



#### UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Trabalho de Conclusão de Curso | Bacharelado em Química

Beatriz Rodrigues Pinto

# OTIMIZAÇÃO DA DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR DO LIMONENO DE Citrus sinensis (L.) Osbeck E AS SUAS APLICAÇÕES

Santo André NOVEMBRO – 2022





# Beatriz Rodrigues Pinto

# OTIMIZAÇÃO DA DESTILAÇÃO POR ARRASTE A VAPOR DO LIMONENO DE Citrus sinensis (L.) Osbeck E AS SUAS APLICAÇÕES

Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado ao Bacharelado em Química da UFABC para obtenção do título de Bacharel em Química

Orientador: Prof. Dr. Bruno Guzzo

da Silva

#### **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Universidade Federal do ABC pelos seis anos de vivências, ensino, aprendizado, oportunidades e também pelas pessoas que conheci.

Agradeço ao meu orientador por te me recebido, me acompanhado durante todo o percurso deste trabalho e por todo o aprendizado que levarei adiante.

Agradeço também aos professores da UFABC, em especial aos do Bacharelado em Química, por terem ensinado tanto e por terem servido de inspiração em diversos momentos da minha jornada.

Agradeço à minha família que me deu apoio e suporte para que eu conseguisse realizar meus objetivos, sempre me motivando a persistir nos meus sonhos.

Agradeço ao meu companheiro de vida que esteve ao meu lado durante toda essa jornada, me dando apoio, me incentivando, me ouvindo e sendo meu porto seguro durante todo esse tempo.

Agradeço também aos meus amigos, aqueles presentes desde o início e também os que adquiri ao longo do caminho, obrigada por compartilharem os momentos comigo, pela paciência, pela empatia, pelas experiências trocadas e por me fazerem rir nos momentos difíceis.

#### **RESUMO**

O Brasil é o maior produtor de laranja dos últimos vinte anos, com uma média de quase 20M de toneladas por ano, sendo que 80% dessa produção é direcionada para a indústria de suco de laranja, que faz um aproveitamento da polpa da fruta. Assim, as demais partes são consideradas como resíduos. A partir desses resíduos, são gerados alguns produtos de alto valor comercial, como é o caso do limoneno presente nas cascas de laranja. O limoneno pode ser aplicado na indústria de cosméticos, fármacos, tintas, alimentos e em demais setores. Um dos métodos mais utilizados para obtenção a extrações de óleos essenciais é a destilação por arraste à vapor, que tem como principais vantagens o custo e a simplicidade da operação. No entanto, algumas condições operacionais de processo podem influenciar no rendimento da extração, como por exemplo, a características do leito de extração e as condições de aquecimento. Desse modo, este trabalho teve como objetivo geral realizar a otimização da destilação por arraste à vapor realizado em um equipamento de escala piloto, semelhante ao utilizado nas indústrias, visando o maior rendimento e o maior teor de limoneno no óleo essencial. A metodologia utilizada para otimizar esse processo foi a de Planejamento de Experimentos (Design of Experiment – DOE), que tem como base os fundamentos estatísticos e visa minimizar o empirismo que envolve as técnicas de tentativa e erro com uma melhor qualidade da informação obtida e com um número menor de ensaios. Assim, foi desenvolvido um Delineamento de Face Centrada (DFC) com 11 ensaios de destilação, investigando os efeitos da massa no leito de extração (100 a 200 g) e da potência de aquecimento (160 a 400 W). As laranjas utilizadas neste projeto são da espécie Citrus sinensis (L.) Osbeck (laranja-pera) e foram descascadas com o auxílio de um descascador automático para melhor padronização do processo. Os ensaios foram realizados de forma aleatória e com duração de 2 h, que foi o tempo definido através do estudo cinético do processo. Os dados experimentais foram analisados utilizando o *software* Protimiza, avaliando os efeitos significativos das variáveis independentes do processo e ajustando o modelo matemático aos dados experimentais. Além disso, para avaliar a qualidade dos modelos obtidos, foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA) obtendo superfícies de respostas para a definição das condições ótimas de extração. As amostras de óleo essencial obtidas dos ensaios foram caracterizadas utilizando a técnica de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). Os resultados experimentais indicaram como condição ótima de extração o ensaio com 150 g de massa no leito e 400 W de potência de aquecimento, que apresentou um rendimento de 2,5%±0,14% e teor de limoneno de 98%±0,7%. Esses valores apontam para um processo de destilação por arraste à vapor mais eficiente do que os já encontrados na literatura.

**Palavras-chave:** *Citrus sinensis (L.) Osbeck;* Planejamento de Experimentos; Destilação por arraste à vapor; Limoneno.

#### **ABSTRACT**

Brazil is the largest producer of orange in the last twenty years, with an average of almost 20M tons per year, and 80% of this production is directed to the orange juicy manufacturing, which makes use of the fruit pulp. Thus, the other parts are considered as residual. From this residue, some product of high commercial value is generated, as is the case of limoneno present in orange peels. Limonene can be applied in the cosmetics, pharmaceuticals, paints, food and other industries. The most used way to obtain limonene from orange peel is through steam distillation, which has as main advantages the cost and simplicity of the operation. However, some process operating conditions may influence the extraction yield, such as the mass in the extraction bed and the heating conditions. Thus, this work had as general objective the optimization of steam distillation performed in a pilot scale equipment, in order to obtain the highest yield and the highest limonene content in the essential oil. The methodology used to optimize this process was Design of Experiments (DOE), which is based on statistical foundations and aims to minimize the empiricism that involves the techniques of trial and error with a better quality of the information obtained and with a smaller number of tests. Hence, a Centered Face Design (CFD) was developed with 11 distillation tests that investigated the mass in the extraction bed (100 to 200 g) and the heating power (160 to 400 W). The oranges used in this project are Citrus sinensis (L.) Osbeck and were peeled with an automatic peeler for better standardization of the process. The trials were performed randomly and with duration of 2 h, which was the time defined through the kinetic study of the process. The experimental data were analyzed using the Protimiza software, evaluating the significant effects of the independent variables of the process and adjusting the mathematical model to the experimental data. In addition, to evaluate the quality of the models obtained, variance analysis (ANOVA) was used and response surfaces were obtained to define the optimal extraction conditions. The essential oil samples obtained from the experiments were characterized using the Gas Chromatography technique coupled to Mass Spectrometry (GC-MS). The optimal extraction conditions were determined according to the extraction productivity calculation. The conditions were 150 g of mass in the bed and 400 W of heating power, generating a yield of 2.5%±0.14% and limonene content of 98%±0.7%. The values obtained point to a more efficient steam distillation process than those already mentioned in the literature.

**Keywords:** Citrus sinensis (L.) Osbeck; Design of Experiments; Steam distillation; Limonene.

# SUMÁRIO

1	IN	TRO	DUÇÃO	8
	1.1	OB.	JETIVOS	9
2	RE	EVISA	ÃO BIBLIOGRÁFICA	.10
	2.1	Citi	rus Sinensis (L.) Osbeck	.10
	2.2	INI	DÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA	.12
	2.3	LIN	MONENO E SUAS APLICAÇÕES	.14
	2.4	EX	TRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL	.15
	2.4	4.1	Extração por arraste a vapor	.15
	2.5	PLA	ANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	.17
3	M	ATEI	RIAL E MÉTODOS	.18
	3.1	MA	TÉRIA-PRIMA	.18
	3.2	CA	RACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	.18
	3.2	2.1	Teor de Umidade	.18
	3.2	2.2	Massa específica do leito	.18
	3.3	EX	TRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL	.19
	3.4	PLA	ANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	.20
	3.5	CO	MPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL	.22
4	RE	ESUL	TADOS E DISCUSSÕES	.23
	4.1	CA	RACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	.23
	4.2	DE	FINIÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO	.24
	4.3	CO	MPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL	.25
	4.4	OT	IMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO	.28
	4.5	CIN	IÉTICA E VALIDAÇÃO DO PONTO ÓTIMO	.32
	4.6	TEI	NDÊNCIAS E APLICAÇÕES	.34
	4.6	5.1	Indústria de Cosméticos e Produtos de Limpeza	.34
	4.6	5.2	Indústria de Alimentos	.35
	4.6	5.3	Indústria Farmacêutica	.35
	4.6	5.4	Indústria de Tintas	36

	4.6.5	Novos Materiais	36
	4.6.6	Novos Combustíveis	37
5	CONC	LUSÃO	38
	REFER	RÊNCIAS	39
	APÊNI	DICE A	42
	APÊNI	DICE B	43

# 1 INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO) estima que cerca de 50% da produção mundial de laranja está localizada na América, seguida pela Ásia e pela África com aproximadamente 30% e 11%, respectivamente. Entre as regiões mencionadas, o Brasil destaca-se como o maior produtor mundial de laranja dos últimos 20 anos, com uma média de produção de quase 20M de toneladas por ano. No ano de 2021, o Fundo de Defesa da Citricultura (2021) declara que a produção nacional de laranja foi cerca de 12M toneladas. É válido destacar que cerca de 80% da produção brasileira de laranja é direcionada para a indústria do suco de laranja (FAO, 2022; FRANCO, 2016).

A laranja é uma fruta constituída de suco, cascas (interna e externa), polpas e membrana e semente. A polpa é a fonte do suco de laranja e os demais componentes são os resíduos do processo. A partir desses resíduos, são formados subprodutos de alto valor comercial que são utilizadas como matéria-prima da indústria química fina e farmacêutica. Dentre os subprodutos, destacam-se os óleos essenciais presentes na casca, cujo componente majoritário é o (R)-(+)-limoneno, que pode ser aplicado na fabricação de tintas e solventes, em cosméticos e perfumes etc. (VENTURINI, 2010; TAVARES *et al.*, 1998).

O método mais utilizado na indústria para a obtenção dos óleos essenciais é a destilação por arraste a vapor, que consiste na utilização do vapor d'água para destilar os componentes do óleo essencial a uma temperatura inferior a 100 °C. As principais vantagens desse método estão relacionadas ao menor custo e simplicidade de operação. No entanto, é importante mencionar que para o óleo essencial proveniente de frutas cítricas, o método de prensagem a frio também é bastante utilizado (PIRES, 2017).

Apesar de diversos estudos avaliarem a composição química do óleo essencial da laranja, pouca atenção foi dada à análise das condições operacionais da destilação por arraste a vapor, visando à sua aplicação industrial. A maioria dos trabalhos publicados na literatura utiliza a extração de óleo essencial em aparelho Clevenger, ou seja, em escala de bancada. Portanto, a presente pesquisa pretende expandir os resultados anteriores com o uso da destilação por arraste a vapor, em escala piloto, para a extração de óleo essencial dos resíduos da indústria de processamento de suco de laranja.

Existem alguns fatores que podem influenciar o rendimento e a composição química do óleo essencial no processo de destilação por arraste a vapor, como por exemplo: a secagem e a moagem que fazem parte do pré-tratamento da matéria-prima; a porosidade do leito de extração; as condições de aquecimento para a geração do vapor d'água; o tempo de extração; entre outros

fatores. Desse modo, uma maneira de otimizar o processo e obter o maior rendimento da extração é através da técnica de Planejamento de Experimentos (*Design of experiments- DoE*).

A metodologia do Planejamento de Experimentos, baseada em fundamentos estatísticos, é utilizada como ferramenta para otimizar processos, para o desenvolvimento de novos produtos e metodologias ou simplesmente para investigar os efeitos que as variáveis independentes exercem nas respostas do processo. Esse método visa minimizar o empirismo que envolve as técnicas de tentativa e erro, com uma melhor qualidade na informação obtida e com um número de ensaios menor (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Assim, neste trabalho, o planejamento de experimentos será aplicado ao processo de extração do óleo essencial de cascas de laranja-pera, visando o maior rendimento possível e o maior teor de limoneno. Dessa forma, o diferencial do presente projeto de pesquisa está na definição de parâmetros operacionais, visando a aplicação industrial e avaliando os efeitos das condições operacionais sobre o desempenho da extração do óleo essencial. Essas informações são extremamente importantes para a redução de custos de produção, principalmente, se a intenção é agregar valor aos resíduos provenientes da produção de suco de laranja.

#### 1.1 OBJETIVOS

De acordo com as informações mencionadas anteriormente, este trabalho tem como objetivo geral realizar a otimização da destilação por arraste a vapor do limoneno presente em cascas da laranja-pera, visando o maior rendimento e o maior teor de limoneno no óleo essencial. Para alcançar esse objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- a) realizar uma revisão bibliográfica sobre o tema estudado, abordando conceitos sobre a indústria do suco de laranja, as aplicações do limoneno, os métodos de extração e os conceitos relacionados ao planejamento de experimentos;
- b) definir o tipo de planejamento experimental para a destilação por arraste a vapor;
- c) realizar a caracterização química do óleo essencial;
- d) avaliar os efeitos das condições operacionais da extração sobre o rendimento e o teor de limoneno no óleo essencial;
- e) definir as condições ótimas para a destilação por arraste a vapor das cascas de laranja;
- f) Realizar uma revisão bibliográfica sobre possíveis aplicações do limoneno.

# 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Citrus Sinensis (L.) Osbeck

O gênero *Citrus* é originário da Ásia e contém as mais importantes espécies de árvores frutíferas do mundo, entre elas estão: *Citrus reticulata Blanco* (Tangerinas), *C. grandis Osbeck* (Toranjas), *C. aurantium L.* (Laranja-azeda), *C. Sinensis (L.) Osbeck* (Laranja-doce ou Laranja-Pera), *C. aurantifolia* (Limas), *C. medica L.* (Limões) *e C. paradisi Osbeck* (Pomelos) (NUNES, 2011).

A espécie da Laranja-pera é a que apresenta maior importância comercial em *Citrus*, no Brasil e no mundo, assim, é o objeto de estudo utilizado neste trabalho. A árvore da espécie *C. Sinensis (L.) Osbeck* é uma pequena árvore perene, de copa arredondada com alguns espinhos, com folhas largamente elípticas de tamanho variando entre 7 e 10 cm (Figura 1). As flores são brancas e aromáticas e os frutos são do tipo baga, que contém vesículas preenchidas por suco. O fruto maduro pode ser esférico, ovoide ou mesmo periforme, podendo ser de diversos tamanhos com diâmetro máximo de 30 cm. A coloração da casca pode variar do amarelo ao verde (DOMINGUES, 1998; NUNES, 2011).



Figura 1. Árvore do fruto C. Sinensis (L.) Osbeck

Fonte: HerbariVirtual – Universidade de Barcelona (2022)

A laranja é uma fruta constituída de suco, cascas (interna e externa), polpas e membranas e sementes. A composição da laranja-pera em relação aos seus componentes está

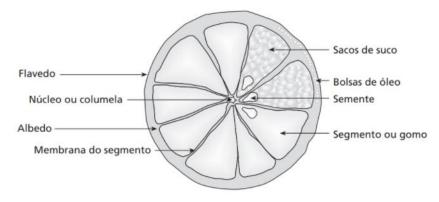
apresentada na Tabela 1. Na Figura 2 é mostrado um corte transversal da laranja com os componentes identificados.

Tabela 1. Composição aproximada da laranja-pera in natura

Composição	Teor mássico (%)
Suco	40-45
Casca Externa (Flavedo)	8-10
Casca Interna (Albedo)	15-30
Polpa e Membranas	20-30
Semente	0-4

Fonte: Venturini (2010).

Figura 2. Corte transversal do fruto da laranja.



Fonte: Venturini (2010).

A casca é composta de uma camada externa, chamada de flavedo, que comporta os cromoplastos e as bolsas de óleo essencial, e uma camada interna, chamada de aldebo que protege a polpa interna, denominada de endocarpo, que é a fonte do suco de laranja (VENTURINI, 2010).

A laranja-pera (*C. Sinensis* (*L.*) *Osbeck*) possui uma composição química rica em metabólitos secundários, como carotenoides e antocianinas, e de componentes nutritivos, como carboidratos e ácido ascórbico. No entanto, as biomoléculas de maior importância estão contidas no óleo essencial, presente em bolsas de óleo na casca do fruto. O óleo essencial é composto de muitos constituintes, incluindo monoterpenos, sequiterpenos, álcoois, ésteres e aldeídos (BERNARDI *et al.*, 2010; AZAR *et al.*, 2011).

A composição do óleo essencial é determinada, principalmente, pelo genótipo da planta. No entanto, essa composição também pode variar de acordo com parâmetros climáticos e fatores agronômicos, tais como: fertilização, altitude, tipo de solo, época e data da colheita. (KERROLA; GALAMBOSI; KALLIO, 1994).

Os compostos majoritários do óleo essencial da *C. Sinensis (L.) Osbeck* estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química do óleo essencial da C. Sinensis (L.) Osbeck

Composição	Teor mássico (%)
R-(+)-limoneno	94,0%
α-pineno	0,54%
sabineno	0,74%
mirceno	1,18%
linalol	0,89%
α-terpineol	0,06%
citral-Z	0,09%
citral-E	0,14%
citronelal	0,07%.

Fonte: Stashenko et al. (1996)

#### 2.2 INDÚSTRIA DO SUCO DE LARANJA

O processamento industrial do suco de laranja pode ser resumido pelas etapas descritas no fluxograma da Figura 3.



Figura 3. Fluxograma do processo industrial do Suco de Laranja.

Fonte: Venturini (2010).

A primeira etapa, de recepção e armazenamento, consiste no transporte de laranja para a indústria por meio de caminhões que são pesados para quantificar a massa de fruta que entra no processo. Essas laranjas são descarregadas em esteiras transportadoras que se direcionam para a estocagem em silos que são chamados de *bin*, que são silos compostos por estruturas metálicas ou de madeiras subdivididas horizontal e verticalmente com o objetivo de delimitar o peso sobre as laranjas das camadas mais baixas (VENTURINI, 2010).

A etapa seguinte é a inspeção manual das laranjas para a retenção das frutas danificadas. Em seguida, as frutas são lavadas com água e uma solução desinfetante para a remoção da sujidade da casca (VENTURINI, 2010).

Na etapa de extração, as extratoras são projetadas de modo a extrair o máximo do suco sem incorporar os componentes da casca, como por exemplo, o óleo essencial. Após o processo de extração, o suco extraído é conduzido a uma prensa contínua, geralmente denominada *finisher*, onde os componentes sólidos da laranja (polpa, bagaço, casca e semente) são descartados. E por fim, o suco de laranja pode ser embalado de diversas formas, porém, as mais utilizadas são as embalagens cartonadas e garrafas plásticas (VENTURINI, 2010).

O número de subprodutos da industrialização do suco de laranja vem crescendo nos últimos anos e em alguns casos, supera o valor comercial do suco, uma vez que são matérias-primas da indústria química fina e farmacêutica. Os principais resíduos do processamento são: casca interna e casca externa, semente e resíduos de polpa (VENTURINI, 2010).

Atualmente, os resíduos da laranja são utilizados, principalmente, como complemento para ração animal, mas também há outros usos como: obtenção de fertilizantes orgânicos, pectina, óleos essenciais, compostos antioxidantes etc. Após a extração do suco, os resíduos

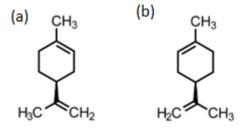
sólidos mencionados são transformados em farelo para ração animal. E dentre os despejos líquidos, a "água amarela" formada por proteínas, óleos essenciais, pectina, açúcares, ácidos orgânicos e sais, é o mais preocupante devido ao alto índice de matéria orgânica, o que a torna um agente de alto potencial poluidor (TAVARES *et al.*, 1998).

Dentre os produtos de maior valor expressivo, destacam-se os óleos essenciais da casca compostos basicamente por monoterpenos, álcoois e aldeídos (STASHENKO *et al.*, 1996).

### 2.3 LIMONENO E SUAS APLICAÇÕES

O limoneno (4-isoprenil-1-metil-ciclohexeno) é um terpeno monocíclico encontrado em diversas espécies vegetais. Essa substância possui dois enantiômeros (Figura 4), o L-limoneno, encontrado em uma variedade de plantas e ervas como o limão e a *Mentha spp*, e o D-limoneno, encontrado em cascas de laranja, como o foi obtido neste trabalho. Aproximadamente 50 mil toneladas de R-(+)-limoneno são recuperados ao ano como subproduto da indústria cítrica mundial (MARÓSTICA JUNIOR, 2007).

Figura 4. Estrutura dos enantiômeros do Limoneno: (a) (S)- (-) -Limoneno e (b) (R)- (+) -Limoneno



Fonte: Acervo Pessoal.

O R-(+)-limoneno apresenta um elevado interesse industrial, devido a vasta gama de aplicações possíveis para o composto, tais como: aromatização de bebidas e produtos de confeitaria; utilização como fragrâncias em perfumes, sabonetes e produtos para o lar; entre outras aplicações. O limoneno purificado (entre 90-95%) é usado em larga escala como reagente de base da indústria química para a síntese de compostos com estruturas semelhantes, como por exemplo, carveol, carvona, álcool perílico e ácido perílico; na fabricação de borrachas e tintas; e como agente dispersante para óleos e solventes para resinas. No entanto, a aplicação mais utilizada do limoneno é como agente de limpeza, tanto em âmbito doméstico como industrial, uma vez que é ambientalmente seguro e mais eficaz que os agentes de limpeza convencionais.

O limoneno tem um forte poder inseticida, por isso, é também bastante usado nessa função. Como solvente, devido à sua baixa toxicidade, pode substituir uma grande variedade de produtos, como por exemplo, águarras mineral, butanona, xileno, éteres de glicol e solventes orgânicos fluorados (PIRES, 2017).

### 2.4 EXTRAÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL

As principais técnicas de extração de óleos essenciais utilizados industrialmente são: separação mecânica, em que o óleo é removido da casca por processos mecânicos, por exemplo, a prensagem a frio; e destilação por arraste a vapor, que consiste na utilização do vapor d'água para destilar os componentes do óleo essencial a uma temperatura inferior a 100 °C. Ademais, para a obtenção de extratos tem-se a extração com fluido supercrítico e a extração com solventes orgânicos, tais como hexano e etanol (SIMÕES, 2017; PIRES, 2017).

Este trabalho tem como objeto de estudo a destilação por arraste a vapor, que será então, mais aprofundada.

#### 2.4.1 Extração por arraste a vapor

A tendência de um líquido vaporizar numa dada temperatura é determinada por sua pressão de vapor, que é a pressão exercida pelo vapor de uma substância quando esta se encontra em equilíbrio com sua fase líquida. Quando as moléculas de um líquido atingem energia cinética suficiente para vencer a força atrativa de suas vizinhas, estas vaporizam. Como a quantidade de energia cinética aumenta com a temperatura, ao aquecer um líquido, um número maior de moléculas atingirá energia cinética suficiente para vaporizar, aumentando a pressão de vapor. Quando a pressão de vapor se iguala a pressão externa, o líquido entra em ebulição. Para uma mistura, o ponto de ebulição depende das pressões de vapor de todos os seus componentes (PAVIA, 2009).

A destilação por arraste a vapor é uma destilação de dois líquidos imiscíveis, sendo que um deles é a água. Neste caso, é válida a Lei de Dalton, que diz que a pressão total (P) é igual a soma das pressões parciais de cada componente  $(P_A^0 + P_B^0)$ , e neste caso, a pressão individual exercida por cada líquido é igual a sua pressão de vapor, como mostrado na Equação 1 (PAVIA, 2009).

$$P = P_A^0 + P_B^0 \tag{1}$$

Assim, a temperatura de ebulição da mistura será inferior ao ponto de ebulição dos dois líquidos separadamente, já que não há interação intermolecular entre eles. Portanto, no caso da extração por arraste a vapor de óleos essenciais, o vapor do componente volátil será arrastado pelo vapor d'água em temperaturas inferiores a 100 °C (PAVIA, 2009; SIMÕES, 2017; MATOS, 2015).

Em escala de laboratório, normalmente, as extrações são realizadas utilizando a técnica da hidrodestilação, por exemplo, usando o aparelho Clevenger. Por outro lado, na indústria o processo mais utilizado é a destilação por arraste a vapor (Figura 5), devido ao baixo custo em relação a outras tecnologias de extração (CASSEL; VARGAS, 2006).

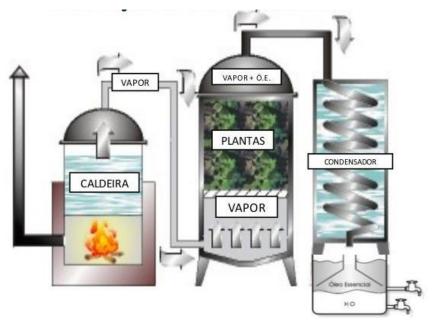


Figura 5. Sistema industrial de destilação por arraste à vapor

Fonte: WNF - World's Natural Fragance (2013)

A Figura 5 ilustra o vapor d'água passando pelo leito fixo de matéria-prima que contém o óleo essencial. Devido ao efeito da temperatura de vapor em fluxo ascendente, há um aumento da pressão interna das células vegetais devido a vaporização parcial do óleo em seu interior. Esse aumento de pressão leva ao rompimento das células aromáticas. Quando esse óleo entra em contato com o vapor, ele é destilado até o topo do vaso extrator e, em seguida, se direciona para o condensador. Água e óleo são conduzidos até o vaso de decantação, para então, ocorrer a separação do condensado em duas fases: aquosa e oleosa (CASSEL; VARGAS, 2006).

#### 2.5 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A metodologia de planejamento de experimentos é baseada em fundamentos estatísticos e é aplicada para otimizar um processo, para o desenvolvimento de produtos e metodologias e para investigar os efeitos das variáveis independentes nas saídas desejadas. A principal vantagem da aplicação desse método é em relação ao número de ensaios e a qualidade da informação obtida (RODRIGUES; IEMMA, 2009).

Para a aplicação dessa metodologia, é necessária a realização das seguintes etapas: a escolha do tipo de planejamento adequado; determinação da influência das variáveis de entrada sobe as variáveis de saída; o ajuste do modelo empírico dos dados experimentais; análise da qualidade de ajuste do modelo por meio da Análise de Variância (ANOVA); construção das superfícies de resposta e das curvas de nível para o modelo validado estatisticamente; e a determinação das condições operacionais ótimas através da análise das superfícies de resposta e curvas de contorno (SILVA, 2017).

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

As laranjas utilizadas são da espécie *Citrus sinensis (L.) Osbeck* (laranja-pera) e foram adquiridas na Companhia Regional de Abastecimento Integrado de Santo André, SP, Brasil (CRAISA), em abril de 2022. Os 150 kg laranjas passaram por uma avaliação prévia para retirada daquelas que não estavam em boas condições. Em seguida, foram descascadas com o auxílio de um descascador automático (Makeda® HC-P03) para padronização do processo. As cascas foram congeladas, cortadas em pedaços menores e depois misturadas, visando eliminar a influência de diferentes lotes de laranja. Em seguida, foram acondicionadas em sacos herméticos e mantidas em *freezer* na temperatura de -18 °C até 24 h do início da extração.

# 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

#### 3.2.1 Teor de Umidade

O teor de umidade, em base seca, das cascas da laranja (M) foi determinado utilizando a Equação 1.

$$M = \frac{m_u - m_{ss}}{m_{ss}} \tag{1}$$

Em que  $m_u$  é a massa de sólido úmido e  $m_{ss}$  é a massa de sólido seco. A massa de sólido seco foi determinada pelo método da estufa, no qual as amostram foram mantidas por 24 h em uma estufa à uma temperatura de 105 °C (SILVA, 2013). Logo após, o material foi retirado da estufa e armazenado em dessecador à vácuo até esfriar. Em seguida, a massa do material foi determinada em balança analítica (Acculab, precisão de 0,01g).

#### 3.2.2 Massa específica do leito

Para a determinação experimental da massa específica do leito de extração (Equação 2), uma quantidade conhecida de casca de laranja (aproximadamente 150 g) foi colocada em uma proveta de 1 L. O material foi acomodado de tal forma que ele não fique compactado.

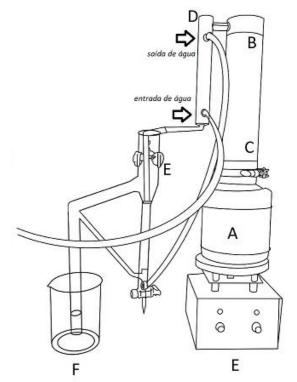
$$\rho_l = \frac{m_l}{V_l} \tag{2}$$

Em que:  $V_l$  é o volume do leito, medido pela escada graduada da proveta;  $m_l$  é a massa do leito, determinada em uma balança analítica (Acculab, precisão de  $0.01~\mathrm{g}$ ).

# 3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO ESSENCIAL

Para o desenvolvimento deste estudo, foi utilizado um equipamento de destilação por arraste a vapor em escala piloto (Figura 6), visando à sua aplicação em escala industrial. A destilação por arraste a vapor é o processo mais utilizado na indústria de extração de óleos essenciais, devido à sua simplicidade e baixo custo. Ademais tem a vantagem de ser uma operação isenta de solventes tóxicos, o que é uma vantagem para aplicações na área de alimentos, cosméticas e medicinais.

Figura 6. Diagrama esquemático do sistema de destilação por arraste a vapor em escala piloto



Fonte: Acervo do Autor.

Inicialmente, a parte superior do leito (**B**) é forrada com um tecido metálico para evitar que alguns materiais particulados sejam arrastados para o condensador (**D**), conforme mostra a Figura 6. Em seguida, a massa de casca laranja é pesada em uma balança analítica (Acculab, precisão de 0,01 g) e então, colocadas sobre o tecido metálico no interior do leito. Em paralelo, 1 L de água foi colocado no reservatório (**A**). Para vedar o sistema, uma borracha de silicone é colocada entre o reservatório e o leito, além de uma trava metálica colocada na parte externa do equipamento. O reservatório é aquecido por uma placa de aquecimento (Blotech, BT 40/A) (**E**) e de potência máxima de 400 W. Duas mangueiras são conectadas ao condensador para resfriamento do sistema. O óleo essencial é coletado e separado em um aparelho Clevenger (**E**) e o hidrolado obtido é direcionado para um béquer (**F**).

Depois da montagem do sistema, a chapa de aquecimento é ligada na potência determinada e o tempo de extração se inicia depois da primeira gota de óleo no coletor. Após a separação do hidrolado, a massa do óleo essencial foi determinada em uma balança analítica (Shimadzu, precisão de 0,0001 g) para o cálculo do rendimento da destilação (*R*), segundo a Equação 3.

$$R = \frac{m_o}{m_{ss}} \times 100 \tag{3}$$

Em que  $m_o$  é a massa do óleo essencial e  $m_{ss}$  é a massa seca da matéria-prima utilizada na extração, calculada de acordo com a Equação 4.

$$m_{SS} = \frac{m_{SU}}{M+1} \tag{4}$$

Em que  $m_{su}$  é a massa da matéria-prima utilizada na extração e M é o seu teor de umidade em base seca. Após os procedimentos de extração, o óleo essencial foi colocado em frasco de vidro âmbar e mantido em *freezer* (-18 °C) até o momento de sua utilização nas análises.

#### 3.4 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

A metodologia do planejamento de experimentos foi utilizada para avaliar a influência da massa no leito da extração (cascas da laranja) e da potência de aquecimento sobre o rendimento e a composição química do óleo essencial. Na Tabela 3, estão indicados os níveis

investigados neste trabalho. Os valores de máximo e mínimo de cada uma das variáveis foram determinados experimentalmente em ensaios preliminares.

Tabela 3. Níveis das variáveis independentes do Delineamento de Face Centrada (DFC) da destilação por arraste a vapor.

Variável		Nível	
v ariaver	-1	0	1
Massa no leito de extração (g)	100	150	200
Potência de aquecimento (W)	160	280	400

A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento experimental tendo sido desenvolvido um Delineamento de Face Centrada (DFC) com 11 ensaios de destilação, composto por um planejamento fatorial completo (2²), incluindo quatro pontos axiais e três repetições no ponto central.

Tabela 4. Delineamento de Face Centrada (DFC) para a destilação por arraste a vapor das cascas de laranja.

Ensaio	Massa do leito de extração	Potência de	
Elisaio	(g) <sup>1</sup>	aquecimento (W) 1	
1	100 (-1)	160 (-1)	
2	200 (+1)	160 (-1)	
3	100 (-1)	400 (+1)	
4	200 (+1)	400 (+1)	
5	100 (-1)	280 (0)	
6	200 (+1)	280 (0)	
7	150 (0)	160 (-1)	
8	150 (0)	400 (+1)	
9	150 (0)	280 (0)	
10	150 (0)	280 (0)	
11	150 (0)	280 (0)	

Fonte: Dados da Pesquisa.

Nota: ¹Valores codificados entre parênteses

Todos os ensaios apresentados na Tabela 4 foram realizados em ordem aleatória. Para determinar o tempo de extração, foi realizado um ensaio de destilação por arraste a vapor na massa de leito de 200 g e potência de aquecimento de 160 W, ou seja, nas condições teóricas

de maior tempo de extração. Para os experimentos cinéticos, foram utilizados vários frascos para coleta de óleo essencial ao longo do tempo, sendo coletado em intervalos de 30, 60, 120 min até o final da extração.

Os dados experimentais foram analisados utilizando o *software* Protimiza, avaliando os efeitos significativos das variáveis independentes do processo e ajustando o modelo matemático aos dados experimentais. Para avaliar a qualidade de ajuste dos modelos obtidos, foi utilizada a Análise de Variância (ANOVA). Em seguida, foram obtidas as superfícies de respostas e, em seguida, as condições ótimas do processo de destilação por arraste a vapor foram definidas.

# 3.5 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL

Para a caracterização química do óleo essencial foi utilizada a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM). As análises foram realizadas em um cromatógrafo com espectrômetro de massas Varian 4000, de modelo CP-3800 e operando com impacto de elétrons de 70 eV e analisador quadrupolo linear. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com vazão na coluna de 1 mL/min. A temperatura do interior foi de 220 °C e a temperatura do detector foi de 250 °C. A coluna capilar utilizada foi uma HP-5MS® (5% fenil e 95% dimetilpolissiloxano; 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm de espessura de filme) com programação linear de temperatura do forno de 60 a 240 °C e taxa de aquecimento de 3 °C/min. Previamente a cada análise cromatográfica, amostras foram preparadas por meio da diluição de 10 mg do óleo essencial em 1 mL de acetato de etila, sendo utilizada uma balança analítica (Shimadzu, com precisão de 0,0001 g). Para injeção de amostras no sistema CG-EM, foi utilizado um injetor automático que inseria no sistema alíquotas de 1 μL de cada amostra com divisão de fluxo de 30:1. A identificação dos compostos foi feita a partir da comparação espectros de massa obtidos e os encontrados na literatura (ADAMS, 2007).

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

# 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

A Tabela 5 indica os resultados de massa específica do leito de extração e da umidade do lote de matéria-prima utilizado para a extração do óleo essencial das cascas da laranja-pera.

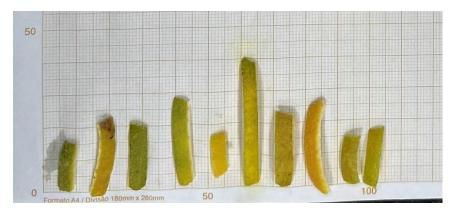
Tabela 5. Resultados da caracterização do lote de matéria-prima utilizado neste trabalho

	Massa	Teor de	Teor de
Ensaio	Específica	umidade em	umidade em
	(g/mL)	base seca	base úmida (%)
1	0,22	2,80	73,72
2	0,21	2,69	72,94
3	0,23	2,51	71,55
Média	0,22	2,67	72,74
Desvio Padrão	0,01	0,15	1,10

Fonte: Dados da Pesquisa.

Conforme observado na Tabela 5, a massa específica (ou densidade) do leito de extração foi de aproximadamente 0,22 g/mL e o teor de umidade foi de aproximadamente 73%, indicando que as cascas apresentam uma elevada quantidade de água em sua composição.

Figura 7. Cascas da laranja-pera obtidas com o descascador automático em papel milimetrado



Na Figura 7, estão apresentados dez pedaços de casca de laranja-pera escolhidos de forma aleatória com o intuito de determinada a espessura e o comprimento médio da casca

utilizando o papel-milimetrado. A espessura média é de 5 mm e o comprimento médio é de 22,5 mm.

# 4.2 DEFINIÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO

Para definir o tempo de extração, utilizado nos ensaios do planejamento experimental, foi realizado um estudo preliminar da cinética da extração nas condições operacionais do ensaio 2 da Tabela 4 (200 g e 160 W), condição esta que teoricamente apresenta um maior tempo de extração. Na Figura 8 é apresentada a cinética da destilação, sendo que as amostras foram coletadas separadamente em cada tempo e a análise por CG-EM é apresentada na Tabela 6.

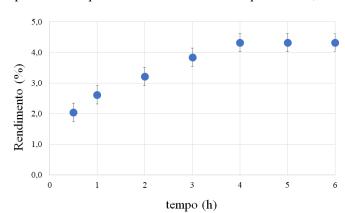


Figura 8. Variação do rendimento da extração ao longo do tempo de extração para uma massa de 200 g e potência de aquecimento de 160 W. Desvio padrão de 0,3%.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 6. Variação na composição química (CG-EM) do óleo essencial (200 g e 160 W) ao longo do tempo de extração.

Composto	Área Relativa (%)							
Composto	TR	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min		
α-pineno	6,01	0,45	0,48	0,54	0,54	0,48		
Sabineno	7,13	0,30	0,27	0,30	0,29	-		
Isolimoneno	7,58	1,45	1,50	1,45	1,45	1,44		
Octanal	8,01	-	0,32	0,28	0,24	-		
$\alpha$ -terpineno	8,28	0,67	0,69	0,62	0,72	0,72		
Limoneno	9,09	95,57	95,42	95,94	96,12	97,36		
Linalol	11,64	1,23	1,32	0,87	0,62	-		
$\alpha$ -terpineol	15,63	0,33	-	-	-	-		

Fonte: Dados da Pesquisa.

Conforme observado na Figura 8, em 30 min de extração aproximadamente 50% da massa total do óleo essencial foram obtidos. Em duas horas de processo, cerca de 75% do óleo

essencial foi extraído, sendo que a partir desse momento o aumento do rendimento da extração é pouco significativo e atinge um limiar de se manter constante (em 3 h de extração). Conforme indicado na Tabela 6, pode-se aferir que a composição de limoneno se mantém praticamente constante ao longo do tempo de extração. Assim, o tempo de extração foi determinado com base na produtividade de obtenção do óleo essencial (massa de óleo/ tempo de extração), conforme indicado na Figura 9.

2,50 (H) 2,00 pp 1,50 1,00 0,50 0,00 0 1 2 3 4 5 tempo (h)

Figura 9. Produtividade (g/h) do óleo essencial (200 g e 160 W) em função do tempo de extração.

Fonte: Dados da Pesquisa.

Conforme observado na Figura 9, o pico de produtividade está localizado em 30 min de destilação, sendo que a partir do tempo de 2 horas de extração a produtividade se mantém praticamente constante. Portanto, em termos econômicos, recomenda-se utilizar um tempo de extração de 2 horas, pois irá garantir um menor consumo de energia e ainda altos rendimentos de óleo essencial. Dessa forma, um tempo de extração de duas horas foi utilizado em todos os ensaios de extração indicados na Tabela 4.

#### 4.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL

Os resultados obtidos por meio da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM) estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química do óleo essencial (CG-EM) da casca da laranja (*C. sinensis* (*L.*) *Osbeck*) para cada ensaio do planejamento experimental (ensaios de 1 a 11, nas condições operacionais da Tabela 4)

Composto	Área Relativa (%)¹											
Composto	TR	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
n.i. <sup>2</sup>	4,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,96
n.i. <sup>2</sup>	4,52	-	-	-	-	-	-	-	-	0,55	-	0,75
α-pineno	6,01	0,57	0,52	0,52	0,47	0,56	0,52	0,46	0,46	0,50	0,51	0,41
Sabineno	7,13	0,23	0,27	0,28	0,28	0,29	-	-	0,24	-	0,30	-
Isolimoneno	7,58	1,33	1,38	1,34	1,44	1,44	1,52	1,38	1,40	1,25	1,47	1,40
Octanal	8,01	-	0,25	-	-	-	-	-	-	-	0,27	-
n.i. <sup>2</sup>	8,19	0,40	0,30	0,35	0,35	0,39	-	-	0,49	-	0,51	-
$\alpha$ -terpineno	8,28	0,71	0,72	0,73	0,72	0,82	0,74	0,75	0,80	0,73	0,82	1,03
Limoneno	9,09	95,87	94,57	96,16	95,83	95,40	95,95	95,37	95,78	96,04	95,05	94,36
Linalol	11,64	0,89	1,57	0,61	0,89	0,83	1,27	1,39	0,82	0,93	1,06	1,09
$\alpha$ -terpineol	15,63	-	0,43	-	-	-	-	0,65	-	-	-	-

Fonte: Dados da Pesquisa.

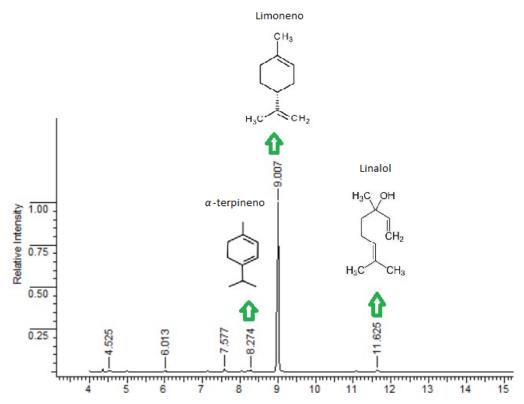
Notas:

<sup>1</sup>Porcentagem relativa obtida a partir da área do pico dos cromatogramas

<sup>2</sup>não identificado

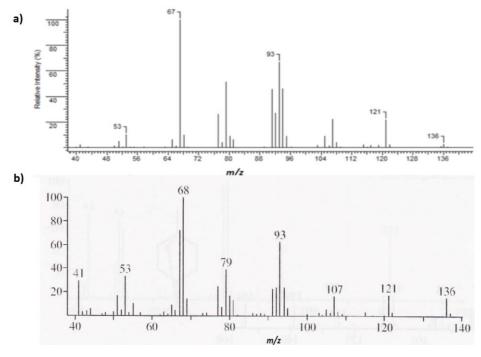
De acordo com os dados da Tabela 7, a análise por CG-EM permitiu a detecção de 11 compostos no óleo essencial das cascas da laranja (*Citrus sinensis* (*L.*) *Osbeck*), sendo que 8 desses compostos foram identificados, o que representa aproximadamente 99,5% da composição química do óleo essencial. Os compostos majoritários do óleo essencial foram o limoneno (94,36%-96,16%), isolimoneno (1,25%-1,52%), linanol (0,82%-1,57%) e α-terpineno (0,71%-1,03%). De forma geral, esses quatro compostos correspondem a mais de 97% da composição química do óleo essencial. A Figura 10 apresenta o cromatograma do óleo essencial obtidos nas condições operacionais do ponto central do planejamento experimental (ensaio 9 da Tabela 4), indicando os compostos majoritários presentes no óleo essencial. Já a Figura 11 apresenta o espectro de massa e a estrutura química do limoneno, componente majoritário do óleo essencial das cascas da laranja-pera.

Figura 10. Cromatograma (CG-EM) e estrutura química dos compostos majoritários do óleo essencial das cascas da laranja-pera (ensaio 9 da Tabela 44)



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 11. Espectro de massas para o limoneno: (a) experimental; (b) proposto por Adams (2007).



Fonte: Dados da Pesquisa e Adams (2007).

# 4.4 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO

Na Tabela 8, são apresentados os resultados de rendimento e do teor de limoneno no óleo essencial das cascas da laranja, em cada ensaio do planejamento experimental.

Tabela 8. Condições operacionais da extração, rendimento da extração e teor de limoneno no óleo essencial das cascas de laranja.

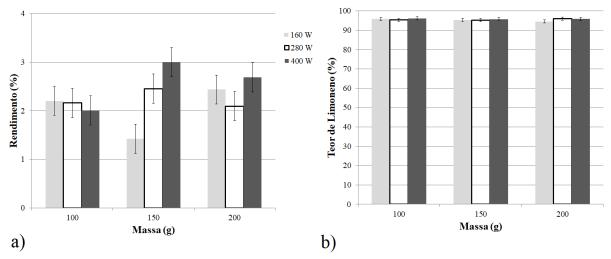
Ensaio	Massa no leito de extração (g)	Potência de aquecimento (W)	Rendimento da extração (%)	Teor de Limoneno (%) <sup>1</sup>
1	100	160	2,20	95,87
2	200	160	2,43	94,57
3	100	400	2,00	96,16
4	200	400	2,69	95,83
5	100	280	2,16	95,40
6	200	280	2,09	95,95
7	150	160	1,42	95,37
8	150	400	3,00	95,78
9	150	280	2,63	96,04
10	150	280	2,63	95,05
11	150	280	2,10	94,36

Fonte: Dados da Pesquisa.

Nota: ¹Porcentagem relativa obtida a partir da área do pico do cromatograma.

Segundo o indicado na Tabela 8, o rendimento da extração variou de 1,42% (150 g e 160 W) a 3% (150 g e 400 W), com um desvio padrão de 0,3%. Já o teor de limoneno variou de 94,36% (150 g e 280 W) a 96,16% (100 g e 400 W), com um desvio padrão de 0,8%. Para uma melhor visualização dos efeitos da massa do leito de extração e da potência de aquecimento do vapor d'água, na Figura 12 são apresentados o rendimento e o teor de limoneno do óleo essencial em função das condições experimentais utilizadas na destilação por arraste a vapor.

Figura 12. Efeitos da massa do leito de extração e da potência de aquecimento sobre: a) rendimento da extração de óleo essencial; b) teor de limoneno.



Fonte: Dados da Pesquisa.

De forma geral, a massa do leito de extração e a potência de aquecimento apresentaram efeitos positivos sobre o rendimento da extração e, em contrapartida, não apresentaram efeitos significativos sobre o teor de limoneno. Vale mencionar que, na literatura, não foram encontrados estudos que tenham abordado a influência das condições operacionais da destilação por arraste a vapor sobre a qualidade e a quantidade do óleo essencial das cascas de laranja.

Conforme observado na Figura 12, a massa do leito de extração apresentou principalmente efeitos positivos sobre o rendimento da extração. Usando a potência de 160 W, o aumento da massa do leito de 150 g para 200 g resultou num aumento do rendimento de 1,42% para 2,43%. Resultados semelhantes foram observados usando a potência de aquecimento de 400 W: o aumento da massa do leito de 100 g para 150 g resultou num aumento do rendimento de 2% para 3%; e o aumento de 100 g para 200 g resultou num aumento do rendimento de 2% para 2,69%. Estes resultados indicam que o uso de um maior nível de massa de matéria-prima (150 g e 200 g) diminuiu as perdas de óleo essencial durante a extração, tais como as perdas devido ao produto aderido à parede do equipamento e durante a separação do óleo essencial do hidrolato.

Conforme observado na Figura 12, a potência de aquecimento do vapor d'água apresentou efeitos positivos e significativos sobre o rendimento da extração. Usando a massa do leito de 150 g, os seguintes efeitos foram observados: o aumento da potência de 160 W para 280 W resultou num aumento do rendimento de 1,42% para 2,5%; e o aumento da potência de 160 W para 400 W resultou num aumento do rendimento de 2,5% para 3%. Os efeitos positivos da potência de aquecimento indicam que um aumento dessa variável, do nível mais baixo para o mais alto, ocasiona um aumento no vapor d'água que passa através do leito de extração, o que resulta no aumento do rendimento da extração. Este efeito está de acordo com o esperado, pois,

na destilação por arraste a vapor, uma maior vazão de vapor d'água (o que ocorre em maiores potências de aquecimento) facilita a extração do óleo essencial, provavelmente, devido ao maior contato entre as partículas da matéria-prima e o vapor d'água, assim, tornando o óleo essencial mais acessível para a destilação. A vazão de vapor d'água utilizada nas potências de 160 W, 280 W e 400 W foram, respectivamente, 1,7 mL/min, 2,6 mL/min e 4,36 mL/min (cálculos no Apêndice A).

Mediante os dados experimentais indicados na Tabela 8 e com o auxílio do *software* Protimiza, foi avaliado o ajuste de modelos matemáticos para o rendimento da extração (Equação 3) e também para o teor de limoneno (Equação 4) em função da massa de matéria-prima ( $x_1$ ) e da potência de aquecimento ( $x_2$ ), variáveis codificadas segundo a Tabela 3.

$$Rendimento = 2,36 + 0,14x_1 - 0,09x_1^2 + 0,27x_2 - 0,01x_2^2 + 0,12x_1x_2$$
(3)

Teor de limoneno = 
$$95,25 - 0,18x_1 + 0,28x_1^2 + 0,32x_2 + 0,18x_2^2 + 0,23x_1 x_2$$
 (4)

Na Figura 13 são apresentadas as Superfícies de resposta para o rendimento da extração (Figura 13a) e para o teor de limoneno (Figura 13b). Para avaliar a qualidade de ajuste dos modelos codificados, nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os resultados da Análise de Variância (ANOVA) para os modelos matemáticos codificados (Equações 3 e 4).

Figura 13. Superfícies de resposta: a) rendimento da extração, em base seca; (b) teor de limoneno no óleo essencial.

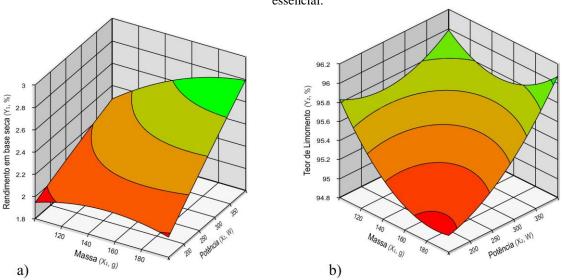


Tabela 9. ANOVA do modelo preditivo para o rendimento da extração (Equação 5).

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	Ftab	p-valor
Regressão	0,6	5	0,1	0,5	5,05	0,7458
Resíduos	1,2	5	0,2			
Falta de Ajuste	1,0	3	0,3	3,6	19,16	0,2231
Erro Puro	0,2	2	0,1			
Total	1,9	10				
R <sup>2</sup> =34,83%						

Fonte: Dados da pesquisa.

Legenda:  $F_{cal}$ : Distribuição de Fischer (calculada);  $F_{tab}$ : Distribuição de Fischer (tabelada);  $R^2$ : Coeficiente de determinação.

Tabela 10. ANOVA do modelo preditivo para o teor de limoneno (Equação 6).

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	Fcalc	Ftab	p-valor
Regressão	1,4	5	0,3	0,6	5,05	0,69328
Resíduos	2,2	5	0,4			
Falta de Ajuste	0,9	3	0,3	0,5	19,16	0,73265
Erro Puro	1,3	2	0,7			
Total	3,6	10				
R <sup>2</sup> =38,3%						

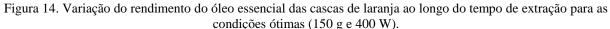
Fonte: Dados da pesquisa.

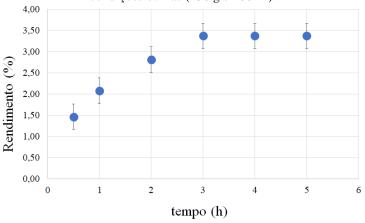
Legenda:  $F_{cal}$ : Distribuição de Fischer (calculada);  $F_{tab}$ : Distribuição de Fischer (tabelada);  $R^2$ : Coeficiente de determinação.

Ao analisar os resultados apontados nas Tabelas 9 e 10, observa-se que os modelos não podem ser considerados válidos e adequados para descrever as respostas da destilação por arraste a vapor. E isso devido às seguintes análises: o  $F_{cal}$  da regressão em relação aos resíduos é inferior ao  $F_{tab}$ ; e o coeficiente de determinação ( $\mathbb{R}^2$ ) é baixo, indicando que os dados reais não podem ser representados pelos modelos matemáticos ajustados (Equações 3 e 4). Conforme mostrado na Tabela 8, rendimentos máximos de extração podem ser obtidos dentro das seguintes faixas ideais de extração: massa de 150–200 g de matéria-prima e potência de aquecimento de 400 W. Assim, as condições ótimas do ensaio 8 (150 g, 400 W e 3% de rendimento em 2 h de extração) foram selecionadas para prosseguir com o estudo, apresentando aproximadamente 96% de teor de limoneno. É importante ressaltar que em todos os ensaios os produtos apresentaram um teor de limoneno elevado, na faixa de 94,57% a 96,16%.

# 4.5 CINÉTICA E VALIDAÇÃO DO PONTO ÓTIMO

Na Figura 14 é apresentada a cinética da destilação por arraste a vapor nas condições ótimas de extração definidas anteriormente visando, assim, determinar o tempo ótimo para a extração de óleo essencial.





As amostras foram coletadas separadamente para análise de CG-EM, sendo que na Tabela 11 são apresentados os dados de CG-EM dos produtos obtidos.

Tabela 11. Variação na composição química (CG-EM) do óleo essencial das cascas de laranja ao longo do tempo de extração.

Composto	Área Relativa (%)					
Composto	TR	<b>30 min</b>	60 min	120 min	180 min	
Isolimoneno	7,628	1,48	-	0,10	1,31	
α-terpineno	8,246	-	1,42	0,99	0,33	
Limoneno	9,121	97,23	98,58	98,91	98,36	
Linanol	11,647	1,00	-	-	-	
α-terpineol	15,64	0,29	-	-	-	

Fonte: Dados da Pesquisa.

Pela Figura 14, é possível perceber que a cinética da extração apresentou um comportamento típico de processos de extração de óleos essenciais, com dois períodos característicos (MILOJEVIC *et al.*, 2008; PENG; DON; TAHREL, 2012). Durante a fase inicial da extração (denominada de *fast oil distillation*), grande quantidade de óleo essencial foi extraída em um tempo muito curto. Por exemplo, em 30 minutos de extração (primeiro ponto

da curva indicada na Figura 14), aproximadamente, 43% da massa total do óleo essencial foram obtidos. Nesse período, provavelmente, ocorreu a extração do soluto de fácil acesso, ou seja, o produto contido na superfície externa das partículas devido à ruptura das células durante o processo de pré-tratamento da matéria-prima (o termo "célula" é usado aqui para designar uma cavidade que contém o óleo essencial, e não no sentido biológico da palavra). Na última fase da extração (designada por *slow oil distillation*), provavelmente, ocorreu a difusão do óleo essencial (presente nos reservatórios intactos) do interior das partículas para a superfície delas, sendo seguida pela destilação do óleo essencial na superfície. Assim, nesta etapa final da extração, todo o óleo essencial foi retirado do interior das partículas, e a extração foi controlada pela difusão do óleo essencial no interior das cascas.

A definição do tempo ideal para a extração depende da finalidade para a qual o óleo essencial será utilizado. Assim, conforme a Figura 14, se o objetivo for a obtenção de maiores rendimentos, períodos de extração maiores que 2 horas são suficientes para garantir a exaustão da matéria-prima: no tempo de 2 horas de extração, aproximadamente, 83% da massa total do óleo essencial foram obtidos; e, no tempo de 3 horas de extração, foram obtidos em torno de 100% da massa final do óleo essencial. Portanto, em termos econômicos, recomenda-se utilizar um tempo de extração próximo de 2 horas, pois irá garantir um menor consumo de energia e ainda altos rendimentos de óleo essencial.

Para validar as condições operacionais ótimas da extração por arraste a vapor (150 g, 400 W e 2 horas de extração) foram realizados três ensaios nas condições ótimas, com os resultados apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Condições operacionais e respostas dos ensaios de validação da extração no ponto ótimo.

Ensaio	Massa no leito de extração (g)	Potência de aquecimento (W)	Tempo de extração (h)	Rendimento da extração (%)	Teor de Limoneno (%) <sup>1</sup>
1	150	400	2	2,34	98,36
2	150	400	2	2,49	97,20
3	150	400	2	2,63	98,55
			Desvio Padrão:	0,14	0,73

Fonte: Dados da Pesquisa.

Nota: ¹Porcentagem relativa obtida a partir da área do pico do cromatograma.

Conforme observado na Tabela 12, para o aproveitamento das cascas de laranja-pera as seguintes condições são recomendadas para a destilação por arraste a vapor: massa específica do leito de extração de aproximadamente 0,22 g/mL; potência de aquecimento de 400 W; e 2 horas de destilação. Dessa forma o produto é obtido com um rendimento de 2,5%±0,14% e teor

de limoneno de 98%±0,7%, o que indica um produto de elevada pureza e que poderá ser utilizado para diversas aplicações.

O rendimento obtido é superior ao rendimento de 2,0% obtido por Leão (2015) que utilizou a hidrodestilação com o aparelho de Clevenger e cascas frescas da laranja-pera *Citrus sinensis (L.) Osbeck* em 3 horas de extração. Tao et *al.* (2009) obtiveram rendimento próximo ao deste trabalho, porém, foi acrescentado um processo de preparo de amostra com imersão das cascas de laranja em uma solução de 1% de Ca(OH)<sub>2</sub> durante 8 horas e posterior secagem das cascas. Em relação ao teor de limoneno obtido, Tao et *al.* (2009) encontraram 77,49% e Yang *et al.* (2009) encontraram 80,51% de teor de limoneno, ambos com valores inferiores ao obtido neste trabalho.

# 4.6 TENDÊNCIAS E APLICAÇÕES

#### 4.6.1 Indústria de Cosméticos e Produtos de Limpeza

O limoneno tem sido amplamente utilizado na indústria de cosméticos e produtos de limpeza (RAVICHANDRAN *et al.*, 2018), onde a sua principal aplicação é como agente de limpeza, tanto em âmbito doméstico como industrial, uma vez que é ambientalmente seguro e mais eficaz que os agentes de limpeza convencionais, como por exemplo, águarras mineral, butanona, xileno, éteres de glicol e solventes orgânicos fluorados (PIRES, 2017).

O limoneno é utilizado como solvente em produtos considerados como "limpadores multiuso", auxiliando na penetração e amolecimento da gordura presente na superfície suja e viabilizando sua rápida remoção (JOHANSSON, 2007). Em formulações de limpadores, os solventes que são solúveis em água auxiliam no mecanismo de limpeza realizado pelos tensoativos, garantindo que nenhum resíduo remanescente irá permanecer na superfície. No entanto, solventes insolúveis em água, como é o caso do limoneno, tem sua capacidade de limpeza presente mesmo sem a presença de surfactantes, servindo assim, como ingrediente ativo nas formulações. Em alguns casos, o limoneno é utilizado em combinação com outros produtos para favorecer a formação de microemulsão e reforçar seu efeito de detergência (TSOLER, 1999).

Além de limpadores multiuso, o limoneno pode estar presente como solvente em formulações para cuidado com couros, móveis, limpadores de automóveis, carpetes e removedor de mancha. Quando em baixas concentrações, o limoneno também pode atuar como preservante biocida (TSOLER, 1999).

Na indústria de cosméticos, o limoneno é principalmente utilizado como fragrância natural, devido ao seu odor cítrico. O limoneno é amplamente aplicado em produtos de perfumaria, como colônias, loção pós-barba, hidratantes de pele, cremes faciais, shampoos, géis de banho, cremes de barbear, loções corporais, desodorantes, produtos para vaporização ambiental, inalações e óleos para massagem (FOREZI, et. al., 2022).

#### 4.6.2 Indústria de Alimentos

Por conta do odor e sabor característico de frutas cítricas, o limoneno também pode ser amplamente utilizado na indústria de fabricação de alimentos, em produtos como: sorvete, doces, pudim, gelatina, gomas de mascas e bebidas não alcóolicas etc. (RAVICHANDRAN *et al.*, 2018).

Na indústria de alimento, o limoneno também tem sido aplicado em segurança alimentar devido a sua propriedade antibactericida e antifúngica. Os óleos essenciais, como o limoneno, estão ganhando cada vez mais espaço como agente antimicrobiano para controle de contaminação e deterioração de alimentos, substituindo os aditivos comerciais (BORA *et al.*, 2020).

Além disso, também por conta de suas propriedades antimicrobianas, o limoneno pode ser aplicado na produção de embalagens de alimento, prevenindo a degradação causada pelos microrganismos (BORA *et al.*, 2020). Como exemplo, Vu *et al.* (2011) identificaram uma atividade efetiva de revestimentos de quitosana aditivados com limoneno em morangos armazenados a frio, impedindo o crescimento de bactérias e outros microrganismos.

#### 4.6.3 Indústria Farmacêutica

Na indústria farmacêutica, o limoneno vem sendo utilizado como um promotor para melhorar a entrega de medicamento transdérmicos atuando pela penetração na pele para diminuir reversivelmente a barreira de resistência (NIKFAR *et al.*, 2014).

Além disso, o limoneno tem outras aplicações clínicas, como por exemplo, seu uso na prevenção de câncer de mama, pele, estômago, pulmão etc., provocando o aumento dos níveis de enzima hepáticas envolvidas na desintoxicação de cancerígenos (SILVA, 2010; NIKFAR *et al.*, 2014). Outra aplicação clínica do limoneno é na supressão da enzima HMG-CoA redutase, bloqueando a produção de colesterol (PATTANAYAK *et al.*, 2009).

Por fim, o limoneno também pode atuar no sistema nervoso central (SNC) da mesma forma que fármacos como diazepam, clonazepam e bromazepam utilizados no combate à depressão, devido a seu efeito depressor do SNC (MORAES *et al.*, 2006).

#### 4.6.4 Indústria de Tintas

O limoneno também pode ser utilizado na indústria de tintas como solvente natural. Uma das aplicações possíveis é na formulação de uma resina que aplica resíduos de poliestireno expandido como base polimérica para aplicação na construção civil com ênfase em superfícies de madeira. O uso do limoneno em substituição aos solves aromáticos é benéfico para o meio ambiente, pois, além de ser um composto biodegradável, ele é proveniente de um material residual de outro segmento da indústria (sucos) e também é menos agressivo a saúde humana (SCHNEIDER *et al.*, 2020).

O limoneno também pode ser utilizado no desenvolvimento de um novo epóxi de base biológica, o poli (carbonato de limoneno), para substituição do éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), que é uma matéria-prima derivado da indústria do petróleo e é utilizada para a formulação de termofixos epóxi aplicado em revestimentos e adesivos (BONAMIGO *et al.*, 2022).

Ainda na área de revestimentos, o limoneno também pode ser utilizado na síntese de endurecedores de produto natural, que pode ser aplicado como agente de cura para monômetro de epóxi de base biológica e obter uma resina totalmente feita de produtos naturais (MATTAR *et al.*, 2020).

#### 4.6.5 Novos Materiais

A partir do limoneno, é possível obter alguns novos materiais, como o poli (carbonato de limoneno) utilizado por Bonamigo *et al.* (2022) para a aplicação em revestimentos e adesivos. O PLimC é totalmente baseado em produtos naturais, diferentemente do policarbonato (PC) mais comum feito com bisfenol A. O PLimC apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) próxima de 130 °C, assim como o PC, porém, apresenta uma melhor dureza além de ser um promissor solvente verde para diversas aplicações (HAUENSTEIN, 2016).

Além disso, o limoneno também representa um possível candidato para a síntese de polímeros de fontes renováveis, como o poli(limoneno). No entanto, por conta de algumas características estruturais, o rendimento deste processo tende a ser baixo. Desse modo, com o intuito de maximizar o rendimento da polimerização, Oliveria *et al.* (2021), otimizaram a

síntese do poli(limoneno) por meio da polimerização radicalar por transferência de átomo organocatalisada (ATRP) com rendimento de 18% atingido. O poli(limoneno) é um polímero com boa adesão a metais e adesão moderada aos vidros. É insolúvel em água e solúvel em etanol, e é parcialmente solúvel em clorofórmio e tetrahidrofurano. Estas características indicam que o poli(limoneno) é uma alternativa renovável para substituir aditivos em revestimentos, filmes ou adesivos.

#### 4.6.6 Novos Combustíveis

Por fim, o limoneno também pode ser utilizado como aditivo ao biodiesel, que devido a sua composição química e a sua elevada viscosidade, resultam em uma pulverização deficiente pelos bicos injetores levando a uma combustão de qualidade inferior e a formação de depósitos indesejáveis no interior do motor, alterações nas propriedades do óleo lubrificante e na composição dos gases de escape. Desse modo, Silveira (2021) e Micheli (2018) propuseram o uso do limoneno como aditivo capaz de tornar as características do biodiesel mais adequadas à sua utilização em motores de ignição por compressão.

Os resultados obtidos por Silveira (2021), indicaram que a utilização do limoneno provocou um atraso de ignição nas cargas impregnadas ao motor, gerando uma menor pressão na câmara de combustão. Em adição, o consumo específico foi menor para as misturas com limoneno e a emissão dos gases apresentou uma redução das emissões de hidrocarboneto não queimados, monóxido de carbono e de material particulado. Em contrapartida, houve uma maior emissão de óxidos de nitrogênio e CO<sub>2</sub>.

## 5 CONCLUSÃO

Para a otimização da destilação por arraste a vapor do limoneno presente em cascas da laranja-pera foi utilizado o Delineamento de Face Centrada (DFC). O óleo obtido foi caracterizado utilizando a técnica de cromatografia a gás. Os efeitos das condições operacionais da extração sobre o rendimento e o teor de limoneno foram avaliados por meio da técnica de planejamento de experimentos, que contemplou o estudo de uma ampla faixa de valores das variáveis e permitiu a determinação das condições ótimas de extração. Essas condições são 150 g de massa no leito e 400 W de potência de aquecimento, com rendimento médio de 2,5%±0,14% e teor de limoneno de 98%±0,7%. Esses resultados indicam uma maior eficiência do processo de extração em relação ao rendimento e teor de limoneno encontrado previamente na literatura. Além disso, a extração de limoneno a partir das cascas de laranja fornece um descarte mais adequado para os resíduos provenientes da indústria do suco de laranja, com o intuito de diminuir o impacto ambiental dos mesmos. Por fim, as aplicações do limoneno em diversos setores, incluindo o do desenvolvimento de novos materiais, como é o caso do poli(limoneno) são sugeridos como trabalhos futuros.

# REFERÊNCIAS

AZAR, P. A. et al. Chemical composition of the essential oils of *Citrus sinensis* cv. Valencia and a quantitative structure-retention relationship study for the prediction of retention indices by multiple linear regression. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 76, n. 12, p. 1627-1637, 2011.

BERNARDI, J. et al. Use of a custom array to study differencially expressed genes during blood Orange (*Citrus sinensis L. Osbeck*) ripening. **Journal of Plant Physiology**, v. 167, n. 4, p. 301-310, 2010

BONAMIGO, V.; RINTJEMA, J.; BRAVO, F.; et al. Novel Biobased Epoxy Thermosets and Coatings from Poly(limonene carbonate) Oxide and Synthetic Hardeners. ACS **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 8, p. 2708–2719, 2022.

BORA, H.; KAMLE, M.; MAHATO, D.; et al. Citrus Essential Oils (CEOs) and Their Applications in Food: An Overview. **Plants,** v. 9, n. 3, p. 357, 2020.

CASSEL, E.; VARGAS, R.M.F. Experiments and modeling of the Cymbopogon winterianus essential oil extraction by steam distillation. **J. Mex.Chem**. Soc. v. 55, p. 57-60, 2006.

DE OLIVEIRA, E. R. M.; DA SILVA, B. G.; VIEIRA, R. P. Optimal Experimental Conditions for Improving the Yield of Poly(limonene) from Photoinduced Polymerization. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 6, p. 1–11, 2021.

DOMINGUES, E.T. Caracterização morfológica, agronômica, isoenzimática e por RAPD de variedades de laranja doce - *C. Sinensis (L.) Osbeck*. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

FAOSTAT. **Food and Agriculture Organizantion of the United Nations**. Disponível em: <a href="https://www.fao.org/faostat/en">https://www.fao.org/faostat/en</a>

FOREZI, L.; FERREIRA, P.; HÜTHER, C.; et al. There is Chemistry Here: Part IV. Terpenes in perfumery. **Revista Virtual de Química**, 2022.

FRANCO, A. S. M. O suco de laranja brasileiro no mercado global. Análise Conjuntural, v.38, n.11-12, 2016.

HAUENSTEIN, O.; REITER, M.; AGARWAL, S.; et al. Bio-based polycarbonate from limonene oxide and CO 2 with high molecular weight, excellent thermal resistance, hardness and transparency. **Green Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 760–770, 2016.

JOHANSSON, I; SOMASUNDARAN, P. Handbook for cleaning/decontamination of surfaces, 1st ed. Amsterdam. Boston: Elsevier, 2007.

KERROLA, K.; GALAMBOSI, B.; KALLIO, H. Volatile components and odor intensity of four phenotypes of hyssop (*Hyssopus officinales L.*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 3, p. 776-781, 1994.

- LEAL, P. F. Estudo comparativo entre os custos de manufatura e as propriedades funcionais de óleo voláteis obtidos por extração supercrítica e destilação por arraste a vapor. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, 2008.
- LEÃO, M. Análise do óleo essencial da laranja doce *Citrus sinensis (L.) Osbeck* obtido das cascas secas e frescas através do método de extração por hidrodestilação. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2015.
- MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M. Biotransformação de limoneno: uma revisão das principais rotas metabólicas. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 382–387, 2007.
- MATOS, S. P. Operações unitárias: fundamentos, transformações e aplicações dos fenômenos físicos e químicos. São Paulo: Érica, 2015.
- MATTAR, N.; DE ANDA, A.; VAHABI, H.; et al. Resorcinol-Based Epoxy Resins Hardened with Limonene and Eugenol Derivatives: From the Synthesis of Renewable Diamines to the Mechanical Properties of Biobased Thermosets. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 34, p. 13064–13075, 2020.
- MICHELI, L.F. Efeitos da utilização do d-limoneno como aditivo à mistura dieselbiodiesel na emissão de gases em motores de ignição por compressão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2018.
- MORAES, A.; GALINDO, L.; COSTA, M. Effects of the essential oil from Citrus aurantium L. in experimental anxiety models in mice. **Life Sciences**, v. 78, n. 15, p. 1720–1725, 2006
- NIKFAR, S.; BEHBOUDI, A.F. Limonene. *In*: **Encyclopedia of Toxicology**. Elsevier, 2014.
- NUNES, P. M. P. Estudo fitoquímico e atividades biológicas do óleo da semente de *Citrus sinensis (L.) Osbeck* e suas aplicações na área cosmética. Dissertação (Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- PATTANAYAK, M.; SETH, P; SMITA, S.; et al. Geraniol and Limonene Interaction with 3-hydroxy-3- methylglutaryl-CoA (HMG-CoA) Reductase for their Role as Cancer Chemopreventive Agents. **Journal of Proteomics & Bioinformatics**, v. 02, n. 11, p. 466–474, 2009.
- PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., ENGEL, R. G. Química Orgânica Experimental: Técnicas de escala pequena. Porto Alegre, Bookman, 2009.
- PIRES, T. C. M. et al. Extração do R-(+)-Limoneno a partir das cascas de laranja: Avaliação e otimização da verdura dos processos de extração tradicionais. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 355–365, 2018.
- SCHNEIDER, G. O. et al. **Produção de tinta com resíduos de casca de laranja e poliestireno expandido (EPS)**. 6° Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. São José dos Campos: [s.n.]. 2020. p. 9.

- SILVEIRA, B.H. Estudo da influência do d-limoneno como aditivo ao óleo diesel com altas concentrações de biodiesel em motores de ignição por compressão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2021.
- RAVICHANDRAN, C. et al. Review of toxicological assessment of d-limonene, a food and cosmetics additive. **Food and Chemical Toxicology**, v. 120, n. 1, p. 668–680, 2018.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** Campinas: Cárita, 2009.
- SILVA, B. G. Extração de compostos dos frutos de Schinus terebinthifolius Raddi: tecnologias convencionais e com CO2 supercrítico; influência da secagem sobre a qualidade da matéria-prima e atividade antiproliferativa em células tumorais humanas. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2017.
- SILVA, B. G. Modelagem e simulação do processo de secagem dos frutos de aroeiravermelha (Schinus terebinthifolius Raddi). Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- SILVA, P. **Farmacologia**. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2010.
- OLIVEIRA, M.; ELOIR PAULO SCHENKEL; PALAZZO, C. Farmacognosia do produto natural ao medicamento. Porto Alegre, Rs Artmed, 2017.
- STASHENKO, E. E. et al. Changes in chemical composition of catalytically hydrogenated orange oil (Citrus sinensis). **Journal of chromatography** A, v. 752, n. 1, p. 217 -222, 1996
- TAO, N., LIU, Y., ZHANG, M. Chemical composition and antimicrobial activities of essential oil from the peel of bingtang sweet orange (Citrus sinensis Osbeck). **International Journal of Food Science and Technology**, v. 44, n.1, p. 1281-1285, 2009
- TAVARES, V. B. et al. Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de Penicillium citrinum: depuração biológica do resíduo e produção de enzima. **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 722–725, 1998.
- TSOLER, U. Handbook of detergents. New York: M. Dekker, 1999.
- VENTURINI FILHO, W.G. Bebidas não alcoólicas. Editora Blucher, 2010.
- VU, K.D.; HOLLINGSWORTH, R.G.; LEROUX, E.; et al. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 198–203, 2011.
- YANG, E.J. et al. Essential oil of citrus fruit waste attenuates LPS-induced nitric oxide production and inhibits the growth of skin pathogens. **International Journal of Agriculture and Biology**, v.11, n.6, p.791-794, 2010.

# APÊNDICE A - CÁLCULO DA VAZÃO DO VAPOR

Para determinar os níveis de potência de aquecimento a serem utilizados na extração do óleo essencial das cascas de laranja-pera, foi avaliado o volume de água evaporado ao longo do tempo de 90 minutos para 160 W, 280 W e 400 W.

A Figura A1 ilustra a variação do volume ao longo do tempo e as equações da reta para cada nível, sendo que o coeficiente angular a vazão de vapor por minuto. Os valores estão apresentados na Tabela A1.

Figura A1. Variação do volume de água evaporado ao longo do tempo para os níveis de potência de aquecimento utilizados no processo de extração

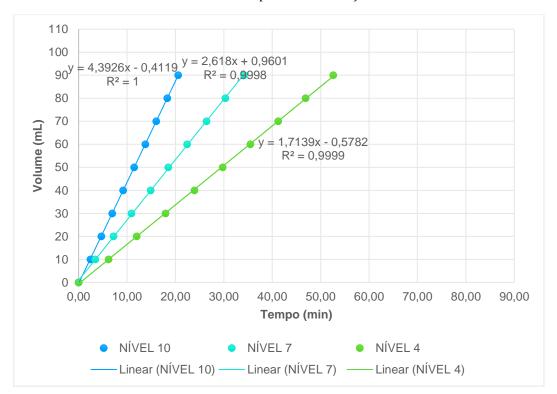
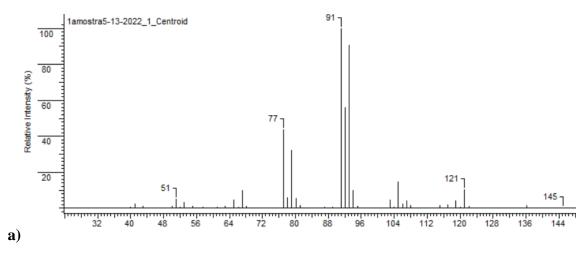


Tabela A1. Vazão de Vapor para cada nível de aquecimento

Potência de Aquecimento	Vazão de Vapor		
(W)	(mL/min)		
160	1,71		
280	2,62		
400	4,39		

# APÊNDICE B - ESPECTRO DE MASSA DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS

Figura B1. Espectro de massa do  $\alpha$ -pineno da casca de laranja-pera: a) óleo essencial indicado na Tabela 7; b) ADAMS (2007).



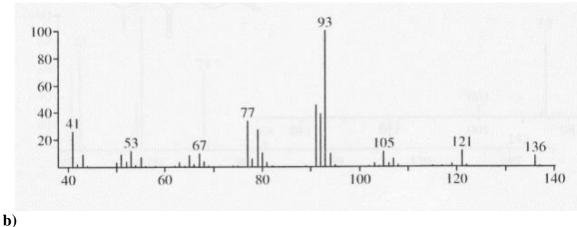
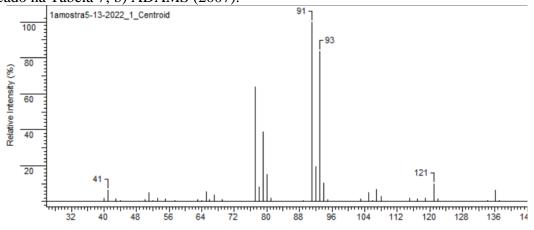


Figura B2. Espectro de massa do sabineno da casca de laranja-pera: a) óleo essencial indicado na Tabela 7; b) ADAMS (2007).



a)

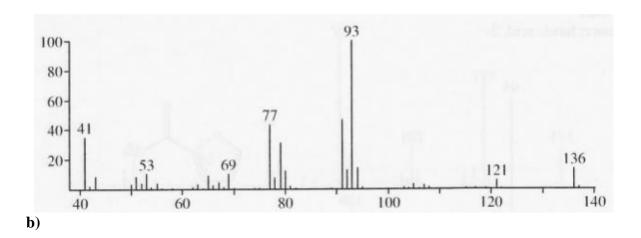
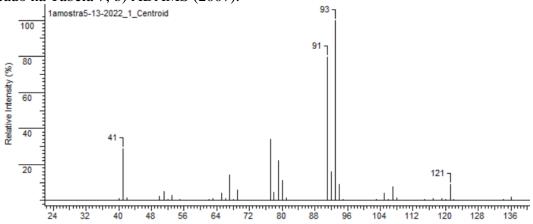


Figura B3. Espectro de massa do isolimoneno da casca de laranja-pera: a) óleo essencial indicado na Tabela 7; b) ADAMS (2007).



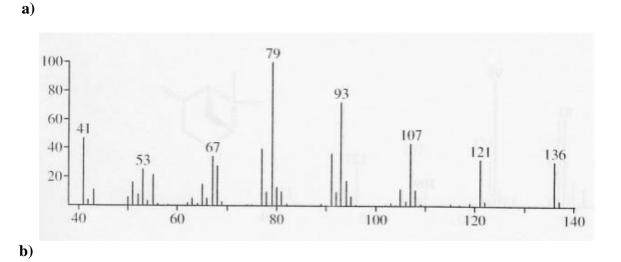
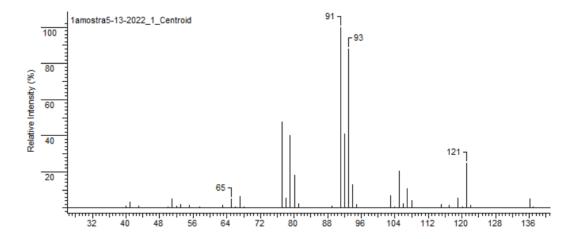
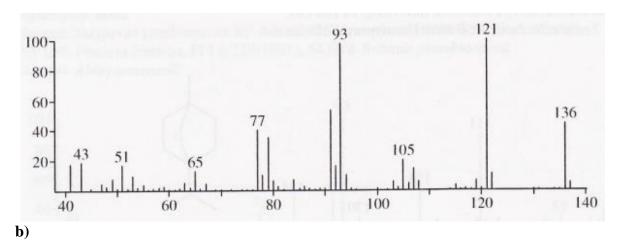
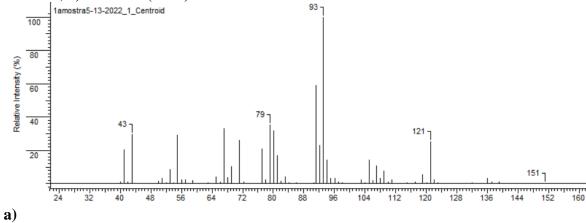


Figura B4. Espectro de massa do  $\alpha$ -terpineno da casca de laranja-pera: a) óleo essencial indicado na Tabela 7; b) ADAMS (2007).



a)





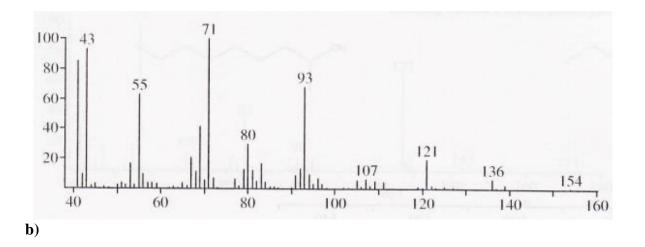
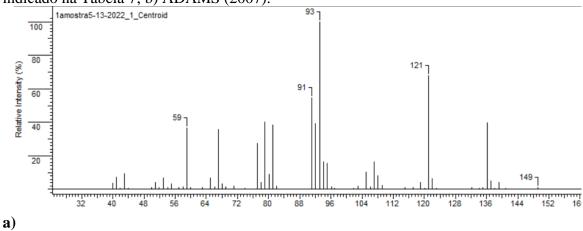


Figura B6. Espectro de massa do  $\alpha$ -terpineol da casca de laranja-pera: a) óleo essencial indicado na Tabela 7; b) ADAMS (2007).



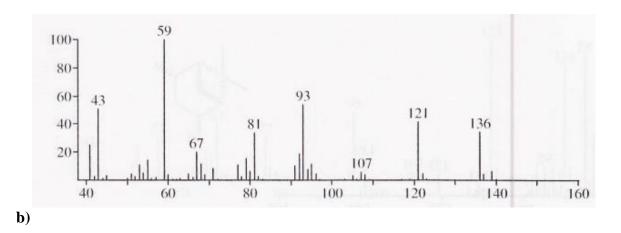
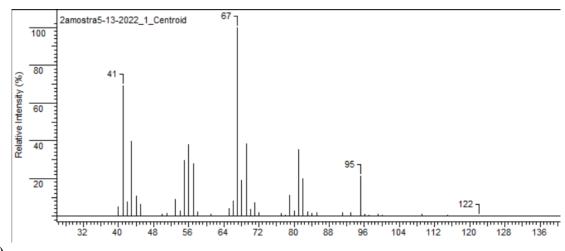
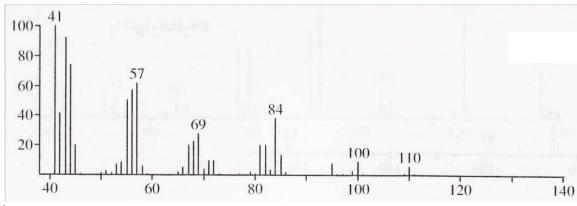


Figura B7. Espectro de massa do octanal da casca de laranja-pera: a) óleo essencial indicado na Tabela 7; b) ADAMS (2007).



a)



b)