entre 5 e 20) de coeficientes de distribuição em comparação aos demais LI's (entre 0,1 e 1,2).

Os dados de seletividade dos trabalhos já realizados estudando o sistema limoneno, linalol e líquido iônico (Arce *et al.*, 2006, 2007; Francisco *et al.*, 2010; Lago *et al.*, 2011, 2012, 2014), são apresentados na Figura 11

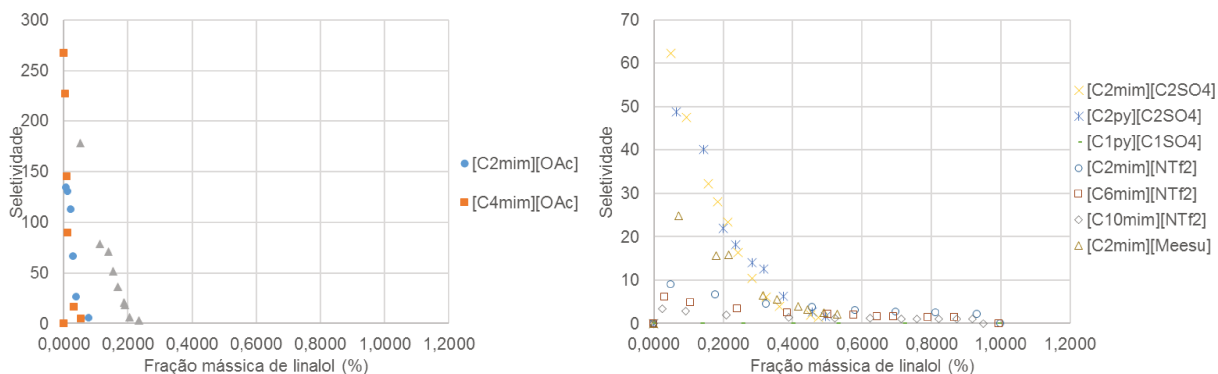


Figura 11 - Seletividade calculada a partir dos dados experimentais da literatura para o sistema limoneno, linalol e líquido iônico (Arce *et al.*, 2006, 2007; Francisco *et al.*, 2010; Lago *et al.*, 2011, 2012, 2014).

A Figura 11 foi dividida em dois gráficos apresentando os dados de seletividade para sua melhor visualização, uma vez que $[C_2mim][OAc]$, $[C_4mim][OAc]$ e $[C_2mim][C_1SO_3]$ apresentavam valores muito altos (entre 70 e 270), principalmente para concentrações de linalol abaixo de 0,2%, em comparação aos demais LI's (entre 20 e 60).

Conforme pode ser observado, os melhores resultados encontrados até o momento, considerando o coeficiente de distribuição e a seletividade, foram obtidos utilizando o acetato de 1-etil-3-metilimidazólio ($[C_2mim][OAc]$) e o acetato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[C_4mim][OAc]$) (Lago *et al.*, 2014), cujas estruturas moleculares estão ilustradas na Figura 12.

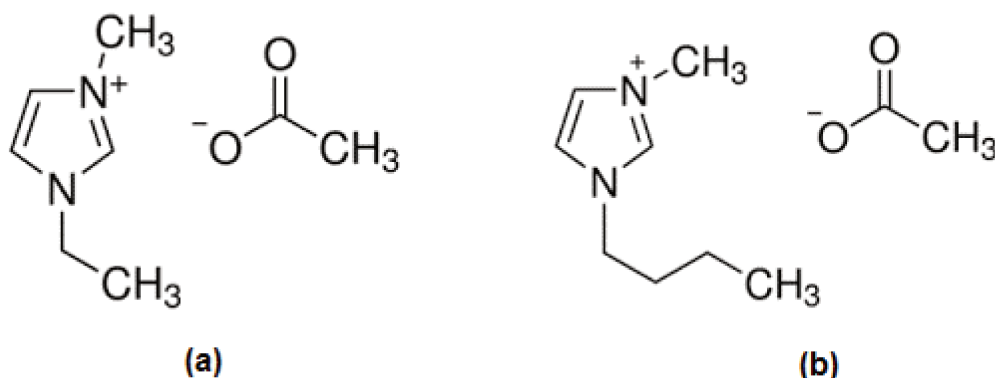


Figura 12 – Estrutura molecular dos líquidos iônicos $[C_2mim][OAc]$ (a) e $[C_4mim][OAc]$ (b) (Sigma Aldrich, 2015).

Segundo o trabalho de Lago *et al.* (2014), a melhor performance destes solventes deve-se à definição dos pares cátion/ânion destes LI, levando em consideração a estrutura química dos componentes a serem separados. A principal diferença estrutural entre o limoneno e o linalol é a presença de um grupo hidroxila no último, o que o torna suscetível de realizar ligações de hidrogênio. Dessa forma, foi escolhido um ânion que possuísse a capacidade de agir como receptor de uma ligação de hidrogênio, nesse caso, o acetato. Dentre os líquidos iônicos já estudados, há ainda o metanossulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$), que apesar de apresentar um coeficiente de distribuição não tão favorável nas faixas de baixa concentração de linalol (Figura 10), mostrou ser muito seletivo na separação do componente (Figura 11), característica que pode ser interessante na obtenção de um óleo com alta pureza de Linalol. A estrutura do $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ é apresentada na Figura 13.

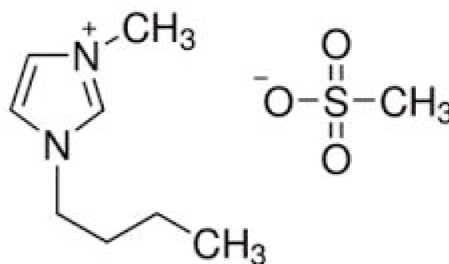


Figura 13 – Estrutura molecular do líquido iônico $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ (Sigma Aldrich, 2015).

Outro ponto a ser destacado é com relação a toxicidade dos líquidos iônicos selecionados. Azevedo *et al.* (2017) reportaram um estudo sobre a inibição da enzima Acylase I, um método alternativo ao teste em animais, em que a toxicidade de $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OAc}]$ e $[\text{C}_2\text{mim}][\text{C}_1\text{SO}_3]$ foi medida como sendo baixa, favorecendo, assim, o emprego destes LI em processos industriais.

6.2. Determinação e validação do modelo termodinâmico

6.2.1. Inclusão dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos estudados não constam no banco de dados do simulador, por isso os mesmos devem ser inseridos, juntamente com as suas propriedades físico-químicas. Para a “criação” de um novo componente dentro do simulador, duas alternativas já foram estudadas na literatura: incluir o líquido iônico como um

componente convencional (Shiflett et al., 2006) ou como um pseudocomponente (Ferro et al., 2015). A maior dificuldade de entrar com o componente como convencional é a necessidade de incluir uma grande quantidade de propriedades do líquido iônico, que, em geral, não estão disponíveis, para que o simulador seja capaz de realizar os cálculos. Além disso, os modelos de estimativa de propriedades desconhecidas presentes no simulador não funcionam bem para líquidos iônicos, o que requer a utilização de métodos de predição especialmente desenvolvidos para líquidos iônicos, como o utilizado por Valderrama, Sanga e Lazzús (2008) para estimar as propriedades críticas de 200 líquidos iônicos diferentes. Ao se trabalhar com a opção de pseudocomponente, uma menor quantidade de dados, como massa molar e temperatura de ebulição, são necessárias para realizar as estimativas de propriedades do solvente.

Sendo assim, decidiu-se por incluir o líquido iônico no Aspen Plus como pseudocomponente. Seguindo a lógica do simulador, foram informadas a temperatura de ebulição, a massa específica e a massa molar do componente, na aba referente aos pseudocomponentes. Em seguida, foi incluída a estrutura do líquido iônico e suas ligações foram calculadas pelo simulador. Adicionalmente, foram informadas, na aba de métodos, algumas propriedades do componente puro calculadas por métodos de contribuição de grupos descritos na literatura: massa molar, temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica, volume crítico, fator acêntrico e massa específica (Valderrama et al., 2008). As demais propriedades foram estimadas pelos métodos e modelos utilizados implicitamente no *Aspen Plus*, para essa classe de componente, através da ferramenta *Property Estimation*. O detalhamento do cálculo das propriedades dos líquidos iônicos está descrito no item 5.4.

6.2.2. Inclusão dos demais componentes

O limoneno e o linalol estão presentes nos bancos de dados do simulador, por isso, foram incluídos na simulação normalmente como componentes convencionais.

6.2.3. Seleção do modelo termodinâmico

Conforme descrito na metodologia, optou-se pela simplificação de se trabalhar com modelos baseados em coeficientes de atividade tradicionais, para os sistemas estudados nesse trabalho foi selecionado o modelo NRTL.

6.2.4. Validação do modelo termodinâmico

Com o objetivo de comprovar a aplicabilidade do modelo termodinâmico proposto, a validação do mesmo foi realizada no simulador através da comparação dos dados calculados para o equilíbrio líquido-líquido com dados experimentais obtidos da literatura. Essa comparação foi realizada através do cálculo da raiz quadrada dos desvios médios quadráticos das composições dos pontos de equilíbrio líquido-líquido. Os sistemas avaliados foram: Limoneno + Linalol + [C2mim][OAc], Limoneno + Linalol + [C4mim][OAc], Metanol + Acetato de Metila + [HEA][OB], Heptano + Tolueno + [C2mim][FAP], Limoneno + Linalol + [C2mim][C2SO4] e Limoneno + Linalol + [C2mim][C1SO3].

6.2.4.1. Sistema Limoneno + Linalol + [C2mim][OAc]

Para comprovar a viabilidade da utilização do modelo termodinâmico na correlação do equilíbrio líquido-líquido do sistema estudado, o mesmo deve ser reproduzido no simulador utilizando o modelo proposto.

Foram inseridos no simulador os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos por Lago *et al.* (2014) e apresentados na Tabela 5 e o modelo selecionado foi o NRTL, pois apresentou a melhor correlação do equilíbrio estudado por Lago *et al.* (2014).

Tabela 5 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por limoneno (1), linalol (2) e [C₂mim][OAc] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 Mpa (Lago et al., 2014).

Fase rica em limoneno			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
0,044	0,000	0,956	1,000	0,000	0,000
0,047	0,038	0,915	0,994	0,006	0,000
0,057	0,090	0,853	0,988	0,012	0,000
0,097	0,212	0,691	0,981	0,019	0,000
0,152	0,279	0,569	0,973	0,027	0,000
0,338	0,319	0,343	0,963	0,035	0,002
0,551	0,229	0,220	0,901	0,070	0,029

Inicialmente, utilizando a ferramenta *Property Regression* foi realizada a regressão dos mesmos com o objetivo de obter os parâmetros de interação binários. Nessa regressão, os parâmetros de não aleatoriedade (α_{ij}) foram fixados em 0,3. No entanto, a regressão apresentou uma série de erros e o simulador não foi capaz de ajustar parâmetros de interação binários do modelo que satisfizessem as restrições do sistema.

Com o intuito de avaliar a qualidade dos dados experimentais do trabalho, foram utilizadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930). Conforme pode ser observado na Tabela 6, as correlações indicam que a qualidade dos dados experimentais é adequada para representar o equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 6 – Resultado do R^2 das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C₂mim][OAc] (Tabela 5) (Lago et al., 2014).

	Hand	Othmer Tobias
R^2	0,9264	0,9523

A dificuldade em realizar a regressão pode estar ligada a uma série de causas: existência de poucos pontos experimentais, grande quantidade de pontos

concentrados em uma pequena região, valores de fração molar muito pequenos ou iguais a zero.

Com o objetivo de contornar esse problema, foram inseridos diretamente no simulador os valores dos parâmetros de interação binária obtidos no trabalho de Lago *et al.* (2014), que os calculou através da regressão de dados experimentais utilizando um programa computacional descrito por Sorensen e Arlt (1980). Ao inserir os parâmetros de interação binária no software, o primeiro parâmetro (A_{ij}), independente da temperatura, é informado como zero, e o segundo parâmetro (B_{ij}), dependente da temperatura, é obtido dividindo-se os valores reportados pela constante dos gases (R), os valores B_{ij} utilizados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e $[C_2mim][OAc]$ (3) calculados a partir dos valores encontrados na literatura (Lago *et al.*, 2014).

Componente	$B_{ij}(K)$	$B_{ji}(K)$	α_{ij}
1 – 2	392,3	544,9	0,3
1 – 3	1772,8	904,7	0,3
2 – 3	-471,0	1125,1	0,3

Utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio do sistema, informando as fases válidas (líquido-líquido), a temperatura e a pressão. Inicialmente, a regressão apresentou um erro com relação ao número máximo de interações necessárias para a realização do cálculo flash, que é conduzido para garantir que o sistema esteja abaixo do ponto de bolha. O número de iterações foi então alterado de 30 para 500 no item *Calculation Options* dentro da aba *Setup*. O erro com relação ao cálculo do flash foi resolvido, porém o cálculo do equilíbrio de fases não obteve um resultado satisfatório. Conforme pode ser observado na Figura 14, são formadas duas regiões de imiscibilidade que se unem na região central do diagrama. Esse comportamento está completamente diferente do encontrado por Lago *et al.* (2014).

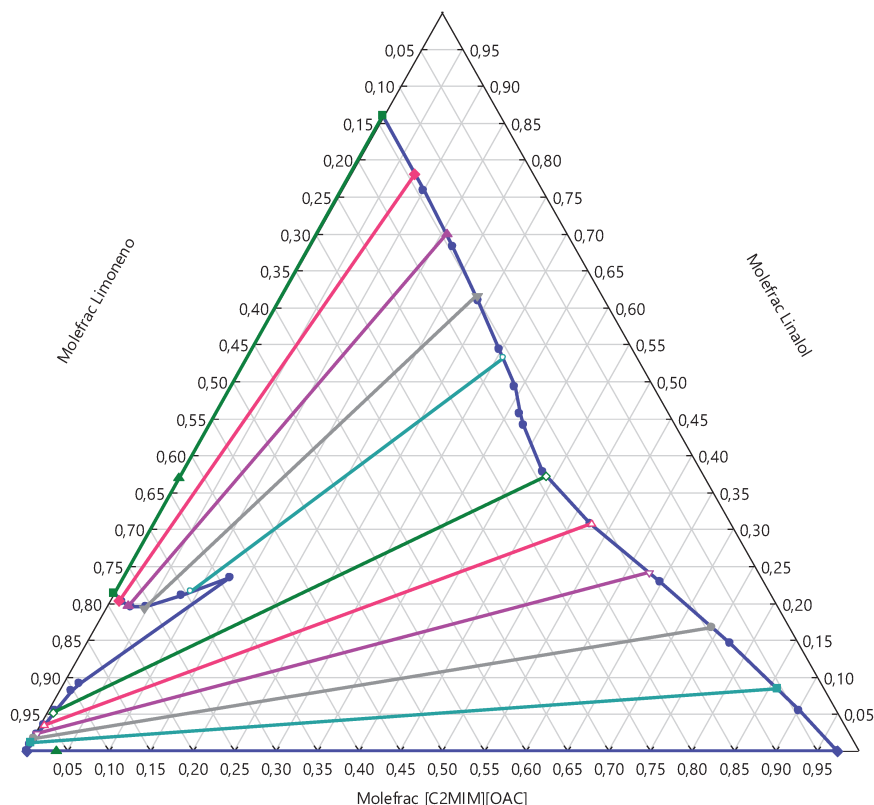


Figura 14 – Diagrama ternário do sistema Limoneno – Linalol – $[C_2mim][OAc]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Lago et al., 2014).

Uma possível razão para esse comportamento pode ser a utilização de alguma propriedade que tenha sido mal estimada no cálculo das composições, uma vez que o líquido iônico foi definido como pseudocomponente.

Para avaliar se o problema estava relacionado com o sistema em questão ou com a metodologia aplicada para implementação dos LI's no simulador, decidiu-se testar o outro sistema presente no trabalho (Lago et al., 2014), conforme apresentado no item 6.2.4.2.

Observou-se que o sistema Limoneno + Linalol + $[C_4mim][OAc]$ apresentou um problema semelhante, quando seguido o mesmo procedimento. Dessa forma, para compreender se a dificuldade encontrada estava relacionada com a metodologia empregada ou com os parâmetros calculados no trabalho, decidiu-se por avaliar outros sistemas presentes na literatura que contivessem o sistema Limoneno + Linalol + LI, conforme observado nos itens 6.2.4.5 (Arce et al., 2007) e 6.2.4.6 (Arce et al., 2006). Além disso, foram estudados outros sistemas que

utilizassem LI, porém que não contivessem Limoneno e Linalol, conforme observado nos itens 6.2.4.3 (Pinto, 2016) e 6.2.4.4 (Althuluth et al., 2015).

6.2.4.2. Sistema Limoneno + Linalol + [C₄mim][OAc]

O mesmo procedimento descrito no item 6.2.4.1 foi utilizado para esse sistema, que foi estudado no mesmo trabalho (Lago, et al., 2014). Foram inseridos no simulador os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido obtidos por Lago *et al.* (2014), apresentados na Tabela 8, e o modelo selecionado foi o NRTL, pois este apresentou a melhor correlação do equilíbrio estudado por Lago *et al.* (2014).

Tabela 8 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por limoneno (1), linalol (2) e [C₄mim][OAc] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 MPa (Lago et al., 2014).

Fase rica em limoneno			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
0,067	0,000	0,933	1,000	0,000	0,000
0,071	0,019	0,910	0,999	0,001	0,000
0,093	0,106	0,801	0,995	0,005	0,000
0,169	0,198	0,633	0,992	0,008	0,000
0,226	0,225	0,549	0,989	0,011	0,000
0,479	0,237	0,284	0,959	0,030	0,011
0,667	0,163	0,170	0,917	0,052	0,031

Utilizando a ferramenta *Property Regression* foi realizada a regressão dos mesmos com o objetivo de obter os parâmetros de interação binários. Nessa regressão, os parâmetros de não aleatoriedade (α_{ij}) foram fixados em 0,3. No entanto, conforme já observado para o sistema com [C₂mim][OAc], o simulador não foi capaz de ajustar parâmetros de interação binários do modelo que satisfizessem as restrições do sistema.

Semelhante ao que foi realizado para o sistema do item 6.2.4.1, com o intuito de avaliar a qualidade dos dados experimentais do trabalho, foram utilizadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930). Conforme pode ser

observado na Tabela 9, as correlações indicam que a qualidade dos dados experimentais é adequada para representar o equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 9 – Resultado do R^2 das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C₄mim][OAc].

	Hand	Othmer Tobias
R^2	0,9500	0,9829

Conforme já discutido no item 6.2.4.1, a dificuldade em realizar a regressão pode estar ligada a uma série de causas: existência de poucos pontos experimentais, grande quantidade de pontos concentrados em uma pequena região, valores de fração molar muito pequenos ou iguais a zero.

Com o objetivo de tentar contornar esse problema, foram utilizados os valores dos parâmetros de interação binária obtidos no trabalho de Lago *et al.* (2014), que os calculou através da regressão de dados experimentais utilizando um programa computacional descrito por Sorensen e Arlt (1980). Os valores de B_{ij} foram calculados conforme descrito no item 6.2.4.1 e são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C₄mim][OAc] (3) calculados a partir dos valores obtidos na literatura (Lago *et al.*, 2014).

Componente	B_{ij} (K)	B_{ji} (K)	α_{ij}
1 – 2	301,9	756,7	0,3
1 – 3	1672,0	694,8	0,3
2 – 3	-643,9	882,0	0,3

Utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio do sistema. Assim como observado no sistema Limoneno + Linalol + [C₂mim][OAc], o cálculo do equilíbrio de fases não obteve um resultado satisfatório. Conforme pode ser observado na Figura 15, é formada apenas uma região de imiscibilidade, porém em uma região completamente diferente do encontrado por Lago *et al.* (2014).

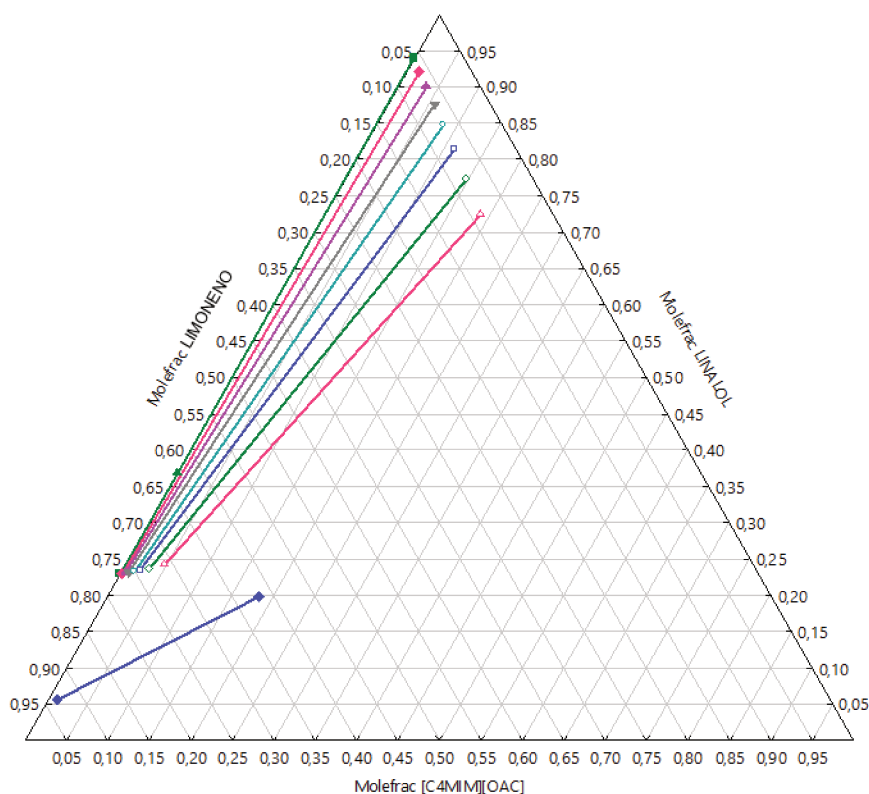


Figura 15 - Diagrama ternário do sistema Limoneno – Linalol – $[C_4mim][OAc]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Lago et al., 2014).

Conforme já citado no item 6.2.4.1, outros sistemas foram testados para avaliar a viabilidade da utilização do método proposto.

6.2.4.3. Sistema Metanol + Acetato de Metila + $[HEA][OB]$

Com o objetivo de comprovar a viabilidade da inclusão do LI como pseudocomponente no simulador, foi realizado um teste com um sistema e LI diferentes composto por Metanol, Acetato de Metila e butanoato de 2-hidroxietilamônio ($[HEA][OB]$) estudado por Pinto (2016). Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, apresentados na Tabela 11, foram inseridos no simulador e o modelo termodinâmico selecionado foi o NRTL, em conformidade com o que foi realizado no trabalho (Pinto, 2016).

Tabela 11 - Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por acetato de metila (1), metanol (2) e [HEA][OB] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 Mpa (Pinto, 2016).

Fase rica em acetato de metila			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
0,976	0,018	0,006	0,298	0,195	0,507
0,968	0,025	0,007	0,302	0,236	0,462
0,948	0,041	0,011	0,344	0,296	0,36
0,924	0,067	0,009	0,380	0,316	0,304
0,887	0,100	0,013	0,450	0,306	0,244

Com o intuito de avaliar a qualidade dos dados experimentais do trabalho, foram utilizadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930). Conforme pode ser observado na Tabela 12, as correlações indicam que a qualidade dos dados experimentais é adequada.

Tabela 12 – Resultado do R^2 das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Acetato de Metila + Metanol + [HEA][OB] (Pinto, 2016).

	Hand	Othmer Tobias
R^2	0,9707	0,9529

Os parâmetros de interação binária para o modelo termodinâmico NRTL calculados no trabalho (Pinto, 2016) são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros de interação binários para o sistema Acetato de metila (1), Metanol (2) e [HEA][OB] (3) encontrados na literatura (Pinto, 2016).

Componente	B_{ij} (K)	B_{ji} (K)	α_{ij}
1 – 2	2509,2	4528,1	0,46391
1 – 3	13894,0	5773,6	0,20000
2 – 3	-5350,8	7329,3	0,34260

Os parâmetros de interação binária foram inseridos no simulador e utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio do sistema. Conforme pode ser observado na Figura 16, o simulador foi capaz de traçar o diagrama ternário para o sistema com sucesso.

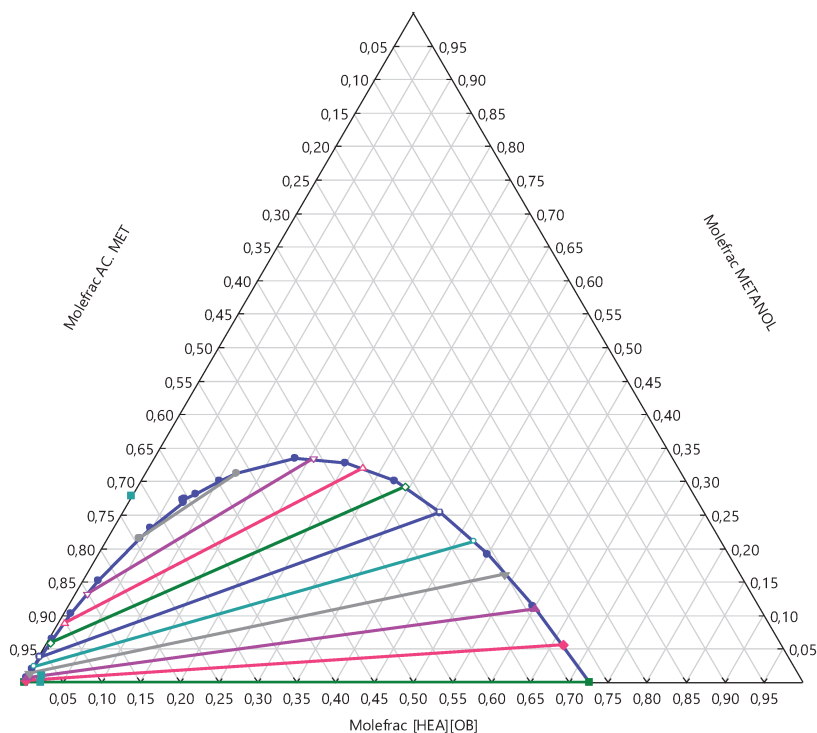


Figura 16 - Diagrama ternário do sistema Acetato de Metila + Metanol + [HEA][OB] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Pinto, 2016).

Com o objetivo de avaliar se os dados de equilíbrio estimados pelo simulador estão em concordância com os dados experimentais obtidos no trabalho (Pinto, 2016), a ferramenta *Regression* foi utilizada. Nesse módulo, foram selecionadas a série de dados experimentais inserida no simulador e a opção *Evaluation*. Ao realizar a regressão, o simulador retornou o diagrama ternário apresentado na Figura 17, onde estão plotados os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo.

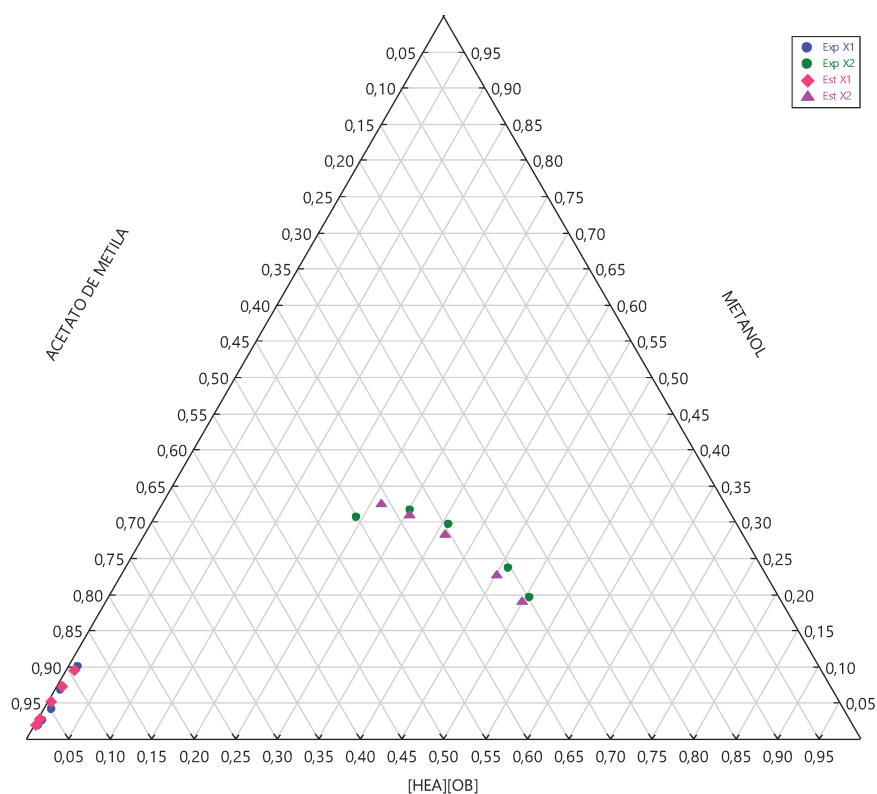


Figura 17 – Diagrama ternário do sistema Acetato de Metila + Metanol + [HEA][OB] comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados pelo simulador (est) das fases refinado (x1) e extrato (x2) (Pinto, 2016).

É possível observar na Figura 17 que os dados estimados apresentam boa proximidade com os dados experimentais. Ainda utilizando os dados estimados pelo simulador, foi calculado o valor do RMSD entre os dados experimentais e os dados estimados: 0,0113.

Esse resultado demonstra que a metodologia de inclusão do líquido iônico e simulação desse sistema ternário contendo um líquido iônico é viável. Porém para confirmar o resultado, foram avaliados outros sistemas com diferentes LI's.

6.2.4.4. Sistema Heptano + Tolueno + [C₂mim][FAP]

De forma semelhante ao que foi feito no item 6.2.4.3, foi selecionado um sistema contendo um sistema e LI diferentes, nesse caso um sistema composto por Heptano, Tolueno e [C₂mim][FAP] estudado por Althuluth *et al.* (2015). Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, apresentados na Tabela 14, foram

inseridos no simulador e o modelo termodinâmico selecionado foi o NRTL, em conformidade com o que foi realizado no trabalho (Althuluth et al., 2015).

Tabela 14 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por heptano (1), tolueno (2) e [C₂mim][FAP] (3) em fração molar a 298,15 K e 0,1 Mpa (Althuluth et al., 2015).

Fase rica em Heptano			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
0,902	0,098	0,000	0,050	0,130	0,820
0,834	0,166	0,000	0,049	0,204	0,747
0,693	0,307	0,000	0,049	0,347	0,604
0,558	0,442	0,000	0,049	0,446	0,505
0,417	0,583	0,000	0,047	0,521	0,432
0,325	0,675	0,000	0,046	0,572	0,382
0,247	0,753	0,000	0,043	0,612	0,345
0,165	0,835	0,000	0,037	0,651	0,312

Com o intuito de avaliar a qualidade dos dados experimentais do trabalho, foram utilizadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930). Conforme pode ser observado na Tabela 15, as correlações indicam que a qualidade dos dados experimentais é adequada para descrever o equilíbrio líquido-líquido.

Tabela 15 – Resultado do R^2 das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema heptano + tolueno + [C₂mim][FAP] (Althuluth et al., 2015).

	Hand	Othmer Tobias
R^2	0,9741	0,9800

Os parâmetros de interação binária para o modelo termodinâmico NRTL calculados no trabalho (Althuluth et al., 2015) foram utilizados para calcular os valores de B_{ij} , conforme já descrito anteriormente. Os valores de B_{ij} e α_{ij} são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Parâmetros de interação binários para o sistema heptano (1), tolueno (2) e [C₂mim][FAP] (3) calculados a partir dos valores encontrados na literatura (Althuluth et al., 2015).

Componente	B_{ij} (K)	B_{ji} (K)	α_{ij}
1 – 2	-522,3	1285,9	0,15
1 – 3	20249,9	969,4	0,15
2 – 3	769,8	604,3	0,15

Utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio do sistema. Conforme pode ser observado na Figura 18, o simulador foi capaz de traçar o diagrama ternário para o sistema com sucesso.

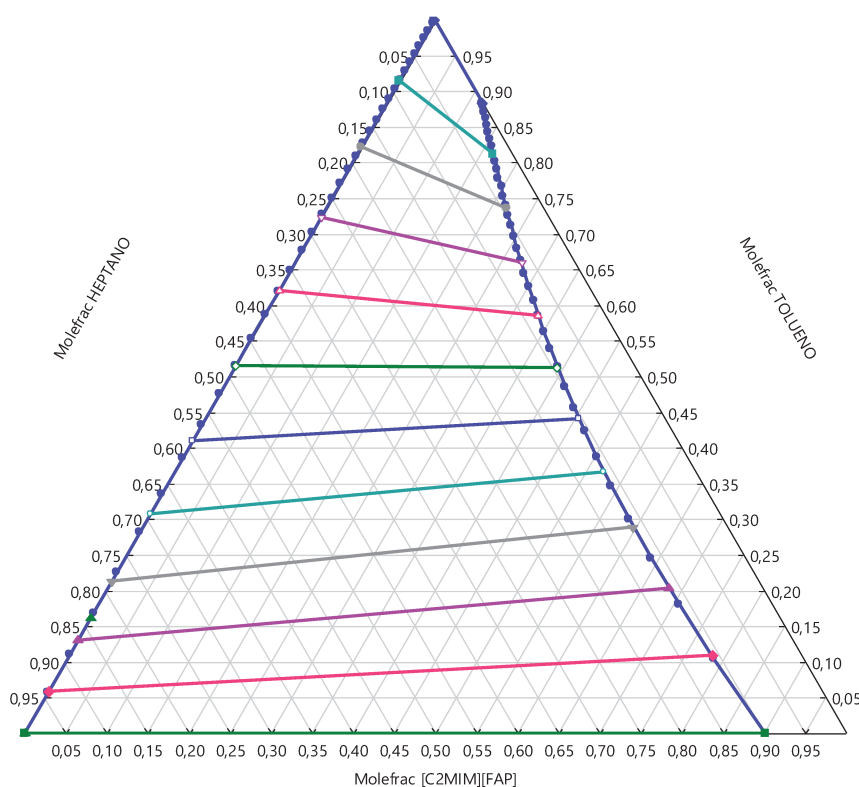


Figura 18 – Diagrama ternário do sistema Heptano + Tolueno + [C₂mim][FAP] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Althuluth et al., 2015).

Com o objetivo de avaliar se os dados de equilíbrio estimados pelo simulador estão em concordância com os dados experimentais obtidos no trabalho (Althuluth et

al., 2015), a ferramenta *Regression* foi utilizada. Nesse módulo, foram selecionadas a série de dados experimentais inserida no simulador e a opção “*Evaluation*”. Ao realizar a regressão, o simulador retornou o diagrama ternário apresentado na Figura 19, em que estão plotados os dados experimentais e os dados estimados pelo simulador.

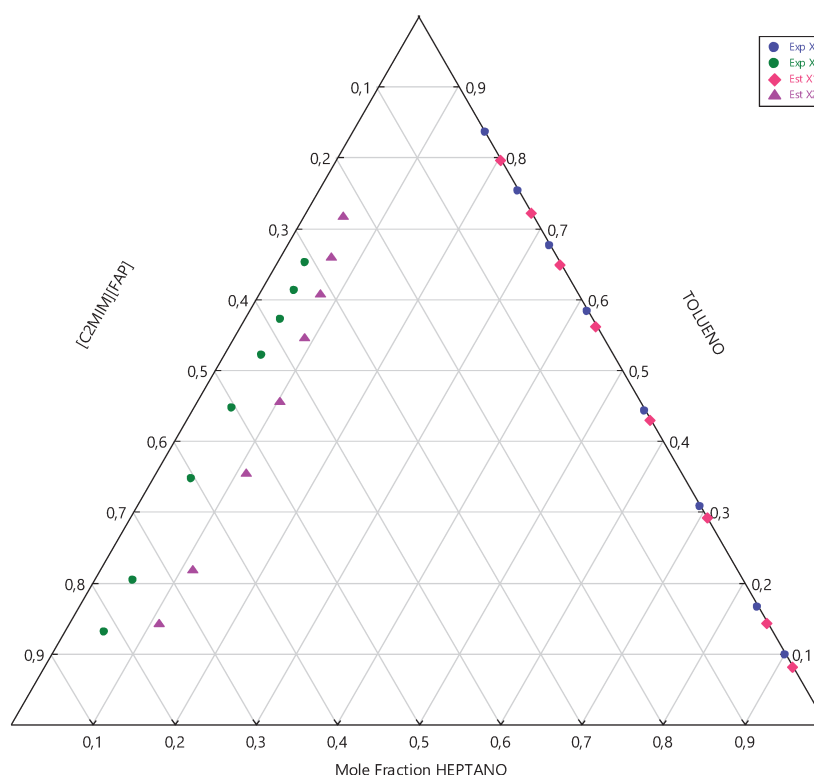


Figura 19 – Diagrama ternário do sistema Acetato de Heptano + Tolueno + [C₂mim][FAP] comparando os dados experimentais com os dados estimados pelo simulador (Althuluth et al., 2015).

É possível observar na Figura 19 que, apesar do modelo conseguir representar adequadamente um sistema de equilíbrio líquido-líquido do tipo II, há diferenças significativas com relação à composição das fases. Foi observado que a qualidade dos dados termodinâmicos é adequada e que o valor do RMSD calculado é baixo 0,03398, porém é importante ressaltar que o modelo superestima algumas composições e subestima outras. Ainda assim, a metodologia para inserção do líquido iônico no simulador se mostra adequada, e no caso específico deste sistema, o modelo necessitaria ser melhorado para descrever mais fidedignamente o comportamento real das fases em equilíbrio.

Esse resultado reforça que a metodologia de inclusão do líquido iônico e simulação desse sistema ternário contendo um líquido iônico são viáveis.

6.2.4.5. Sistema Limoneno + Linalol + [C₂mim][C₂SO₄]

Conforme observado nos itens 6.2.4.1 e 6.2.4.2, a inserção do [C₂mim][OAC] e simulação do sistema ternário contendo Limoneno e Linalol não foi bem-sucedida. Como a metodologia empregada funcionou para outros sistemas (itens 6.2.4.3 e 6.2.4.4), decidiu-se por testá-la com um novo sistema contendo Limoneno e Linalol, porém com um LI diferente dos já testados, nesse caso foi testado o sistema composto por Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₂SO₄], estudado por Arce (2007).

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, apresentados na Tabela 17, foram inseridos no simulador e o modelo termodinâmico selecionado foi o NRTL, em conformidade com o que foi realizado no trabalho (Arce, et al., 2007).

Tabela 17 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C₂mim][C₂SO₄] (3) a 298,15 K e 0,1 Mpa (Arce et al., 2007).

Fase rica em Limoneno			Fase rica em líquido iônico		
x ₁ ^I	x ₂ ^I	x ₃ ^I	x ₁ ^{II}	x ₂ ^{II}	x ₃ ^{II}
1,000	0,000	0,000	0,009	0,000	0,991
0,957	0,043	0,000	0,010	0,028	0,962
0,916	0,084	0,000	0,014	0,061	0,925
0,859	0,140	0,000	0,020	0,105	0,876
0,832	0,167	0,001	0,022	0,124	0,854
0,807	0,192	0,000	0,028	0,156	0,817
0,778	0,221	0,001	0,043	0,199	0,758
0,740	0,258	0,002	0,075	0,273	0,652
0,698	0,299	0,004	0,137	0,355	0,508
0,658	0,336	0,006	0,202	0,402	0,396
0,556	0,426	0,018	0,318	0,464	0,218
0,516	0,453	0,031	0,374	0,475	0,152

Com o intuito de avaliar a qualidade dos dados experimentais do trabalho, foram utilizadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930). Conforme

pode ser observado na Tabela 18, as correlações indicam que a qualidade dos dados experimentais é adequada.

Tabela 18 – Resultado do R^2 das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + [C₂mim][C₂SO₄] (Arce et al., 2007).

	Hand	Othmer Tobias
R^2	0,9618	0,9419

Os parâmetros de interação binária para o modelo termodinâmico NRTL calculados no trabalho (Arce et al., 2007) foram utilizados para calcular B_{ij} , conforme já descrito anteriormente. Os valores de B_{ij} e α_{ij} são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C₂mim][C₂SO₄] (3) calculados a partir dos valores encontrados na literatura (Arce et al., 2007).

Componente	B_{ij} (K)	B_{ji} (K)	α_{ij}
1 – 2	2315,4	-1639,7	0,10
1 – 3	4602,0	653,3	0,10
2 – 3	1351,6	-1245,5	0,10

Utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio do sistema. Conforme pode ser observado na Figura 20, o simulador foi capaz de traçar o diagrama ternário para o sistema com sucesso.

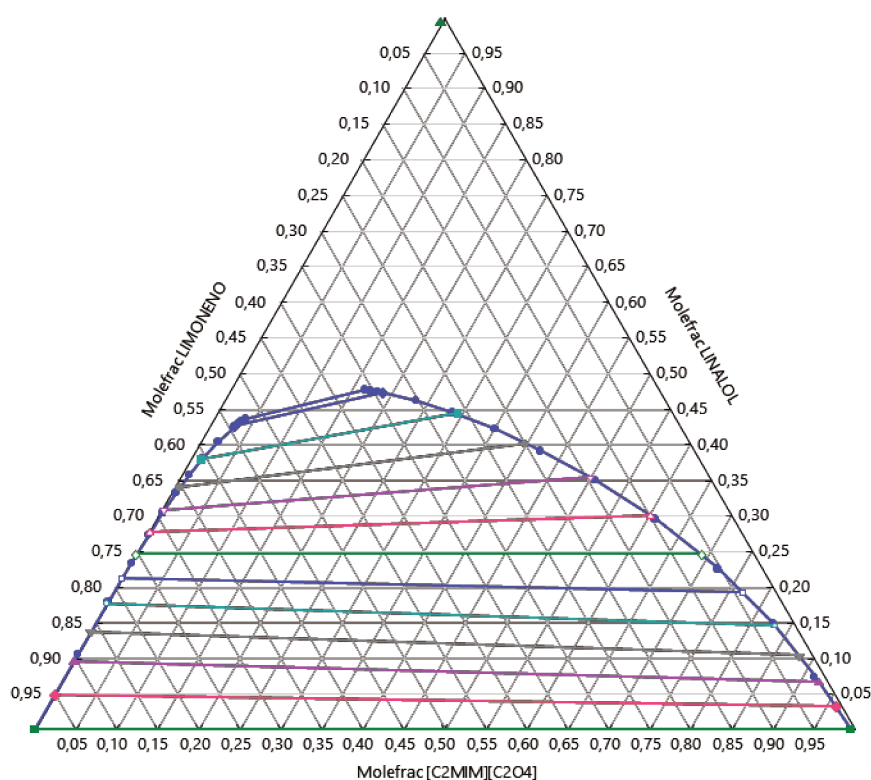


Figura 20 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][C_2SO_4]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Arce et al., 2007).

Com o objetivo de avaliar se os dados de equilíbrio estimados pelo simulador estão em concordância com os dados experimentais obtidos no trabalho (Arce et al., 2007), a ferramenta *Regression* foi utilizada. Nesse módulo, foram selecionadas a série de dados experimentais inserida no simulador e a opção *Evaluation*. Ao realizar a regressão, o simulador retornou o diagrama ternário apresentado na Figura 21, em que são apresentados os dados experimentais e os dados estimados pelo modelo.

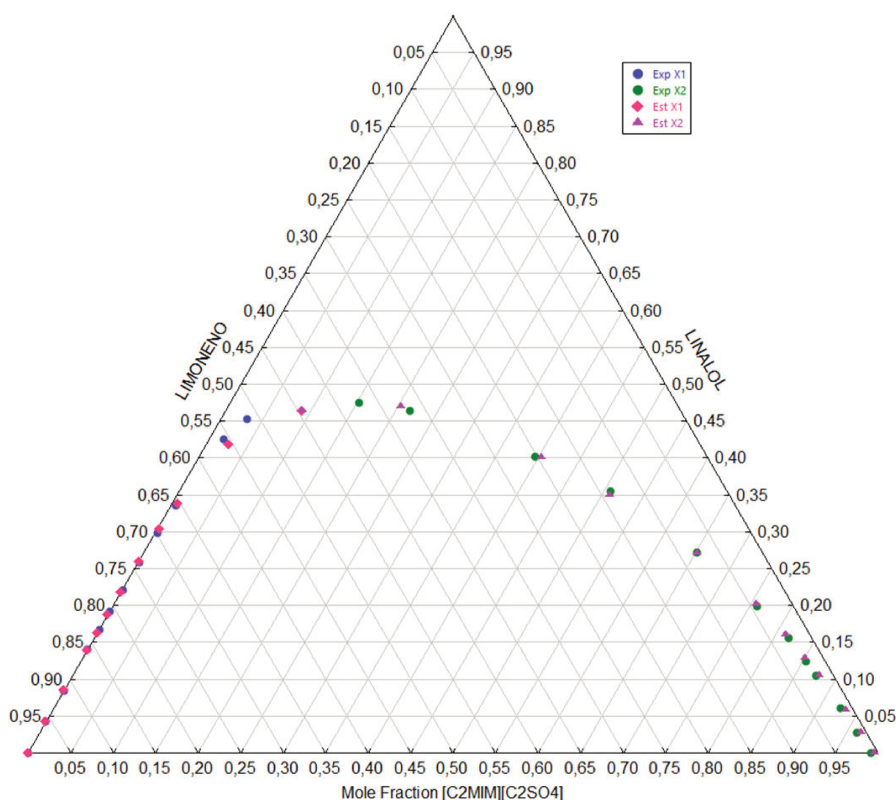


Figura 21 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][C_2SO_4]$ comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador (Arce et al., 2007).

É possível observar na Figura 21 que os dados estimados apresentam boa proximidade com os dados experimentais. Ainda utilizando os dados estimados pelo simulador, foi calculado o valor do RMSD entre os dados experimentais e os dados estimados: 0,0184.

Esse resultado mostra que a simulação de um sistema contendo Limoneno, Linalol e um Líquido iônico é viável.

6.2.4.6. Sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][C_1SO_3]$

Conforme observado no item 6.2.4.5, foi possível simular um sistema contendo Limoneno, Linalol e um LI utilizando a metodologia proposta. No entanto, com o objetivo de apresentar mais evidências para embasar essa teoria, foi testado mais um sistema utilizando um LI diferente. Nesse caso foi testado o sistema composto por Limoneno, Linalol e $[C_2mim][C_1SO_3]$, estudado por Arce (2006).

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido, apresentados na Tabela 20, foram inseridos no simulador e o modelo termodinâmico selecionado foi o NRTL, em conformidade com o que foi realizado no trabalho (Arce et al., 2006).

Tabela 20 – Dados de equilíbrio do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e $[C_2mim][C_1SO_3]$ (3) a 298,15 K e 0,1 Mpa (Arce et al., 2006).

Fase rica em Limoneno			Fase rica em líquido iônico		
x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
0,9543	0,0457	0,0000	0,0022	0,0188	0,9790
0,8983	0,1004	0,0013	0,0074	0,0652	0,9274
0,8724	0,1255	0,0021	0,0078	0,0793	0,9129
0,8570	0,1390	0,0040	0,0119	0,0996	0,8885
0,8402	0,1532	0,0066	0,0193	0,1278	0,8529
0,8155	0,1716	0,0129	0,0409	0,1786	0,7805
0,8157	0,1727	0,0116	0,0484	0,1885	0,7631
0,7916	0,1873	0,0211	0,1891	0,2884	0,5225
0,7344	0,2173	0,0483	0,3880	0,3183	0,2937

Com o intuito de avaliar a qualidade dos dados experimentais do trabalho, foram utilizadas as correlações de Othmer e Tobias (1942) e Hand (1930). Conforme pode ser observado na Tabela 21, as correlações indicam que a qualidade dos dados experimentais é adequada.

Tabela 21 – Resultado do R^2 das correlações de Othmer Tobias e Hand para os dados experimentais do sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][C_1SO_3]$ (Arce et al., 2006).

	Hand	Othmer Tobias
R^2	0,8910	0,8758

Os parâmetros de interação binária para o modelo termodinâmico NRTL calculados no trabalho (Arce et al., 2006) foram utilizados para calcular B_{ij} , conforme já descrito anteriormente. Os valores de B_{ij} e α_{ij} são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e [C₂mim][C₁SO₃] (3) encontrados na literatura (Arce et al., 2006).

Componente	B_{ij} (K)	B_{ji} (K)	α_{ij}
1 – 2	2792,5	-1920,0	0,10
1 – 3	1695,7	2426,6	0,10
2 – 3	-381,0	-746,3	0,10

Utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio do sistema. Conforme pode ser observado na Figura 22, o simulador foi capaz de traçar o diagrama ternário para o sistema com sucesso.

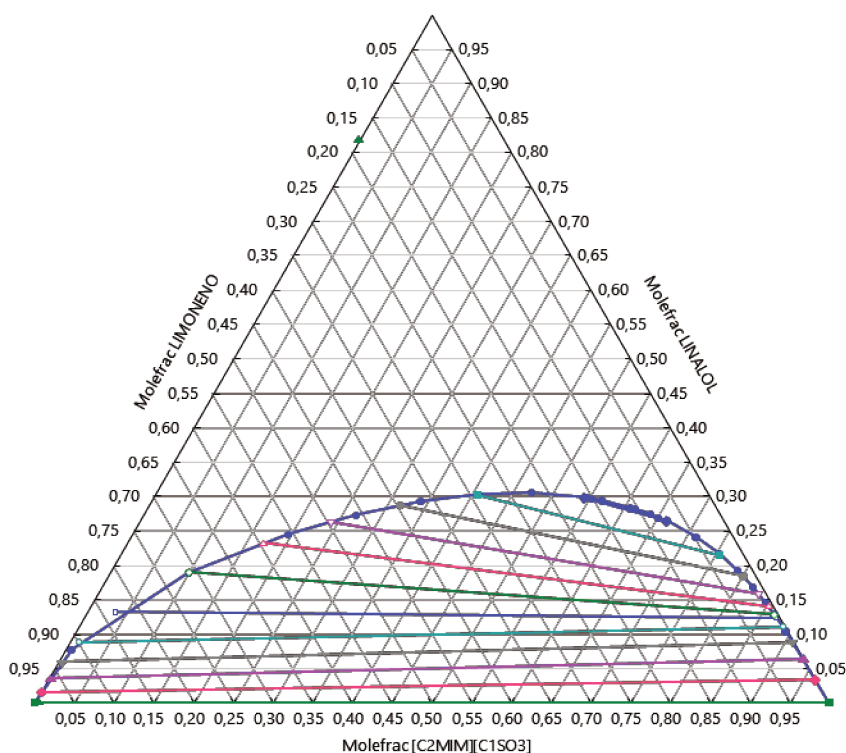


Figura 22 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + [C₂mim][C₁SO₃] traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura (Arce et al., 2006).

Com o objetivo de avaliar se os dados de equilíbrio estimados pelo simulador estão em concordância com os dados experimentais obtidos no trabalho (Arce et al., 2006), a ferramenta *Regression* foi utilizada. Nesse módulo, foram selecionadas a

série de dados experimentais inserida no simulador e a opção *Evaluation*. Ao realizar a regressão, o simulador retornou o diagrama ternário apresentado na Figura 23, onde estão ilustradas as composições das fases determinadas experimentalmente e pelo modelo.

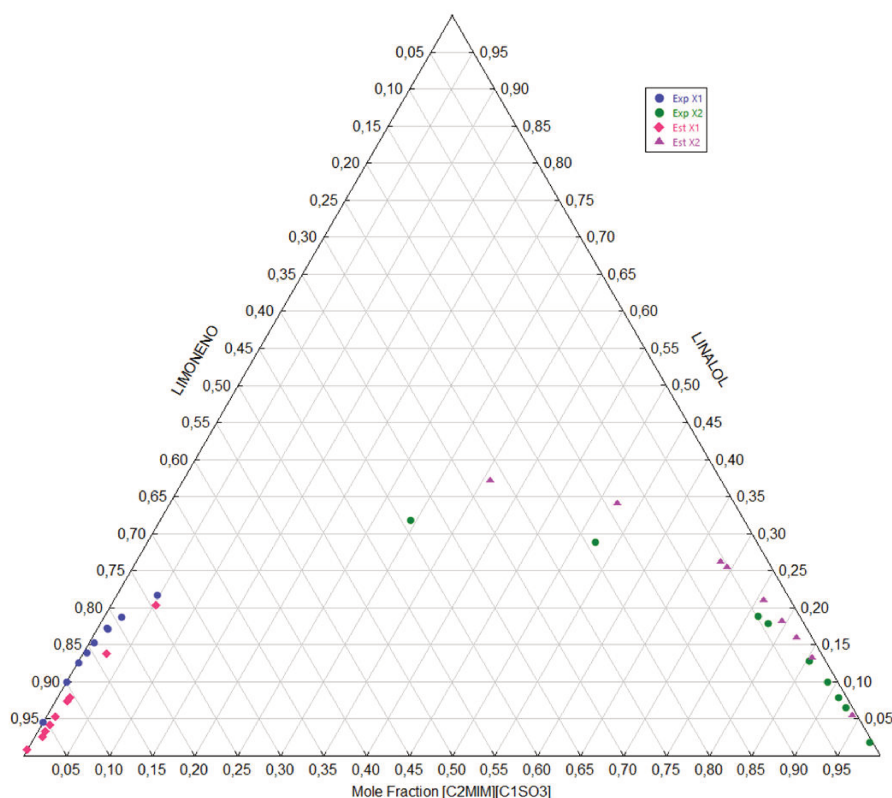


Figura 23 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][C_1SO_3]$ comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador (Arce et al., 2006).

É possível observar na Figura 23 que os dados estimados apresentam boa proximidade com os dados experimentais para baixas e altas concentrações de limoneno. Ainda utilizando os dados estimados pelo simulador, foi calculado o valor do RMSD entre os dados experimentais e os dados estimados: 0,0632.

Esse resultado reforça que a simulação de um sistema contendo Limoneno, Linalol e um Líquido iônico é viável.

6.2.4.7. Reavaliação dos Sistema Limoneno + Linalol + [C₂mim][OAc] e Limoneno + Linalol + [C₄mim][OAc]

A avaliação inicial dos sistemas Limoneno + Linalol + [C₂mim][OAc] e Limoneno + Linalol + [C₄mim][OAc] não foi bem-sucedida em simular o comportamento dos sistemas. No entanto, as avaliações posteriores, conduzidas com diferentes sistemas (itens 6.2.4.3, 6.2.4.4, 6.2.4.5 e 6.2.4.6) demonstraram que a metodologia proposta pode ser utilizada para simular sistemas contendo LI de forma satisfatória. Dessa maneira, decidiu-se realizar uma reavaliação desses sistemas, para entender se houve alguma falha na aplicação da metodologia ou se o sistema realmente não pode ser simulado dessa maneira.

Na reavaliação, foi concluído que houve um erro de conversão de unidades da temperatura no trabalho avaliado (Lago et al., 2014) ao calcular os parâmetros de interação binária. A suposição é que o trabalho havia utilizado o valor de 298°F, que equivale a aproximadamente 420 K, o que resultou em um valor incorreto de Δg_{ij} . Os parâmetros foram então corrigidos utilizando a temperatura correta e inseridos no simulador, conforme já descrito no item 6.2.4.1. Os parâmetros corrigidos são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Parâmetros de interação binários para o sistema Limoneno (1), Linalol (2) e LI (3) corrigidos (Lago et al., 2014).

LI	Componente	B _{ij} (K)	B _{ji} (K)	α_{ij}
[C ₂ mim][OAc]	1 – 2	281,1	391,5	0,30
	1 – 3	1273,6	650,0	0,30
	2 – 3	-338,4	808,3	0,30
[C ₄ mim][OAc]	1 – 2	216,9	543,6	0,3
	1 – 3	1201,2	499,2	0,3
	2 – 3	-462,6	633,6	0,3

Utilizando a ferramenta *Property Analysis* foi traçado o diagrama ternário de equilíbrio dos sistemas, informando as fases válidas (líquido-líquido), a temperatura e a pressão. Conforme pode ser observado na Figura 24 e 25, o simulador foi capaz de traçar o diagrama ternário para os sistemas com sucesso.

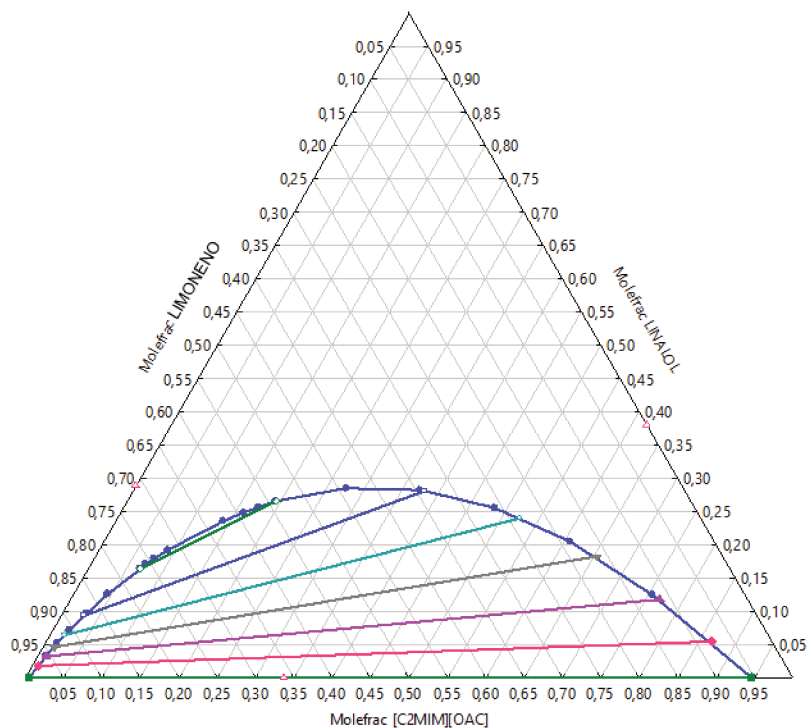


Figura 24 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][OAc]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura corrigidos (Lago et al., 2014).

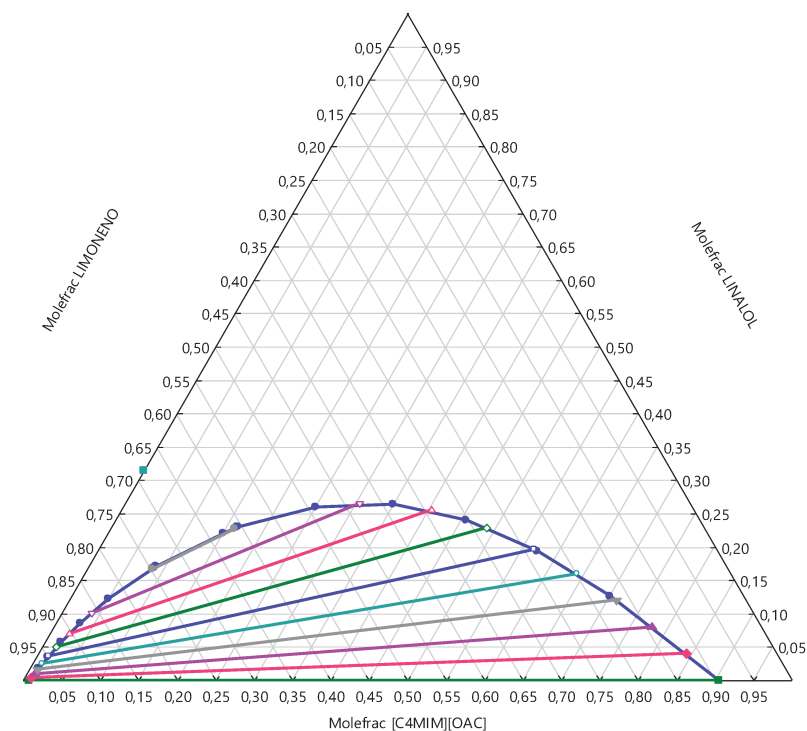


Figura 25 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_4mim][OAc]$ traçado pelo simulador utilizando o modelo NRTL e os parâmetros de interação binária obtidos na literatura corrigidos (Lago et al., 2014).

Com o objetivo de avaliar se os dados de equilíbrio estimados pelo simulador estão em concordância com os dados experimentais obtidos no trabalho (Lago et al., 2014), a ferramenta *Regression* foi utilizada. Nesse módulo, foram selecionadas a série de dados experimentais inserida no simulador e a opção *Evaluation*. Ao realizar a regressão, o simulador retornou o diagrama ternário apresentado nas Figura 26 e 27, em que se apresentam as composições das fases extrato e refinado experimentais e estimadas pelo modelo.

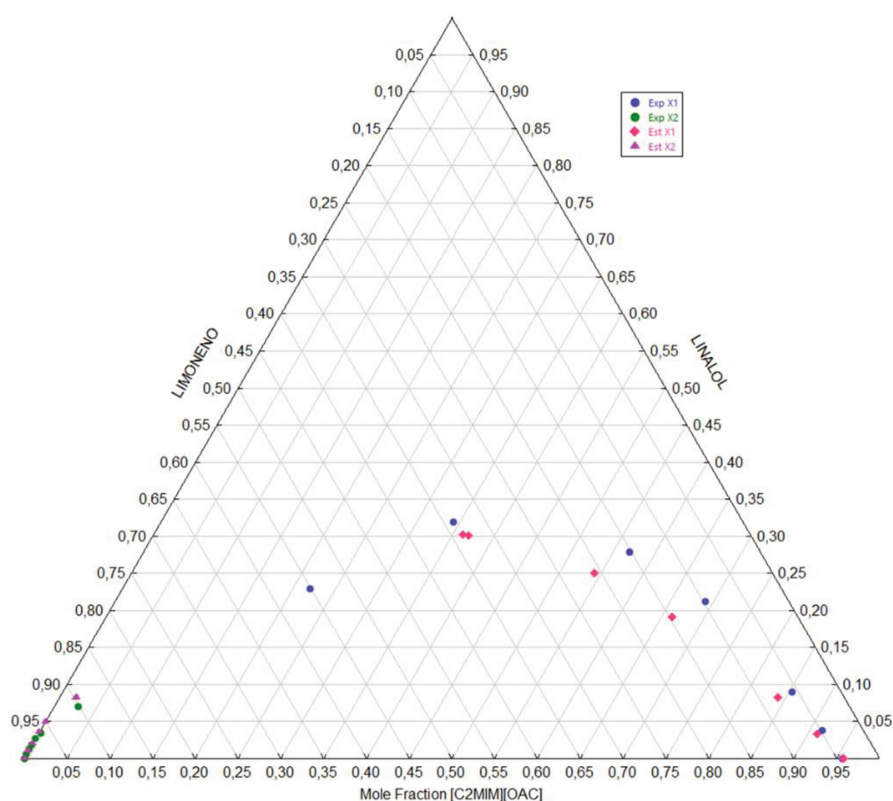


Figura 26 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_2mim][OAc]$ comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador (Lago et al., 2014).

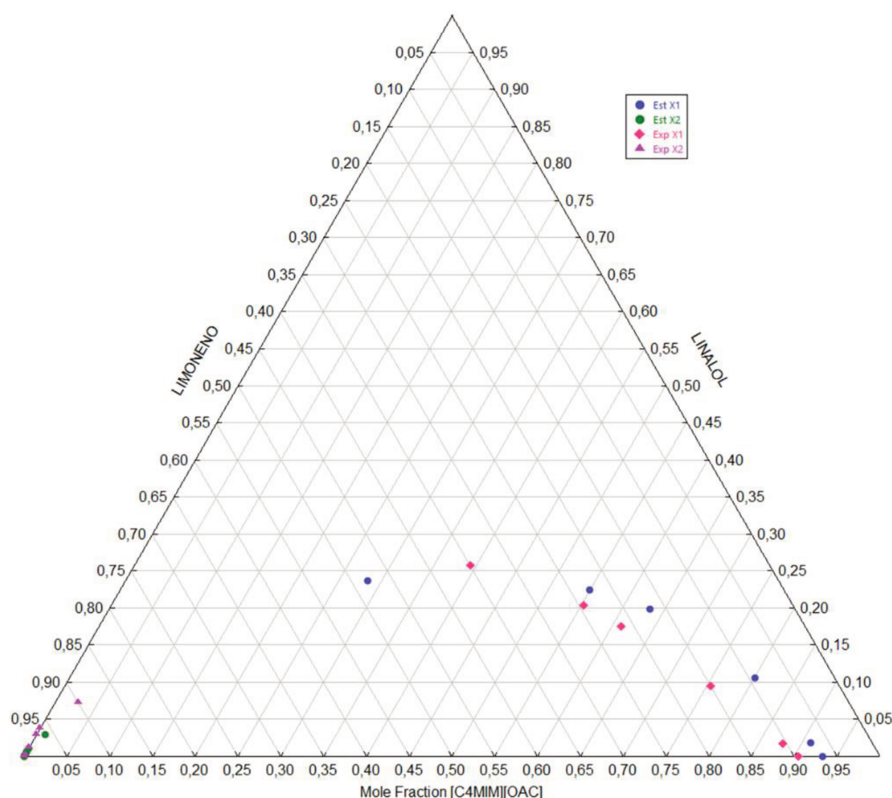


Figura 27 – Diagrama ternário do sistema Limoneno + Linalol + $[C_4mim][OAc]$ comparando os dados experimentais (exp) com os dados estimados (est) pelo simulador.

Verifica-se que com a correção dos parâmetros do modelo apresentados na literatura, foi possível gerar o diagrama de fases dos sistemas Limoneno + Linalol + $[C_2mim][OAc]$ e Limoneno + Linalol + $[C_4mim][OAc]$. É possível observar nas Figura 26 e 27 que os dados estimados apresentam boa proximidade com os dados experimentais para baixas e altas concentrações de limoneno. Ainda utilizando os dados estimados pelo simulador, foi calculado o valor do RMSD entre os dados experimentais e os dados estimados: 0,0342 e 0,0383, respectivamente para o $[C_2mim][OAc]$ e $[C_4mim][OAc]$

Esse resultado indica que a simulação dos dois sistemas é viável.

6.2.5. Conclusão

A metodologia proposta para a inclusão do LI no simulador e utilização do modelo termodinâmico de coeficiente de atividades foi avaliada em diversos

sistemas comparando os dados estimados com os dados experimentais obtidos na literatura, essa metodologia mostrou-se adequada para ser utilizada na simulação.

6.3. Simulação

6.3.1. Coluna de extração Líquido-Líquido

6.3.1.1. Avaliação Inicial

Dentro da aba fluxograma, foram incluídas no simulador a torre de extração líquido-líquido e as correntes matérias (Alimentação, Solvente, Extrato e Refinado), conforme apresentado na Figura 28.

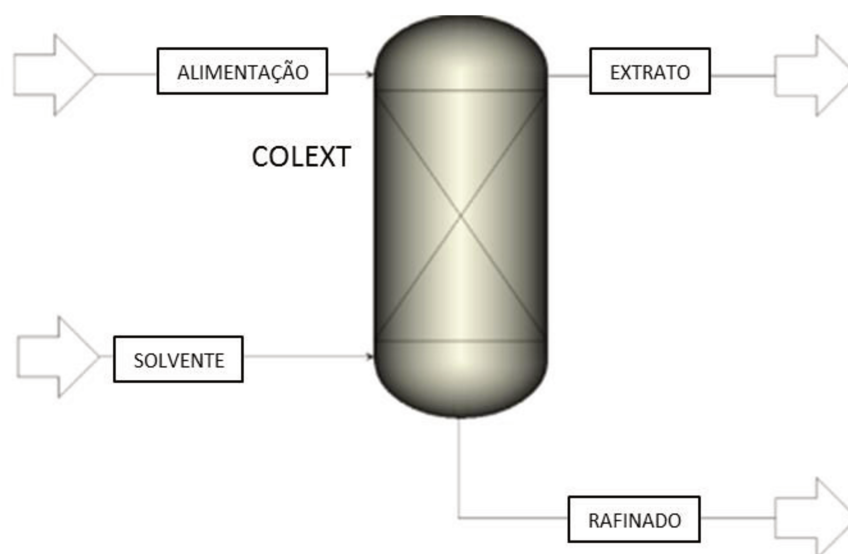


Figura 28 – Fluxograma da coluna de extração Líquido-Líquido no simulador.

Em seguida, foram informados os parâmetros necessários para a coluna de extração líquido-líquido. O próximo passo foi a determinação das correntes de entrada da coluna. A corrente de alimentação de óleo essencial foi especificada conforme descrito no item **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e a corrente de solvente foi especificada contendo 100% de LI com uma vazão de 25 kg/h à 298,15 K e 0,1 MPa. Com esses dados inseridos foi possível seguir com a simulação.

A avaliação da coluna de extração foi conduzida considerando três LI's diferentes: $[C_2mim][OAc]$, $[C_4mim][OAc]$ e $[C_2mim][C_1SO_3]$. Os resultados obtidos nessas condições iniciais são apresentados nas Tabela 24, 25 e 26.

Tabela 24 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração (N=8 e S/F=0,5) para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1578	0,3558	0,1471
	Limoneno	0,3633	0,0096	0,3537	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0030	0,0003	0,0000
	[C ₂ mim][OAc]	0,0000	0,1452	0,0018	0,1471
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	26,4596	48,5404	25,0000
	Limoneno	49,5000	1,3131	48,1869	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4579	0,0421	0,0000
	[C ₂ mim][OAc]	0,0000	24,6886	0,3114	25,0000
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0496	0,9927	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0173	0,0009	0,0000
	[C ₂ mim][OAc]	0,0000	0,9331	0,0064	1,0000

Tabela 25 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração (N=8 e S/F=0,5) para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1420	0,3508	0,1263
	Limoneno	0,3633	0,0151	0,3482	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000
	[C ₄ mim][OAc]	0,0000	0,1237	0,0026	0,1263
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	27,0481	47,9519	25,0000
	Limoneno	49,5000	2,0579	47,4421	0,0000
	Linalol	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000
	[C ₄ mim][OAc]	0,0000	24,4903	0,5097	25,0000
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0761	0,9894	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0185	0,0000	0,0000
	[C ₄ mim][OAc]	0,0000	0,9054	0,0106	1,0000

Tabela 26 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração (N=8 e S/F=0,5) para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1239	0,3640	0,1214
	Limoneno	0,3633	0,0000	0,3633	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0026	0,0006	0,0000
	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	0,0000	0,1213	0,0000	0,1214
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	25,3948	49,6052	25,0000
	Limoneno	49,5000	0,0007	49,4993	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4017	0,0983	0,0000
	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	0,0000	24,9924	0,0076	25,0000
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0000	0,9979	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0158	0,0020	0,0000
	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	0,0000	0,9842	0,0002	1,0000

A avaliação desse resultado preliminar mostra que, para uma mesma condição de processo (N=8 e S/F=0,5), há uma tendência a um melhor desempenho de recuperação do linalol na corrente extrato com o líquido iônico [C₄mim][OAc], uma vez que recupera 100% do linalol na corrente extrato, enquanto [C₂mim][OAc] e [C₂mim][C₁SO₃] recuperam 91,6% e 80,3%, respectivamente. No entanto, o líquido iônico [C₂mim][C₁SO₃] demonstrou um melhor resultado no que diz respeito a seletividade do solvente com relação ao linalol, isso pode ser concluído ao se avaliar a fração mássica de linalol em base livre de solvente na corrente extrato. Para o sistema operando com [C₂mim][C₁SO₃] a fração mássica atingida é de 99,8%, enquanto que para os sistemas operando com [C₂mim][OAc] e [C₄mim][OAc] a fração mássica é de 25,8% e 19,4%, respectivamente. Essa conclusão está em concordância com o que foi relatado por Lago *et al.* (2014) em seu trabalho. Apesar da avaliação do equilíbrio líquido-líquido do sistema fornecer uma boa tendência do

comportamento do processo, a realização da simulação é de extrema importância para verificar a potencialidade de aplicação.

6.3.1.2. Análise de Sensibilidade

Em seguida, foi conduzida uma análise de sensibilidade da variação do número de estágios da coluna de extração e da razão Solvente/Alimentação sobre o processo. As variáveis analisadas foram a recuperação de Linalol na corrente Extrato (%Rec) e a fração mássica de Linalol na corrente Extrato em base livre de solvente (%Lin). O objetivo foi obter uma recuperação de 99% do Linalol com o mínimo de Limoneno presente na corrente Extrato, utilizando a menor quantidade possível de solvente.

Na Figura 29 são apresentados os gráficos com a superfície de resposta de %Rec e %Lin nos três sistemas estudados. É possível observar que %Rec aumenta para valores maiores de número de estágios e de S/F. É possível observar também que o valor de S/F tem impacto considerável sobre a %Rec em toda a faixa de N avaliada, porém N é mais importante para valores maiores de S/F e para valores de N inferiores a 10.

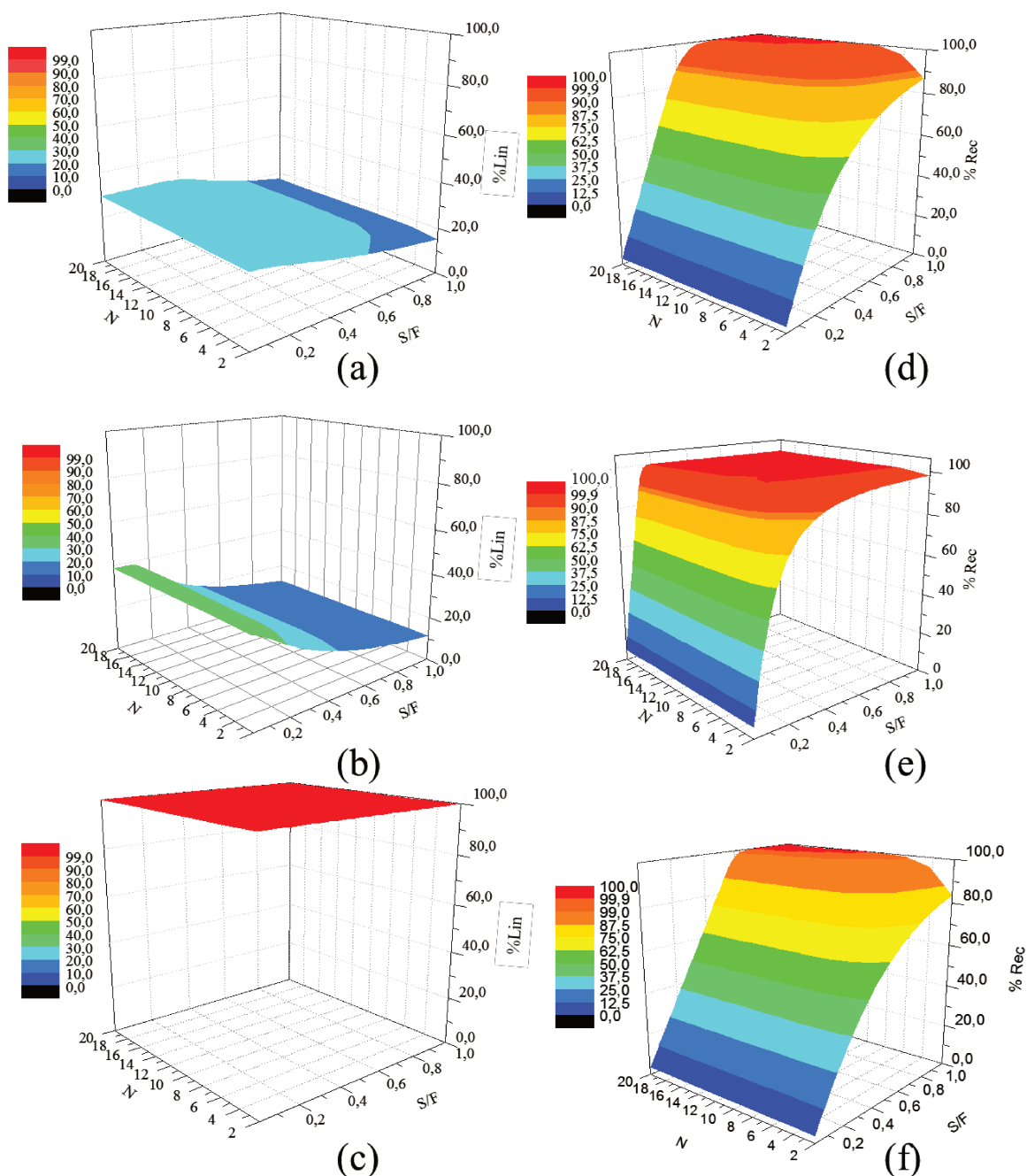


Figura 29 - Superfície de resposta da recuperação de Linalol na corrente Extrato (% Rec) da concentração de Linalol na corrente Extrato (%Lin) variando o número de estágios teóricos da coluna de extração (N) e a razão Solvente/Alimentação (S/F) utilizando os Líquido Iônico $[C_2mim][OAc]$ ((a) e (d)), $[C_4mim][OAc]$ ((b) e (e)) e $[C_2mim][C_1SO_3]$ ((c) e (f)).

O $[C_4mim][OAc]$ apresentou o melhor desempenho no que diz respeito a %Rec, este é capaz de obter valores superiores a 99% com menor quantidade de solvente, quando comparado aos outros dois LI's avaliados. Este comportamento

está de acordo com o que era esperado, uma vez que a avaliação do equilíbrio líquido-líquido do sistema limoneno, linalol e $[C_4mim][OAc]$ havia apresentado o melhor coeficiente de distribuição na faixa de baixa concentração de linalol. Se definirmos, por exemplo, um $N=12$, para obter uma recuperação de 99% o S/F para o $[C_4mim][OAc]$ é 3,4 vezes menor que para $[C_4mim][OAc]$ e 3,8 vezes menor que para o $[C_2mim][C_1SO_3]$.

No que diz respeito a %Lin, para os sistemas utilizando os LI's $[C_2mim][OAc]$ e $[C_4mim][OAc]$, a %Lin tende a aumentar para valores maiores de N e de diminuir para valores maiores de S/F. Assim como observado para a %Rec o valor de S/F tem impacto considerável em toda a faixa de N avaliada, porém N é mais importante para valores maiores de S/F e para valores de N inferiores a 10. O sistema que utilizou o LI $[C_2mim][C_1SO_3]$, apresentou valores de %Lin superiores a 99% para toda a faixa de N e S/F avaliada. Dentro da faixa estudada, a maior concentração observada para o $[C_2mim][OAc]$ foi de 29,65% e para o $[C_4mim][OAc]$ foi de 38,68%, porém para obter essa concentração é necessário trabalhar com valores muito baixos de S/F (inferiores a 0,04), o que resulta em uma recuperação muito baixa (entre 5 e 20%). O melhor desempenho de $[C_2mim][C_1SO_3]$ com relação a %Lin também está de acordo com o previsto, uma vez que a avaliação do equilíbrio líquido-líquido do sistema limoneno, linalol e $[C_2mim][C_1SO_3]$ havia apresentado a melhor seletividade na faixa de baixa concentração de linalol.

Outra análise interessante é, por exemplo, fixar o objetivo da %Lin em torno de 20% com uma recuperação de 99,8% e avaliar as condições em conseguimos obter essa concentração. Observa-se que para atingir essa condição o $[C_2mim][OAc]$ precisa operar com $N=12$ e $S/F=0,74$ frente a $N=5$ e $S/F=0,46$ para o $[C_4mim][OAc]$. Essa análise foi realizada apenas para $[C_2mim][OAc]$ e $[C_4mim][OAc]$, já que o $[C_2mim][C_1SO_3]$ obteve %Lin acima de 99% para toda a faixa estudada.

Considerando as premissas iniciais de obter uma recuperação de 99% e o mínimo de limoneno na corrente extrato, foram definidas as variáveis número de estágios e S/F para cada um dos sistemas estudados, os valores selecionados são apresentados na Tabela 27. Como já observado, a quantidade de solvente necessária para o sistema operando com $[C_4mim][OAc]$ é em torno de 3,4 e 3,8 vezes menor, se comparado ao $[C_2mim][OAc]$ e $[C_2mim][C_1SO_3]$, respectivamente.

Tabela 27 – Valores de entrada (S/F e N) definidos para obter as melhores respostas de saída (%Rec e % Lin Ext) para os sistemas estudados.

LI	S/F	N	% Rec (%)	%Lin (%)
[C ₂ mim][OAc]	0,64	12	99,1	23,1
[C ₄ mim][OAc]	0,19	12	99,0	34,2
[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	0,72	12	99,1	99,8

6.3.2. Colunas de Recuperação

Após a especificação da coluna de extração líquido-líquido, foi incluída a coluna de recuperação de solvente da corrente Extrato.

6.3.2.1. Método aproximado

Inicialmente foi inserida dentro do simulador a coluna de destilação de recuperação de solvente, selecionando a opção DSTWU. O bloco Recext representa a coluna de destilação responsável por recuperar o solvente presente na corrente Extrato. Em seguida foram inseridas as correntes de saída da coluna de recuperação: a corrente Óleo representa a fração enriquecida da corrente Extrato, a corrente Solvr representa a corrente de solvente recuperado da corrente extrato. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 30.

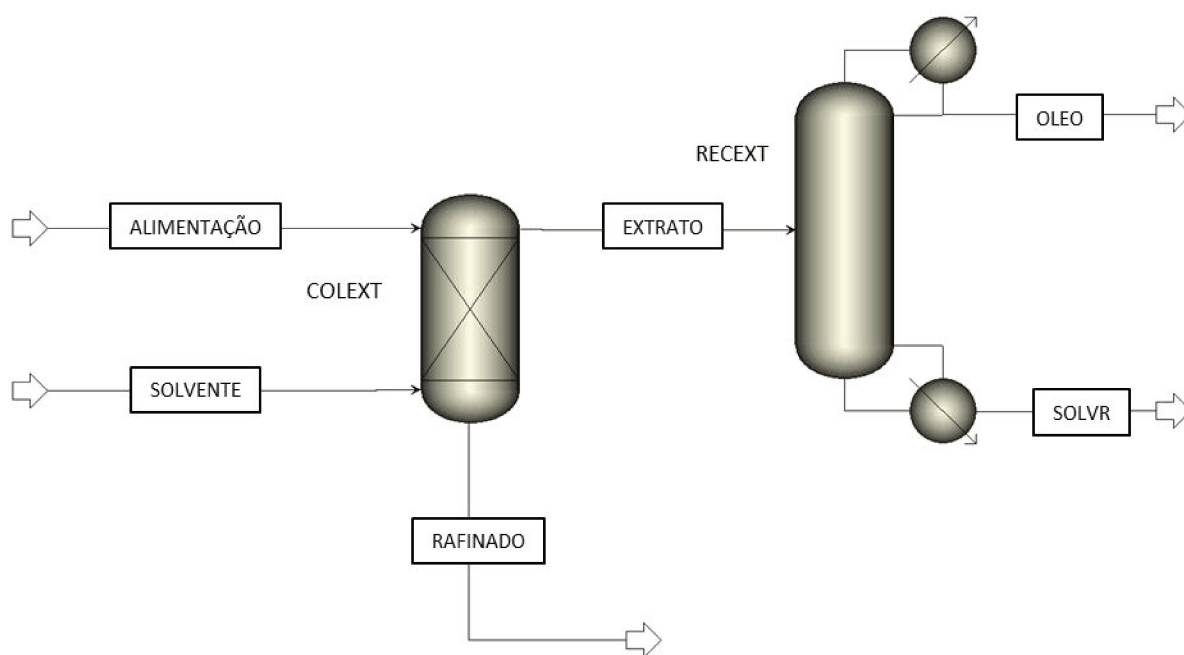


Figura 30 – Fluxograma do processo no simulador contendo a coluna de extração líquido-líquido e as colunas de recuperação de solvente.

O próximo passo foi a inserção dos parâmetros necessários para a coluna de destilação conforme descrito na metodologia (5.6.5.1). Após definidos os parâmetros, foi possível realizar a simulação. Os resultados obtidos nessas condições para o sistema Limoneno, Linalol e $[C_2mim][OAc]$ são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e da coluna de destilação (DSTWU) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,2017	0,3531	0,1882	0,0153	0,1864
	Limoneno	0,36333	0,01207	0,35125	0,00000	0,01207	0,00000
	Linalol	0,00324	0,00321	0,00003	0,00000	0,00321	0,00000
	LI	0,00000	0,18645	0,00178	0,18824	0,00002	0,18643
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	33,8377	48,1623	32,0000	2,1437	31,6940
	Limoneno	49,5000	1,6450	47,8550	0,0000	1,6450	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4955	0,0045	0,0000	0,4955	0,0000
	LI	0,0000	31,6971	0,3029	32,0000	0,0032	31,6939
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0486	0,9936	0,0000	0,7674	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0146	0,0001	0,0000	0,2311	0,0000
	LI	0,0000	0,9367	0,0063	1,0000	0,0015	1,0000

Os resultados obtidos nessas condições para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc] são apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e da coluna de destilação (DSTWU) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,0555	0,3590	0,0480	0,0102	0,0453
	Limoneno	0,3633	0,0070	0,3563	0,0000	0,0070	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000
	LI	0,0000	0,0453	0,0026	0,0480	0,0000	0,0453
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	10,4252	49,0748	9,5000	1,4483	8,9769
	Limoneno	49,5000	0,9528	48,5472	0,0000	0,9528	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4951	0,0049	0,0000	0,4946	0,0005
	LI	0,0000	8,9773	0,5227	9,5000	0,0009	8,9764
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0914	0,9892	0,0000	0,6579	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0475	0,0001	0,0000	0,3415	0,0001
	LI	0,0000	0,8611	0,0107	1,0000	0,0006	0,9999

Os resultados obtidos nessas condições para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃] são apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e da coluna de destilação (DSTWU) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1779	0,3634	0,1748	0,0032	0,1747
	Limoneno	0,3633	0,0000	0,3633	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000
	LI	0,0000	0,1747	0,0000	0,1748	0,0000	0,1747
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	36,4892	49,5108	36,0000	0,4997	35,9895
	Limoneno	49,5000	0,0008	49,4992	0,0000	0,0008	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4953	0,0047	0,0000	0,4953	0,0000
	LI	0,0000	35,9931	0,0069	36,0000	0,0036	35,9895
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0000	0,9998	0,0000	0,0016	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0136	0,0001	0,0000	0,9912	0,0000
	LI	0,0000	0,9864	0,0001	1,0000	0,0072	1,0000

É possível observar que a coluna de destilação é capaz de recuperar o LI nas correntes de fundo. Isso é evidenciado pela baixíssima fração mássica de LI em suas correntes de topo: 0,15%, 0,06% e 0,72%, para os sistemas contendo [C₂mim][OAc], [C₄mim][OAc] e [C₂mim][C₁SO₃], respectivamente.

A utilização do método DSTWU também retorna alguns parâmetros de especificação da coluna de destilação, esses parâmetros são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 – Parâmetros calculados pelo simulador para as colunas de recuperação de solvente na simulação.

	[C ₂ mim][OAc]	[C ₄ mim][OAc]	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]
Razão de refluxo mínima	0,1859	0,0490	0,0010
Razão de refluxo real	1,0	1,0	1,0
Número de estágios teóricos mínimos	8,3123	4,9699	8,7588
Número de estágios teóricos de equilíbrio	11,5426	6,6272	11,3097
Estágio de alimentação	7,9050	4,3835	5,0577
Número de estágios acima da alimentação	6,9050	3,3835	4,0577
Calor necessário no refeedor (cal/s)	1176,37	440,96	1590,2
Resfriamento necessário no condensador (cal/s)	88,84	67,83	21,5
Temperatura do destilado (°C)	173,1	172,3	197,8
Temperatura da corrente de fundo (°C)	305,0	350,8	393,5
Fração da alimentação no destilado	0,0759	0,1837	0,0182

O cálculo das correntes de saída da coluna e os dados apresentados na Tabela 31 são utilizados para a especificação do bloco RadFrac no item 6.3.2.2.

6.3.2.2. Método Rigoroso

Com o objetivo de obter resultados mais precisos, os blocos representando as colunas de recuperação de solvente foram substituídos por blocos de coluna de destilação que utilizam o método rigoroso de cálculo.

Conforme descrito no item 5.6.5.2, as colunas representadas pelos blocos DSTWU foram substituídos por blocos RadFrac e os parâmetros necessários para conduzir a simulação foram inseridos.

Para o bloco representando a coluna de recuperação de solvente da corrente Extrato para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc], na aba Configuration foi definido o número de estágios como 12, o condensador como Total, a razão de refluxo como 1 e a vazão de fundo como 31,6939 kg/h (considerando que apenas LI sai pelo fundo da coluna). Na aba Streams, foi definida a alimentação acima do 8º estágio. Na aba Pressure, a pressão no estágio 1 foi definida como 0,1 MPa. Em

seguida, a eficiência de Murphree foi definida como 70% para toda a seção da coluna.

Os resultados obtidos nessas condições para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc] são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,2017	0,3531	0,1882	0,0153	0,1864
	Limoneno	0,3633	0,0121	0,3513	0,0000	0,0121	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000
	LI	0,0000	0,1865	0,0018	0,1882	0,0001	0,1864
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	33,8370	48,1630	32,0000	2,1432	31,6938
	Limoneno	49,5000	1,6446	47,8555	0,0000	1,6446	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4955	0,0045	0,0000	0,4900	0,0055
	LI	0,0000	31,6969	0,3031	32,0000	0,0086	31,6883
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0486	0,9936	0,0000	0,7674	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0146	0,0001	0,0000	0,2286	0,0002
	LI	0,0000	0,9368	0,0063	1,0000	0,0040	0,9998

Para o bloco representando a coluna de recuperação de solvente da corrente Extrato para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc], na aba Configuration foi definido o número de estágios como 7, o condensador como Total, a razão de refluxo como 1 e a vazão de fundo como 8,9764 kg/h (considerando que apenas LI sai pelo fundo da coluna). Na aba Streams, foi definida a alimentação acima do 4º estágio. Na aba Pressure, a pressão no estágio 1 foi definida como 0,1 MPa. Em seguida, a eficiência de Murphree foi definida como 70% para toda a seção da coluna.

Os resultados obtidos nessas condições para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc] são apresentados na Tabela 33.

Tabela 33 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,0555	0,3590	0,0480	0,0102	0,0454
	Limoneno	0,3633	0,0070	0,3563	0,0000	0,0070	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0031	0,0001
	LI	0,0000	0,0453	0,0026	0,0480	0,0001	0,0452
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	10,4252	49,0748	9,5000	1,4488	8,9764
	Limoneno	49,5000	0,9528	48,5472	0,0000	0,9528	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4951	0,0049	0,0000	0,4760	0,0191
	LI	0,0000	8,9773	0,5227	9,5000	0,0201	8,9572
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0914	0,9892	0,0000	0,6576	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0475	0,0001	0,0000	0,3285	0,0021
	LI	0,0000	0,8611	0,0107	1,0000	0,0138	0,9979

Para o bloco representando a coluna de recuperação de solvente da corrente Extrato para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃], na aba Configuration foi definido o número de estágios como 12, o condensador como Total, a razão de refluxo como 1 e a vazão de fundo como 35,9895 kg/h (considerando que apenas LI sai pelo fundo da coluna). Na aba Streams, foi definida a alimentação acima do 5º estágio. Na aba Pressure, a pressão no estágio 1 foi definida como 0,1 MPa. Em seguida, a eficiência de Murphree foi definida como 70% para toda a seção da coluna.

Os resultados obtidos nessas condições para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃] são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1779	0,3634	0,1748	0,0032	0,1748
	Limoneno	0,3633	0,0000	0,3633	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0031	0,0001
	LI	0,0000	0,1747	0,0000	0,1748	0,0000	0,1747
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	36,4892	49,5108	36,0000	0,4893	35,9999
	Limoneno	49,5000	0,0008	49,4992	0,0000	0,0008	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4953	0,0047	0,0000	0,4828	0,0126
	LI	0,0000	35,9931	0,0069	36,0000	0,0057	35,9873
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0000	0,9998	0,0000	0,0016	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0136	0,0001	0,0000	0,9866	0,0003
	LI	0,0000	0,9864	0,0001	1,0000	0,0117	0,9997

Os resultados apresentados nas Tabelas 32, 33 e 34 confirmam o que foi inicialmente observado no 6.3.2.1, as colunas de destilação propostas são capazes de fazer a recuperação do LI nas respectivas correntes de fundo. No entanto, foi verificado que a quantidade de linalol deixando o topo da coluna na corrente Óleo é ligeiramente menor. Esse valor é 1,1% menor para o [C₂mim][OAc], 3,8% menor para o [C₄mim][OAc] e 1,2% menor para o [C₂mim][C₁SO₃], quando comparado aos resultados obtidos pelo método DSTWU.

Com o intuito de atingir um resultado semelhante ao obtido na simulação utilizando o método DSTWU, a razão de refluxo foi aumentada para 1,5 para os três sistemas. Ademais, para o [C₂mim][OAc] o número de estágios foi alterado para 16 e o estágio de alimentação foi alterado para 10, para o [C₄mim][OAc] o número de estágios foi alterado para 11 e o estágio de alimentação foi alterado para 7 e para o [C₂mim][C₁SO₃] o número de estágios foi alterado para 18 e o estágio de

alimentação foi alterado para 9. Os resultados obtidos após as alterações citadas, são apresentados nas Tabelas 35, 36 e 37.

Tabela 35 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc] após as alterações na razão de refluxo, número de estágios e estágio de alimentação.

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,2017	0,3531	0,1882	0,0153	0,1864
	Limoneno	0,3633	0,0121	0,3513	0,0000	0,0121	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000
	LI	0,0000	0,1865	0,0018	0,1882	0,0000	0,1864
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	33,8370	48,1630	32,0000	2,1432	31,6938
	Limoneno	49,5000	1,6446	47,8555	0,0000	1,6446	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4955	0,0045	0,0000	0,4952	0,0003
	LI	0,0000	31,6969	0,3031	32,0000	0,0034	31,6935
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0486	0,9936	0,0000	0,7674	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0146	0,0001	0,0000	0,2311	0,0000
	LI	0,0000	0,9368	0,0063	1,0000	0,0016	1,0000

Tabela 36 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc] após as alterações na razão de refluxo, número de estágios e estágio de alimentação.

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,0555	0,3590	0,0480	0,0102	0,0453
	Limoneno	0,3633	0,0070	0,3563	0,0000	0,0070	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000
	LI	0,0000	0,0453	0,0026	0,0480	0,0000	0,0453
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	10,4252	49,0748	9,5000	1,4488	8,9764
	Limoneno	49,5000	0,9528	48,5472	0,0000	0,9528	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4951	0,0049	0,0000	0,4946	0,0005
	LI	0,0000	8,9773	0,5227	9,5000	0,0014	8,9759
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0914	0,9892	0,0000	0,6576	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0475	0,0001	0,0000	0,3414	0,0001
	LI	0,0000	0,8611	0,0107	1,0000	0,0010	0,9999

Tabela 37 - Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da Coluna de extração e das colunas de destilação (Método Rigoroso) de recuperação de solvente para o sistema Limoneno, Linalol e $[C_2mim][C_1SO_3]$ após as alterações na razão de refluxo, número de estágios e estágio de alimentação.

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1779	0,3634	0,1748	0,0032	0,1747
	Limoneno	0,3633	0,0000	0,3633	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000
	LI	0,0000	0,1747	0,0000	0,1748	0,0000	0,1747
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	36,4892	49,5108	36,0000	0,4997	35,9895
	Limoneno	49,5000	0,0008	49,4992	0,0000	0,0008	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4953	0,0047	0,0000	0,4945	0,0009
	LI	0,0000	35,9931	0,0069	36,0000	0,0044	35,9886
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0000	0,9998	0,0000	0,0016	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0136	0,0001	0,0000	0,9895	0,0000
	LI	0,0000	0,9864	0,0001	1,0000	0,0089	1,0000

Os resultados apresentados nas Tabelas 35, 36 e 37 mostram que a coluna de destilação foi eficiente em separar a fração de interesse (linalol) do solvente (LI). Isso fica evidenciado pela concentração de LI nas correntes de topo: 0,16%, 0,10% e 0,89%, para os sistemas contendo $[C_2mim][OAc]$, $[C_4mim][OAc]$ e $[C_2mim][C_1SO_3]$, respectivamente. É interessante destacar também que o sistema operando com $[C_2mim][C_1SO_3]$ é o único capaz de obter um óleo concentrado com alta pureza de linalol (98,9%), o que é particularmente interessante, dependendo da aplicação, quando se deseja linalol purificado. A mistura binária limoneno-linalol forma um azeótropo próximo à concentração mássica de 33% de linalol a pressão atmosférica, o que dificulta a separação destes dois componentes utilizando calor.

6.3.3. Processo Final

Seguindo a descrição apresentada na metodologia (5.6.6), foram incluídos os blocos e correntes necessários para completar o processo com o reciclo do solvente. O fluxograma do processo é apresentado na Figura 31.

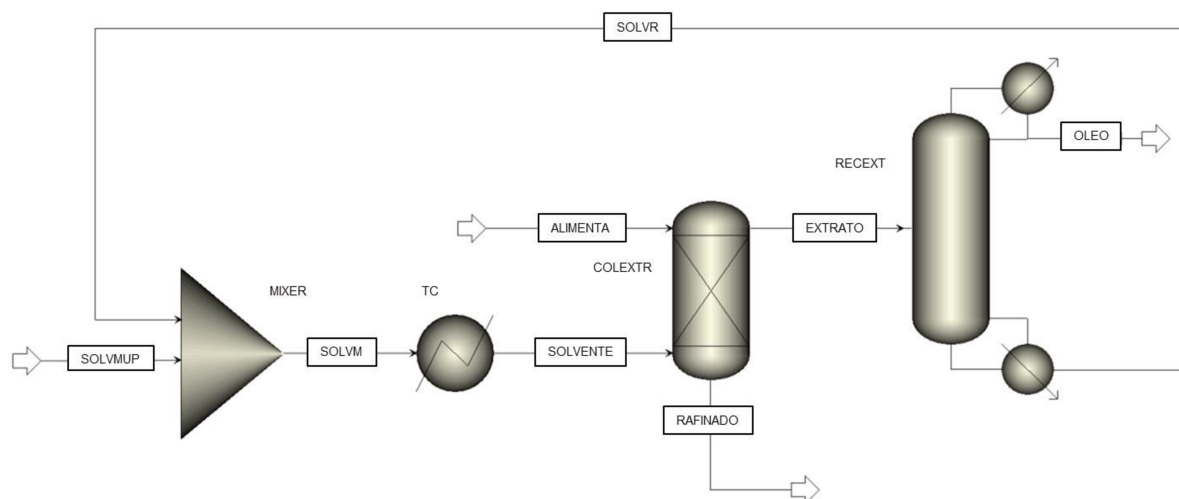


Figura 31 – Fluxograma do processo no simulador contendo a coluna de extração líquido-líquido, as colunas de recuperação de solvente e o reciclo do solvente.

Para o sistema Limoneno, Linalol e $[C_2mim][OAc]$ a corrente de make-up de solvente, a princípio, foi definida com uma vazão mássica de 32,0 kg/h a 298,15K e 0,1 MPa. Foi possível então realizar a simulação e os resultados são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR	SolvM	SolvMup
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,3989	0,3424	0,3747	0,2124	0,1864	0,3747	0,1882
	Limoneno	0,3633	0,0227	0,3407	0,0000	0,0227	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,3729	0,0017	0,3747	0,1865	0,1864	0,3747	0,1882
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	66,9899	46,7040	63,6938	35,2961	31,6938	63,6938	32,0000
	Limoneno	49,5000	3,0893	46,4107	0,0000	3,0893	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	63,4006	0,2932	63,6938	31,7068	31,6938	63,6938	32,0000
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0461	0,9937	0,0000	0,0875	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0075	0,0000	0,0000	0,0142	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,9464	0,0063	1,0000	0,8983	1,0000	1,0000	1,0000

É possível observar na Tabela 38 que todo o linalol é recuperado na corrente Extrato na coluna de extração líquido-líquido e depois todo esse linalol é também recuperado na corrente Óleo na coluna de destilação. No entanto, uma grande quantidade de LI está presente na corrente Óleo, além disso, a vazão de LI na corrente Solvente é de 63,6938 kg/h, um valor muito superior ao estipulado como ótimo para a operação da coluna de extração líquido-líquido. Esse excesso de solvente no sistema já era esperado, uma vez que grande parte do solvente é recuperado na coluna de destilação e essa corrente (SolvR) retorna a coluna de extração líquido-líquido. Um ajuste fino da vazão de make-up de solvente é necessário para otimizar o processo.

Para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc] a corrente de make-up de solvente, a princípio, foi definida com uma vazão mássica de 9,5 kg/h a 298,15K e 0,1 MPa. Foi possível então seguir com a simulação e os resultados são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR	SolvM	SolvMup
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1050	0,3543	0,0927	0,0600	0,0451	0,0927	0,0477
	Limoneno	0,3633	0,0117	0,3517	0,0000	0,0117	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,0901	0,0026	0,0927	0,0451	0,0451	0,0927	0,0477
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	20,0477	48,4296	18,4773	11,0704	8,9773	18,4773	9,5000
	Limoneno	49,5000	1,5884	47,9116	0,0000	1,5884	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	17,9593	0,5181	18,4773	8,9819	8,9773	18,4773	9,5000
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0792	0,9893	0,0000	0,1435	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0249	0,0000	0,0000	0,0452	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,8958	0,0107	1,0000	0,8114	1,0000	1,0000	1,0000

É possível observar na Tabela 39 que todo o Linalol é recuperado na corrente Extrato na coluna de extração líquido-líquido e depois todo esse linalol é também recuperado na corrente Óleo na coluna de destilação. No entanto, conforme já observado para o sistema trabalhando com $[C_4mim][OAc]$, uma grande quantidade de LI está presente na corrente Óleo, além disso, a vazão de LI na corrente Solvente é de 18,4773 kg/h, um valor muito superior ao estipulado como ótimo para a operação da coluna de extração líquido-líquido. Esse excesso de solvente no sistema já era esperado, uma vez que grande parte do solvente é recuperado na coluna de destilação e essa corrente (SolvR) retorna a coluna de extração líquido-líquido.

Para o sistema Limoneno, Linalol e $[C_2mim][C_1SO_3]$ a corrente de make-up de solvente, a princípio, foi definida com uma vazão mássica de 36,0 kg/h a 298,15K e 01 MPa. Foi possível então realizar a simulação e os resultados são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃].

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR	SolvM	SolvMup
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,3527	0,3634	0,3495	0,1780	0,1747	0,3495	0,1748
	Limoneno	0,3633	0,0000	0,3633	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,3494	0,0000	0,3495	0,1747	0,1747	0,3495	0,1748
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	72,4836	49,5059	71,9895	36,4941	35,9895	71,9895	36,0000
	Limoneno	49,5000	0,0010	49,4990	0,0000	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	71,9826	0,0069	71,9895	35,9931	35,9895	71,9895	36,0000
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0000	0,9999	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0069	0,0000	0,0000	0,0137	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,9931	0,0001	1,0000	0,9863	1,0000	1,0000	1,0000

É possível observar na Tabela 40 que todo o Linalol é recuperado na corrente Extrato na coluna de extração líquido-líquido e depois todo esse linalol é também recuperado na corrente Óleo na coluna de destilação. No entanto, conforme já observado para os sistemas anteriores, uma grande quantidade de LI está presente na corrente Óleo, além disso, a vazão de LI na corrente Solvente é de 71,9895 kg/h, um valor muito superior ao estipulado como ótimo para a operação da coluna de extração líquido-líquido. Esse excesso de solvente no sistema já era esperado, uma vez que grande parte do solvente é recuperado na coluna de destilação e essa corrente (SolvR) retorna a coluna de extração líquido-líquido.

Com o intuito de encontrar o melhor valor de corrente de make-up que atenda ao sistema, a ferramenta *Design Spec* foi utilizada. Essa ferramenta permite definir um valor desejado para determinada variável e alterar uma segunda variável dentro de limites estabelecidos para atingir a meta determinada. O fluxograma do processo com a ferramenta *Design Spec* é apresentado na Figura 32.

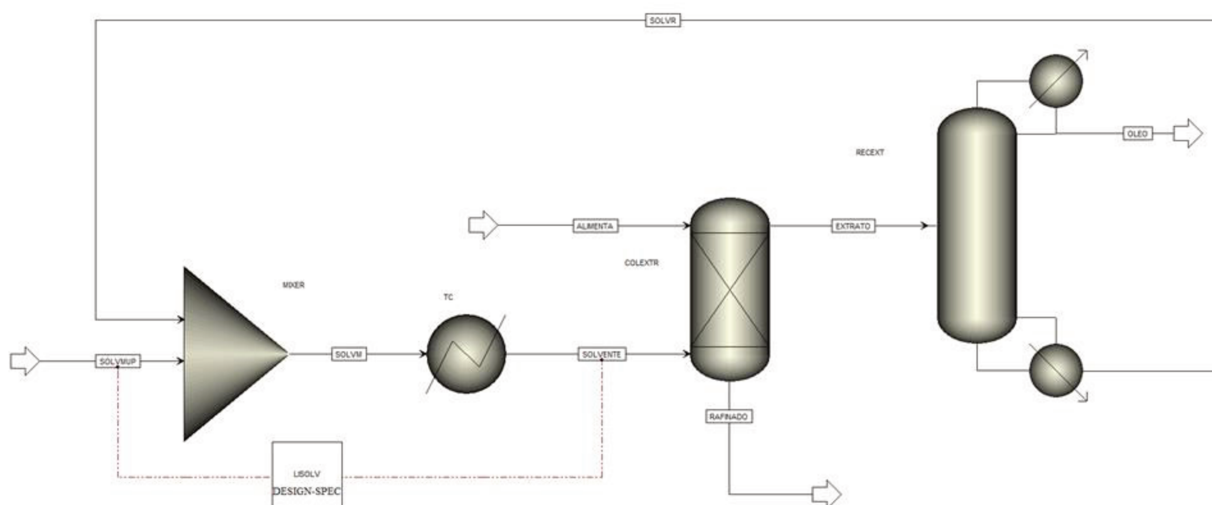


Figura 32 - Fluxograma do processo no simulador contendo a coluna de extração líquido-líquido, as colunas de recuperação de solvente e o reciclo do solvente após da utilização da ferramenta *Design Spec*.

Para o sistema Limoneno, Linalol e $[C_2mim][OAc]$ o produto da multiplicação foi definido com um *Target* de 32,0 kg/h e com uma tolerância de 0,01. Na aba *Vary* foi definido que a vazão mássica da corrente de Make-up seria variada de 0 a 35 kg/h.

Após os limites serem definidos, a simulação seguiu normalmente e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 41.

Tabela 41 - Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc] após a utilização da ferramenta *Design Spec*.

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR	SolvM	SolvMup
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,2017	0,3531	0,1882	0,0153	0,1864	0,1882	0,0018
	Limoneno	0,3633	0,0121	0,3513	0,0000	0,0121	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,1865	0,0018	0,1882	0,0000	0,1864	0,1882	0,0018
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	33,8372	48,1630	32,0002	2,1434	31,6938	32,0002	0,3064
	Limoneno	49,5000	1,6446	47,8554	0,0000	1,6446	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4955	0,0045	0,0000	0,4954	0,0001	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	31,6971	0,3031	32,0002	0,0034	31,6937	32,0002	0,3064
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0486	0,9936	0,0000	0,7673	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0146	0,0001	0,0000	0,2311	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,9368	0,0063	1,0000	0,0016	1,0000	1,0000	1,0000

É possível observar na Tabela 41 que apesar de reduzir significativamente a vazão de make-up de solvente (0,3064 kg/h), ainda é possível recuperar mais de 99% do Linalol entrando no sistema pela corrente de alimentação na corrente Óleo e essa corrente apresenta uma concentração muito baixa de LI (0,16%).

Para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc] o produto da multiplicação foi definido com um *Target* de 9,5 kg/h e com uma tolerância de 0,01. Na aba *Vary* foi definido que a vazão mássica da corrente de Make-up seria variada de 0 a 10 kg/h.

Após os limites serem definidos, foi possível seguir com a simulação normalmente e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc] após a utilização da ferramenta *Design Spec*.

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR	SolvM	SolvMup
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,0553	0,3590	0,0477	0,0102	0,0451	0,0477	0,0027
	Limoneno	0,3633	0,0070	0,3563	0,0000	0,0070	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,0451	0,0026	0,0477	0,0000	0,0450	0,0477	0,0027
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	10,4282	49,0802	9,5084	1,4509	8,9773	9,5084	0,5311
	Limoneno	49,5000	0,9511	48,5489	0,0000	0,9511	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4949	0,0052	0,0001	0,4948	0,0001	0,0001	0,0000
	LI	0,0000	8,9822	0,5261	9,5083	0,0050	8,9772	9,5083	0,5311
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0912	0,9892	0,0000	0,6556	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0475	0,0001	0,0000	0,3410	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,8613	0,0107	1,0000	0,0034	1,0000	1,0000	1,0000

É possível observar na Tabela 42 que apesar de reduzir significativamente a vazão de make-up de solvente (0,5311 kg/h), ainda é possível recuperar 99% do Linalol entrando no sistema pela corrente de alimentação na corrente Óleo e essa corrente apresenta uma concentração muito baixa de LI (0,34%).

Para o sistema Limoneno, Linalol e $[C_2mim][C_1SO_3]$ o produto da multiplicação foi definido com um *Target* de 36,0 kg/h e com uma tolerância de 0,01. Na aba *Vary* foi definido que a vazão mássica da corrente de Make-up seria variada de 0 a 38 kg/h.

Após os limites serem definidos, a simulação foi conduzida normalmente e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 43.

Tabela 43 – Vazão molar, vazão mássica e fração molar das correntes da simulação da coluna de extração líquido-líquido, das colunas de recuperação de solvente considerando o reciclo para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃] após a utilização da ferramenta *Design Spec*.

		Alimentação	Extrato	Rafinado	Solvente	Óleo	SolvR	SolvM	SolvMup
Vazão Molar (kmol/h)	Total	0,3666	0,1779	0,3634	0,1748	0,0032	0,1747	0,1748	0,0001
	Limoneno	0,3633	0,0000	0,3633	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0032	0,0032	0,0000	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,1747	0,0000	0,1748	0,0000	0,1747	0,1748	0,0001
Vazão Mássica (kg/h)	Total	50,0000	36,4893	49,5114	36,0007	0,4998	35,9895	36,0007	0,0112
	Limoneno	49,5000	0,0008	49,4992	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,5000	0,4956	0,0053	0,0009	0,4947	0,0009	0,0009	0,0000
	LI	0,0000	35,9929	0,0069	35,9998	0,0043	35,9886	35,9998	0,0112
Fração Mássica	Limoneno	0,9900	0,0000	0,9998	0,0000	0,0016	0,0000	0,0000	0,0000
	Linalol	0,0100	0,0136	0,0001	0,0000	0,9899	0,0000	0,0000	0,0000
	LI	0,0000	0,9864	0,0001	1,0000	0,0085	1,0000	1,0000	1,0000

É observar na Tabela 43 que apesar de reduzir significativamente a vazão de make-up de solvente (0,0112 kg/h), ainda é possível recuperar 99% do Linalol entrando no sistema pela corrente de alimentação na corrente Óleo e essa corrente apresenta uma concentração muito baixa de LI (0,85%).

A característica apresentada pelos três sistemas, de necessitar de baixas vazões de reposição de LI estão alinhadas com as expectativas do trabalho. Uma das potenciais vantagens a serem exploradas em se utilizar LI como solventes para extração líquido-líquido é justamente a facilidade em separar o solvente do composto de interesse, possibilitando a recirculação de grande parte dele ao sistema.

Também foram calculados alguns parâmetros referentes ao condensador e ao refeedor da coluna de destilação utilizada para a separação do LI. Os dados para o Condensador são apresentados na Tabela 44. Podemos observar que o sistema operando com [C₂mim][C₁SO₃], apresenta a menor carga térmica no condensador (-23,71 cal/s), seguido por [C₄mim][OAc] (-69,46 cal/s) e [C₂mim][OAc] (-102,41 cal/s). Esses valores estão relacionados com a vazão de destilado deixando o topo da coluna, uma vez que uma maior vazão destilado requer mais carga térmica do condensador, porém vale ressaltar que apesar de indicar a tendência do comportamento, a comparação não é diretamente proporcional devido à diferença de composição e temperatura do produto deixando a coluna para cada um dos sistemas.

Tabela 44 – Parâmetros do condensador da coluna de destilação.

Parâmetros	[C ₂ mim][OAc]	[C ₄ mim][OAc]	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]
Temperatura (°C)	173,1	172,32	197,87
Carga térmica (cal/s)	-102,41	-69,46	-23,71
Vazão de destilado (kg/h)	2,1465	1,4509	0,4998
Vazão de refluxo (kg/h)	3,2198	2,1763	0,7497

Os dados para o Refeedor são apresentados na Tabela 45. É possível observar que o sistema operando com [C₄mim][OAc] apresentou a menor carga térmica no refeedor (456,30 cal/s) em comparação com [C₂mim][OAc] (1189,97

cal/s) e [C₂mim][C₁SO₃] (1592,43 cal/s). Esses valores estão relacionados com a vazão de fundo determinada e consequentemente a vazão de vapor, uma maior vazão de vapor requer uma maior carga térmica do refeedor. Para a carga térmica no refeedor é importante ressaltar o mesmo ponto mencionado para o condensador, apesar da vazão de vapor ser um indicativo do comportamento da carga térmica a relação não é diretamente proporcional para os três sistemas por conta da diferença de composição e temperatura da corrente.

Tabela 45 – Parâmetros do refeedor da coluna de destilação.

Parâmetros	[C ₂ mim][OAc]	[C ₄ mim][OAc]	[C ₂ mim][C ₁ SO ₃]
Temperatura (°C)	305,04	350,80	393,50
Carga térmica (cal/s)	1189,97	456,30	1592,43
Vazão de fundo (kg/h)	31,6938	8,9773	35,9895
Vazão de Ebulição (kg/h)	53,6699	22,1144	80,1315

O resultado do sistema completo apenas corrobora a premissa inicial de que o [C₄mim][OAc] apresenta um melhor resultado no que diz respeito a recuperação do linalol, uma vez que é necessária uma menor quantidade desse solvente (9,5 kg/h) circulando pela coluna de extração para obter o mesmo nível de recuperação (99%), quando comparado aos outros dois avaliados considerando uma mesma configuração de equipamento (N=12). Além disso, o sistema operando com [C₄mim][OAc] necessita de uma coluna de recuperação com menos estágios e utiliza uma menor carga térmica em seu refeedor (11 estágios e 456,30 cal/s), em comparação a [C₂mim][OAc] (16 estágios e 1189,97 cal/s) e [C₂mim][C₁SO₃] (18 estágios e 1592,43 cal/s). No entanto, é importante destacar que o LI [C₂mim][C₁SO₃] apresenta um melhor resultado no que diz respeito a seletividade com o linalol, sendo o único dentre os avaliados capaz de obter um óleo com alta fração mássica de linalol (99,0%)

7. Conclusões

Os resultados obtidos através das simulações realizadas para esse trabalho mostram que o enriquecimento dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja (desterpenação) através do processo de extração líquido-líquido utilizando os líquidos iônicos $[C_2mim][OAc]$, $[C_4mim][OAc]$ ou $[C_2mim][C_1SO_3]$ é possível.

Foram estudados diferentes sistemas contendo LI, foi possível realizar a inclusão dos líquidos iônicos no simulador como pseudocomponentes e o simulador foi capaz de estimar os dados de equilíbrio líquido-líquido dos sistemas estudados informando os parâmetros de interação binária dos mesmos. A qualidade dos dados estimados foi avaliada através do cálculo da raiz do desvio médio quadrático entre eles e os dados experimentais; os valores calculados foram todos menores que 0,06.

Foi possível realizar a simulação da coluna de extração líquido-líquido com os LI's $[C_2mim][OAc]$, $[C_4mim][OAc]$ e $[C_2mim][C_1SO_3]$ como solventes e a mistura binária Limoneno e Linalol representando o óleo essencial de laranja. Foi realizada uma avaliação do efeito das variáveis número de estágios da coluna e razão S/F sobre a composição das correntes de saída da coluna. Considerando uma recuperação de pelo menos 99% do Linalol entrando na coluna, foram selecionados o número de estágios e a razão S/F ótimas para cada sistema. Foi observado que para o sistema operando com $[C_4mim][OAc]$ foi necessária uma menor quantidade de solvente para obter a recuperação de Linalol desejada. Em contrapartida o sistema operando com $[C_2mim][C_1SO_3]$ foi o único capaz de obter um extrato com alta fração mássica de linalol em base livre de solvente (99,8%). Para os três sistemas o número de estágios da coluna foi definido como 12. Para o sistema trabalhando com $[C_2mim][OAc]$ o S/F foi de 0,64, para o sistema trabalhando com $[C_4mim][OAc]$ o S/F foi de 0,19 e para o sistema operando com $[C_2mim][C_1SO_3]$ o S/F foi de 0,72.

Foi possível realizar a simulação da coluna de destilação utilizada para recuperar o solvente presente na corrente Extrato proveniente da coluna de extração líquido-líquido, porém vale ressaltar que os parâmetros de interação binária do modelo NRTL utilizados foram obtidos através de dados de equilíbrio líquido-líquido.

O reciclo do solvente no processo foi incluído e a ferramenta *Design Spec* foi utilizada para ajustar a vazão de make-up de solvente do sistema e otimizar o processo. Como a corrente de fundo da coluna de destilação é constituída de praticamente 100% de LI e a quantidade de LI deixando o sistema nas correntes Refinado e Óleo é muito baixa, ao incluir o reciclo a vazão de reposição de LI ao sistema é extremamente baixa: 0,3064 kg/h para o sistema trabalhando com [C₂mim][OAc], 0,5311 kg/h para o sistema trabalhando com [C₄mim][OAc] e 0,0112 kg/h para o sistema trabalhando com [C₂mim][C₁SO₃] para uma alimentação de 50 kg/h.

Os três LI's estudados se mostraram como alternativas viáveis de solvente para a desterpenação do óleo essencial de laranja por extração líquido-líquido. O sistema operando com [C₄mim][OAc] mostrou ser superior na recuperação do soluto, uma vez que é capaz de obter uma mesma recuperação (99%), operando em uma coluna de extração com a mesma configuração, operando com um S/F mais baixo (0,19) quando comparado ao [C₂mim][OAc] (0,64) e o [C₂mim][C₁SO₃] (0,72). No entanto, o LI [C₂mim][C₁SO₃] apresentou uma melhor seletividade em relação ao linalol, obtendo a maior concentração do soluto na corrente de saída da coluna (99,8%) quando comparado com os sistemas trabalhando com [C₄mim][OAc] (34,2%) e [C₂mim][OAc] (23,1%).

A coluna de recuperação de solvente necessária para o processo trabalhando com [C₄mim][OAc] possui menos estágios (11) e utiliza uma menor carga térmica no refeedor (456,30 cal/s) quando comparada a coluna de recuperação de solvente necessária para o processo trabalhando com [C₂mim][OAc] (16 estágios e 1189,97 cal/s) e [C₂mim][C₁SO₃] (18 estágios e 1592,43 cal/s).

O simulador Aspen Plus ® mostrou ser uma ferramenta robusta e capaz de realizar o estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja, mesmo com o desafio de os Líquidos Iônicos não fazerem parte do seu banco de dados. Demonstrando a importância da obtenção de dados de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas que possivelmente venham a operar com Líquido iônicos, além do desenvolvimento e aprimoramento de metodologias para predição das propriedades dos líquidos iônicos. Essas informações são essenciais para possibilitar o estudo de líquidos iônicos como solventes alternativos no simulador,

possibilitando a redução considerável do número de experimentos necessários de escala piloto em sistemas de extração e destilação.

8. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realização de experimento em escala piloto com pelo menos um dos sistemas estudados, para avaliar a qualidade dos dados obtidos na simulação do processo;
- Obter dados de equilíbrio líquido-vapor, para calcular os parâmetros de interação binária a ser utilizadas no modelo aplicado na coluna de destilação;
- Conduzir no simulador uma comparação entre os sistemas atuais de destierpenação e o sistema proposto utilizando líquidos iônicos;
- Realizar uma análise técnico-econômica dos custos de instalação e operação do sistema proposto em comparação com um sistema atual.

9. Referências Bibliográficas

- Abrams, Denis S. e Prausnitz, John M. 1975.** Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*. 1975, Vol. 21, pp. 116-128.
- Althuluth, Mamoum; Rodriguez, Nerea R.; Peters, Cor J.; Kroon, Maaïke C.** The ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate as alternative extractant for BTEX separation. *Fluid Phase Equilibria*. 2015, Vol. 405, pp. 17-24.
- Arce, A.; Pobudkowska, A.; Rodríguez, O.; Soto, A.** Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature. *Chemical Engineering Journal*. 2007, pp. 213-218.
- Arce, A.; Marchiaro, A.; Rodríguez, O.; Soto, A..** Essential Oil Terpenless by Extraction Using Organic Solvents or Ionic Liquids. *AIChE Journal*. 2006, pp. 2089–2097.
- Azevedo, A. M. O.; Pereira, S. A. P.; Passos, M., L. C.; Costa, S. P. F.; Pinto, P. C. A. G.; Araujo, A. R. T. S.; S., M. L. M. F. S.** Assessment of ionic liquids' toxicity through the inhibition of acylase I activity on a microflow system. *Chemosphere*. 2017, Vol. 173, pp. 351 - 358.
- Baharuddin, S. H.; Mustahil, N., A.; Abdullah, A. A.; Sivapragasam, M.; Moniruzzaman, M.** Ecotoxicity Study of Amino Acid Ionic Liquids Towards Danio Rerio Fish: Effect of Cations. *Procedia Engineering*. 2016, Vol. 148, pp. 401- 408.
- Brennecke, J. F. e Maginn, E. J. 2001.** Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. *AIChE J.* Novembro de 2001, p. 47.
- Carlson, Eric C. 1996.** Don't Gamble with Physical Properties for Simulations. *Chemical Engineering Progress*. 1996, pp. 35-46.
- Chemat, F. 2010.** Techniques for oil extraction. [A. do livro] Masayoshi Sawamura. *Citrus Essential Oils: Flavor and Fragrance*. s.l. : Wiley, 2010.
- CitrusBR. 2015.** Brazilian Association of Citrus Exporters. [Online] 2015. [Citado em: 16 de Abril de 2015.] <http://www.citrusbr.com/en/#>.

Costa, S. P. F.; Martins, B. S. F.; Pinto, P. C. A. G.; Saraiva, M. L. M. F. S.. Automated cytochrome c oxidase bioassay developed for ionic liquids' toxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*. 2016, Vol. 309, pp. 165-172.

Croteau, Rodney. The Discovery of Terpenes. *Discoveries in Plant Biology*. s.l. : World Scientific, 1998, 20.

Deng, Y.; Beadham, I.; Wu, J.; Chen, X.; Hu, L.; Gu, J. Chronic effects of the ionic liquid [C4mim][Cl] towards the microalga *Scenedesmus quadricauda*. *Environmental Pollution*. 2015, Vol. 204, pp. 248-255.

Diaz, S., Espinosa, S. e Brignole, E. A. Citrus peel oil deterpenation with supercritical fluids optimal process and solvent cycle design. *The Journal of Supercritical Fluids*. Dezembro de 2004, pp. 49-61.

Erwin, Douglas. 2016. *Projeto de Processos Químicos Industriais*. 2. Porto Alegre : Bookman, 2016.

Ferro, V. R.; Riva, J. d.; Sanchez, D.; Ruiz, E.; Palomar, J. Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multi-component “real” mixture feed. *Chemical Engineering Research and Design*. Fevereiro de 2015, Vol. 94, pp. 632-647.

Ferrua, F. Q. 2001. Estudo do Processo de Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja por Adsorção: Seleção de Adsorventes e Modelagem de Processo. *Tese de Doutorado*. Campinas : s.n., 2001.

Frade, R. F. M.; Matias, A.; Branco, L. C.; Afonso, C., A. M.; Duarte, C. M. M.. Effect of ionic liquids on human colon carcinoma HT-29 and CaCo-2 cell lines. *Green Chemistry*. 2007, Vol. 9, pp. 873-877.

Francisco, M.; Lago, S.; Soto, A.; Arce, A. Essential oil deterpenation by solvent extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*. 2010, pp. 149-153.

Franz, C. e Novak, J. 2010. Sources of Essential Oils. *Handbook of Essential Oils*. Boca Raton : CRC Press, 2010, 3.

Gonçalves, D.; Teschke, M. E. E.; Koshima, C. C.; Rodrigues, C. E.C. Fractionation of citrus essential oil by liquid–liquid extraction using a perforated rotating disc contactor. *Separation and Purification Technology*. 2016, Vol. 163, pp. 247-257.

Gonçalves, Daniel. 2013. Estudo do Processo de Desterpenação de Óleos Essenciais Cítricos: Dados de Equilíbrio Líquido-Líquido e Extração em Coluna de Discos Rotativos Perfurados. *Dissertação de Mestrado*. Pirassununga : s.n., 2013.

Hand, David B. 1930. Dimeric Distribution. *Journal of Physical Chemistry*. 1930, Vol. 34, pp. 1961-2000.

Ince, Erol. 2005. Liquid–liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + dimethyl adipate. *Fluid Phase Equilibria*. 2005, Vol. 230, pp. 58-63.

ISO 9235:2013 - Aromatic natural raw materials - Vocabulary. Geneva : International Standards Organization.

Kerton, F. M. 2009. *Alternative Solvents for Green Chemistry*. s.l. : The Royal Society of Chemistry, 2009.

Kislik, V. S. 2012. *Solvent Extraction*. s.l. : Elsevier, 2012.

Lago, S.; Rodríguez, H.; Soto, A.; Arce, A. Alkylpyridinium Alkylsulfate Ionic Liquids as Solvents for the Deterpenation of Citrus Essential Oil. *Separation Science and Technology*. 2012, Vol. 2, 47, pp. 292-299.

Lago, S.; R., H.; Soto, A.; Arce, A. Deterpenation of Citrus Essential Oil by Liquid-Liquid Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2011, pp. 1273-1281.

Lago, S.; Rodríguez, H.; Arce, A.; Soto, A. Improved concentration of citrus essential oil by solvent extraction with acetate ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*. 2014, Vol. 361, pp. 37-44.

Lawrence, Briam M. 1995. The Isolation of Aromatic Materials. [ed.] K T Silva. *A Manual on the Essential Oil Industry*. Viena : United Nations Industrial Development Organization, 1995, 3.

Kondo, M.; Goto, M.; Kodama, A. e Hirose, T. Fractional Extraction by Supercritical Carbon Dioxide for the Deterpenation of Bergamot Oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2000, Vol. 39, pp. 4745-4748.

Mohammad, A. e Inamuddin. *Green Solvents / Properties and Applications in Chemistry*. Aligarh : Springer, 2012.

Montalbán, M. G.; Hidalgo, J. M.; Collado-González, M.; Baños, F. G. D.; Villora, G. Assessing chemical toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri*: Correlation with structure and composition. *Chemosphere*. 2016, Vol. 155, pp. 405-414.

Moyler, D. Terpeneless and sesquiterpeneless oils. [A. do livro] Giovanni Dugo e Angelo Di Giacomo. *Citrus: The genus citrus*. s.l. : CRC Press, 2002.

Othmer, D. F. e Tobias, P. E. Tie-Line Correlation. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1942, Vol. 34, pp. 693-696.

Perini, J. F.; Silvestre, W. P.; Agostini, F.; Toss, D.; Pauletti, G. F. Fractioning of orange (*Citrus sinensis* L.) essential oil using vacuum fractional distillation. *Separation Science and Technology*. 2017, Vol. 52, 8, pp. 1397-1403.

Pham, T.; Phuong Thuy, C., Chul-Woong e Yun, Y. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. 2010, pp. 352-372.

Pinto, R. R. 2016. Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Ternários com Líquidos Iônicos baseados no Íon Amônio, incluindo a Síntese e Purificação dos Mesmos. *Dissertação de Doutorado*. Campinas : s.n., 2016.

Pretti, C.; Chiappe, C.; Pieraccini, D.; Gregori, M.; Abramo, F.; Monni, G.; Intorre, L. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chemistry*. 2006, Vol. 8, pp. 238-240.

Renon, H. e Prausnitz, J. M. Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE Journal*. 1968, Vol. 14, pp. 135-144.

Schmidt, E. Production of Essential Oils. *Hand Book of Essential Oils*. Boca Raton : CRC Press, 2010, 4.

Seader, J. D., Henley, E. J. e Roper, D. K. *Separation Process Principles*. s.l. : Wiley, 2011.

Shiflett, M. B. e Yokozeki, A. 2006. Separation of difluoromethane and pentafluoroethane by extractive distillation using ionic liquid. *Chimica oggi - Chemistry Today*. Março de 2006, Vol. 24, 2, pp. 28-30.

2015. Sigma Aldrich. *Sigma Aldrich*. [Online] Sigma Aldrich, 03 de 2015. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product>.

Simoni, L. D.; Lin, Y.; Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A. Modeling Liquid-Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. *Industrial Engineering Chemistry Research*. 2008, Vol. 47, pp. 256-272.

Sorensen, J. M. e Arlt, W. *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection*. Frankfurt : DECHEMA, 1980.

Teixeira, B.; Marques, A.; Ramos, C.; Neng, N. R.; Nogueira, J. M. F.; Saraiva, J. A.; Nunes, M. L. Chemical composition and antibacterial and antioxidant properties of commercial essential oils. *Industrial Crops and Products*. Maio de 2013, Vol. 43, pp. 587-595.

Toledo Hijo A. A. C.; Maximo, G. J.; Costa, M. C.; Batista, E. A. C.; Meirelles, A. J. A. Applications of Ionic Liquids in the Food and Bioproducts Industries. *Sustainable Chemistry & Engineering*. 2016, Vol. 4, pp. 5347-5369.

Tzamtzis, N. E., Liodakis, S. E. e Parissakis, G. E. The Deterpenation of Orange and Lemon Oils Using Preparative Adsorption Chromatography. *Flavour and Fragrance Journal*. 1990, Vol. 5, pp. 57-67.

USDA, United States Department of Agriculture -. 2017. United States Department of Agriculture. *Production, Supply and Distribution Online*. [Online] 25 de Janeiro de 2017. [Citado em: 16 de Abril de 2017.] http://www.usda.gov/wps/portal/usda/usdahome?navid=DATA_STATISTICS.

Valderrama, J. O., Sanga, W. W. e Lazzús, J. A. Critical Properties, Normal Boiling Temperature, and Acentric Factor of Another 200 Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 4, Janeiro de 2008, Vol. 47, pp. 1318-1330.

Ventura, S. P. M., et al. 2017. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends. *Chemical Reviews*. 2017, Vol. 117, 10, pp. 6984-7052.

Watson, W. J. W. 2012. How do the fine chemical, pharmaceutical, and related industries approach green chemistry and sustainability? *Green Chemistry*. 2012, Vol. 14, 2, pp. 251-259.

Werner, S., Haumann, M. e Wasserscheid, P. Ionic Liquids in Chemical Engineering. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*. 2010, pp. 203-230.

Zacchello, Baptiste, et al. 2017. Process simulation and analysis of carbon capture with an aqueous mixture of ionic liquid and monoethanolamine solvent. *International Journal of Coal Science & Technology*. 2017, Vol. 4, 1, pp. 25-32.

ANEXO A

As propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos foram estimadas através de método encontrado na literatura (Valderrama et al., 2008).

Os valores das propriedades calculadas para os líquidos iônicos utilizados nesse trabalho são apresentados na Tabela 46.

Tabela 46 – Propriedades físico-químicas estimadas para os Líquidos Iônicos.

Líquido Iônico	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	ρ (g/cm ³)	ω
[C ₂ mim][OAc]	578,8	807,1	29,2	544,0	1,0388	0,5889
[C ₄ mim][OAc]	624,6	847,3	24,5	658,2	1,0270	0,6681
[HEA][OB]	428,6	624,9	37,2	429,1	1,0568	0,4607
[C ₂ mim][FAP]	617,5	756,9	10,0	1156,6	1,7866	0,9163
[C ₂ mim][C ₂ SO ₄]	712,7	1067,5	40,4	659,8	1,1684	0,3740
[C ₂ mim][C ₁ SO ₃].	667,4	1026,0	48,1	587,1	1,1260	0,3302

ANEXO B

Para a avaliação da viabilidade do método de inclusão dos Líquidos Iônicos no simulador e consequente validação da capacidade do modelo termodinâmico representar os sistemas ternários estudados, foram calculados os desvios padrão entre os dados estimados pelo simulador e os dados experimentais obtidos na literatura. A equação da raiz do desvio médio quadrático (RMSD) é apresentada abaixo:

$$RMSD = \sqrt{\sum_{t=1}^n \frac{1}{n} (x_{i,t} - x_{i,t}^*)^2}$$

Onde n é o número de pontos, $x_{i,t}$ é o dado experimental e $x_{i,t}^*$ é o dado estimado pelo simulador.

Os valores estimados e experimentais para os sistemas estudados nesse trabalho são apresentados nas Tabelas 49, 50, 51, 52, 53 e 54.

Tabela 47 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por acetato de metila (1), metanol (2) e [HEA][OB] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.

Fase Diluente						Fase Iônica					
x_1^I	x_1^{I*}	x_2^I	x_2^{I*}	x_3^I	x_3^{I*}	x_1^{II}	x_1^{II*}	x_2^{II}	x_2^{II*}	x_3^{II}	x_3^{II*}
0,0060	0,0018	0,0180	0,0191	0,9760	0,9791	0,5070	0,5008	0,1950	0,1903	0,2980	0,3089
0,0070	0,0023	0,0250	0,0282	0,9680	0,9695	0,4620	0,4514	0,2360	0,2261	0,3020	0,3225
0,0110	0,0040	0,0410	0,0520	0,9480	0,9439	0,3600	0,3622	0,2960	0,2819	0,3440	0,3559
0,0090	0,0063	0,0670	0,0737	0,9240	0,9201	0,3040	0,3063	0,3160	0,3090	0,3800	0,3846
0,0130	0,0092	0,1000	0,0953	0,8870	0,8955	0,2440	0,2632	0,3060	0,3246	0,4500	0,4121

Tabela 48 - Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por heptano (1), tolueno (2) e [C₂mim][FAP] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.

Fase Diluente						Fase Iônica					
x^I_1	x^{I*}_1	x^I_2	x^{I*}_2	x^I_3	x^{I*}_3	x^{II}_1	x^{II*}_1	x^{II}_2	x^{II*}_2	x^{II}_3	x^{II*}_3
0,9020	0,9189	0,0980	0,0811	0,0000	0,0000	0,0500	0,1105	0,1300	0,1412	0,8200	0,7483
0,8340	0,8572	0,1660	0,1428	0,0000	0,0000	0,0490	0,1139	0,2040	0,2183	0,7470	0,6678
0,6930	0,7083	0,3070	0,2917	0,0000	0,0000	0,0490	0,1120	0,3470	0,3541	0,6040	0,5339
0,5580	0,5698	0,4420	0,4301	0,0000	0,0000	0,0490	0,1031	0,4460	0,4544	0,5050	0,4425
0,4170	0,4380	0,5830	0,5620	0,0000	0,0000	0,0470	0,0892	0,5210	0,5450	0,4320	0,3658
0,3250	0,3505	0,6750	0,6495	0,0000	0,0000	0,0460	0,0770	0,5720	0,6064	0,3820	0,3166
0,2470	0,2784	0,7530	0,7216	0,0000	0,0000	0,0430	0,0649	0,6120	0,6590	0,3450	0,2762
0,1650	0,2031	0,8350	0,7969	0,0000	0,0000	0,0370	0,0502	0,6510	0,7162	0,3120	0,2336

Tabela 49 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C₂mim][C₂SO₄] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.

Fase Diluente						Fase Iônica					
x^I_1	x^{I*}_1	x^I_2	x^{I*}_2	x^I_3	x^{I*}_3	x^{II}_1	x^{II*}_1	x^{II}_2	x^{II*}_2	x^{II}_3	x^{II*}_3
1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0087	0,0043	0,0000	0,0000	0,9913	0,9957
0,9574	0,9575	0,0426	0,0425	0,0000	0,0000	0,0100	0,0063	0,0278	0,0278	0,9622	0,9659
0,9162	0,9141	0,0838	0,0859	0,0000	0,0000	0,0140	0,0093	0,0607	0,0584	0,9253	0,9324
0,8594	0,8600	0,1402	0,1399	0,0004	0,0000	0,0196	0,0161	0,1049	0,1051	0,8755	0,8789
0,8324	0,8375	0,1670	0,1624	0,0006	0,0001	0,0217	0,0208	0,1239	0,1287	0,8544	0,8506
0,8073	0,8114	0,1922	0,1884	0,0005	0,0002	0,0276	0,0286	0,1557	0,1597	0,8167	0,8117
0,7778	0,7811	0,2210	0,2184	0,0012	0,0005	0,0426	0,0428	0,1990	0,2017	0,7584	0,7556
0,7403	0,7389	0,2577	0,2598	0,0020	0,0013	0,0754	0,0777	0,2727	0,2706	0,6519	0,6517
0,6976	0,6922	0,2986	0,3043	0,0038	0,0035	0,1370	0,1405	0,3551	0,3495	0,5079	0,5100
0,6580	0,6545	0,3356	0,3387	0,0064	0,0068	0,2018	0,1969	0,4019	0,4000	0,3963	0,4031
0,5558	0,5537	0,4259	0,4185	0,0183	0,0278	0,3183	0,3258	0,4641	0,4703	0,2176	0,2039
0,5158	0,4447	0,4533	0,4639	0,0309	0,0915	0,3735	0,4447	0,4745	0,4639	0,1520	0,0915

Tabela 50 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e $[C_2mim][C_1SO_3]$ (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.

Fase Diluente						Fase Iônica					
x^I_1	x^{I*}_1	x^I_2	x^{I*}_2	x^I_3	x^{I*}_3	x^{II}_1	x^{II*}_1	x^{II}_2	x^{II*}_2	x^{II}_3	x^{II*}_3
0,9543	0,9842	0,0457	0,0081	0,0000	0,0078	0,0022	0,0053	0,0188	0,0549	0,9790	0,9398
0,8983	0,9653	0,1004	0,0255	0,0013	0,0092	0,0074	0,0137	0,0652	0,1319	0,9274	0,8544
0,8724	0,9564	0,1255	0,0336	0,0021	0,0100	0,0078	0,0184	0,0793	0,1586	0,9129	0,8230
0,8570	0,9476	0,1390	0,0415	0,0040	0,0108	0,0119	0,0237	0,0996	0,1815	0,8885	0,7948
0,8402	0,9351	0,1532	0,0527	0,0066	0,0122	0,0193	0,0320	0,1278	0,2096	0,8529	0,7584
0,8155	0,9106	0,1716	0,0741	0,0129	0,0152	0,0409	0,0511	0,1786	0,2540	0,7805	0,6949
0,8157	0,9056	0,1727	0,0785	0,0116	0,0159	0,0484	0,0554	0,1885	0,2618	0,7631	0,6827
0,7916	0,8322	0,1873	0,1386	0,0211	0,0292	0,1891	0,1367	0,2884	0,3405	0,5225	0,5228
0,7344	0,7430	0,2173	0,2033	0,0483	0,0537	0,3880	0,2688	0,3183	0,3716	0,2937	0,3596

Tabela 51 – Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e $[C_2mim][OAc]$ (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.

Fase Diluente						Fase Iônica					
x^I_1	x^{I*}_1	x^I_2	x^{I*}_2	x^I_3	x^{I*}_3	x^{II}_1	x^{II*}_1	x^{II}_2	x^{II*}_2	x^{II}_3	x^{II*}_3
0,0440	0,0535	0,0000	0,0000	0,9560	0,9465	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,0470	0,0670	0,0380	0,0321	0,9150	0,9009	0,9940	0,9814	0,0060	0,0117	0,0000	0,0069
0,0570	0,0898	0,0900	0,0776	0,8530	0,8326	0,9880	0,9672	0,0120	0,0236	0,0000	0,0092
0,0970	0,1638	0,2120	0,1808	0,6910	0,6554	0,9810	0,9398	0,0190	0,0457	0,0000	0,0144
0,1520	0,2297	0,2790	0,2372	0,5690	0,5330	0,9730	0,9174	0,0270	0,0632	0,0000	0,0194
0,3380	0,3518	0,3190	0,2838	0,3430	0,3644	0,9630	0,8689	0,0350	0,0989	0,0020	0,0322

Tabela 52 - Dados de equilíbrio experimentais e estimados do sistema ternário composto por Limoneno (1), Linalol (2) e [C₄mim][OAc] (3) a 298,15 K e 0,1 MPa.

Fase Diluente						Fase Iônica					
x^I_1	x^{I*}_1	x^I_2	x^{I*}_2	x^I_3	x^{I*}_3	x^{II}_1	x^{II*}_1	x^{II}_2	x^{II*}_2	x^{II}_3	x^{II*}_3
0,0670	0,0951	0,0000	0,0000	0,9330	0,9049	1,0000	0,9927	0,0000	0,0000	0,0000	0,0073
0,0710	0,1039	0,0190	0,0176	0,9100	0,8785	0,9990	0,9903	0,0010	0,0020	0,0000	0,0077
0,0930	0,1492	0,1060	0,0947	0,8010	0,7561	0,9950	0,9781	0,0050	0,0124	0,0000	0,0096
0,1690	0,2133	0,1980	0,1749	0,6330	0,6118	0,9920	0,9577	0,0080	0,0292	0,0000	0,0131
0,2260	0,2443	0,2250	0,2034	0,5490	0,5523	0,9890	0,9462	0,0110	0,0384	0,0000	0,0154
0,4790	0,3486	0,2370	0,2573	0,2840	0,3941	0,9590	0,9009	0,0300	0,0727	0,0110	0,0264

O valor do RMSD para os sistemas estudados é apresentado na Tabela 53.

Tabela 53 – RMSD entre os dados experimentais e os dados estimados.

Sistema	RMSD
Acetato de metila, Metanol e [HEA][OB]	0,0113
Heptano, Tolueno e [C ₂ mim][FAP]	0,0398
Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₂ SO ₄]	0,0161
Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][C ₁ SO ₃]	0,0632
Limoneno, Linalol e [C ₂ mim][OAc]	0,0342
Limoneno, Linalol e [C ₄ mim][OAc]	0,0355

ANEXO C

Para os três LI's estudados na desterpenação do óleo essencial de laranja, foi realizada uma análise de sensibilidade das variáveis vazão de solvente e número de estágios da coluna sobre as variáveis Recuperação de Linalol na corrente extrato e concentração de Linalol na corrente extrato.

Tabela 54 – Dados da análise de sensibilidade da coluna de extração líquido-líquido para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][OAc].

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
1	0,02	2	0,01402	0,03333	2,80361	0,29605
2	0,04	2	0,03718	0,08893	7,43563	0,29481
3	0,06	2	0,05974	0,14431	11,94799	0,29278
4	0,08	2	0,08156	0,19933	16,31228	0,29037
5	0,1	2	0,10244	0,25392	20,48742	0,28745
6	0,12	2	0,1224	0,30811	24,48071	0,28432
7	0,14	2	0,14128	0,3618	28,25663	0,28084
8	0,16	2	0,15924	0,41504	31,84713	0,27728
9	0,18	2	0,17609	0,46781	35,21825	0,27348
10	0,2	2	0,19208	0,52014	38,41601	0,26969
11	0,22	2	0,20703	0,57203	41,40563	0,26574
12	0,24	2	0,2212	0,62353	44,23986	0,26186
13	0,26	2	0,2345	0,67506	46,90084	0,25782
14	0,28	2	0,247	0,72592	49,39954	0,25387
15	0,3	2	0,25873	0,77636	51,74687	0,24996
16	0,32	2	0,26977	0,82647	53,95387	0,24609
17	0,34	2	0,28015	0,87627	56,03	0,24226
18	0,36	2	0,28992	0,92579	57,9839	0,23848
19	0,38	2	0,29912	0,97505	59,8237	0,23475
20	0,4	2	0,30779	1,02408	61,55701	0,23109
21	0,42	2	0,31595	1,07288	63,1909	0,2275
22	0,44	2	0,32366	1,12147	64,73213	0,22397

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
23	0,46	2	0,33093	1,16987	66,18685	0,22051
24	0,48	2	0,3378	1,21809	67,56082	0,21711
25	0,5	2	0,3443	1,26614	68,8594	0,21379
26	0,52	2	0,35044	1,31404	70,08756	0,21054
27	0,54	2	0,35625	1,36179	71,24993	0,20736
28	0,56	2	0,36175	1,40941	72,35076	0,20425
29	0,58	2	0,36697	1,45691	73,39405	0,2012
30	0,6	2	0,37192	1,50428	74,38345	0,19823
31	0,62	2	0,37661	1,55155	75,3224	0,19532
32	0,64	2	0,38107	1,59872	76,21406	0,19248
33	0,66	2	0,38531	1,64579	77,06136	0,1897
34	0,68	2	0,38934	1,69277	77,86705	0,18699
35	0,7	2	0,39317	1,73966	78,63364	0,18434
36	0,72	2	0,39682	1,78648	79,36351	0,18175
37	0,74	2	0,40029	1,83323	80,05884	0,17922
38	0,76	2	0,40361	1,8799	80,72168	0,17675
39	0,78	2	0,40677	1,92651	81,35391	0,17433
40	0,8	2	0,40979	1,97306	81,95732	0,17197
41	0,82	2	0,41267	2,01956	82,53354	0,16967
42	0,84	2	0,41553	2,06805	83,10505	0,16731
43	0,86	2	0,41806	2,11277	83,61211	0,16519
44	0,88	2	0,42067	2,16091	84,13359	0,16295
45	0,9	2	0,42307	2,208	84,61436	0,1608
46	0,92	2	0,42538	2,25457	85,07604	0,15873
47	0,94	2	0,42759	2,3009	85,5178	0,15671
48	0,96	2	0,4297	2,34711	85,94091	0,15475
49	0,98	2	0,43173	2,39325	86,34654	0,15283
50	1	2	0,43368	2,43933	86,73568	0,15095
1	0,02	5	0,01406	0,03335	2,81124	0,2965
2	0,04	5	0,03753	0,08903	7,50606	0,29653

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
3	0,06	5	0,06102	0,14478	12,20442	0,29651
4	0,08	5	0,08448	0,20047	16,89513	0,29646
5	0,1	5	0,1079	0,25617	21,57906	0,29636
6	0,12	5	0,13119	0,31179	26,23726	0,29615
7	0,14	5	0,15431	0,36738	30,86262	0,2958
8	0,16	5	0,1771	0,4228	35,41932	0,29521
9	0,18	5	0,19949	0,47807	39,89762	0,29442
10	0,2	5	0,22125	0,53305	44,25058	0,29332
11	0,22	5	0,24233	0,58775	48,46571	0,29193
12	0,24	5	0,2625	0,64204	52,50006	0,2902
13	0,26	5	0,2818	0,69591	56,35907	0,28822
14	0,28	5	0,29991	0,7493	59,98286	0,28585
15	0,3	5	0,3171	0,80219	63,41965	0,2833
16	0,32	5	0,33298	0,85455	66,59526	0,28039
17	0,34	5	0,34791	0,9064	69,58245	0,27737
18	0,36	5	0,36154	0,95773	72,3076	0,27404
19	0,38	5	0,37428	1,00857	74,85509	0,27066
20	0,4	5	0,38578	1,05892	77,15602	0,26703
21	0,42	5	0,39648	1,10882	79,29671	0,26339
22	0,44	5	0,40619	1,15902	81,23714	0,25951
23	0,46	5	0,41501	1,20827	83,00128	0,25566
24	0,48	5	0,42301	1,25702	84,60107	0,25178
25	0,5	5	0,43026	1,30541	86,05136	0,24789
26	0,52	5	0,43682	1,35348	87,3647	0,24399
27	0,54	5	0,44276	1,40126	88,55274	0,24011
28	0,56	5	0,44813	1,44879	89,62645	0,23624
29	0,58	5	0,45298	1,49608	90,59613	0,23241
30	0,6	5	0,45736	1,54315	91,47139	0,22862
31	0,62	5	0,46131	1,59004	92,26112	0,22488
32	0,64	5	0,46487	1,63675	92,97337	0,22119

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
33	0,66	5	0,46808	1,68331	93,61598	0,21757
34	0,68	5	0,47098	1,72974	94,19567	0,21401
35	0,7	5	0,47359	1,77604	94,71867	0,21052
36	0,72	5	0,47595	1,82224	95,19065	0,2071
37	0,74	5	0,47808	1,86834	95,61674	0,20375
38	0,76	5	0,48001	1,91435	96,00157	0,20047
39	0,78	5	0,48175	1,96028	96,34931	0,19727
40	0,8	5	0,48332	2,00614	96,66372	0,19415
41	0,82	5	0,48474	2,05195	96,94818	0,19109
42	0,84	5	0,48603	2,09769	97,20571	0,18811
43	0,86	5	0,4872	2,14339	97,43905	0,1852
44	0,88	5	0,48825	2,18905	97,65061	0,18237
45	0,9	5	0,48921	2,23466	97,8426	0,1796
46	0,92	5	0,49008	2,28025	98,01697	0,1769
47	0,94	5	0,49088	2,3258	98,17546	0,17428
48	0,96	5	0,49163	2,37408	98,32554	0,17156
49	0,98	5	0,49228	2,42073	98,45613	0,16899
50	1	5	0,49288	2,46667	98,57559	0,16654
1	0,02	8	0,01406	0,03336	2,81182	0,29651
2	0,04	8	0,03753	0,08904	7,50645	0,29653
3	0,06	8	0,06102	0,14476	12,20357	0,29652
4	0,08	8	0,0845	0,20047	16,90031	0,29652
5	0,1	8	0,10798	0,25618	21,5966	0,29652
6	0,12	8	0,13146	0,31189	26,2917	0,29651
7	0,14	8	0,15492	0,36761	30,98481	0,29649
8	0,16	8	0,17833	0,42327	35,66655	0,29643
9	0,18	8	0,20166	0,47894	40,33225	0,2963
10	0,2	8	0,22481	0,5345	44,96103	0,29607
11	0,22	8	0,24766	0,58998	49,53223	0,29567
12	0,24	8	0,27005	0,64523	54,00963	0,29504

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
13	0,26	8	0,29178	0,70024	58,35591	0,29413
14	0,28	8	0,31264	0,75465	62,52814	0,29293
15	0,3	8	0,33245	0,80869	66,49023	0,29133
16	0,32	8	0,35108	0,86221	70,21527	0,28936
17	0,34	8	0,36838	0,91512	73,67605	0,28701
18	0,36	8	0,38429	0,9674	76,85758	0,2843
19	0,38	8	0,3987	1,01963	79,73939	0,2811
20	0,4	8	0,4119	1,07079	82,38019	0,27781
21	0,42	8	0,42346	1,12123	84,69247	0,27414
22	0,44	8	0,43397	1,17105	86,7949	0,27038
23	0,46	8	0,44302	1,22031	88,60442	0,26635
24	0,48	8	0,45116	1,26904	90,23283	0,26227
25	0,5	8	0,45808	1,31731	91,61593	0,25802
26	0,52	8	0,46424	1,36515	92,84836	0,25377
27	0,54	8	0,46948	1,41351	93,89589	0,24933
28	0,56	8	0,474	1,46082	94,8004	0,24499
29	0,58	8	0,47787	1,50769	95,57443	0,24067
30	0,6	8	0,48118	1,55427	96,23583	0,2364
31	0,62	8	0,484	1,60063	96,79971	0,23218
32	0,64	8	0,4864	1,6468	97,27944	0,22801
33	0,66	8	0,48843	1,6928	97,68689	0,22393
34	0,68	8	0,49016	1,73868	98,03249	0,21992
35	0,7	8	0,49163	1,78444	98,32537	0,216
36	0,72	8	0,49287	1,8301	98,57338	0,21217
37	0,74	8	0,49392	1,87569	98,78344	0,20844
38	0,76	8	0,49481	1,92121	98,96133	0,2048
39	0,78	8	0,49556	1,96668	99,11203	0,20126
40	0,8	8	0,4962	2,0121	99,23976	0,19782
41	0,82	8	0,49674	2,05749	99,34811	0,19448
42	0,84	8	0,4972	2,10285	99,44012	0,19123

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
43	0,86	8	0,49759	2,14819	99,51833	0,18807
44	0,88	8	0,49792	2,1935	99,58489	0,185
45	0,9	8	0,49821	2,2388	99,64162	0,18203
46	0,92	8	0,49846	2,28717	99,69185	0,17894
47	0,94	8	0,49866	2,32994	99,73156	0,17629
48	0,96	8	0,49884	2,37785	99,76812	0,17341
49	0,98	8	0,49899	2,4242	99,79827	0,1707
50	1	8	0,49912	2,46988	99,82427	0,16811
1	0,02	10	0,01406	0,03336	2,8121	0,29651
2	0,04	10	0,03753	0,08904	7,50663	0,29653
3	0,06	10	0,06102	0,14476	12,20364	0,29652
4	0,08	10	0,0845	0,20047	16,90037	0,29652
5	0,1	10	0,10798	0,25619	21,5969	0,29652
6	0,12	10	0,13147	0,31189	26,2931	0,29652
7	0,14	10	0,15494	0,3676	30,9887	0,29652
8	0,16	10	0,17841	0,4233	35,68249	0,29651
9	0,18	10	0,20186	0,47901	40,37208	0,29647
10	0,2	10	0,22523	0,53466	45,04574	0,2964
11	0,22	10	0,24848	0,59029	49,69515	0,29624
12	0,24	10	0,27145	0,64579	54,29048	0,29594
13	0,26	10	0,294	0,70115	58,80056	0,29544
14	0,28	10	0,31586	0,75608	63,17213	0,29466
15	0,3	10	0,3368	0,81065	67,35945	0,29352
16	0,32	10	0,35661	0,86471	71,32261	0,29199
17	0,34	10	0,37508	0,91817	75,01588	0,29003
18	0,36	10	0,39205	0,97093	78,40923	0,28764
19	0,38	10	0,40743	1,02297	81,48534	0,28483
20	0,4	10	0,42119	1,07427	84,23893	0,28165
21	0,42	10	0,43338	1,12485	86,67507	0,27812
22	0,44	10	0,44403	1,17473	88,80696	0,27431

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
23	0,46	10	0,45318	1,22486	90,63608	0,27007
24	0,48	10	0,46123	1,27368	92,24662	0,26585
25	0,5	10	0,46787	1,32186	93,574	0,26142
26	0,52	10	0,47365	1,36952	94,72953	0,25697
27	0,54	10	0,47834	1,41676	95,66749	0,25241
28	0,56	10	0,48236	1,46364	96,47163	0,24787
29	0,58	10	0,48561	1,51114	97,12269	0,2432
30	0,6	10	0,48831	1,55762	97,66164	0,23867
31	0,62	10	0,49051	1,60372	98,10185	0,23422
32	0,64	10	0,4923	1,64961	98,46054	0,22984
33	0,66	10	0,49376	1,69534	98,75196	0,22555
34	0,68	10	0,49494	1,74096	98,98814	0,22136
35	0,7	10	0,4959	1,78648	99,1792	0,21727
36	0,72	10	0,49667	1,83191	99,33356	0,21329
37	0,74	10	0,49729	1,87729	99,45825	0,20942
38	0,76	10	0,49779	1,92263	99,55895	0,20566
39	0,78	10	0,4982	1,96794	99,64029	0,20202
40	0,8	10	0,49853	2,01321	99,70606	0,19848
41	0,82	10	0,4988	2,05847	99,75929	0,19505
42	0,84	10	0,49901	2,10371	99,80244	0,19173
43	0,86	10	0,49919	2,14894	99,83747	0,18851
44	0,88	10	0,49933	2,19417	99,86596	0,18538
45	0,9	10	0,49945	2,24259	99,88996	0,18215
46	0,92	10	0,49954	2,28913	99,90875	0,17913
47	0,94	10	0,49962	2,33486	99,92419	0,17627
48	0,96	10	0,49968	2,38022	99,93683	0,17351
49	0,98	10	0,49974	2,42544	99,94723	0,17084
50	1	10	0,49978	2,4706	99,9558	0,16825
1	0,02	12	0,01406	0,03336	2,81217	0,29651
2	0,04	12	0,03753	0,08904	7,50666	0,29653

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
3	0,06	12	0,06102	0,14476	12,20366	0,29652
4	0,08	12	0,0845	0,20047	16,90037	0,29652
5	0,1	12	0,10798	0,25619	21,59691	0,29652
6	0,12	12	0,13147	0,31189	26,29323	0,29652
7	0,14	12	0,15495	0,3676	30,98934	0,29652
8	0,16	12	0,17842	0,42331	35,68499	0,29652
9	0,18	12	0,2019	0,47901	40,37927	0,29651
10	0,2	12	0,22535	0,53472	45,07029	0,29649
11	0,22	12	0,24873	0,59037	49,74682	0,29643
12	0,24	12	0,272	0,64601	54,40025	0,29629
13	0,26	12	0,29499	0,70152	58,99785	0,29602
14	0,28	12	0,31749	0,75679	63,49772	0,29554
15	0,3	12	0,33922	0,81172	67,84386	0,29473
16	0,32	12	0,35993	0,8662	71,98556	0,29355
17	0,34	12	0,37931	0,92008	75,86231	0,29191
18	0,36	12	0,39714	0,97325	79,42779	0,2898
19	0,38	12	0,41326	1,02563	82,65179	0,28721
20	0,4	12	0,4276	1,0772	85,52026	0,28416
21	0,42	12	0,44017	1,12795	88,03378	0,2807
22	0,44	12	0,45102	1,17793	90,20476	0,27688
23	0,46	12	0,46027	1,22717	92,05439	0,27276
24	0,48	12	0,46796	1,27673	93,59133	0,26822
25	0,5	12	0,47454	1,3249	94,90834	0,26372
26	0,52	12	0,47975	1,37242	95,95052	0,25902
27	0,54	12	0,48413	1,41946	96,82698	0,25433
28	0,56	12	0,48754	1,46611	97,50748	0,24955
29	0,58	12	0,49032	1,5134	98,06322	0,2447
30	0,6	12	0,49249	1,55964	98,49864	0,23999
31	0,62	12	0,49419	1,60551	98,83889	0,23536
32	0,64	12	0,49552	1,65117	99,10371	0,23083

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
33	0,66	12	0,49654	1,6967	99,30887	0,2264
34	0,68	12	0,49734	1,74213	99,46722	0,22208
35	0,7	12	0,49795	1,78748	99,58911	0,21788
36	0,72	12	0,49841	1,83276	99,68277	0,2138
37	0,74	12	0,49877	1,87802	99,7547	0,20985
38	0,76	12	0,49905	1,92325	99,80994	0,20602
39	0,78	12	0,49926	1,96845	99,85239	0,20232
40	0,8	12	0,49943	2,01365	99,88506	0,19873
41	0,82	12	0,49955	2,05884	99,91024	0,19526
42	0,84	12	0,49965	2,10402	99,92969	0,1919
43	0,86	12	0,49972	2,1492	99,94475	0,18865
44	0,88	12	0,49978	2,19769	99,95679	0,18528
45	0,9	12	0,49983	2,24424	99,9658	0,18215
46	0,92	12	0,49986	2,28994	99,97286	0,17918
47	0,94	12	0,49989	2,33529	99,97838	0,17632
48	0,96	12	0,49991	2,38048	99,98272	0,17356
49	0,98	12	0,49993	2,42561	99,98614	0,17088
50	1	12	0,49994	2,47072	99,98885	0,16829
1	0,02	14	0,01406	0,03336	2,81231	0,29651
2	0,04	14	0,03753	0,08905	7,50677	0,29653
3	0,06	14	0,06102	0,14476	12,2037	0,29652
4	0,08	14	0,0845	0,20047	16,90039	0,29652
5	0,1	14	0,10798	0,25619	21,59692	0,29652
6	0,12	14	0,13147	0,31189	26,29324	0,29652
7	0,14	14	0,15495	0,3676	30,98942	0,29652
8	0,16	14	0,17843	0,42331	35,6854	0,29652
9	0,18	14	0,2019	0,47901	40,38095	0,29652
10	0,2	14	0,22538	0,53473	45,07654	0,29651
11	0,22	14	0,24882	0,5904	49,76437	0,29649
12	0,24	14	0,27221	0,64608	54,44267	0,29643

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
13	0,26	14	0,29544	0,70169	59,08798	0,29629
14	0,28	14	0,31834	0,75715	63,66761	0,29599
15	0,3	14	0,34063	0,81234	68,12517	0,29543
16	0,32	14	0,36201	0,86713	72,40232	0,29452
17	0,34	14	0,38213	0,92135	76,42591	0,29316
18	0,36	14	0,40067	0,97485	80,13428	0,29129
19	0,38	14	0,41741	1,02753	83,48294	0,28888
20	0,4	14	0,43224	1,07932	86,44836	0,28596
21	0,42	14	0,44513	1,13023	89,0259	0,28256
22	0,44	14	0,45613	1,18027	91,22665	0,27874
23	0,46	14	0,46537	1,22951	93,07354	0,27457
24	0,48	14	0,47299	1,27801	94,59763	0,27013
25	0,5	14	0,47909	1,32694	95,81775	0,26527
26	0,52	14	0,48414	1,37443	96,82824	0,26049
27	0,54	14	0,48796	1,4213	97,59186	0,25558
28	0,56	14	0,49103	1,46774	98,2067	0,25068
29	0,58	14	0,4933	1,51386	98,66087	0,24577
30	0,6	14	0,49506	1,5607	99,01288	0,24082
31	0,62	14	0,49637	1,60654	99,27467	0,23604
32	0,64	14	0,49734	1,65207	99,46834	0,23139
33	0,66	14	0,49805	1,69745	99,61094	0,22685
34	0,68	14	0,49858	1,74275	99,71544	0,22245
35	0,7	14	0,49896	1,78798	99,79177	0,21818
36	0,72	14	0,49924	1,83318	99,8474	0,21404
37	0,74	14	0,49944	1,87835	99,88794	0,21004
38	0,76	14	0,49959	1,92351	99,91749	0,20618
39	0,78	14	0,4997	1,96867	99,93905	0,20244
40	0,8	14	0,49977	2,01382	99,95482	0,19883
41	0,82	14	0,49983	2,05898	99,96638	0,19534
42	0,84	14	0,49987	2,10413	99,97488	0,19196

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
43	0,86	14	0,49991	2,14929	99,98116	0,1887
44	0,88	14	0,49993	2,19777	99,98593	0,18532
45	0,9	14	0,49995	2,24431	99,98935	0,18218
46	0,92	14	0,49996	2,29001	99,99191	0,1792
47	0,94	14	0,49997	2,33534	99,99382	0,17634
48	0,96	14	0,49998	2,38052	99,99527	0,17357
49	0,98	14	0,49998	2,42565	99,99636	0,1709
50	1	14	0,49999	2,47075	99,99718	0,1683
1	0,02	16	0,01406	0,03336	2,81226	0,29651
2	0,04	16	0,03753	0,08904	7,50674	0,29653
3	0,06	16	0,06102	0,14476	12,20369	0,29652
4	0,08	16	0,0845	0,20047	16,90038	0,29652
5	0,1	16	0,10798	0,25619	21,59691	0,29652
6	0,12	16	0,13147	0,31189	26,29324	0,29652
7	0,14	16	0,15495	0,3676	30,98943	0,29652
8	0,16	16	0,17843	0,42331	35,68547	0,29652
9	0,18	16	0,20191	0,47901	40,3813	0,29652
10	0,2	16	0,22538	0,53471	45,07665	0,29652
11	0,22	16	0,24886	0,59043	49,77168	0,29651
12	0,24	16	0,27229	0,6461	54,45804	0,29649
13	0,26	16	0,29565	0,70177	59,13059	0,29642
14	0,28	16	0,31879	0,75734	63,75745	0,29624
15	0,3	16	0,34146	0,8127	68,29299	0,29585
16	0,32	16	0,36337	0,86773	72,67338	0,29516
17	0,34	16	0,38408	0,92223	76,8162	0,29402
18	0,36	16	0,40322	0,97601	80,64466	0,29235
19	0,38	16	0,4205	1,02894	84,10004	0,29011
20	0,4	16	0,43574	1,08092	87,14877	0,2873
21	0,42	16	0,4489	1,13196	89,78061	0,28396
22	0,44	16	0,46002	1,18205	92,00497	0,28015

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
23	0,46	16	0,46923	1,23128	93,8462	0,27594
24	0,48	16	0,4767	1,27971	95,33908	0,2714
25	0,5	16	0,48262	1,32745	96,52472	0,26663
26	0,52	16	0,48717	1,37575	97,43342	0,26151
27	0,54	16	0,49077	1,42259	98,15371	0,2565
28	0,56	16	0,49335	1,46888	98,67043	0,25142
29	0,58	16	0,49532	1,51482	99,06406	0,24641
30	0,6	16	0,4967	1,56152	99,34069	0,24133
31	0,62	16	0,4977	1,60721	99,5403	0,23645
32	0,64	16	0,4984	1,65261	99,68066	0,23171
33	0,66	16	0,49889	1,69788	99,77866	0,2271
34	0,68	16	0,49923	1,74308	99,84667	0,22264
35	0,7	16	0,49947	1,78825	99,8937	0,21833
36	0,72	16	0,49963	1,83338	99,92616	0,21416
37	0,74	16	0,49974	1,87851	99,94856	0,21013
38	0,76	16	0,49982	1,92363	99,96404	0,20624
39	0,78	16	0,49987	1,96876	99,97475	0,20249
40	0,8	16	0,49991	2,01389	99,9822	0,19887
41	0,82	16	0,49994	2,05903	99,98738	0,19537
42	0,84	16	0,49996	2,10418	99,99101	0,19199
43	0,86	16	0,49997	2,15273	99,99363	0,18848
44	0,88	16	0,49998	2,19929	99,99541	0,18523
45	0,9	16	0,49998	2,24498	99,99668	0,18215
46	0,92	16	0,49999	2,29031	99,99759	0,17919
47	0,94	16	0,49999	2,33548	99,99823	0,17633
48	0,96	16	0,49999	2,38059	99,9987	0,17357
49	0,98	16	0,5	2,42568	99,99904	0,1709
50	1	16	0,5	2,47077	99,99929	0,16831
1	0,02	18	0,01406	0,03336	2,81224	0,29651
2	0,04	18	0,03753	0,08904	7,50672	0,29653

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
3	0,06	18	0,06102	0,14476	12,20368	0,29652
4	0,08	18	0,0845	0,20047	16,90038	0,29652
5	0,1	18	0,10798	0,25619	21,59691	0,29652
6	0,12	18	0,13147	0,31189	26,29324	0,29652
7	0,14	18	0,15495	0,3676	30,98943	0,29652
8	0,16	18	0,17843	0,42331	35,68548	0,29652
9	0,18	18	0,20191	0,47901	40,38137	0,29652
10	0,2	18	0,22539	0,53471	45,07702	0,29652
11	0,22	18	0,24887	0,59043	49,77353	0,29652
12	0,24	18	0,27232	0,64611	54,46434	0,29651
13	0,26	18	0,29575	0,7018	59,14952	0,29647
14	0,28	18	0,31903	0,75743	63,8059	0,29637
15	0,3	18	0,34197	0,81292	68,39492	0,29611
16	0,32	18	0,36427	0,86812	72,8541	0,29558
17	0,34	18	0,38547	0,92285	77,09454	0,29463
18	0,36	18	0,40512	0,97687	81,02497	0,29314
19	0,38	18	0,42286	1,03002	84,57294	0,29105
20	0,4	18	0,43847	1,08217	87,69415	0,28835
21	0,42	18	0,45186	1,13331	90,37286	0,28506
22	0,44	18	0,46308	1,18346	92,61651	0,28125
23	0,46	18	0,47225	1,23267	94,45063	0,27699
24	0,48	18	0,47957	1,28104	95,91344	0,27239
25	0,5	18	0,48526	1,32867	97,05106	0,26752
26	0,52	18	0,4895	1,37686	97,89927	0,26227
27	0,54	18	0,49277	1,42355	98,55325	0,25714
28	0,56	18	0,49502	1,46969	99,00402	0,25196
29	0,58	18	0,49667	1,51548	99,33353	0,24683
30	0,6	18	0,49777	1,56207	99,55416	0,24166
31	0,62	18	0,49853	1,60764	99,70563	0,2367
32	0,64	18	0,49903	1,65294	99,80656	0,2319

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
33	0,66	18	0,49937	1,69813	99,87321	0,22724
34	0,68	18	0,49958	1,74327	99,91693	0,22275
35	0,7	18	0,49973	1,78837	99,9455	0,2184
36	0,72	18	0,49982	1,83348	99,96415	0,21421
37	0,74	18	0,49988	1,87858	99,97633	0,21017
38	0,76	18	0,49992	1,92369	99,9843	0,20627
39	0,78	18	0,49995	1,9688	99,98953	0,20251
40	0,8	18	0,49996	2,01392	99,99298	0,19888
41	0,82	18	0,49998	2,05905	99,99526	0,19538
42	0,84	18	0,49998	2,10768	99,99682	0,19174
43	0,86	18	0,49999	2,15426	99,99782	0,18837
44	0,88	18	0,49999	2,19996	99,9985	0,18519
45	0,9	18	0,49999	2,24528	99,99897	0,18213
46	0,92	18	0,5	2,29044	99,99928	0,17918
47	0,94	18	0,5	2,33554	99,9995	0,17633
48	0,96	18	0,5	2,38061	99,99964	0,17357
49	0,98	18	0,5	2,42569	99,99975	0,1709
50	1	18	0,5	2,47077	99,99982	0,16831
1	0,02	20	0,01406	0,03336	2,81231	0,29651
2	0,04	20	0,03753	0,08904	7,50677	0,29653
3	0,06	20	0,06102	0,14476	12,2037	0,29652
4	0,08	20	0,0845	0,20047	16,90039	0,29652
5	0,1	20	0,10798	0,25619	21,59692	0,29652
6	0,12	20	0,13147	0,31189	26,29324	0,29652
7	0,14	20	0,15495	0,3676	30,98943	0,29652
8	0,16	20	0,17843	0,42331	35,68548	0,29652
9	0,18	20	0,20191	0,47901	40,38138	0,29652
10	0,2	20	0,22539	0,53471	45,07711	0,29652
11	0,22	20	0,24886	0,59041	49,77254	0,29652
12	0,24	20	0,27234	0,64613	54,46834	0,29652

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
13	0,26	20	0,29578	0,7018	59,15689	0,2965
14	0,28	20	0,31917	0,75748	63,83308	0,29644
15	0,3	20	0,3423	0,81305	68,45997	0,29627
16	0,32	20	0,36489	0,86839	72,97719	0,29587
17	0,34	20	0,38649	0,9233	77,29779	0,29508
18	0,36	20	0,40658	0,97753	81,31596	0,29375
19	0,38	20	0,42472	1,03087	84,94467	0,29179
20	0,4	20	0,44065	1,08317	88,12945	0,28917
21	0,42	20	0,45425	1,13441	90,84907	0,28593
22	0,44	20	0,46554	1,18459	93,1089	0,28213
23	0,46	20	0,47468	1,23378	94,93527	0,27784
24	0,48	20	0,48185	1,28209	96,36963	0,27317
25	0,5	20	0,48731	1,32962	97,46286	0,26821
26	0,52	20	0,49135	1,3765	98,27046	0,26306
27	0,54	20	0,4942	1,42411	98,83948	0,25762
28	0,56	20	0,49625	1,47025	99,25093	0,25235
29	0,58	20	0,49759	1,51594	99,51707	0,24712
30	0,6	20	0,49848	1,56243	99,69569	0,24187
31	0,62	20	0,49905	1,60792	99,81012	0,23686
32	0,64	20	0,49941	1,65314	99,88214	0,23201
33	0,66	20	0,49964	1,69827	99,92705	0,22732
34	0,68	20	0,49977	1,74337	99,95485	0,2228
35	0,7	20	0,49986	1,78845	99,97199	0,21844
36	0,72	20	0,49991	1,83353	99,98257	0,21424
37	0,74	20	0,49995	1,87862	99,98909	0,21019
38	0,76	20	0,49997	1,92371	99,99314	0,20628
39	0,78	20	0,49998	1,96882	99,99565	0,20252
40	0,8	20	0,49999	2,01393	99,99723	0,19889
41	0,82	20	0,49999	2,05906	99,99822	0,19538
42	0,84	20	0,49999	2,10769	99,99886	0,19174

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
43	0,86	20	0,5	2,15427	99,99926	0,18837
44	0,88	20	0,5	2,19997	99,99951	0,18519
45	0,9	20	0,5	2,24528	99,99968	0,18213
46	0,92	20	0,5	2,29044	99,99979	0,17918
47	0,94	20	0,5	2,33554	99,99986	0,17633
48	0,96	20	0,5	2,38062	99,9999	0,17357
49	0,98	20	0,5	2,42569	99,99993	0,1709
50	1	20	0,5	2,47077	99,99995	0,16831

Tabela 55 – Dados da análise de sensibilidade da coluna de extração líquido-líquido para o sistema Limoneno, Linalol e [C₄mim][OAc].

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
1	0,02	2	0,02657	0,04258	5,31435	0,38426
2	0,04	2	0,09794	0,16133	19,58873	0,37776
3	0,06	2	0,15997	0,27344	31,99306	0,36909
4	0,08	2	0,21206	0,37868	42,41259	0,35898
5	0,1	2	0,25508	0,47772	51,01613	0,34809
6	0,12	2	0,29038	0,5716	58,07617	0,33688
7	0,14	2	0,31948	0,66243	63,89615	0,32537
8	0,16	2	0,3433	0,74863	68,65941	0,3144
9	0,18	2	0,36305	0,83241	72,60915	0,30369
10	0,2	2	0,37951	0,91416	75,90254	0,29336
11	0,22	2	0,39334	0,99427	78,66781	0,28347
12	0,24	2	0,40503	1,07309	81,00602	0,27402
13	0,26	2	0,41498	1,15087	82,99665	0,26502
14	0,28	2	0,42356	1,22975	84,71257	0,25619
15	0,3	2	0,43092	1,30615	86,1834	0,24807
16	0,32	2	0,43729	1,38178	87,45803	0,24039

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
17	0,34	2	0,44285	1,45693	88,56978	0,23311
18	0,36	2	0,44772	1,53169	89,54462	0,22619
19	0,38	2	0,45202	1,60614	90,40361	0,21962
20	0,4	2	0,45582	1,68032	91,16399	0,21339
21	0,42	2	0,4592	1,75427	91,83999	0,20746
22	0,44	2	0,46222	1,83004	92,44466	0,20164
23	0,46	2	0,46493	1,90397	92,9856	0,19626
24	0,48	2	0,46736	1,97742	93,47167	0,19117
25	0,5	2	0,46955	2,05068	93,91014	0,18631
26	0,52	2	0,47153	2,12384	94,30697	0,18168
27	0,54	2	0,47335	2,19836	94,66933	0,17717
28	0,56	2	0,47499	2,27168	94,99764	0,17293
29	0,58	2	0,47648	2,34465	95,29687	0,1689
30	0,6	2	0,47785	2,41748	95,57059	0,16504
31	0,62	2	0,47911	2,49024	95,82166	0,16135
32	0,64	2	0,48026	2,56295	96,0525	0,15781
33	0,66	2	0,48133	2,63563	96,2652	0,15442
34	0,68	2	0,48231	2,70827	96,46159	0,15117
35	0,7	2	0,48322	2,78088	96,64328	0,14804
36	0,72	2	0,48406	2,85347	96,81168	0,14503
37	0,74	2	0,48484	2,92604	96,96804	0,14215
38	0,76	2	0,48557	2,99858	97,11347	0,13936
39	0,78	2	0,48624	3,07111	97,24896	0,13669
40	0,8	2	0,48688	3,14361	97,37537	0,13411
41	0,82	2	0,48747	3,21611	97,4935	0,13162
42	0,84	2	0,48802	3,28859	97,60404	0,12922
43	0,86	2	0,48854	3,36106	97,70763	0,12691
44	0,88	2	0,48902	3,43352	97,80482	0,12467
45	0,9	2	0,48948	3,50596	97,89614	0,12251
46	0,92	2	0,48991	3,5784	97,98203	0,12042

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
47	0,94	2	0,49031	3,65083	98,06291	0,1184
48	0,96	2	0,4907	3,72326	98,13917	0,11645
49	0,98	2	0,49106	3,79567	98,21114	0,11455
50	1	2	0,4914	3,86808	98,27914	0,11272
1	0,02	5	0,02706	0,04292	5,41287	0,38672
2	0,04	5	0,10442	0,16583	20,88359	0,38638
3	0,06	5	0,18042	0,28771	36,08464	0,38541
4	0,08	5	0,25209	0,40658	50,41872	0,38273
5	0,1	5	0,31517	0,51943	63,03495	0,37763
6	0,12	5	0,36648	0,62407	73,29542	0,36997
7	0,14	5	0,40539	0,72015	81,07871	0,36017
8	0,16	5	0,43349	0,8089	86,69759	0,34892
9	0,18	5	0,45319	0,89212	90,63816	0,33687
10	0,2	5	0,46692	0,97307	93,38475	0,32425
11	0,22	5	0,47629	1,04942	95,25899	0,31218
12	0,24	5	0,48281	1,1244	96,5625	0,3004
13	0,26	5	0,48738	1,19831	97,47531	0,28913
14	0,28	5	0,49061	1,2715	98,12111	0,27842
15	0,3	5	0,49292	1,34425	98,58387	0,2683
16	0,32	5	0,49461	1,41922	98,92112	0,25844
17	0,34	5	0,49584	1,49162	99,16724	0,24948
18	0,36	5	0,49675	1,56365	99,34988	0,24109
19	0,38	5	0,49744	1,63561	99,48722	0,2332
20	0,4	5	0,49796	1,70754	99,59165	0,22578
21	0,42	5	0,49836	1,78212	99,67206	0,21853
22	0,44	5	0,49867	1,85445	99,7343	0,21192
23	0,46	5	0,49892	1,92634	99,78301	0,20572
24	0,48	5	0,49911	1,99817	99,82148	0,19986
25	0,5	5	0,49926	2,0719	99,85226	0,19418
26	0,52	5	0,49938	2,14419	99,87685	0,18891

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
27	0,54	5	0,49948	2,21612	99,89671	0,18393
28	0,56	5	0,49956	2,28798	99,91287	0,17921
29	0,58	5	0,49963	2,35985	99,92611	0,17473
30	0,6	5	0,49969	2,43175	99,93703	0,17046
31	0,62	5	0,49973	2,50367	99,94608	0,16639
32	0,64	5	0,49977	2,57561	99,95362	0,16251
33	0,66	5	0,4998	2,64758	99,95994	0,1588
34	0,68	5	0,49983	2,71958	99,96526	0,15525
35	0,7	5	0,49985	2,79159	99,96976	0,15186
36	0,72	5	0,49987	2,86362	99,97358	0,14862
37	0,74	5	0,49988	2,93568	99,97684	0,1455
38	0,76	5	0,4999	3,00774	99,97963	0,14252
39	0,78	5	0,49991	3,07982	99,98203	0,13965
40	0,8	5	0,49992	3,15192	99,9841	0,1369
41	0,82	5	0,49993	3,22403	99,98589	0,13425
42	0,84	5	0,49994	3,29615	99,98745	0,1317
43	0,86	5	0,49994	3,37241	99,98881	0,12911
44	0,88	5	0,49995	3,44144	99,98999	0,12685
45	0,9	5	0,49996	3,51702	99,99103	0,12446
46	0,92	5	0,49996	3,59081	99,99195	0,12222
47	0,94	5	0,49996	3,66371	99,99275	0,12008
48	0,96	5	0,49997	3,73616	99,99346	0,11802
49	0,98	5	0,49997	3,8084	99,99409	0,11605
50	1	5	0,49997	3,88054	99,99465	0,11414
1	0,02	8	0,02706	0,04291	5,41227	0,38674
2	0,04	8	0,10456	0,16593	20,91169	0,38656
3	0,06	8	0,18185	0,28869	36,371	0,38647
4	0,08	8	0,2581	0,41074	51,62098	0,3859
5	0,1	8	0,32982	0,52965	65,96464	0,38375
6	0,12	8	0,3905	0,64097	78,10017	0,37859

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
7	0,14	8	0,43481	0,74074	86,96197	0,36988
8	0,16	8	0,46305	0,82942	92,60943	0,35827
9	0,18	8	0,47948	0,91022	95,89507	0,34502
10	0,2	8	0,48867	0,98816	97,73332	0,33089
11	0,22	8	0,49361	1,06122	98,72106	0,31747
12	0,24	8	0,49632	1,13352	99,26484	0,30452
13	0,26	8	0,49784	1,2053	99,56745	0,29231
14	0,28	8	0,4987	1,27687	99,73923	0,28087
15	0,3	8	0,4992	1,35125	99,83941	0,26977
16	0,32	8	0,49949	1,42288	99,89852	0,25983
17	0,34	8	0,49967	1,49427	99,93443	0,2506
18	0,36	8	0,49978	1,56571	99,95677	0,24197
19	0,38	8	0,49985	1,64029	99,97098	0,23356
20	0,4	8	0,4999	1,71232	99,98017	0,22597
21	0,42	8	0,49993	1,78391	99,98622	0,2189
22	0,44	8	0,49995	1,85548	99,99028	0,21225
23	0,46	8	0,49997	1,92919	99,99306	0,20582
24	0,48	8	0,49997	2,00133	99,99497	0,19989
25	0,5	8	0,49998	2,07309	99,99631	0,19431
26	0,52	8	0,49999	2,1448	99,99727	0,18905
27	0,54	8	0,49999	2,21653	99,99795	0,18406
28	0,56	8	0,49999	2,2883	99,99845	0,17932
29	0,58	8	0,49999	2,36011	99,99882	0,17482
30	0,6	8	0,5	2,43196	99,99909	0,17053
31	0,62	8	0,5	2,50385	99,99929	0,16645
32	0,64	8	0,5	2,57577	99,99945	0,16256
33	0,66	8	0,5	2,64772	99,99956	0,15884
34	0,68	8	0,5	2,7197	99,99966	0,15529
35	0,7	8	0,5	2,79169	99,99972	0,1519
36	0,72	8	0,5	2,86371	99,99978	0,14864

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
37	0,74	8	0,5	2,93575	99,99982	0,14553
38	0,76	8	0,5	3,01253	99,99986	0,14235
39	0,78	8	0,5	3,08106	99,99988	0,13962
40	0,8	8	0,5	3,15704	99,9999	0,13672
41	0,82	8	0,5	3,23098	99,99992	0,13401
42	0,84	8	0,5	3,30392	99,99993	0,13144
43	0,86	8	0,5	3,37634	99,99995	0,12899
44	0,88	8	0,5	3,44852	99,99995	0,12663
45	0,9	8	0,5	3,52059	99,99996	0,12436
46	0,92	8	0,5	3,59262	99,99997	0,12217
47	0,94	8	0,5	3,66462	99,99997	0,12006
48	0,96	8	0,5	3,73663	99,99998	0,11802
49	0,98	8	0,5	3,80864	99,99998	0,11605
50	1	8	0,5	3,88067	99,99998	0,11414
1	0,02	10	0,02706	0,04291	5,41239	0,38674
2	0,04	10	0,10456	0,16591	20,91114	0,38658
3	0,06	10	0,18195	0,28876	36,38981	0,38655
4	0,08	10	0,25897	0,41132	51,7931	0,38635
5	0,1	10	0,3334	0,53212	66,67924	0,3852
6	0,12	10	0,39847	0,64654	79,69426	0,38131
7	0,14	10	0,4456	0,74837	89,12086	0,37321
8	0,16	10	0,47336	0,83671	94,6711	0,36132
9	0,18	10	0,48748	0,91579	97,4961	0,34739
10	0,2	10	0,49415	0,99013	98,83087	0,33292
11	0,22	10	0,49724	1,06421	99,44896	0,31845
12	0,24	10	0,49865	1,13514	99,73064	0,30521
13	0,26	10	0,49932	1,20631	99,86421	0,29275
14	0,28	10	0,49965	1,27751	99,92921	0,28115
15	0,3	10	0,49981	1,35169	99,96198	0,26995
16	0,32	10	0,49989	1,42317	99,97886	0,25995

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
17	0,34	10	0,49994	1,49446	99,98789	0,25067
18	0,36	10	0,49996	1,56584	99,99288	0,24202
19	0,38	10	0,49998	1,64038	99,99571	0,2336
20	0,4	10	0,49999	1,71239	99,99735	0,226
21	0,42	10	0,49999	1,78396	99,99833	0,21892
22	0,44	10	0,49999	1,85772	99,99893	0,21207
23	0,46	10	0,5	1,92981	99,9993	0,20578
24	0,48	10	0,5	2,00151	99,99953	0,19988
25	0,5	10	0,5	2,07315	99,99969	0,19431
26	0,52	10	0,5	2,14482	99,99978	0,18905
27	0,54	10	0,5	2,21654	99,99985	0,18406
28	0,56	10	0,5	2,2883	99,99989	0,17932
29	0,58	10	0,5	2,36011	99,99993	0,17482
30	0,6	10	0,5	2,43197	99,99995	0,17053
31	0,62	10	0,5	2,50385	99,99996	0,16645
32	0,64	10	0,5	2,57577	99,99997	0,16256
33	0,66	10	0,5	2,64772	99,99998	0,15885
34	0,68	10	0,5	2,7197	99,99998	0,15529
35	0,7	10	0,5	2,79169	99,99999	0,1519
36	0,72	10	0,5	2,86872	99,99999	0,14842
37	0,74	10	0,5	2,93701	99,99999	0,14548
38	0,76	10	0,5	3,01317	99,99999	0,14232
39	0,78	10	0,5	3,08719	100	0,13938
40	0,8	10	0,5	3,16014	100	0,13661
41	0,82	10	0,5	3,23255	100	0,13396
42	0,84	10	0,5	3,30471	100	0,13142
43	0,86	10	0,5	3,37674	100	0,12897
44	0,88	10	0,5	3,44873	100	0,12662
45	0,9	10	0,5	3,5207	100	0,12436
46	0,92	10	0,5	3,59267	100	0,12217

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
47	0,94	10	0,5	3,66465	100	0,12006
48	0,96	10	0,5	3,73664	100	0,11802
49	0,98	10	0,5	3,80865	100	0,11605
50	1	10	0,5	3,88067	100	0,11414
1	0,02	12	0,02706	0,04291	5,41189	0,38675
2	0,04	12	0,10456	0,16591	20,91118	0,38658
3	0,06	12	0,18197	0,28877	36,39315	0,38656
4	0,08	12	0,25923	0,4115	51,84678	0,38649
5	0,1	12	0,33511	0,53327	67,02148	0,3859
6	0,12	12	0,4035	0,64998	80,70045	0,38302
7	0,14	12	0,45311	0,75367	90,62177	0,37547
8	0,16	12	0,48019	0,84155	96,03768	0,3633
9	0,18	12	0,49218	0,91909	98,43519	0,34875
10	0,2	12	0,49695	0,99207	99,39046	0,33374
11	0,22	12	0,4988	1,06532	99,75966	0,3189
12	0,24	12	0,4995	1,13574	99,90063	0,30546
13	0,26	12	0,49979	1,20663	99,9572	0,29289
14	0,28	12	0,4999	1,28087	99,98082	0,28072
15	0,3	12	0,49995	1,35216	99,99099	0,26994
16	0,32	12	0,49998	1,42327	99,99559	0,25996
17	0,34	12	0,49999	1,4945	99,99776	0,25068
18	0,36	12	0,49999	1,56913	99,99883	0,24165
19	0,38	12	0,5	1,64107	99,99937	0,23353
20	0,4	12	0,5	1,71254	99,99965	0,22598
21	0,42	12	0,5	1,78633	99,9998	0,21869
22	0,44	12	0,5	1,85837	99,99988	0,21201
23	0,46	12	0,5	1,92999	99,99993	0,20576
24	0,48	12	0,5	2,00155	99,99996	0,19988
25	0,5	12	0,5	2,07316	99,99997	0,19431
26	0,52	12	0,5	2,14482	99,99998	0,18905

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
27	0,54	12	0,5	2,21654	99,99999	0,18406
28	0,56	12	0,5	2,2883	99,99999	0,17932
29	0,58	12	0,5	2,36011	100	0,17482
30	0,6	12	0,5	2,43197	100	0,17053
31	0,62	12	0,5	2,50385	100	0,16645
32	0,64	12	0,5	2,57577	100	0,16256
33	0,66	12	0,5	2,64772	100	0,15885
34	0,68	12	0,5	2,7197	100	0,15529
35	0,7	12	0,5	2,79686	100	0,15166
36	0,72	12	0,5	2,86502	100	0,14859
37	0,74	12	0,5	2,94128	100	0,14529
38	0,76	12	0,5	3,01534	100	0,14223
39	0,78	12	0,5	3,08829	100	0,13934
40	0,8	12	0,5	3,1607	100	0,13659
41	0,82	12	0,5	3,23283	100	0,13395
42	0,84	12	0,5	3,30485	100	0,13141
43	0,86	12	0,5	3,37681	100	0,12897
44	0,88	12	0,5	3,44876	100	0,12662
45	0,9	12	0,5	3,52071	100	0,12436
46	0,92	12	0,5	3,59268	100	0,12217
47	0,94	12	0,5	3,66465	100	0,12006
48	0,96	12	0,5	3,73664	100	0,11802
49	0,98	12	0,5	3,80865	100	0,11605
50	1	12	0,5	3,88067	100	0,11414
1	0,02	14	0,02707	0,04292	5,41302	0,38673
2	0,04	14	0,10456	0,16591	20,91128	0,38658
3	0,06	14	0,18197	0,28876	36,3932	0,38656
4	0,08	14	0,25932	0,41155	51,86349	0,38654
5	0,1	14	0,33594	0,53382	67,18748	0,38624
6	0,12	14	0,40681	0,65226	81,36209	0,38412

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
7	0,14	14	0,45863	0,7576	91,72575	0,37709
8	0,16	14	0,48495	0,84495	96,98966	0,36465
9	0,18	14	0,49503	0,92112	99,00647	0,34956
10	0,2	14	0,4984	0,99309	99,67911	0,33416
11	0,22	14	0,49947	1,06582	99,89459	0,31909
12	0,24	14	0,49982	1,13596	99,96324	0,30555
13	0,26	14	0,49993	1,20674	99,98649	0,29293
14	0,28	14	0,49997	1,28093	99,99478	0,28074
15	0,3	14	0,49999	1,35219	99,99786	0,26995
16	0,32	14	0,5	1,42329	99,99908	0,25997
17	0,34	14	0,5	1,49451	99,99959	0,25069
18	0,36	14	0,5	1,56914	99,99981	0,24165
19	0,38	14	0,5	1,64107	99,99991	0,23353
20	0,4	14	0,5	1,71254	99,99995	0,22598
21	0,42	14	0,5	1,78633	99,99998	0,21869
22	0,44	14	0,5	1,85837	99,99999	0,21201
23	0,46	14	0,5	1,92999	99,99999	0,20576
24	0,48	14	0,5	2,00155	100	0,19988
25	0,5	14	0,5	2,07316	100	0,19431
26	0,52	14	0,5	2,14482	100	0,18905
27	0,54	14	0,5	2,21654	100	0,18406
28	0,56	14	0,5	2,2883	100	0,17932
29	0,58	14	0,5	2,36011	100	0,17482
30	0,6	14	0,5	2,43197	100	0,17053
31	0,62	14	0,5	2,50385	100	0,16645
32	0,64	14	0,5	2,57577	100	0,16256
33	0,66	14	0,5	2,64772	100	0,15885
34	0,68	14	0,5	2,72503	100	0,15504
35	0,7	14	0,5	2,79958	100	0,15153
36	0,72	14	0,5	2,87274	100	0,14825

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
37	0,74	14	0,5	2,94521	100	0,14513
38	0,76	14	0,5	3,01733	100	0,14215
39	0,78	14	0,5	3,0893	100	0,1393
40	0,8	14	0,5	3,16121	100	0,13657
41	0,82	14	0,5	3,23309	100	0,13394
42	0,84	14	0,5	3,30498	100	0,13141
43	0,86	14	0,5	3,37688	100	0,12897
44	0,88	14	0,5	3,44879	100	0,12662
45	0,9	14	0,5	3,52073	100	0,12436
46	0,92	14	0,5	3,59268	100	0,12217
47	0,94	14	0,5	3,66466	100	0,12006
48	0,96	14	0,5	3,73665	100	0,11802
49	0,98	14	0,5	3,80865	100	0,11605
50	1	14	0,5	3,88067	100	0,11414
1	0,02	16	0,02706	0,04291	5,41234	0,38673
2	0,04	16	0,10456	0,16591	20,91127	0,38658
3	0,06	16	0,18197	0,28876	36,3933	0,38656
4	0,08	16	0,25934	0,41157	51,86869	0,38655
5	0,1	16	0,33634	0,53408	67,26824	0,38641
6	0,12	16	0,40894	0,65359	81,78894	0,38488
7	0,14	16	0,46269	0,76007	92,53897	0,3784
8	0,16	16	0,48838	0,84741	97,6761	0,36561
9	0,18	16	0,49681	0,92243	99,36238	0,35005
10	0,2	16	0,49915	0,99363	99,8301	0,33438
11	0,22	16	0,49977	1,06604	99,95363	0,31918
12	0,24	16	0,49993	1,13605	99,98638	0,30559
13	0,26	16	0,49998	1,20677	99,99573	0,29294
14	0,28	16	0,49999	1,28095	99,99858	0,28075
15	0,3	16	0,5	1,3522	99,99949	0,26995
16	0,32	16	0,5	1,42329	99,99981	0,25997

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
17	0,34	16	0,5	1,49802	99,99992	0,25025
18	0,36	16	0,5	1,56986	99,99997	0,24156
19	0,38	16	0,5	1,64122	99,99999	0,23351
20	0,4	16	0,5	1,71505	99,99999	0,22573
21	0,42	16	0,5	1,78702	100	0,21863
22	0,44	16	0,5	1,85855	100	0,21199
23	0,46	16	0,5	1,93004	100	0,20576
24	0,48	16	0,5	2,00157	100	0,19987
25	0,5	16	0,5	2,07316	100	0,19431
26	0,52	16	0,5	2,14482	100	0,18905
27	0,54	16	0,5	2,21654	100	0,18406
28	0,56	16	0,5	2,2883	100	0,17932
29	0,58	16	0,5	2,36011	100	0,17482
30	0,6	16	0,5	2,43197	100	0,17053
31	0,62	16	0,5	2,50385	100	0,16645
32	0,64	16	0,5	2,57577	100	0,16256
33	0,66	16	0,5	2,65323	100	0,15857
34	0,68	16	0,5	2,72785	100	0,1549
35	0,7	16	0,5	2,80102	100	0,15147
36	0,72	16	0,5	2,87348	100	0,14821
37	0,74	16	0,5	2,94558	100	0,14511
38	0,76	16	0,5	3,01752	100	0,14215
39	0,78	16	0,5	3,0894	100	0,1393
40	0,8	16	0,5	3,16126	100	0,13657
41	0,82	16	0,5	3,23312	100	0,13394
42	0,84	16	0,5	3,30499	100	0,13141
43	0,86	16	0,5	3,37688	100	0,12897
44	0,88	16	0,5	3,4488	100	0,12662
45	0,9	16	0,5	3,52073	100	0,12436
46	0,92	16	0,5	3,59269	100	0,12217

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
47	0,94	16	0,5	3,66466	100	0,12006
48	0,96	16	0,5	3,73665	100	0,11802
49	0,98	16	0,5	3,80865	100	0,11605
50	1	16	0,5	3,88067	100	0,11414
1	0,02	18	0,02707	0,04292	5,41329	0,38672
2	0,04	18	0,10456	0,16591	20,91138	0,38658
3	0,06	18	0,18197	0,28877	36,3934	0,38656
4	0,08	18	0,25935	0,41158	51,87028	0,38656
5	0,1	18	0,33654	0,53422	67,30734	0,38649
6	0,12	18	0,41048	0,65465	82,09661	0,38538
7	0,14	18	0,46603	0,76243	93,20578	0,37936
8	0,16	18	0,49086	0,84872	98,17154	0,36643
9	0,18	18	0,49794	0,92323	99,58773	0,35037
10	0,2	18	0,49955	0,99392	99,90974	0,33449
11	0,22	18	0,4999	1,06615	99,97957	0,31921
12	0,24	18	0,49997	1,13608	99,99495	0,3056
13	0,26	18	0,49999	1,20678	99,99865	0,29295
14	0,28	18	0,5	1,28095	99,99961	0,28075
15	0,3	18	0,5	1,3522	99,99988	0,26995
16	0,32	18	0,5	1,42329	99,99996	0,25997
17	0,34	18	0,5	1,49802	99,99999	0,25025
18	0,36	18	0,5	1,56987	99,99999	0,24156
19	0,38	18	0,5	1,64122	100	0,23351
20	0,4	18	0,5	1,71505	100	0,22573
21	0,42	18	0,5	1,78702	100	0,21863
22	0,44	18	0,5	1,85855	100	0,21199
23	0,46	18	0,5	1,93004	100	0,20576
24	0,48	18	0,5	2,00157	100	0,19987
25	0,5	18	0,5	2,07316	100	0,19431
26	0,52	18	0,5	2,14482	100	0,18905

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
27	0,54	18	0,5	2,21654	100	0,18406
28	0,56	18	0,5	2,2883	100	0,17932
29	0,58	18	0,5	2,36011	100	0,17482
30	0,6	18	0,5	2,43197	100	0,17053
31	0,62	18	0,5	2,50385	100	0,16645
32	0,64	18	0,5	2,58147	100	0,16226
33	0,66	18	0,5	2,64917	100	0,15877
34	0,68	18	0,5	2,72577	100	0,155
35	0,7	18	0,5	2,79996	100	0,15152
36	0,72	18	0,5	2,87294	100	0,14824
37	0,74	18	0,5	2,94531	100	0,14512
38	0,76	18	0,5	3,01738	100	0,14215
39	0,78	18	0,5	3,08933	100	0,1393
40	0,8	18	0,5	3,16122	100	0,13657
41	0,82	18	0,5	3,2331	100	0,13394
42	0,84	18	0,5	3,30498	100	0,13141
43	0,86	18	0,5	3,37688	100	0,12897
44	0,88	18	0,5	3,44879	100	0,12662
45	0,9	18	0,5	3,52073	100	0,12436
46	0,92	18	0,5	3,59268	100	0,12217
47	0,94	18	0,5	3,66466	100	0,12006
48	0,96	18	0,5	3,73665	100	0,11802
49	0,98	18	0,5	3,80865	100	0,11605
50	1	18	0,5	3,88067	100	0,11414
1	0,02	20	0,02706	0,04292	5,41298	0,38672
2	0,04	20	0,10456	0,16591	20,91129	0,38658
3	0,06	20	0,18197	0,28877	36,39341	0,38656
4	0,08	20	0,25935	0,41158	51,87074	0,38656
5	0,1	20	0,33663	0,53428	67,32632	0,38653
6	0,12	20	0,41155	0,65539	82,31008	0,38573

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
7	0,14	20	0,46873	0,76434	93,74602	0,38013
8	0,16	20	0,49278	0,85012	98,55557	0,36695
9	0,18	20	0,49866	0,92376	99,732	0,35057
10	0,2	20	0,49976	0,9962	99,95275	0,33408
11	0,22	20	0,49995	1,0657	99,99097	0,31933
12	0,24	20	0,49999	1,13607	99,99813	0,30561
13	0,26	20	0,5	1,21032	99,99958	0,29234
14	0,28	20	0,5	1,28137	99,99989	0,28068
15	0,3	20	0,5	1,35225	99,99997	0,26994
16	0,32	20	0,5	1,4233	99,99999	0,25997
17	0,34	20	0,5	1,49802	100	0,25025
18	0,36	20	0,5	1,56987	100	0,24156
19	0,38	20	0,5	1,64385	100	0,23323
20	0,4	20	0,5	1,71578	100	0,22565
21	0,42	20	0,5	1,78722	100	0,21861
22	0,44	20	0,5	1,85861	100	0,21199
23	0,46	20	0,5	1,93005	100	0,20576
24	0,48	20	0,5	2,00157	100	0,19987
25	0,5	20	0,5	2,07316	100	0,19431
26	0,52	20	0,5	2,14482	100	0,18905
27	0,54	20	0,5	2,21654	100	0,18406
28	0,56	20	0,5	2,2883	100	0,17932
29	0,58	20	0,5	2,36011	100	0,17482
30	0,6	20	0,5	2,43197	100	0,17053
31	0,62	20	0,5	2,50976	100	0,16613
32	0,64	20	0,5	2,57728	100	0,16248
33	0,66	20	0,5	2,65401	100	0,15853
34	0,68	20	0,5	2,72824	100	0,15488
35	0,7	20	0,5	2,80123	100	0,15146
36	0,72	20	0,5	2,87358	100	0,14821

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
37	0,74	20	0,5	2,94563	100	0,14511
38	0,76	20	0,5	3,01755	100	0,14214
39	0,78	20	0,5	3,08941	100	0,1393
40	0,8	20	0,5	3,16126	100	0,13656
41	0,82	20	0,5	3,23312	100	0,13394
42	0,84	20	0,5	3,30499	100	0,13141
43	0,86	20	0,5	3,37688	100	0,12897
44	0,88	20	0,5	3,4488	100	0,12662
45	0,9	20	0,5	3,52073	100	0,12436
46	0,92	20	0,5	3,59269	100	0,12217
47	0,94	20	0,5	3,66466	100	0,12006
48	0,96	20	0,5	3,73665	100	0,11802
49	0,98	20	0,5	3,80865	100	0,11605
50	1	20	0,5	3,88067	100	0,11414

Tabela 56 – Dados da análise de sensibilidade da coluna de extração líquido-líquido para o sistema Limoneno, Linalol e [C₂mim][C₁SO₃].

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
1	0,5	2	0,01637	0,00003	3,27479	99,83565
2	0,5	2	0,03285	0,00005	6,56924	99,83589
3	0,5	2	0,04917	0,00008	9,83462	99,83604
4	0,5	2	0,06529	0,00011	13,05770	99,83621
5	0,5	2	0,08114	0,00013	16,22737	99,83640
6	0,5	2	0,09667	0,00016	19,33408	99,83659
7	0,5	2	0,11185	0,00018	22,36979	99,83679
8	0,5	2	0,12664	0,00021	25,32783	99,83698
9	0,5	2	0,14101	0,00023	28,20283	99,83717
10	0,5	2	0,15495	0,00025	30,99062	99,83734
11	0,5	2	0,16844	0,00027	33,68814	99,83750

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
12	0,5	2	0,18147	0,00030	36,29329	99,83765
13	0,5	2	0,19402	0,00032	38,80487	99,83777
14	0,5	2	0,20611	0,00033	41,22246	99,83787
15	0,5	2	0,21773	0,00035	43,54630	99,83795
16	0,5	2	0,22889	0,00037	45,77726	99,83800
17	0,5	2	0,23958	0,00039	47,91666	99,83801
18	0,5	2	0,24983	0,00041	49,96626	99,83800
19	0,5	2	0,25964	0,00042	51,92817	99,83795
20	0,5	2	0,26902	0,00044	53,80476	99,83787
21	0,5	2	0,27799	0,00045	55,59861	99,83775
22	0,5	2	0,28656	0,00047	57,31247	99,83760
23	0,5	2	0,29475	0,00048	58,94919	99,83741
24	0,5	2	0,30256	0,00049	60,51171	99,83719
25	0,5	2	0,31001	0,00051	62,00299	99,83693
26	0,5	2	0,31713	0,00052	63,42599	99,83663
27	0,5	2	0,32392	0,00053	64,78366	99,83630
28	0,5	2	0,33039	0,00054	66,07891	99,83594
29	0,5	2	0,33657	0,00055	67,31459	99,83554
30	0,5	2	0,34247	0,00057	68,49348	99,83511
31	0,5	2	0,34809	0,00058	69,61828	99,83465
32	0,5	2	0,35346	0,00059	70,69159	99,83415
33	0,5	2	0,35858	0,00060	71,71594	99,83363
34	0,5	2	0,36347	0,00061	72,69375	99,83307
35	0,5	2	0,36814	0,00062	73,62732	99,83248
36	0,5	2	0,37259	0,00063	74,51889	99,83187
37	0,5	2	0,37685	0,00064	75,37056	99,83123
38	0,5	2	0,38092	0,00065	76,18436	99,83056
39	0,5	2	0,38481	0,00066	76,96220	99,82986
40	0,5	2	0,38853	0,00066	77,70592	99,82914
41	0,5	2	0,39209	0,00067	78,41725	99,82840

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
42	0,5	2	0,39549	0,00068	79,09783	99,82763
43	0,5	2	0,39875	0,00069	79,74922	99,82684
44	0,5	2	0,40186	0,00070	80,37290	99,82603
45	0,5	2	0,40485	0,00071	80,97028	99,82520
46	0,5	2	0,40757	0,00072	81,51316	99,82248
47	0,5	2	0,41032	0,00073	82,06327	99,82169
48	0,5	2	0,41295	0,00074	82,59071	99,82083
49	0,5	2	0,41548	0,00075	83,09667	99,81995
50	0,5	2	0,41791	0,00076	83,58220	99,81905
1	0,5	5	0,01638	0,00003	3,27698	99,83565
2	0,5	5	0,03295	0,00005	6,58947	99,83567
3	0,5	5	0,04951	0,00008	9,90217	99,83567
4	0,5	5	0,06607	0,00011	13,21476	99,83567
5	0,5	5	0,08263	0,00014	16,52692	99,83567
6	0,5	5	0,09919	0,00016	19,83811	99,83568
7	0,5	5	0,11574	0,00019	23,14733	99,83570
8	0,5	5	0,13227	0,00022	26,45303	99,83572
9	0,5	5	0,14876	0,00024	29,75294	99,83575
10	0,5	5	0,16522	0,00027	33,04392	99,83578
11	0,5	5	0,18161	0,00030	36,32188	99,83583
12	0,5	5	0,19791	0,00033	39,58165	99,83590
13	0,5	5	0,21408	0,00035	42,81694	99,83597
14	0,5	5	0,23010	0,00038	46,02034	99,83606
15	0,5	5	0,24592	0,00040	49,18332	99,83616
16	0,5	5	0,26148	0,00043	52,29642	99,83627
17	0,5	5	0,27675	0,00045	55,34934	99,83639
18	0,5	5	0,29166	0,00048	58,33121	99,83653
19	0,5	5	0,30615	0,00050	61,23090	99,83667
20	0,5	5	0,32019	0,00052	64,03732	99,83682
21	0,5	5	0,33370	0,00054	66,73981	99,83697

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
22	0,5	5	0,34664	0,00057	69,32852	99,83713
23	0,5	5	0,35897	0,00059	71,79475	99,83728
24	0,5	5	0,37066	0,00060	74,13131	99,83743
25	0,5	5	0,38166	0,00062	76,33274	99,83757
26	0,5	5	0,39198	0,00064	78,39552	99,83769
27	0,5	5	0,40159	0,00065	80,31809	99,83780
28	0,5	5	0,41050	0,00067	82,10086	99,83788
29	0,5	5	0,41873	0,00068	83,74610	99,83794
30	0,5	5	0,42629	0,00069	85,25769	99,83796
31	0,5	5	0,43320	0,00070	86,64092	99,83795
32	0,5	5	0,43951	0,00071	87,90216	99,83790
33	0,5	5	0,44524	0,00072	89,04856	99,83781
34	0,5	5	0,45044	0,00073	90,08781	99,83768
35	0,5	5	0,45514	0,00074	91,02782	99,83750
36	0,5	5	0,45938	0,00075	91,87654	99,83727
37	0,5	5	0,46321	0,00076	92,64176	99,83699
38	0,5	5	0,46665	0,00076	93,33098	99,83667
39	0,5	5	0,46976	0,00077	93,95132	99,83630
40	0,5	5	0,47255	0,00078	94,50944	99,83588
41	0,5	5	0,47506	0,00078	95,01151	99,83542
42	0,5	5	0,47732	0,00079	95,46319	99,83491
43	0,5	5	0,47935	0,00080	95,86967	99,83436
44	0,5	5	0,48118	0,00080	96,23564	99,83376
45	0,5	5	0,48283	0,00081	96,56532	99,83313
46	0,5	5	0,48431	0,00081	96,86254	99,83246
47	0,5	5	0,48565	0,00082	97,13070	99,83174
48	0,5	5	0,48686	0,00082	97,37287	99,83100
49	0,5	5	0,48796	0,00083	97,59177	99,83022
50	0,5	5	0,48895	0,00084	97,78985	99,82941
1	0,5	8	0,01638	0,00003	3,27682	99,83565

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
2	0,5	8	0,03295	0,00005	6,58946	99,83567
3	0,5	8	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	8	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	8	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	8	0,09920	0,00016	19,84042	99,83567
7	0,5	8	0,11577	0,00019	23,15312	99,83567
8	0,5	8	0,13233	0,00022	26,46577	99,83567
9	0,5	8	0,14889	0,00025	29,77829	99,83567
10	0,5	8	0,16545	0,00027	33,09049	99,83567
11	0,5	8	0,18201	0,00030	36,40205	99,83568
12	0,5	8	0,19856	0,00033	39,71236	99,83569
13	0,5	8	0,21510	0,00035	43,02038	99,83571
14	0,5	8	0,23162	0,00038	46,32444	99,83574
15	0,5	8	0,24811	0,00041	49,62199	99,83577
16	0,5	8	0,26455	0,00044	52,90926	99,83582
17	0,5	8	0,28090	0,00046	56,18085	99,83588
18	0,5	8	0,29715	0,00049	59,42943	99,83596
19	0,5	8	0,31323	0,00051	62,64521	99,83605
20	0,5	8	0,32908	0,00054	65,81571	99,83616
21	0,5	8	0,34463	0,00057	68,92548	99,83628
22	0,5	8	0,35978	0,00059	71,95614	99,83642
23	0,5	8	0,37443	0,00061	74,88670	99,83657
24	0,5	8	0,38847	0,00064	77,69423	99,83673
25	0,5	8	0,40178	0,00066	80,35505	99,83690
26	0,5	8	0,41423	0,00068	82,84624	99,83706
27	0,5	8	0,42574	0,00069	85,14756	99,83723
28	0,5	8	0,43622	0,00071	87,24331	99,83739
29	0,5	8	0,44562	0,00073	89,12400	99,83754
30	0,5	8	0,45394	0,00074	90,78724	99,83768
31	0,5	8	0,46119	0,00075	92,23791	99,83779

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
32	0,5	8	0,46744	0,00076	93,48728	99,83786
33	0,5	8	0,47276	0,00077	94,55151	99,83790
34	0,5	8	0,47725	0,00077	95,44983	99,83790
35	0,5	8	0,48101	0,00078	96,20273	99,83784
36	0,5	8	0,48415	0,00079	96,83046	99,83772
37	0,5	8	0,48676	0,00079	97,35200	99,83755
38	0,5	8	0,48892	0,00080	97,78443	99,83731
39	0,5	8	0,49071	0,00080	98,14268	99,83701
40	0,5	8	0,49220	0,00081	98,43951	99,83665
41	0,5	8	0,49343	0,00081	98,68569	99,83624
42	0,5	8	0,49445	0,00081	98,89015	99,83576
43	0,5	8	0,49530	0,00082	99,06029	99,83523
44	0,5	8	0,49601	0,00082	99,20217	99,83465
45	0,5	8	0,49660	0,00083	99,32078	99,83402
46	0,5	8	0,49710	0,00083	99,42017	99,83335
47	0,5	8	0,49752	0,00083	99,50369	99,83263
48	0,5	8	0,49787	0,00084	99,57405	99,83187
49	0,5	8	0,49817	0,00084	99,63348	99,83108
50	0,5	8	0,49842	0,00085	99,68382	99,83025
1	0,5	10	0,01638	0,00003	3,27677	99,83565
2	0,5	10	0,03295	0,00005	6,58946	99,83567
3	0,5	10	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	10	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	10	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	10	0,09920	0,00016	19,84043	99,83567
7	0,5	10	0,11577	0,00019	23,15315	99,83567
8	0,5	10	0,13233	0,00022	26,46587	99,83567
9	0,5	10	0,14889	0,00025	29,77858	99,83567
10	0,5	10	0,16546	0,00027	33,09127	99,83567
11	0,5	10	0,18202	0,00030	36,40391	99,83567

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
12	0,5	10	0,19858	0,00033	39,71643	99,83567
13	0,5	10	0,21514	0,00035	43,02867	99,83568
14	0,5	10	0,23170	0,00038	46,34028	99,83569
15	0,5	10	0,24825	0,00041	49,65061	99,83570
16	0,5	10	0,26479	0,00044	52,95846	99,83573
17	0,5	10	0,28131	0,00046	56,26177	99,83576
18	0,5	10	0,29779	0,00049	59,55718	99,83581
19	0,5	10	0,31420	0,00052	62,83936	99,83588
20	0,5	10	0,33050	0,00054	66,10029	99,83597
21	0,5	10	0,34664	0,00057	69,32838	99,83607
22	0,5	10	0,36254	0,00059	72,50755	99,83620
23	0,5	10	0,37808	0,00062	75,61653	99,83634
24	0,5	10	0,39314	0,00064	78,62845	99,83650
25	0,5	10	0,40756	0,00067	81,51120	99,83666
26	0,5	10	0,42114	0,00069	84,22880	99,83683
27	0,5	10	0,43372	0,00071	86,74412	99,83700
28	0,5	10	0,44512	0,00073	89,02301	99,83717
29	0,5	10	0,45520	0,00074	91,03922	99,83733
30	0,5	10	0,46389	0,00076	92,77893	99,83749
31	0,5	10	0,47122	0,00077	94,24329	99,83762
32	0,5	10	0,47724	0,00078	95,44801	99,83774
33	0,5	10	0,48210	0,00078	96,41996	99,83782
34	0,5	10	0,48596	0,00079	97,19219	99,83786
35	0,5	10	0,48900	0,00079	97,79908	99,83784
36	0,5	10	0,49136	0,00080	98,27279	99,83776
37	0,5	10	0,49321	0,00080	98,64126	99,83762
38	0,5	10	0,49464	0,00081	98,92763	99,83741
39	0,5	10	0,49575	0,00081	99,15042	99,83713
40	0,5	10	0,49662	0,00081	99,32416	99,83678
41	0,5	10	0,49730	0,00082	99,46007	99,83637

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
42	0,5	10	0,49783	0,00082	99,56680	99,83590
43	0,5	10	0,49825	0,00082	99,65094	99,83537
44	0,5	10	0,49859	0,00083	99,71755	99,83479
45	0,5	10	0,49885	0,00083	99,77051	99,83415
46	0,5	10	0,49906	0,00083	99,81279	99,83347
47	0,5	10	0,49923	0,00084	99,84669	99,83275
48	0,5	10	0,49937	0,00084	99,87398	99,83198
49	0,5	10	0,49948	0,00084	99,89604	99,83118
50	0,5	10	0,49957	0,00085	99,91393	99,83034
1	0,5	12	0,01638	0,00003	3,27674	99,83565
2	0,5	12	0,03295	0,00005	6,58946	99,83567
3	0,5	12	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	12	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	12	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	12	0,09920	0,00016	19,84042	99,83567
7	0,5	12	0,11577	0,00019	23,15315	99,83567
8	0,5	12	0,13233	0,00022	26,46587	99,83567
9	0,5	12	0,14889	0,00025	29,77858	99,83567
10	0,5	12	0,16546	0,00027	33,09129	99,83567
11	0,5	12	0,18202	0,00030	36,40400	99,83567
12	0,5	12	0,19858	0,00033	39,71671	99,83567
13	0,5	12	0,21515	0,00035	43,02943	99,83567
14	0,5	12	0,23171	0,00038	46,34212	99,83567
15	0,5	12	0,24827	0,00041	49,65472	99,83568
16	0,5	12	0,26484	0,00044	52,96701	99,83569
17	0,5	12	0,28139	0,00046	56,27851	99,83571
18	0,5	12	0,29794	0,00049	59,58814	99,83574
19	0,5	12	0,31447	0,00052	62,89382	99,83579
20	0,5	12	0,33096	0,00054	66,19168	99,83585
21	0,5	12	0,34737	0,00057	69,47499	99,83594

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
22	0,5	12	0,36366	0,00060	72,73274	99,83605
23	0,5	12	0,37974	0,00062	75,94787	99,83619
24	0,5	12	0,39548	0,00065	79,09549	99,83635
25	0,5	12	0,41071	0,00067	82,14134	99,83652
26	0,5	12	0,42521	0,00070	85,04138	99,83669
27	0,5	12	0,43872	0,00072	87,74337	99,83687
28	0,5	12	0,45096	0,00074	90,19180	99,83703
29	0,5	12	0,46168	0,00075	92,33673	99,83719
30	0,5	12	0,47073	0,00077	94,14506	99,83734
31	0,5	12	0,47805	0,00078	95,60994	99,83749
32	0,5	12	0,48376	0,00079	96,75299	99,83762
33	0,5	12	0,48809	0,00079	97,61758	99,83773
34	0,5	12	0,49128	0,00080	98,25699	99,83780
35	0,5	12	0,49362	0,00080	98,72344	99,83781
36	0,5	12	0,49531	0,00080	99,06158	99,83776
37	0,5	12	0,49653	0,00081	99,30650	99,83764
38	0,5	12	0,49742	0,00081	99,48436	99,83744
39	0,5	12	0,49807	0,00081	99,61413	99,83717
40	0,5	12	0,49855	0,00081	99,70937	99,83683
41	0,5	12	0,49890	0,00082	99,77970	99,83642
42	0,5	12	0,49916	0,00082	99,83198	99,83595
43	0,5	12	0,49936	0,00082	99,87109	99,83542
44	0,5	12	0,49950	0,00083	99,90053	99,83483
45	0,5	12	0,49961	0,00083	99,92282	99,83420
46	0,5	12	0,49970	0,00083	99,93981	99,83351
47	0,5	12	0,49976	0,00084	99,95282	99,83278
48	0,5	12	0,49981	0,00084	99,96284	99,83202
49	0,5	12	0,49985	0,00085	99,97059	99,83121
50	0,5	12	0,49988	0,00086	99,97640	99,82781
1	0,5	14	0,01638	0,00003	3,27673	99,83565

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
2	0,5	14	0,03295	0,00005	6,58946	99,83567
3	0,5	14	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	14	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	14	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	14	0,09920	0,00016	19,84042	99,83567
7	0,5	14	0,11577	0,00019	23,15315	99,83567
8	0,5	14	0,13233	0,00022	26,46587	99,83567
9	0,5	14	0,14889	0,00025	29,77858	99,83567
10	0,5	14	0,16546	0,00027	33,09129	99,83567
11	0,5	14	0,18202	0,00030	36,40399	99,83567
12	0,5	14	0,19858	0,00033	39,71670	99,83567
13	0,5	14	0,21515	0,00035	43,02942	99,83567
14	0,5	14	0,23171	0,00038	46,34217	99,83567
15	0,5	14	0,24827	0,00041	49,65499	99,83567
16	0,5	14	0,26484	0,00044	52,96793	99,83568
17	0,5	14	0,28141	0,00046	56,28100	99,83568
18	0,5	14	0,29797	0,00049	59,59413	99,83570
19	0,5	14	0,31453	0,00052	62,90688	99,83573
20	0,5	14	0,33109	0,00054	66,21803	99,83578
21	0,5	14	0,34750	0,00057	69,50073	99,83570
22	0,5	14	0,36393	0,00060	72,78509	99,83572
23	0,5	14	0,38023	0,00063	76,04576	99,83576
24	0,5	14	0,39633	0,00065	79,26630	99,83581
25	0,5	14	0,41210	0,00068	82,42011	99,83589
26	0,5	14	0,42733	0,00070	85,46635	99,83600
27	0,5	14	0,44173	0,00072	88,34534	99,83615
28	0,5	14	0,45489	0,00075	90,97772	99,83633
29	0,5	14	0,46637	0,00076	93,27481	99,83654
30	0,5	14	0,47583	0,00078	95,16500	99,83676
31	0,5	14	0,48312	0,00079	96,62447	99,83701

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
32	0,5	14	0,48844	0,00080	97,68776	99,83725
33	0,5	14	0,49215	0,00080	98,42920	99,83747
34	0,5	14	0,49461	0,00080	98,92147	99,83773
35	0,5	14	0,49632	0,00081	99,26441	99,83778
36	0,5	14	0,49747	0,00081	99,49422	99,83775
37	0,5	14	0,49824	0,00081	99,64895	99,83764
38	0,5	14	0,49877	0,00081	99,75399	99,83745
39	0,5	14	0,49913	0,00081	99,82597	99,83719
40	0,5	14	0,49938	0,00082	99,87579	99,83685
41	0,5	14	0,49955	0,00082	99,91059	99,83644
42	0,5	14	0,49968	0,00082	99,93512	99,83597
43	0,5	14	0,49976	0,00082	99,95257	99,83544
44	0,5	14	0,49983	0,00083	99,96508	99,83485
45	0,5	14	0,49987	0,00083	99,97411	99,83421
46	0,5	14	0,49990	0,00083	99,98069	99,83352
47	0,5	14	0,49993	0,00084	99,98550	99,83280
48	0,5	14	0,49995	0,00084	99,98906	99,83203
49	0,5	14	0,49996	0,00086	99,99160	99,82857
50	0,5	14	0,49997	0,00086	99,99359	99,82781
1	0,5	16	0,01638	0,00003	3,27672	99,83565
2	0,5	16	0,03295	0,00005	6,58945	99,83567
3	0,5	16	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	16	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	16	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	16	0,09920	0,00016	19,84042	99,83567
7	0,5	16	0,11577	0,00019	23,15315	99,83567
8	0,5	16	0,13233	0,00022	26,46587	99,83567
9	0,5	16	0,14889	0,00025	29,77858	99,83567
10	0,5	16	0,16546	0,00027	33,09129	99,83567
11	0,5	16	0,18202	0,00030	36,40399	99,83567

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
12	0,5	16	0,19858	0,00033	39,71668	99,83567
13	0,5	16	0,21515	0,00035	43,02938	99,83567
14	0,5	16	0,23171	0,00038	46,34210	99,83567
15	0,5	16	0,24827	0,00041	49,65487	99,83567
16	0,5	16	0,26484	0,00044	52,96775	99,83567
17	0,5	16	0,28140	0,00046	56,28086	99,83567
18	0,5	16	0,29797	0,00049	59,59441	99,83568
19	0,5	16	0,31454	0,00052	62,90862	99,83570
20	0,5	16	0,33112	0,00054	66,22357	99,83573
21	0,5	16	0,34760	0,00057	69,52071	99,83568
22	0,5	16	0,36411	0,00060	72,82181	99,83570
23	0,5	16	0,38055	0,00063	76,11063	99,83573
24	0,5	16	0,39688	0,00065	79,37632	99,83577
25	0,5	16	0,41300	0,00068	82,59919	99,83584
26	0,5	16	0,42872	0,00070	85,74462	99,83593
27	0,5	16	0,44377	0,00073	88,75413	99,83607
28	0,5	16	0,45768	0,00075	91,53537	99,83625
29	0,5	16	0,46982	0,00077	93,96464	99,83645
30	0,5	16	0,47962	0,00078	95,92421	99,83667
31	0,5	16	0,48683	0,00080	97,36596	99,83691
32	0,5	16	0,49171	0,00080	98,34104	99,83717
33	0,5	16	0,49481	0,00081	98,96250	99,83741
34	0,5	16	0,49674	0,00081	99,34745	99,83760
35	0,5	16	0,49790	0,00081	99,57993	99,83774
36	0,5	16	0,49865	0,00081	99,72971	99,83773
37	0,5	16	0,49912	0,00081	99,82363	99,83764
38	0,5	16	0,49942	0,00081	99,88336	99,83746
39	0,5	16	0,49961	0,00081	99,92191	99,83720
40	0,5	16	0,49974	0,00082	99,94713	99,83686
41	0,5	16	0,49982	0,00082	99,96383	99,83645

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
42	0,5	16	0,49988	0,00082	99,97501	99,83598
43	0,5	16	0,49991	0,00082	99,98258	99,83544
44	0,5	16	0,49994	0,00083	99,98776	99,83485
45	0,5	16	0,49996	0,00083	99,99133	99,83421
46	0,5	16	0,49997	0,00083	99,99381	99,83353
47	0,5	16	0,49998	0,00084	99,99555	99,83280
48	0,5	16	0,49998	0,00086	99,99674	99,82928
49	0,5	16	0,49999	0,00086	99,99763	99,82857
50	0,5	16	0,49999	0,00086	99,99826	99,82781
1	0,5	18	0,01638	0,00003	3,27671	99,83565
2	0,5	18	0,03295	0,00005	6,58945	99,83567
3	0,5	18	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	18	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	18	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	18	0,09920	0,00016	19,84042	99,83567
7	0,5	18	0,11577	0,00019	23,15315	99,83567
8	0,5	18	0,13233	0,00022	26,46587	99,83567
9	0,5	18	0,14889	0,00025	29,77858	99,83567
10	0,5	18	0,16546	0,00027	33,09129	99,83567
11	0,5	18	0,18202	0,00030	36,40399	99,83567
12	0,5	18	0,19858	0,00033	39,71668	99,83567
13	0,5	18	0,21515	0,00035	43,02937	99,83567
14	0,5	18	0,23171	0,00038	46,34207	99,83567
15	0,5	18	0,24827	0,00041	49,65478	99,83567
16	0,5	18	0,26484	0,00044	52,96756	99,83567
17	0,5	18	0,28140	0,00046	56,28050	99,83567
18	0,5	18	0,29797	0,00049	59,59380	99,83567
19	0,5	18	0,31454	0,00052	62,90785	99,83568
20	0,5	18	0,33112	0,00054	66,22321	99,83570
21	0,5	18	0,34764	0,00057	69,52770	99,83568

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
22	0,5	18	0,36418	0,00060	72,83611	99,83569
23	0,5	18	0,38069	0,00063	76,13876	99,83571
24	0,5	18	0,39715	0,00065	79,42919	99,83574
25	0,5	18	0,41347	0,00068	82,69421	99,83580
26	0,5	18	0,42954	0,00071	85,90768	99,83589
27	0,5	18	0,44509	0,00073	89,01861	99,83602
28	0,5	18	0,45966	0,00075	91,93121	99,83620
29	0,5	18	0,47245	0,00077	94,48969	99,83640
30	0,5	18	0,48259	0,00079	96,51832	99,83660
31	0,5	18	0,48967	0,00080	97,93456	99,83683
32	0,5	18	0,49407	0,00081	98,81393	99,83710
33	0,5	18	0,49660	0,00081	99,32024	99,83737
34	0,5	18	0,49802	0,00081	99,60466	99,83758
35	0,5	18	0,49881	0,00081	99,76216	99,83772
36	0,5	18	0,49928	0,00081	99,85658	99,83772
37	0,5	18	0,49956	0,00081	99,91187	99,83764
38	0,5	18	0,49972	0,00081	99,94493	99,83746
39	0,5	18	0,49983	0,00082	99,96507	99,83720
40	0,5	18	0,49989	0,00082	99,97755	99,83686
41	0,5	18	0,49993	0,00082	99,98539	99,83645
42	0,5	18	0,49995	0,00082	99,99039	99,83598
43	0,5	18	0,49997	0,00082	99,99361	99,83545
44	0,5	18	0,49998	0,00083	99,99571	99,83486
45	0,5	18	0,49999	0,00083	99,99710	99,83422
46	0,5	18	0,49999	0,00083	99,99802	99,83353
47	0,5	18	0,49999	0,00084	99,99863	99,83280
48	0,5	18	0,50000	0,00086	99,99904	99,82928
49	0,5	18	0,50000	0,00086	99,99933	99,82857
50	0,5	18	0,50000	0,00086	99,99953	99,82781
1	0,5	20	0,01638	0,00003	3,27671	99,83565

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
2	0,5	20	0,03295	0,00005	6,58945	99,83567
3	0,5	20	0,04951	0,00008	9,90221	99,83567
4	0,5	20	0,06607	0,00011	13,21496	99,83567
5	0,5	20	0,08264	0,00014	16,52769	99,83567
6	0,5	20	0,09920	0,00016	19,84042	99,83567
7	0,5	20	0,11577	0,00019	23,15315	99,83567
8	0,5	20	0,13233	0,00022	26,46587	99,83567
9	0,5	20	0,14889	0,00025	29,77858	99,83567
10	0,5	20	0,16546	0,00027	33,09129	99,83567
11	0,5	20	0,18202	0,00030	36,40399	99,83567
12	0,5	20	0,19858	0,00033	39,71668	99,83567
13	0,5	20	0,21515	0,00035	43,02937	99,83567
14	0,5	20	0,23171	0,00038	46,34205	99,83567
15	0,5	20	0,24827	0,00041	49,65475	99,83567
16	0,5	20	0,26484	0,00044	52,96746	99,83567
17	0,5	20	0,28140	0,00046	56,28027	99,83567
18	0,5	20	0,29797	0,00049	59,59330	99,83567
19	0,5	20	0,31453	0,00052	62,90690	99,83568
20	0,5	20	0,33111	0,00054	66,22170	99,83569
21	0,5	20	0,34765	0,00057	69,53003	99,83567
22	0,5	20	0,36421	0,00060	72,84144	99,83568
23	0,5	20	0,38075	0,00063	76,15053	99,83569
24	0,5	20	0,39727	0,00065	79,45387	99,83572
25	0,5	20	0,41372	0,00068	82,74361	99,83577
26	0,5	20	0,43001	0,00071	86,00184	99,83585
27	0,5	20	0,44594	0,00073	89,18855	99,83598
28	0,5	20	0,46068	0,00076	92,13581	99,83566
29	0,5	20	0,47420	0,00078	94,84041	99,83585
30	0,5	20	0,48498	0,00079	96,99559	99,83658
31	0,5	20	0,49189	0,00080	98,37807	99,83677

S (kg/h)	S/F	N	Linalol no Extrato (kg/h)	Limoneno no Extrato (kg/h)	Recuperação de Linalol (%)	Concentração de Linalol (%)
32	0,5	20	0,49579	0,00081	99,15741	99,83705
33	0,5	20	0,49779	0,00081	99,55876	99,83734
34	0,5	20	0,49881	0,00081	99,76249	99,83756
35	0,5	20	0,49933	0,00081	99,86629	99,83771
36	0,5	20	0,49962	0,00081	99,92430	99,83772
37	0,5	20	0,49978	0,00081	99,95613	99,83763
38	0,5	20	0,49987	0,00081	99,97407	99,83746
39	0,5	20	0,49992	0,00082	99,98440	99,83720
40	0,5	20	0,49995	0,00082	99,99048	99,83686
41	0,5	20	0,49997	0,00082	99,99410	99,83645
42	0,5	20	0,49998	0,00082	99,99630	99,83598
43	0,5	20	0,49999	0,00082	99,99766	99,83545
44	0,5	20	0,49999	0,00083	99,99850	99,83486
45	0,5	20	0,50000	0,00083	99,99903	99,83422
46	0,5	20	0,50000	0,00083	99,99936	99,83353
47	0,5	20	0,50000	0,00085	99,99958	99,82995
48	0,5	20	0,50000	0,00086	99,99972	99,82928
49	0,5	20	0,50000	0,00086	99,99981	99,82857
50	0,5	20	0,50000	0,00086	99,99987	99,82781