



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0701771-5 B1

(22) Data do Depósito: 10/05/2007

(45) Data de Concessão: 05/12/2017



(54) Título: PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE ÓLEO CÍTRICO

(51) Int.Cl.: C11B 3/12; C11B 3/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

(72) Inventor(es): GLAÚCIA MARIA FERREIRA PINTO; RUBENS MACIEL FILHO; MARIA REGINA WOLF MACIEL; JEFFERSON FERREIRA PINTO; CÉSAR BENEDITO BATISTELLA

Relatório Descritivo da Patente de invenção para **"PROCESSO DE CLARIFICAÇÃO E ENRIQUECIMENTO DE ÓLEO CÍTRICO"**

5 A presente invenção refere-se a um processo de clarificação e enriquecimento de óleos de frutas cítricas (óleos cítricos), utilizando destilação molecular sem uso de solventes e a temperaturas e pressões tais que permitem a obtenção de frações enriquecidas com compostos voláteis e frações enriquecidas com compostos não voláteis aumentando, substancialmente, o valor agregado do óleo obtido.

Descrição do estado da técnica

10 Grandes quantidades de óleos cítricos são usadas em indústrias alimentícias e de cosméticos. Esses óleos são comumente produzidos por prensagem a frio, como subproduto da indústria de sucos cítricos. O óleo de laranja, produto de maior abundância devido à grande produção de suco de laranja, pode conter, na fração volátil, mais de 95% de hidrocarbonetos
15 terpênicos, principalmente limoneno. No óleo de laranja, existem cerca de 300 compostos diferentes sendo muitos deles causadores de cor e resíduos indesejáveis. Esses compostos, quando utilizados como aditivos em outros produtos, contribuem muito pouco no sabor e aroma e podem ser relativamente instáveis. Os produtos de sua decomposição desfavorecem o sabor do produto
20 final contendo o óleo. Devido a isso e à crescente exigência por produtos livres de contaminantes e de alta qualidade, tem aumentado o interesse no desenvolvimento de técnicas que possibilitem obter o fracionamento e a clarificação dos óleos essenciais. Além disso, o óleo clarificado e enriquecido pode alcançar um valor de comercialização muito maior do que o do óleo bruto.

25 A composição química do óleo de laranja, em termos quantitativos, pode variar bastante dependendo da origem e tipo da laranja utilizada, safra, condições de cultivo, época do ano, irrigação etc. A constituição dos óleos cítricos basicamente pode ser dividida entre a fração volátil, constituída principalmente por hidrocarbonetos terpênicos, aldeídos, cetonas, álcoois, ésteres, ácidos
30 carboxílicos e óxidos e a fração não volátil, constituída principalmente de flavonóides, carotenóides, coumarinas, pectinas e alcalóides.

Os procedimentos comumente usados para clarificar e enriquecer os óleos cítricos são constituídos por destilação a vácuo, extração com álcoois, uso de solvente de diferentes polaridades, cromatografia preparativa e, mais recentemente, extração utilizando fluido supercrítico. Esses processos

5 apresentam desvantagens, tais como a utilização de solventes orgânicos que devem ser posteriormente removidos, a degradação térmica do produto devido à alta temperatura empregada (principalmente em processos como a destilação) e o alto custo de operação e desenvolvimento, como no caso da extração utilizando fluido supercrítico.

10 Processos de clarificação utilizados no óleo de laranja incluem a ultrafiltração, adição de agentes oxidantes e carvão ativo, filtração com terra de diatomácea, microfiltração e membranas, porém tais processos não conduzem a resultados muito satisfatórios.

O documento US5558893 descreve um processo de obtenção de óleo cítrico substancialmente livre de pesticidas utilizando destilação molecular. O óleo

15 cítrico obtido pode ser utilizado como aditivo de alimentos, melhorando características de aroma e sabor bem como ser utilizado como aditivo em perfumes, sabonetes, loções e produtos similares. Embora descreva o emprego de destilação molecular, o principal objetivo do trabalho é a obtenção de frações

20 de óleo livre de pesticidas, o que só é atingido com o uso de temperaturas na faixa de 80°C a 135°C. Substâncias de interesse e que contribuem para o aumento do valor agregado do óleo obtido são degradadas nestas temperaturas.

O documento US2003/0203090 descreve a obtenção, através de destilação realizada a 200°C, de óleo de laranja com maior teor do terpeno

25 valenceno. De acordo com a invenção, a obtenção de uma fração de óleo de laranja com maior teor de valenceno juntamente com o tratamento da fração obtida com álcalis, resulta em um óleo livre de substâncias causadoras de mal odor resultantes do processo de destilação. O óleo obtido pode ser utilizado

30 diretamente como aditivos em fragrâncias. A invenção, apesar de resultar na obtenção de óleo com baixo teor de substâncias formadoras de mal odor, opta por retirá-las após sua formação e, como citado, tem o composto valenceno como principal componente enriquecedor do óleo obtido.

O documento CN1107007 descreve etapas de processamento de óleo de laranja visando a obtenção e separação de substâncias corantes presentes no óleo. De acordo com o processo descrito, o óleo de laranja é submetido a temperaturas baixas (6 a 8°C) por 60 a 80 horas, filtrado para a remoção de cristais, desaerado e submetido a destilação a pressões de 0,85 a 0,96 Torr e temperaturas de 90°C a 110°C.

Na presente invenção, a destilação molecular surge como uma alternativa vantajosa que pode, ao mesmo tempo, clarificar e enriquecer o óleo cítrico obtido nas frações resultantes do processo. O processo descrito pela presente invenção permite a obtenção de uma corrente de destilado composta pela fração de óleo cítrico clarificada e enriquecida com compostos voláteis de interesse e uma corrente de resíduo composta pela fração enriquecida com os compostos não voláteis, incluindo aqueles responsáveis pela coloração do óleo.

Objetivos da invenção

Um objetivo da presente invenção é prover um processo de clarificação e enriquecimento de óleo cítrico substancialmente isento de impurezas.

Outro objetivo da presente invenção é a obtenção de correntes de destilado e resíduo utilizando o processo da presente invenção.

Um outro objetivo da presente invenção é prover um processo de produção de óleo cítrico clarificado e enriquecido em compostos voláteis utilizando o processo da presente invenção bem como prover um processo de produção de óleo cítrico enriquecido com compostos não voláteis utilizando o processo da presente invenção.

Breve descrição da invenção

A invenção trata de um processo utilizando destilação molecular para clarificação e enriquecimento de óleo cítrico obtido, geralmente, como subproduto na produção de suco cítrico. A destilação molecular objeto dessa invenção pode ser realizada em destilador molecular de fluxo descendente, bem como em destilador molecular centrífugo, apresentando, como resultado, a formação de duas frações de óleo cítrico enriquecidas com substâncias não voláteis ou substâncias voláteis. Essa invenção descreve, pela primeira vez, a utilização de

destilação molecular com função de clarificação e enriquecimento de óleo cítrico, reduzindo o tempo de processo para alguns minutos e possibilitando a utilização do dito processo para a obtenção contínua de óleo cítrico com alto valor agregado.

5 Descrição das figuras

Figura 1. Destilador molecular centrífugo

Figura 2. Desenho esquemático do destilador molecular centrífugo adaptado de acordo com a presente invenção.

Figura 3. Cromatogramas obtidos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), (A)Amostra, (B)Destilado, (C)Resíduo.

A Figura 4. Cromatogramas obtidos por Cromatografia Gasosa (CG), (A) Amostra, (B) Destilado, (C) Resíduo

Descrição detalhada da invenção

Frutas cítricas são amplamente disseminadas no cenário agrícola compreendendo, além da laranja, o limão, a tangerina, a lima, a cidra e o pomelo.

A laranjeira (*Citrus sinensis* L.) é uma planta de origem asiática, pertencente à família *Rutaceae*. Amplamente disseminada no cenário agrícola, está presente em todos os continentes e em cerca de 70 países. Apesar da popularização do seu cultivo, para alcançar uma produção economicamente satisfatória, essas plantas exigem cuidados e técnicas especiais. Devido ao uso limitado de tecnologias, os pomares brasileiros apresentam um nível de produtividade considerado baixo, representando menos da metade da produtividade da Flórida (EUA), principal concorrente do Brasil no mercado internacional. Inúmeras variedades compõem o grupo das plantas, sendo comercialmente mais exploradas as laranjas Pera, Valencia, Natal, Bahia, Baianinha, Hamlin, Lima e Piralima. No Estado da Bahia, para efeito de cálculo, estima-se que a média de produção dos pomares tecnicamente conduzidos é 150 frutos por planta no quarto ano, crescendo para 200 no quinto, 300 no sexto e 400 frutos no sétimo ano de produção (Fonte: Embrapa).

O cultivo da laranja é um negócio significativo e uma importante parte das economias de vários países e regiões européias, entre os quais Espanha, Itália, Romênia, e a região do Algarve em Portugal. Em outros continentes, encontra-se produção significativa na África do Sul, Zimbábue, nos estados da Flórida e Califórnia nos E.U.A., na América do Sul principalmente na Argentina e no Brasil, e no distrito 'Riverina' em Murray River na Austrália.

O Brasil, impulsionado pelo crescimento das exportações e pelo desenvolvimento da indústria citrícola, é hoje o maior produtor mundial de laranjas sendo o estado de São Paulo responsável por 80% dessa produção.

Apesar de o suco ser o principal produto da laranja, vários subprodutos com valor comercial são obtidos durante o seu processo de fabricação. Entre esses subprodutos estão óleos essenciais, d-limoneno, terpenos, líquidos aromáticos e farelo de polpa cítrica.

Óleos essenciais possuem diferentes aplicações no mercado interno e externo, as quais incluem fabricação de produtos químicos e solventes, aromas e fragrâncias, substâncias para aplicação em indústrias de tintas, cosméticos, complemento para ração animal, entre outros. Nos últimos 10 anos, o Brasil exportou, em média, ao redor de 23900 toneladas de óleos essenciais.

Os óleos essenciais são óleos voláteis que são retirados da casca das frutas cítricas. Durante o processo de extração do suco, as bolsas de óleo da casca se rompem, liberando o produto, que é então removido por meio de jatos de água. Em seguida, ele é separado por meio de centrifugação e depois é resfriado.

Algumas técnicas têm sido estudadas para utilização na purificação, clarificação e fracionamento dos óleos essenciais.

Para a clarificação, já foram utilizados vários agentes oxidantes que não conduziram a bons resultados. A utilização de clorofórmio e carvão ativo possibilitou a clarificação parcial do óleo, mas apresenta como desvantagens o uso de solvente orgânico tóxico, a introdução de mais uma fonte de contaminação, maior tempo de preparo e laboriosidade.

Outras técnicas utilizadas para clarificação foram a ultrafiltração e a microfiltração, as quais apresentam as desvantagens de exigir tempo longo de preparo de amostra e alto custo dos materiais de consumo envolvidos.

5 Dentre as técnicas utilizadas para o fracionamento do óleo de laranja pode-se citar a destilação e a destilação a vácuo, cujas principais desvantagens são a utilização de temperaturas elevadas, que podem degradar os compostos presentes no óleo e ocasionar perdas de voláteis, além de requererem um tempo de preparo elevado.

10 As técnicas de adsorção e cromatografia preparativa também são alternativas de separação grosseira dos óleos essenciais, tendo como principais desvantagens a introdução de solventes, que deverão posteriormente ser removidos e podem resultar em contaminações e perdas, altos custos dos materiais envolvidos e a laboriosidade.

15 O setor industrial, em função de restrições ambientais e de saúde, vem sistematicamente procurando alternativas para seus insumos e matérias primas, buscando principalmente os de origem natural e que apresentem benefícios ao homem, o que implica em melhores produtos finais disponibilizados no mercado e na obtenção de um diferencial competitivo.

20 Uma das grandes dificuldades de se trabalhar frente a esta escolha de matérias primas e insumos oriundos de fontes naturais está na própria obtenção destes materiais e, principalmente, no isolamento e purificação dos mesmos que garantam a qualidade necessária para sua aplicação segura no mercado.

25 Dentro deste contexto, a obtenção de óleos cítricos clarificados e enriquecidos com óleos voláteis ou não voláteis através de processos simples e economicamente viáveis representa hoje um desafio a ser vencido. A presente invenção trata da obtenção de frações de óleos cítricos enriquecidas com substâncias voláteis ou substâncias não voláteis através da utilização de destilação molecular.

30 A destilação molecular é um tipo de destilação especial que ocorre em alto vácuo, onde o evaporador e o condensador se encontram a uma distância da ordem do livre percurso médio das moléculas evaporantes e o tempo de retenção

do material destilado é da ordem de 1 minuto. Seu potencial se deve ao fato de possibilitar a obtenção de compostos com sensibilidade térmica, como é o caso da maioria dos constituintes dos óleos essenciais, uma vez que, por operar a alto vácuo, utiliza temperaturas mais baixas. Além disso, não há necessidade do uso de solventes e possibilita a separação de substâncias contaminantes por volatilidades e pesos moleculares relativos distintos. Utilizando-se esta técnica de separação, também é possível separar os compostos bioativos de outros compostos indesejáveis através de separação eficiente, com o mínimo de decomposição térmica e a máxima qualidade do produto.

10 Características deste processo são ainda: o baixo tempo de residência do líquido processado (normalmente menor que 1 minuto), a utilização de temperaturas baixas devido à operação sob alto vácuo e a boa eficiência nas transferências de massa e calor.

15 A presente invenção descreve, pela primeira vez, a introdução do óleo cítrico substancialmente isento de impurezas, em um destilador molecular e a obtenção de uma corrente de destilado enriquecida em compostos voláteis ao mesmo tempo em que uma outra corrente de resíduo é obtida enriquecida em compostos não voláteis. A invenção também aborda a possibilidade da redestilação do resíduo formado objetivando a obtenção de novas correntes de destilado e resíduo enriquecidas com componentes desejados.

20 O óleo cítrico utilizado como matéria-prima inicial da invenção deve ser substancialmente isento de impurezas. As impurezas aqui descritas incluem água, solventes e/ou sólidos em suspensão. A obtenção de óleo cítrico substancialmente isento de impurezas é atingida através da filtração de impurezas líquidas e/ou sólidas. A filtração de impurezas líquidas é realizada através de filtração do óleo após adição de agente secante enquanto que a filtração de impurezas sólidas é realizada por filtração direta em papel de filtro. Os agentes secantes utilizados compreendem aqueles do tipo peneira molecular, zeólita e sal de sulfato de sódio anidro. O processo de clarificação e enriquecimento de acordo com a presente invenção utiliza, como matéria prima, 30 óleos cítricos selecionados dentre óleo de laranja, limão, tangerina, lima, cidra e

pomelo. Preferencialmente, utiliza-se o óleo de laranja como matéria-prima inicial para o processo aqui descrito.

5 O processo de clarificação e enriquecimento de óleo cítrico através da utilização de destilação molecular não utiliza solvente de nenhuma natureza e, portanto, permite obter o produto puro, sem a necessidade de uma etapa de limpeza/eliminação do solvente; não utiliza temperaturas elevadas e garante, com isso, que não ocorra degradação térmica ou perdas dos voláteis de interesse.

10 No destilador molecular de fluxo descendente, o óleo cítrico é submetido ao vácuo e, imediatamente, se transforma em um filme muito fino na superfície do evaporador, evaporando rapidamente. As paredes aquecidas e o alto vácuo levam os compostos mais voláteis (que destilam) para um condensador interno fechado, gerando, como produto, a corrente de destilado, enquanto os compostos menos voláteis continuam no cilindro formando a corrente de resíduo, a qual é
15 também um produto do processo. As frações resultantes constituem, portanto, fases separadas e saem individualmente. Dependendo da aplicação, o produto desejado pode ser tanto a corrente de material destilado enriquecido com substâncias voláteis quanto a corrente de resíduo obtido enriquecido com substâncias não voláteis.

20 No destilador molecular centrífugo, a força centrífuga possibilita a formação de um filme líquido fino que passa através do disco aquecido e entra em contato com a superfície do condensador. Os compostos mais leves evaporam e condensam em frações de segundos. Os resíduos (constituídos por compostos mais pesados) não evaporam e são recolhidos em coletores
25 concêntricos. O pequeno tempo de residência e as baixas temperaturas de operação diminuem a risco de decomposição térmica das moléculas. O uso de um disco rotativo central e aquecido é a maneira mecânica de criar um filme fino de líquido uniformemente distribuído. O grau de separação é função da diferença de pesos moleculares da mistura a ser separada. Quanto maior a diferença dos
30 pesos moleculares maior a separação. Em misturas com pesos moleculares similares, a pureza obtida pode ser baixa ocasionando a necessidade de destilações sucessivas.

A pureza do destilado também depende da espessura do filme/difusividade mássica. A ausência de moléculas de ar (alto vácuo) também permite que as moléculas destiladas atinjam o condensador facilmente, o que diminui o retorno de moléculas para a superfície do líquido presente no evaporador (processo de não equilíbrio).

Os destiladores moleculares utilizados na presente invenção compreendem destiladores moleculares de fluxo descendente ou destiladores moleculares centrífugos. Para a aplicação proposta na presente invenção, o destilador molecular centrífugo é utilizado preferencialmente. A Figura 1 mostra um destilador molecular centrífugo onde pode-se observar os controles de temperatura de alimentação e saída 20, o controle de vazão de alimentação e saída 21, o controle do vácuo 22, o controle de temperatura do evaporador 23, o recipiente de alimentação da amostra 24, o rotor/evaporador 25, o condensador 26 e os dutos de saída de destilado 27 e resíduo 28. A Figura 2 mostra esquematicamente o destilador molecular centrífugo adaptado para a presente invenção.

O destilador molecular centrífugo geralmente opera em pressões de cerca de 10^{-3} - 10^{-4} Torr, sendo eficientes para compostos com pesos moleculares variando de 150 a 4000, propiciando altas vazões e baixo custo. O destilador molecular centrífugo é constituído por uma bomba de vácuo mecânica 1, bomba de vácuo difusora a óleo 2, trap a frio para vácuo para a proteção da bomba de vácuo 3, válvula de pressão, condensador 4, rotor 5, aquecimento do rotor/evaporador 6, válvula de ajuste fino 7, válvula de alto vácuo 8, válvula do trap 9, recipiente de amostra 10, tubulações de encaminhamento de amostra com manta de aquecimento e termopar para controle da temperatura 11, recipiente de destilado 13 e resíduo 14, canais de saída de destilado 15 e resíduo 16 envoltos por manta de aquecimento e termopar para controle de temperatura de saída e válvula de ajuste grosseiro 17. Embora seja possível utilizar qualquer destilador molecular de fluxo descendente ou qualquer destilador molecular centrífugo no processo de acordo com a presente invenção, modificações foram realizadas no destilador molecular centrífugo na presente invenção visando permitir a clarificação e enriquecimento do óleo cítrico utilizando fluxo contínuo de matéria-

prima com conseqüente obtenção de correntes contínuas de destilado e resíduo. As adaptações foram relacionadas à instalação de bomba de deslocamento direto 12 para alimentação contínua e instalação de bomba de deslocamento direto com válvulas retentoras 18 para permitir a saída dos produtos sem a perda do vácuo, permitindo trabalhar com fluxo contínuo de processo. A introdução destas bombas também permite que o vácuo fique constante durante a operação e seja mantido na faixa otimizada de operação. As adaptações aqui descritas realizadas no destilador molecular são passíveis de serem realizadas em qualquer equipamento de destilação molecular.

10 A destilação molecular não faz uso de solventes de nenhuma natureza e permite que se trabalhe em temperaturas brandas, evitando, assim, a possibilidade de introdução de mais contaminação, perda de pureza, degradação de amostra e perda de voláteis. Além disso, a destilação molecular ainda apresenta as vantagens de ser rápida (o tempo de permanência da amostra é de menos de 1 minuto), não envolver nenhum material de consumo e não ser laboriosa ou destrutiva.

O processo de acordo com a presente invenção pode ser descrito como segue: Ajusta-se a temperatura de entrada e saída do óleo cítrico no destilador molecular; ajusta-se a temperatura do condensador; liga-se a bomba mecânica responsável pela obtenção da baixa pressão interna do destilador molecular devendo-se operar somente quando a pressão for menor ou igual 0,5 Torr; coloca-se nitrogênio líquido no trap da bomba mecânica para impedir que compostos voláteis alcancem a bomba; ajusta-se a temperatura do evaporador; liga-se o rotor ajustando-se a rotação do mesmo; e introduz-se a amostra de óleo cítrico substancialmente isenta de impurezas diretamente na alimentação do destilador molecular. As frações de destilado e resíduo são recolhidas nas correntes de destilado e resíduo respectivamente. A temperatura de entrada de amostra (alimentação) deve ser mantida controlada e constante para garantir que a amostra entre no sistema nas condições adequadas para sofrer o processo de clarificação e enriquecimento. A faixa otimizada de temperatura de alimentação do óleo cítrico no destilador molecular de acordo com a presente invenção situa-

se entre 30°C e 50°C. A temperatura de alimentação preferencialmente utilizada é de 30°C.

A temperatura aplicada na amostra no momento da destilação, chamada temperatura do evaporador, é uma das mais importantes na definição de como ocorrerá o fracionamento e qual será a qualidade da clarificação. A distância entre o evaporador e o condensador deve ser do livre percurso médio das moléculas para que o tempo de residência seja o menor possível e não ocorram degradações, reações ou combinações entre as moléculas. Quanto mais baixa for a temperatura de evaporação, menor será a degradação ocasionada nos compostos instáveis termicamente, porém, se esta for muito baixa e o vácuo não estiver adequado o resultado não será satisfatório. Para a correta clarificação e obtenção das frações enriquecidas de óleos cítricos, o evaporador do destilador molecular deve operar a uma temperatura de 30°C a 50°C para uma pressão interna ajustada na faixa de 0,3 Torr a 0,5 Torr. Preferencialmente, a temperatura do evaporador deve estar ajustada para 30°C sob uma pressão de 0,3 Torr. A temperatura do condensador deve ser mantida constante do início ao final do processo garantindo o recolhimento da fração adequada da amostra condensada. Para a presente invenção, temperaturas do condensador situadas na faixa de 10°C a 40°C são utilizadas. No entanto, a temperatura de 10°C é utilizada preferencialmente. A temperatura de saída das correntes de resíduo e destilado devem ser controladas e mantidas constantes para garantir que as frações da amostra, ao saírem do sistema, não sofram modificações em suas propriedades físico-químicas e possam ser recolhidas com as características adequadas. Na presente invenção, a temperatura de saída deve estar ajustada dentro de faixa de 30°C a 50°C e, preferencialmente, deve estar ajustada para 30°C.

Para a obtenção das frações enriquecidas como descrito na presente invenção, a velocidade de rotação do rotor do destilador molecular centrífugo utilizado deve ser de 1350 rpm a 1750 rpm. Preferencialmente, opera-se com uma velocidade de rotação do rotor de 1750 rpm.

Através de adaptações realizadas no destilador molecular centrífugo descritas anteriormente, foi possível a clarificação e enriquecimento contínuo das amostras de óleo de laranja. A vazão de alimentação de amostra no destilador

molecular otimizada na presente invenção é de 2,5 a 10 ml/min e, preferencialmente opera-se a uma vazão de 5 ml/min. Etapas adicionais de redestilação do resíduo podem ser introduzidas caso se deseje fracionar o produto com outras composições qualitativas e quantitativas.

5 Na presente invenção, a clarificação e enriquecimento do óleo de laranja através da destilação molecular centrífuga e obtenção de correntes de destilado e resíduo foram comprovadas através de análises utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID) e cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa
10 (CG-MS). A avaliação dos compostos não voláteis, principalmente carotenóides, flavonóides, coumarinas e pectinas e alcalóides, foi realizada por CLAE enquanto que a determinação qualitativa e quantitativa da fração volátil foi realizada por CG-FID e CG-MS. As áreas delimitadas pelos picos resultantes das análises realizadas por CLAE mostradas na Figura 3 são proporcionais à quantidade total
15 de substâncias não voláteis detectadas na amostra (Figura 3A), corrente de resíduo (Figura 3C) e corrente de destilado (Figura 3B). As substâncias não voláteis compreendem flavonóides, carotenóides, coumarinas, pectinas e alcalóides. Como se pode observar, a concentração de substâncias não voláteis no resíduo (Figura 3C) é nitidamente superior à concentração de substância não
20 voláteis na amostra (Figura 3A). A fração correspondente à corrente de destilado (Figura 3B) mostrou-se substancialmente livre de compostos não voláteis. Os resultados de CLAE mostram que o conteúdo inicial de compostos não voláteis e responsáveis pela cor foram eliminados na corrente do destilado em, no mínimo, **99,5%** e foram concentrados na corrente de resíduo em, no mínimo, **523%** em
25 comparação com a amostra de óleo de laranja empregada no experimento.

Os resultados obtidos através da utilização de cromatografia gasosa são mostrados na Figura 4. A amostra inicial de óleo de laranja (Figura 4A), a corrente de resíduo (Figura 4C) e a corrente de destilado (Figura 4B) foram analisadas. Compostos mais voláteis são representados pelos picos com menor tempo de
30 retenção. Os compostos identificados por CG-MS por ordem de eluição foram: alfa pineno, sabineno, mirceno, felandreno, limoneno, não identificado, nonanal, linalol, cineol, careno, citronelal, decanal, neral, geranial, dodecanal, cariofileno,

beta-copaeno, farneseno, retinal, valenceno, beta-sinensal, alfa-sinensal. Os picos com tempo de retenção menor que 2,2 min são oriundos do solvente. A comparação do cromatograma obtido do destilado (Figura 4B) com o cromatograma da amostra (Figura 4A) mostra que os compostos com tempo de retenção menor que 10 minutos (compostos mais voláteis) foram concentrados, o que pode ser confirmado pela maior área delimitada pelos respectivos picos, enquanto que os compostos com tempo de retenção maior que 10 minutos tiveram sua concentração diminuída.

O cromatograma do resíduo (Figura 4C) comparado com o cromatograma da amostra (Figura 4A), mostra que os compostos com tempo de retenção menor que 8 minutos tiveram sua concentração diminuída, enquanto que os compostos com tempo de retenção maior que 8 minutos tiveram sua concentração aumentada, sendo que alguns compostos pouco visíveis na amostra tornaram-se significativos no resíduo. Os resultados obtidos por cromatografia gasosa mostram que a corrente de destilado concentrou os compostos mais voláteis, principalmente alfa-pineno, limoneno, sabineno, mirceno e linalol, e que a corrente de resíduo concentrou os compostos menos voláteis, como valenceno. A composição quantitativa de terpenos do destilado e resíduo pode ser ajustada facilmente por alterações experimentais no sentido de concentrar ou diminuir a presença de compostos através da variação da temperatura do evaporador e vazão de alimentação. A concentração dos compostos mais voláteis na corrente de destilado, quando óleo de laranja foi utilizado, foi de **+137%** e a eliminação dos compostos menos voláteis foi de **-95%**. A concentração dos compostos menos voláteis na corrente do resíduo foi de **+1237%** e a eliminação dos compostos mais voláteis alcançou **-98%**.

As condições cromatográficas de avaliação foram as que seguem:

- para CLAE, coluna uPorasil de 300 x 3,9 mm, fase móvel constituída por etanol:hexano 50:50, v/v; vazão de 2 mL/min, comprimento de onda de 254 e 315 nm, temperatura ambiente; equipamento Waters, detector UV 2480.
- para CG-FID coluna DB-17 de 0,25 mm x 30 m x 0,5 µm; temperatura do injetor de 250°C, temperatura da coluna de 50 °C (2

minutos) até 250°C (5°C / minuto), temperatura do detector de 250°C; gás de arraste hélio; equipamento CG Varian Star 3600 Cx.

- para CG-MS coluna Varian Factor Four de 0,25 mm x 15 m x 0,25 µm; temperatura do injetor de 250°C; temperatura da coluna de 50 °C (2 minutos) até 250°C (5°C / minuto); temperatura da interface de 150°C; gás de arraste hélio; equipamento CG Varian Star 3600 Cx Saturn 2000 GC/MS/MS.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de clarificação e enriquecimento de óleo cítrico isento de impurezas **caracterizado por** utilizar destilação molecular e fluxo contínuo obtendo-se uma corrente de destilado enriquecida em compostos voláteis e uma corrente de resíduo enriquecida em compostos não voláteis, separadas individualmente que ocorre da seguinte forma:

- utilizar um destilador molecular centrífugo modificado que compreende uma bomba de vácuo mecânica (1), bomba de vácuo difusora a óleo (2), trap a frio para vácuo para a proteção da bomba de vácuo (3), válvula de pressão, condensador (4), rotor (5), aquecimento do rotor/evaporador (6), válvula de ajuste fino (7), válvula de alto vácuo (8), válvula do trap (9), recipiente de amostra (10), tubulações de encaminhamento de amostra com manta de aquecimento e termopar para controle da temperatura (11), bomba de deslocamento direto (12), recipiente de destilado (13) e resíduo (14), canais de saída de destilado (15) e resíduo (16) envoltos por manta de aquecimento e termopar para controle de temperatura de saída e válvula de ajuste grosseiro (17) e instalação de bomba de deslocamento direto com válvulas retentoras (18);

- ajustar e manter a temperatura de entrada e saída de óleo de laranja no destilador molecular entre 30°C e 50°C;

- ajustar a temperatura do condensador entre 10°C e 40°C;

- ligar a bomba mecânica e manter a pressão do destilador entre 39,9967 e 66,6612 Pascal;

- colocar nitrogênio líquido no trap da bomba mecânica;

- ajustar a temperatura do evaporador entre 30°C e 50°C;

- ligar o rotor e ajustar a rotação entre 1350 rpm e 1750 rpm;

- submeter o óleo de laranja no destilador molecular centrífugo modificado a uma vazão entre 2,5 a 10 ml/min para formação de um filme líquido fino uniformemente distribuído que passa através do disco aquecido e entra em contato com a superfície do condensador; os compostos mais leves evaporam e condensam; os resíduos constituídos por compostos mais pesados não evaporam e são recolhidos em coletores concêntricos;

- obtenção de uma corrente de destilado concentrada em 137% em relação à amostra de compostos mais voláteis composta por alfa-pineno,

limoneno, sabineno, mirceno e linalol e eliminação de 95% de compostos menos voláteis em relação à amostra; e

- obtenção de uma corrente de resíduo concentrada em 1237% em relação à amostra de compostos menos voláteis composto preferencialmente por valenceno e eliminação de 98% de compostos mais voláteis em relação à amostra.

1/4

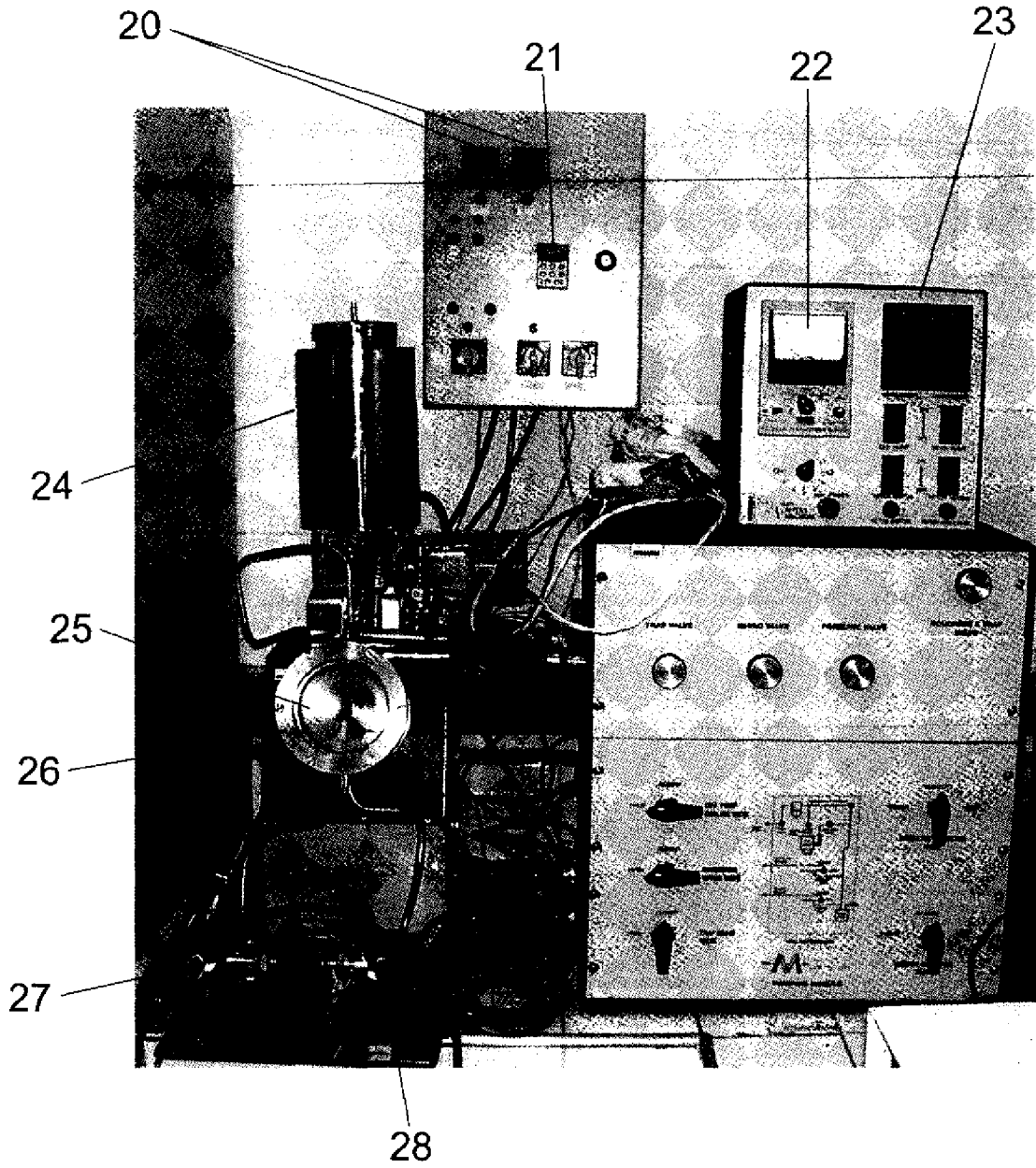


FIG. 1

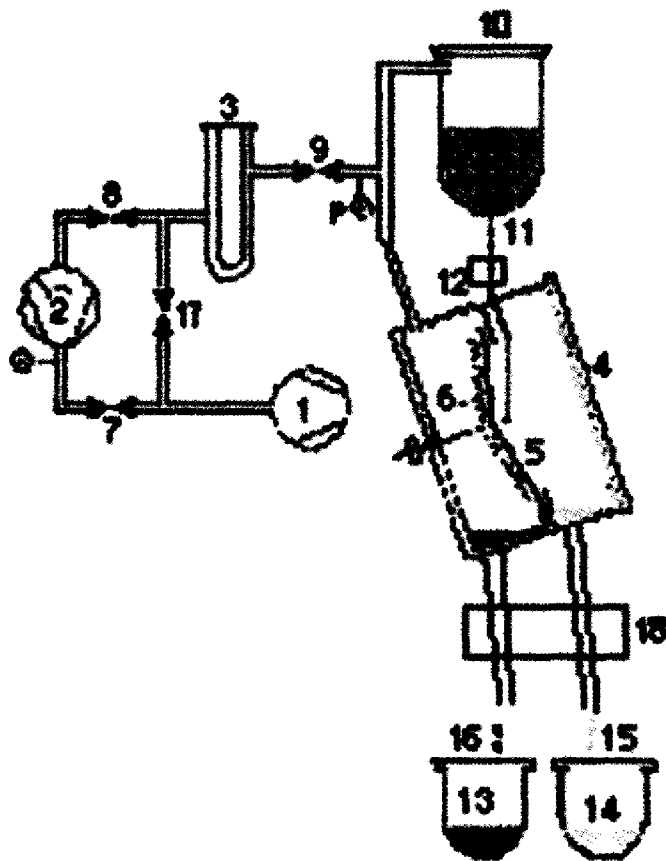


FIG. 2

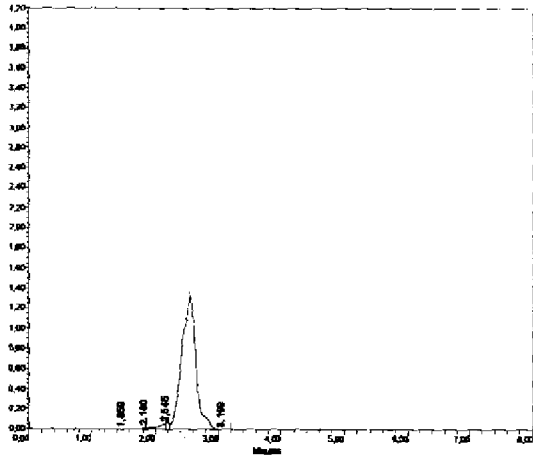


FIG. 3A

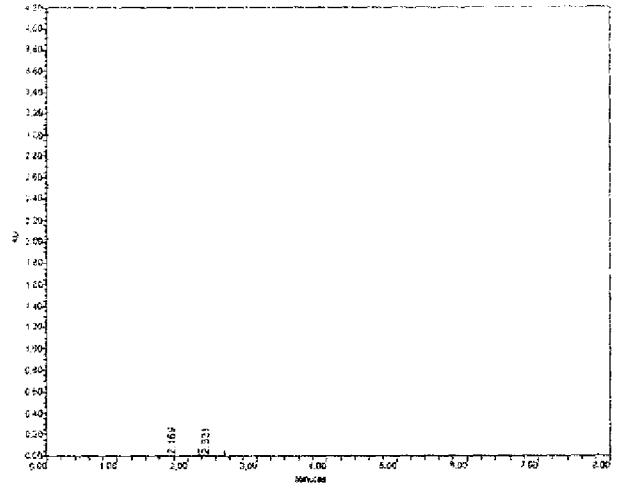


FIG. 3B

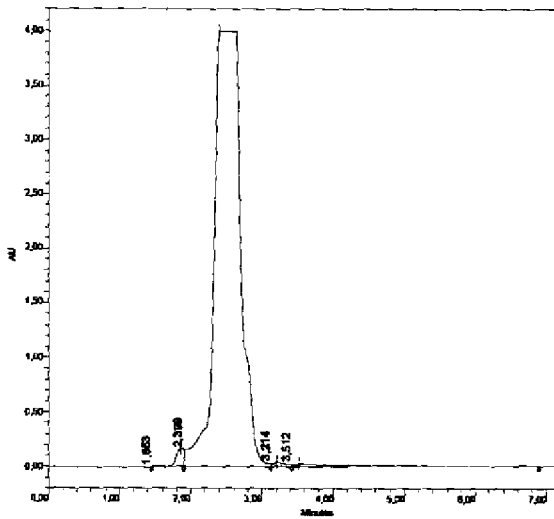


FIG. 3C

FIG. 3

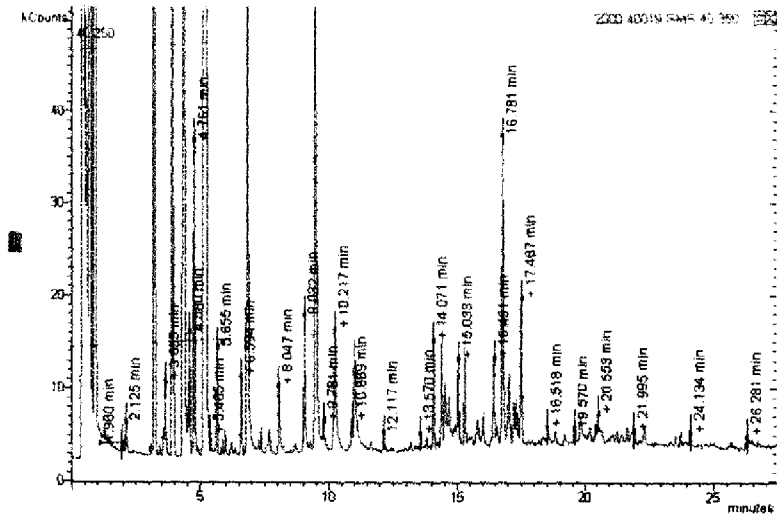


FIG. 4A

FIG. 4B

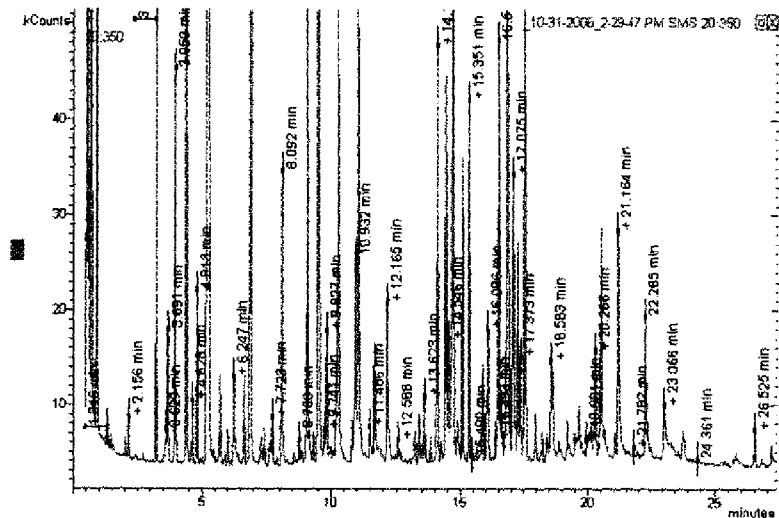
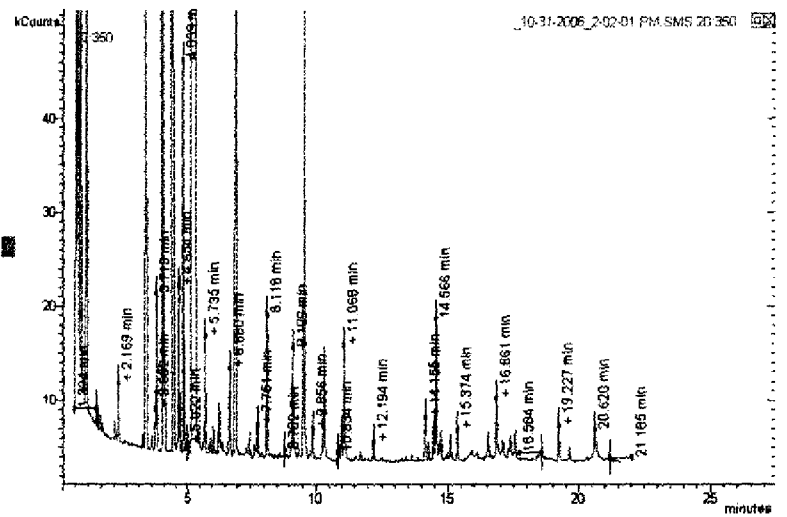


FIG. 4C

FIG. 4