



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E DA DESTILAÇÃO
MOLECULAR DO ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI**

Tycianne Janynne de Oliveira Cabral

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Coorientadora: Prof.^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Natal/RN

Fevereiro de 2020

Tycianne Janynne de Oliveira Cabral

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E DA DESTILAÇÃO
MOLECULAR DO ÓLEO ESSENCIAL DE PATCHOULI**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito necessário para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, sob orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e coorientação da Prof.^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

Natal/RN

Fevereiro de 2020

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Cabral, Tycianne Janyne de Oliveira.
Otimização da extração e da destilação molecular do óleo
essencial de patchouli / Tycianne Janyne de Oliveira Cabral. -
2020.
141f.: il.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal,
2020.

Orientador: Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.
Coorientador: Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

1. Óleo essencial - Tese. 2. Pogostemon Cablin - Tese. 3.
Hidrodestilação - Tese. 4. Destilação Molecular - Tese. I. Dantas
Neto, Afonso Avelino. II. Dantas, Tereza Neuma de Castro. III.
Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.52/.54

CABRAL, Tycianne Janynne de Oliveira – Otimização da extração e da destilação molecular do óleo essencial de patchouli. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Simulação, otimização e controle de processos. Natal – RN, 2020.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Danas Neto

Coorientadora: Prof.^a Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

RESUMO: Uma das maiores dificuldades em se trabalhar com matérias-primas e insumos provenientes de fontes naturais é o cumprimento das normas de purificação. Nesse sentido, foi realizado o estudo da extração e destilação molecular do óleo essencial de patchouli, buscando melhorar sua qualidade, sem causar a degradação dos seus componentes. Primeiramente, realizou-se um estudo comparativo entre as espécies *Pogostemon Cablin* e *Pogostemon Heyneanus*, cultivadas no Nordeste Brasileiro, por meio da análise de parâmetros através do processo de hidrodestilação. O rendimento de extração a partir das folhas do *P. Cablin* foi 4,45 vezes maior do que o *P. Heyneanus*. As condições ótimas para a extração a partir da espécie *P. Cablin* foram: tempo de extração de 180 min, volume de solvente de 700 mL e extração a partir das folhas. Para a espécie *P. Heyneanus*, o tempo de extração de 150 min, volume de extração de 700 mL e a extração a partir das folhas foram as condições ótimas de extração. As análises cromatográficas revelaram que as extrações em meio neutro, ácido e básico do óleo a partir do *P. Cablin* mostraram percentuais de patchoulol de 60,45 %, 7,10 %, e 61,05 %, respectivamente. Enquanto que para a espécie *P. Heyneanus*, os percentuais de patchoulol foram de 14,72%, 13,79 % e 36,06 %, respectivamente. No estudo da cinética de extração, dois modelos cinéticos (pseudo-primeira ordem e difusão não-estacionário) foram aplicados para ajustar os dados experimentais. As variações de dois parâmetros (razão soluto/solvente e potência de aquecimento) foram analisadas sobre a cinética. Os resultados mostraram que o modelo de difusão não-estacionário melhor descreveu o processo de hidrodestilação do óleo essencial de patchouli. A maior quantidade de óleo essencial foi obtida na proporção 1:23 de soluto/solvente (g.mL^{-1}) e na potência de aquecimento de 470 W. Após a otimização do processo de extração, foi realizada a destilação molecular do óleo para obter frações ricas em patchoulol, utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e a Rede Neural Artificial (RNA). Três variáveis foram estudadas: temperatura do evaporador, temperatura do condensador e velocidade de agitação. As condições ótimas obtidas pelo planejamento experimental foram: temperatura de evaporação de 85 °C, temperatura do condensador de 10 °C e a velocidade de agitação de 600 RPM. Estas condições geraram uma concentração de

62,344 % de patchoulol no resíduo, atingindo uma recuperação de 74,22 %. Os resultados obtidos pela RNA demonstraram uma boa capacidade de previsão, e pode ser usado em conjunto com a MSR para a modelagem do processo de enriquecimento do patchoulol. O estudo da influência da temperatura e do percentual de patchoulol sobre a viscosidade do óleo foi realizado. Observou-se que além da temperatura, o percentual de patchoulol é um dos fatores que exerce influência sobre a viscosidade das amostras. O estudo mostrou grande relevância com possível aplicação industrial, uma vez que promoveu a concentração do óleo de patchouli em patchoulol.

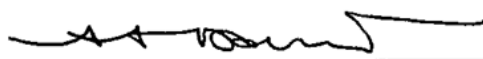
Palavras chaves: *Óleo essencial, Pogostemon Cablin, Hidrodestilação, Destilação molecular.*

Tycianne Janyne de Oliveira Cabral

**OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO E DA DESTILAÇÃO MOLECULAR DO ÓLEO
ESSENCIAL DE PATCHOULI**

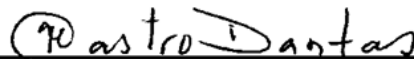
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

APROVADA EM: 14/02/2020



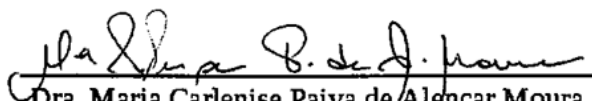
Prof.º Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Orientador - UFRN



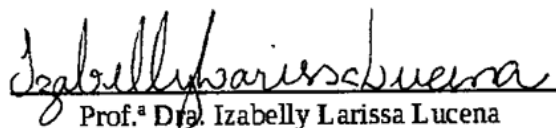
Prof.ª Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

Coorientadora - UFRN



Dra. Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura

Membro Interno à Instituição - UFRN



Prof.ª Dra. Izabelly Larissa Lucena

Membro Externo à Instituição - UFRSA



Prof.ª Dra. Mônica Rodrigues de Oliveira

Membro Externo à Instituição - UFRSA

ABSTRACT

One of the biggest difficulties in working with raw materials and inputs from natural sources is meeting the purification standards. In this sense, the study of the extraction and distillation of the essential oil of patchouli was performed, to improve its quality without causing the degradation of its components. First, a comparative study was conducted between the *Pogostemon Cablin* and *Pogostemon Heyneanus* species, cultivated in the Brazilian Northeast, through parameter analysis using the hydrodistillation process. The parameters studied were extraction time, volum and pH of the solvent and part of the plant. The extraction yield from leaves of *P. Cablin* was 4.45 times higher than *P. Heyneanus*. The optimum conditions for extraction from *P. Cablin* species were: 180 min extraction time, 700 mL solvent volum and extraction from leaves. For *P. Heyneanus* species, 150 min extraction time, 700 mL extraction volume, and extraction from leaves were the optimal extraction conditions. Chromatographic analyzes revealed that extracts in neutral, acid and basic medium from *P. Cablin* showed patchoulol percentages of 60.45%, 7.10%, and 61.05%, respectively. While for *P. Heyneanus* species, the percentages of patchoulol were 14.72%, 13.79%, and 36.06%, respectively. In the study of extraction kinetics, two kinetic models (pseudo first order and non-stationary diffusion) were applied to adjust the experimental data. The variation of two parameters (solute/solvent ratio and heating power) were analyzed on the kinetics. The results showed that the non-stationary diffusion model best described the patchouli essential oil hydrodistillation process. The highest amount of essential oil was obtained at a ratio of 1:23 solute/solvent (g.mL^{-1}) and a heating power of 470 W. After optimization of the extraction process, molecular distillation of the oil was performed to obtain fractions rich in patchoulol using Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Network (ANN). Three variables were studied: evaporator temperature, condenser temperature, and agitation speed. The optimal conditions obtained by the experimental design were: evaporation temperature of 85 °C, condenser temperature of 10 °C, and agitation speed of 600 RPM. These conditions generated a concentration of 62.344% of patchoulol in the residue, reaching a recovery of 74.22%. The results obtained by ANN have demonstrated good predictability and can be used in conjunction with RSM for modeling the patchoulol enrichment process. The study of the influence of temperature and percentage of patchoulol on the oil viscosity was carried out for the residual streams. It was observed that percentage of patchoulol is one of the factors that influences the viscosity of the samples. The study showed great relevance with possible industrial application, because it promoted the concentration of patchouli oil in patchoulol.

Keywords: *Essential oil, Pogostemon Cablin, Hydrodistillation, Molecular distillation.*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente ao meu Deus, que me capacitou e orientou durante essa jornada, e à minha família, por todo amor, companheirismo e cumplicidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar toda a capacidade necessária para o desenvolvimento do trabalho; por me ajudar, proteger e me amar de uma maneira incondicional.

Aos meus pais, Humberto e Lília, que sempre me incentivaram na caminhada estudantil e me ajudaram a atingir todos os sonhos.

Ao meu irmão, Humberto Filho, meu amigo, companheiro e cúmplice de todas as horas.

Ao meu esposo, Ádller de Oliveira, por todo amor, lealdade e sintonia, estando comigo em todos os momentos. Obrigada por sempre me apoiar e por me fazer a mulher mais feliz desse mundo.

Aos meus orientadores, professor Afonso Avelino e professora Tereza Neuma, por todos os ensinamentos acadêmicos e de vida. Obrigada por toda confiança e por ter me conduzido durante toda essa minha caminhada na Pós-graduação. Recebam a minha eterna gratidão.

Aos grandes amigos Paula Romyne, Grégory, Luiz Eduardo, Daniel Nobre, Daniel Godoy, Lívia e Gabriela, por todos os momentos compartilhados, todas as palavras de incentivo e por todo o carinho que sempre demonstram por mim. Vocês foram o meu alicerce quando mais precisei.

Aos companheiros de LTT, Katherine, Luíza, Thamires, Elayne, Henrique Borges, Andrey, Ewerton, Rafaelly, Joherbson, Valdivino, Ammary, Carol e Dennys. Meus mais sinceros agradecimentos pelos inúmeros momentos de sorrisos e ensinamentos.

Aos professores Humberto Neves e Rosélia, pelos ensinamentos acadêmicos e por toda ajuda de grande relevância nessa jornada.

Aos professores da banca, Mônica, Izabelly e Carlenise, por toda a contribuição e disponibilidade em ajudar para a melhoria desse trabalho.

Agradeço aos técnicos Thyrone e Elânia, por toda paciência e ajuda com as análises necessárias na tese.

À indústria de óleos essenciais Raros, por todo o apoio nessa pesquisa e à Eduardo, engenheiro agrônomo, por toda a disponibilidade e ajuda prestada.

Por fim meus agradecimentos ao Instituto de Química, LTT e NUPPRAR, pelo apoio laboratorial, e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela formação e apoio financeiro junto a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aparato experimental para hidrodestilação.	27
Figura 2 - Formação de uma molécula terpenóide.	28
Figura 3 - Formação de uma molécula de fenilpropanóide.	29
Figura 4 - Patchouli (<i>Pogostemon Cablin</i>).	31
Figura 5 - Estruturas do patchoulol e do α -patchouleno.	32
Figura 6 - Patchouli (<i>Pogostemon Heyneanus</i>).	33
Figura 7 - Curva de pressão de vapor de uma substância pura.	40
Figura 8 - Destilador molecular centrífugo.	42
Figura 9 - Destilador molecular de filme descendente.	43
Figura 10 - Configuração de uma rede neural artificial.	44
Figura 11 - Extração de óleo a partir das partes da planta do <i>P. Cablin</i> (a) e do <i>P. Heyneanus</i> (b) nas condições de 120 minutos de extração e 700 mL de solvente.	57
Figura 12 – Perfis de extração do óleo com a variação do solvente a partir das folhas de patchouli, utilizando a condição de 120 minutos.	58
Figura 13 - Perfis da extração do óleo a partir das folhas do patchouli com a variação do tempo, utilizando 700 mL de solvente.	59
Figura 14 - Cromatogramas dos óleos extraídos em meio ácido (a) e meio básico (b) a partir do <i>P. Cablin</i>	60
Figura 15 - Cromatogramas dos óleos extraídos em meio ácido (a) e meio básico (b) a partir do <i>P. Heyneanus</i>	61
Figura 16 - Fusão dos cromatogramas dos óleos extraídos em meio ácido e meio básico para o (a) <i>P. Cablin</i> e (b) <i>P. Heyneanus</i>	61
Figura 17 - Variação da razão soluto/solvente na extração do óleo de patchouli, utilizando a potência de aquecimento de 470 W.	72
Figura 18 - Variação da potência de aquecimento na extração do óleo de patchouli, utilizando a razão soluto/solvente de 1:23.	73
Figura 19 - Aplicação dos modelos cinéticos de hidrodestilação diante da variação da razão soluto/solvente: (a) Modelo cinético de difusão não-estacionário e (b) modelo de pseudo-primeira ordem.	74
Figura 20 - Aplicação dos modelos cinéticos de hidrodestilação diante da variação da potência de aquecimento: (a) modelo cinético de difusão não-estacionário e (b) modelo cinético de pseudo-primeira ordem.	74

Figura 21 - Representação esquemática do destilador molecular de filme descendente.....	82
Figura 22 - Estrutura da rede neural utilizada na destilação molecular do óleo de patchouli. .	85
Figura 23 - Percentual de resíduo (% R) em função da temperatura do evaporador (T_{evap}) e temperatura do condensador (T_{cond}), com velocidade de agitação constante, utilizando destilação molecular.	90
Figura 24 - Percentual de patchoulol no resíduo (% PR) em função da temperatura do evaporador (T_{evap}) e velocidade de agitação (V), com temperatura do condensador constante, utilizando destilação molecular.	92
Figura 25 - Percentual de patchoulol no resíduo (% PR) em função da temperatura do condensador (T_{cond}) e velocidade de agitação (V), com temperatura do evaporador constante, utilizando destilação molecular.	92
Figura 26 - Gráfico da RNA mostrando os resultados previstos e os resultados reais para o percentual de resíduo.	94
Figura 27 - Gráfico da RNA mostrando os resultados previstos e os resultados reais, para o percentual de patchoulol no resíduo.	95
Figura 28 - Taxa de cisalhamento <i>versus</i> tensão de cisalhamento da fração 1 de destilado. .	102
Figura 29 - Taxa de cisalhamento <i>versus</i> tensão de cisalhamento da fração 1 de resíduo.....	102
Figura 30 - Taxa de cisalhamento <i>versus</i> viscosidade da fração 1 de destilado.....	103
Figura 31 - Taxa de cisalhamento <i>versus</i> viscosidade da fração 1 de resíduo	103
Figura 32 - Efeito da temperatura de análise na viscosidade dinâmica das frações de destilado.	105
Figura 33 - Efeito da temperatura de análise na viscosidade dinâmica das frações de resíduo.	105
Figura 34 - Relação linear entre $\ln(\eta) \times (1/T)$ para as frações de destilado obtidas por destilação molecular.	107
Figura 35 - Relação linear entre $\ln(\eta) \times (1/T)$ para as frações de resíduo obtidas por destilação molecular.	107
Figura 36 - Cromatograma da corrente de destilado obtida na temperatura de 80 °C no destilador molecular.	108
Figura 37 - Cromatograma da corrente de resíduo obtida na temperatura de 80 °C no destilador molecular.	109
Figura 38 - Variação da concentração de patchoulol no óleo de patchouli com o aumento ..	110
Figura 39 - Valores observados <i>versus</i> valores preditos.	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais óleos essenciais no mercado mundial.....	30
Tabela 2 - Desenvolvimento do processo de destilação molecular.	49
Tabela 3 - Parâmetros do processo de extração dos óleos das espécies <i>P. Cablin</i> e <i>P. Heyneanus</i>	56
Tabela 4 - Composição química dos óleos a partir do <i>P. Cablin</i> e <i>P. Heyneanus</i> com a modificação do pH do solvente na hidrodestilação.	62
Tabela 5 - Propriedades físicas do óleo de patchouli (<i>P. Cablin</i> e <i>P. Heyneanus</i>).	64
Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de difusão não-estacionário e pseudo-primeira ordem para a variação da razão soluto/solvente (RSS) e potência de aquecimento.	75
Tabela 7 - Percentagens (área) dos constituintes do óleo de patchouli a partir de diferentes técnicas de hidrodestilação.	76
Tabela 8 - Condições de operação do destilador molecular KDL-1.....	82
Tabela 9 - Planejamento experimental do tipo composto central e os dados experimentais....	84
Tabela 10 - Rendimentos de correntes de resíduos e de destilados.....	87
Tabela 11 - Composição do óleo de patchouli (<i>Pogostemon Cablin</i>) e das correntes geradas pelo ensaio 8 (Temperatura do evaporador = 100 °C, Temperatura do condensador = 15 °C e Velocidade de agitação = 500 RPM).....	87
Tabela 12 - Efeito das variáveis sobre o percentual de resíduo.....	89
Tabela 13 - Análise de variância para o percentual de resíduo na destilação molecular do óleo de patchouli.	89
Tabela 14 - Efeitos dos parâmetros sobre a resposta percentual de patchoulol no resíduo.....	91
Tabela 15 - Anova do percentual de patchoulol a 95% de confiança.....	91
Tabela 16 - Variáveis do processo, resultados experimentais, resultados da RNA e percentuais de erro relativo para o resíduo.	93
Tabela 17 - Variáveis do processo, resultados experimentais, resultados da RNA e erros relativo para o percentual de patchoulol no resíduo.	93
Tabela 18 - Frações resultantes do processo de destilação molecular com a variação da temperatura do evaporador.	100
Tabela 19 - Viscosidades das frações de resíduo e destilado obtidas por destilação molecular.	104
Tabela 20 - Valores do fator pré-exponencial (A) e da energia de ativação (Ea) obtidos da equação de Arrhenius (Eq. 20) para as frações de destilado e resíduo.....	107

Tabela 21 - Viscosidades e concentrações de patchoulol nas correntes de resíduo analisadas à 25°C.....	109
Tabela 22 - Erros relativos obtidos entre os valores experimentais e preditos pelo modelo para a viscosidade.....	111
Tabela 23 - Parâmetros estimados do modelo matemático da viscosidade com influência do percentual de patchoulol e temperatura.	111

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

DM - Destilador Molecular

ρ - Massa específica

D_{eff} - Coeficiente de difusão efetivo.

τ - Tensão de cisalhamento

γ - Taxa de cisalhamento

q - Rendimento de óleo essencial no tempo t

q_0 - Concentração média inicial de óleo essencial

b - Representa a rápida destilação do óleo (lavagem)

k - Representa a destilação lenta (difusão)

$q(t)$ - Massa de analito extraído após o tempo t

k_1 - Constante de taxa do modelo de primeira ordem que descreve a eficiência da extração

LCM = livre caminho médio das moléculas

δ - Diâmetro da molécula

N - Número de moléculas por unidade de volume

E_i - Taxa de evaporação do processo de destilação molecular

P_i^{vapor} - Pressão de vapor do componente na superfície do filme

M_i - Peso molecular

R - Constante universal dos gases

T_s - Temperatura da superfície do evaporador

RNA - Rede neural artificial

MSR - Metodologia de superfície de resposta

GC/MS - Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa

TR - Tempo de Retenção

IK - Índice de Kovats

CW - Extração do óleo do *P. Cablin* em meio neutro

CA - Extração do óleo do *P. Cablin* em meio ácido

CB - Extração do óleo do *P. Cablin* em meio básico

HW - Extração do óleo do *P. Heyneanus* em meio básico

HA - Extração do *P. Heyneanus* em meio ácido

HB - Extração do *P. Heyneanus* em meio básico

R^2 - Coeficiente de determinação

SQR - Soma quadrática residual
ERM - Erro relativo médio
 T_{evap} - Temperatura do evaporador
 T_{cond} - Temperatura do condensador
V - Velocidade de agitação
% R - Percentual de resíduo
% PR - Percentual de patchoulol no resíduo
 Y_{exp} - Representa os dados experimentais
 Y_{RNA} - Resultado obtido pelo modelo de RNA
Y - Valor médio experimental
OB - Óleo bruto
D8 - Corrente de destilado resultante do ensaio 8
R8 - Corrente de resíduo resultante do ensaio 8
Ea - Energia de ativação
R - Constante universal dos gases
 Y'_i - Valor de η obtido pelo modelo
n - Número de ensaios
p - Número de parâmetros utilizadas na equação
 η - Viscosidade

SUMÁRIO

1. Introdução Geral	19
1.1. Objetivos	21
1.1.1. Gerais	21
1.1.2. Específicos	21
2. Aspectos Teóricos	25
2.1. Óleos Essenciais	25
2.2. Métodos de extração de óleos essenciais.....	26
2.3. Constituintes dos óleos essenciais	27
2.3.1. Terpenóides.....	28
2.3.2. Fenilpropanóides.....	29
2.4. Mercado de óleos essenciais.....	29
2.5. Patchouli.....	31
2.6. Secagem de plantas aromáticas	33
2.7. Viscosidade de óleos	34
2.8. Cinética de extração	35
2.8.1. Modelo de difusão não-estacionário	36
2.8.2. Modelo de pseudo-primeira ordem.....	37
2.9. Destilação molecular	37
2.9.1. Descrição do processo	38
2.9.2. Principais variáveis do processo de destilação molecular	39
2.9.3. Equipamentos de destilação molecular.....	41
2.10. Redes neurais artificiais.....	43
3. Estado da Arte	46
3.1. Extração de óleo essenciais	46
3.2. Cinética de extração de óleos essenciais	47
3.3. Destilação molecular de óleos essenciais	49
3.4. Viscosidade de óleos essenciais	51
4. Artigo 1	53
4.1. Resumo	53
4.2. Introdução.....	53
4.3. Materiais e métodos.....	55
4.3.1. Materiais	55
4.3.2. Procedimento de extração.....	55

4.3.3. Cromatografia à gás - Espectrômetro de massa.....	56
4.4. Resultados e discussão	57
4.4.1. Influência da extração de óleo de patchouli a partir de diferentes partes da planta	57
4.4.2. Influência do volume de solvente na extração do óleo essencial de patchouli	58
4.4.3. Influência do tempo na extração do óleo de patchouli	59
4.4.4. Influência da variação de pH na extração de solvente do óleo de patchouli ..	59
4.4.5. Análise das propriedades físicas dos óleos de Patchouli	64
4.5. Conclusões.....	64
5. Artigo 2.....	67
5.1. Resumo	67
5.2. Introdução.....	67
5.4. Materiais e métodos.....	68
5.4.1. Material vegetal	68
5.4.2. Hidrodestilação	68
5.4.3. Cinética de hidrodestilação	69
5.4.4. Técnicas de hidrodestilação	70
5.4.5. Cromatografia à Gás acoplada ao espectrômetro de massa.....	71
5.5. Resultados e discussão	71
5.5.1. Efeitos dos parâmetros operacionais.....	71
5.5.2. Modelo cinético	73
5.5.3. Influência das técnicas de hidrodestilação no rendimento e na composição do óleo de patchouli	75
5.6. Conclusões.....	77
6. Artigo 3.....	79
6.1. Resumo	79
6.2. Introdução.....	79
6.2. Materiais e métodos.....	81
6.2.1. Materiais	81
6.2.2. Processo de destilação molecular	81
6.2.3. Planejamento Experimental	83
6.2.4. Cromatografia gasosa / espectroscopia de massa (CG / EM).....	84
6.2.5. Modelagem da destilação molecular utilizando redes neurais artificiais (RNA)	85
6.3. Resultados e discussão	86
6.3.1. Caracterização do óleo de patchouli	86
6.3.2. Influência de fatores sobre a destilação molecular do óleo de patchouli	88

6.4. Conclusões.....	95
7. Artigo 4.....	98
7.1. Resumo	98
7.2. Introdução.....	98
7.3. Materiais e métodos.....	99
7.3.1. Materiais	99
7.3.2. Determinação da reologia	99
7.3.3. Destilação molecular	100
7.3.4. Análise por cromatografia gasosa.....	101
7.4. Resultados e discussões	101
7.4.1. Influência da temperatura na viscosidade das frações de resíduo do óleo de patchouli.....	104
7.4.2. Influência do percentual de patchoulol na viscosidade do óleo de patchouli	108
7.4. Conclusões.....	112
8. Conclusões gerais	114
Referências Bibliográficas	117
A. Introdução Geral, Aspectos Teóricos e Estado da Arte.....	117
B. Artigo 1	128
C. Artigo 2.....	131
D. Artigo 3.....	134
E. Artigo 4	139

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução Geral

O estudo de substâncias extraídas de plantas tem se mostrado de grande importância ao longo dos anos, seja pela grande diversidade biológica existente ou pelas potencialidades que apresentam. As plantas aromáticas, em especial, além do seu uso devido à presença de óleos voláteis ou essenciais, são ainda frequentemente destinadas à área medicinal. Alguns óleos essenciais podem ser utilizados nas indústrias de perfumes, cosméticos e alimentos, ou ainda ser utilizados na elaboração de produtos farmacêuticos e inseticidas, por possuírem atividades biológicas (WILDWOOD, 1994).

Diversas plantas medicinais, aromáticas e condimentares são cultivadas e comercializadas no Brasil e no mundo. Dentre elas, destaca-se o patchouli, a qual se caracteriza como uma planta herbácea perene do Sul e Sudeste Asiático (MAHESHARI *et al.*, 1993). O óleo essencial de patchouli apresenta diversas propriedades medicinais, como anti-inflamatória, afrodisíaca, antidepressiva, adstringente, sedativo, diurético, tônico, bactericida e fungicida (ZHAO *et al.*, 2005; BUNRATHEP *et al.*, 2006). Além disso, tem grande importância comercial, uma vez que é amplamente utilizado em indústrias de fragrâncias para a produção de sabonetes, perfumes e produtos cosméticos (SWAMY & SINNIHAH, 2015). Apesar de ser cultivada em muitos países, como Índia, Malásia, China e Vietnã, ainda é crescente a sua demanda do mercado global (SWAMY & SINNIHAH, 2016).

Algumas técnicas convencionais e avançadas podem ser utilizadas para extrair óleos essenciais. Dentre os métodos convencionais, destacam-se a hidrodestilação, destilação por arraste a vapor, extração por meio da utilização de solvente e prensagem à frio (ASBAHANI *et al.*, 2015; GUAN *et al.*, 2007). Outros métodos vêm sendo desenvolvidos, como a extração assistida por ultrassom (ASBAHANI *et al.*, 2015; TAVAKOLPOUR *et al.*, 2017), extração supercrítica (ASBAHANI *et al.*, 2015; GUAN *et al.*, 2007), extração assistida por micro-ondas (GAVAHIAN *et al.*, 2015) e a extração assistida por aquecimento ôhmico (DAMYEH *et al.*, 2016; TABAN, SAHARKHIZ & NIAKOUSARI, 2018). O óleo de patchouli é geralmente extraído por hidrodestilação a partir das folhas, caules e galhos, por ser um método simples e de baixo custo de operação. Nesse processo, as células que contêm óleo essencial passam por algumas modificações físicas devido ao processo de difusão térmica, que promove a extração do óleo juntamente com vapores de água (SOLANKI, DESAI & PARIKH, 2018).

O conteúdo do óleo essencial nas plantas aromáticas pode variar consideravelmente de espécie para espécie, parâmetros climáticos e fatores agrônômicos como fertilização, irrigação e principalmente a fase de desenvolvimento da planta na data de colheita (KERROLA,

GALAMBOSI & KALLIO, 1994). A partir do óleo de patchouli, já foram identificados cerca de 140 componentes, os quais se classificam em algumas classes principais, como os sesquiterpenóides (ZHOU *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2017), flavonóides (LI *et al.*, 2011), esteróides (ZHOU *et al.*, 2013), fenilpropanóides (LI *et al.*, 2013), triterpenóides (ZHOU *et al.*, 2013), entre outros compostos, como alcalóides, ácidos orgânicos, ligninas, glicosídeos, álcoois, aldeídos (SWAMY & SINNIHAH, 2015). A maioria dos sesquiterpenóides já identificados derivam dos compostos patchoulol, α -patchouleno, β -patchouleno e guaiano (LIU *et al.*, 2015).

Uma das maiores dificuldades encontradas no estudo dos óleos essenciais é o isolamento e purificação dos constituintes com o intuito de garantir a qualidade necessária para a sua aplicação segura no mercado. Algumas técnicas podem ser utilizadas para a purificação de óleos essenciais, como a destilação convencional, extração líquido-líquido, cristalização, membranas, adsorção, entre outras (LUTISAN & CVENGROS, 1995; HINCHLIFFE & PORTER, 2000). No entanto, algumas dificuldades são encontradas na aplicação desses métodos devido à instabilidade térmica dos compostos presentes nos óleos. Nesse sentido, a Destilação Molecular (DM) surge como um método potencial que permite isolar compostos com sensibilidade térmica, reduzindo o risco de decomposição de produtos, como vitaminas e óleos essenciais (JIANG *et al.*, 2006; CHANG *et al.*, 2001; LAORETANI & IRIBARREN, 2018). A DM não necessita da utilização de solventes para fracionar os componentes dos óleos, gerando um menor desperdício e garantindo um processo com maior segurança e mais economia quando comparado com outros (CRAUSE & NIEUWOUDT, 2003).

A destilação molecular configura-se como um caso particular de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação. Nesse tipo de destilação, a superfície de evaporação e a superfície de condensação devem estar separadas entre si por uma distância da ordem de grandeza do livre caminho médio das moléculas evaporadas (LAORETANI & IRIBARREN, 2018). O livre caminho médio das moléculas é um parâmetro determinante para a separação dos diferentes componentes dos óleos (BORGARELLO *et al.*, 2015; OLMEDO, NEPOTE & GROSSO, 2014; WANG *et al.*, 2010), uma vez que moléculas leves possuem um maior livre caminho médio e as pesadas, um menor livre caminho médio. Assim, as moléculas leves atingirão o condensador rapidamente, já que encontrarão um caminho relativamente livre. Por esse motivo, a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio (HICKMAN, 1943).

Os resultados obtidos pelo presente trabalho estão divididos em artigos. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre extração de óleos essenciais, óleo de patchouli, destilação molecular, bem como um estado da arte (Capítulo 3) relatando pesquisas desenvolvidas nessa área de estudo. O Capítulo 4 compreende o primeiro artigo, no qual foi realizado um estudo sobre a influência de determinados fatores no processo de extração do óleo de patchouli a partir das espécies *Pogostemon Cablin* e *Pogostemon Heyneanus*, cultivadas no Nordeste do Brasil, estabelecendo um comparativo entre os óleos obtidos. No Capítulo 5, apresenta-se uma avaliação da cinética de extração do óleo, bem como um estudo de diferentes técnicas de hidro-destilação. O Capítulo 6 refere-se ao enriquecimento do óleo em patchoulol, utilizando destilação molecular através de duas metodologias (planejamento experimental e redes neurais artificiais). O Capítulo 7 consiste no estudo das propriedades reológicas do óleo de patchouli e de suas correntes produzidas por destilação molecular. Por fim, o Capítulo 8 apresenta as conclusões gerais sobre os estudos realizados.

1.1. Objetivos

1.1.1. Gerais

Avaliar o processo de extração do óleo essencial de patchouli por hidrodestilação e enriquecer o óleo de patchouli em patchoulol através do processo de destilação molecular.

1.1.2. Específicos

Os objetivos específicos dessa pesquisa foram subdivididos em capítulos que compreendem os artigos gerados a partir dos estudos realizados.

Capítulo 4: Comparação da composição química e dos parâmetros da extração dos óleos essenciais a partir das espécies *Pogostemon Cablin* Benth e *Pogostemon Heyneanus* Benth cultivadas no Nordeste Brasileiro

- Avaliação da influência do tempo de extração dos óleos sobre o rendimento a partir das espécies *Pogostemon Cablin* e *Pogostemon Heyneanus*;
- Influência do volume de solvente (água) na extração do óleo a partir das duas espécies em estudo;
- Avaliação da extração de óleos essenciais a partir dos galhos, folhas e partes aéreas inteiras das duas espécies em estudo;
- Estudo da influência do pH do solvente (água) sobre o rendimento e composição do óleo essencial das duas espécies em estudo;

- Determinação da condição ótima do processo de extração dos óleos essenciais a partir das espécies estudadas.

Capítulo 5: Obtenção do óleo essencial de patchouli (*Pogostemon Cablin*): cinética de extração e aplicação de diferentes técnicas de hidrodestilação

- Estudo da razão soluto/solvente sobre a cinética de hidrodestilação do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*);
- Estudo da potência de aquecimento sobre a cinética de hidrodestilação do óleo de patchouli;
- Aplicação de dois modelos cinéticos: modelo cinético de pseudo-primeira ordem e modelo de difusão não-estacionário;
- Aplicação de três diferentes técnicas de hidrodestilação, avaliando a influência sobre o rendimento e composição do óleo essencial.

Capítulo 6: Enriquecimento de patchoulol extraído do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*) por destilação molecular usando modelos de superfície de resposta e redes neurais artificiais

- Realização de um planejamento experimental com o intuito de concentrar patchoulol a partir do óleo estudado (*Pogostemon Cablin*), avaliando a influência dos fatores temperatura do evaporador, temperatura do condensador e rotação do sistema sobre duas diferentes respostas: percentual de resíduo e percentual de patchoulol no resíduo;
- Caracterização das correntes (resíduo e destilado) com a destilação molecular, quantificando os componentes presentes;
- Aplicação de uma rede neural artificial para modelar o sistema de concentração de patchoulol a partir do óleo de patchouli;
- Comparação das técnicas de planejamento experimental e rede neural artificial no processo estudado;

Capítulo 7: Estudo reológico das frações do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*) obtidas por destilação molecular.

- Estudo da influência da temperatura do evaporador sobre a viscosidade das correntes de destilado e resíduo produzidas por destilação molecular;
- Estudo da influência da composição do óleo de patchouli sobre a viscosidade;
- Desenvolvimento de equações matemáticas para cálculo da viscosidade do óleo do patchouli com base na influência da temperatura e do percentual de patchoulol.

Assim, através da realização desses objetivos será possível garantir a qualidade do óleo essencial estudado, podendo potencializar a produção de produtos de interesse de várias indústrias, em especial, a farmacêutica e cosmética.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

Neste capítulo conceitos fundamentais relacionados com o tema da tese serão abordados. Inicia-se pela definição de óleos essenciais, ressaltando pontos, como composição, mercado mundial, métodos de extração, viscosidade e aplicações. Em seguida, serão apresentados alguns dos principais modelos cinéticos utilizados para descrever o processo de extração de óleos. Por fim, será abordado o método de destilação molecular, abrangendo as características do processo, principais variáveis e tipos de destiladores.

2.1. Óleos Essenciais

Relatos apontam que os óleos essenciais são utilizados desde antes da Era Cristã, em especial pelos países orientais, como Egito, Pérsia, Japão, China e Índia. Mas, somente em meados do século XVIII, iniciaram-se as caracterizações químicas dos óleos, promovendo a evolução de conhecimentos técnicos (VITTI & BRITO, 2003).

Segundo a *International Standard Organization* (ISO), conforme descrito por Simões e Spitzer (2001), os óleos voláteis caracterizam-se como produtos obtidos de plantas através do método de destilação por arraste a vapor, bem como os produtos obtidos através da prensagem das sementes de frutos cítricos. São misturas complexas de substâncias lipofílicas, também chamadas de óleos essenciais ou etéreos, e geralmente são odoríferas e líquidas. Os compostos oxigenados são os maiores responsáveis pelo aroma dos óleos essenciais, sendo representados pelos aldeídos, álcoois, ésteres, éteres e cetonas (SILVA *et al.*, 1997). A designação de “óleo” pode ser atribuída as suas características físico-químicas, como a de serem líquidos oleosos à temperatura ambiente. A volatilidade dos óleos essenciais os torna diferentes dos óleos fixos, os quais são substâncias lipídicas obtidas normalmente de sementes, como a soja e mamona (JAKIEMIU, 2008).

De acordo com a Resolução RDC nº 2 de 15 de janeiro de 2007 da ANVISA, os óleos essenciais podem se apresentar na forma isolada ou misturados entre si, retificados, desterpenados ou concentrados. Os óleos retificados são aqueles que foram submetidos a um processo de destilação fracionada, objetivando a concentração de seus componentes; os óleos concentrados são aqueles que foram parcialmente desterpenados; e os desterpenados aqueles que foram submetidos à retirada de quase todos os seus terpenos.

Os óleos voláteis podem ser encontrados nos órgãos das plantas, nos aparelhos secretores e têm as suas funções associadas à sobrevivência do vegetal em seu ecossistema, exercendo papel fundamental na sua defesa contra os microrganismos e predadores. As bolsas secretoras

podem ser encontradas nas folhas, no limbo, nas raízes e caules, na casca, medula e líber, e ainda no pericarpo. A localização e a forma dos aparelhos secretores são caracteres específicos de determinados grupos naturais de plantas (HUET, 1991).

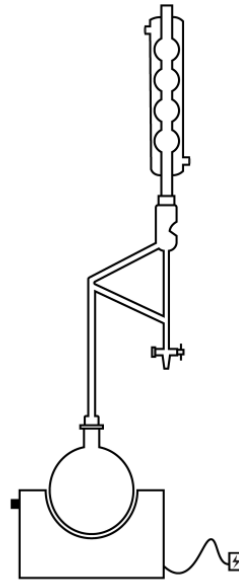
2.2. Métodos de extração de óleos essenciais

Na extração de óleos essenciais podem ser utilizadas vários tipos de técnicas, sendo as mais empregadas: extração por arraste a vapor, hidrodestilação, extração com solventes orgânicos e extração com fluido supercrítico. Nos processos de hidrodestilação e extração por arraste a vapor, os materiais vegetais são extraídos sem a utilização de solventes orgânicos. A principal diferença entre os processos é que na primeira os materiais vegetais são imersos em água, já na segunda, apenas o vapor entra em contato com a matéria-prima.

A extração por arraste a vapor é o método mais empregado para extração de óleos essenciais, uma vez que necessita de tecnologia simples, baixo investimento e possui grande capacidade de processamento. No entanto, algumas desvantagens estão associadas a esse processo, como a degradação dos compostos, tempos de extração relativamente altos e grande consumo energético (BOŽOVIĆ *et al.*, 2017).

Na hidrodestilação em pequena escala utiliza-se um aparelho denominado Clevenger, o qual é adaptado a um balão, onde é colocado o material vegetal e a água destilada. O esquema desse processo é mostrado na Figura 1. Nesse processo há a formação de vapor de água que arrasta os compostos para um condensado, onde o hidrolato (mistura óleo + água) é recolhido e posteriormente separado por extração líquido-líquido (SIMÕES & SPITZER, 2001). A temperatura não deve exceder 100°C para evitar a perda de compostos mais sensíveis (ASBAHANI *et al.*, 2015).

Figura 1 - Aparato experimental para hidrodestilação.



Fonte: Autor.

A extração de óleos essenciais pode ainda ser realizada utilizando solventes orgânicos, como hexano, benzeno, metanol, acetona, dentre outros. O principal problema desse método é a remoção do solvente residual após o processo, já que é necessária uma grande quantidade de energia e alto investimento em equipamentos. Além disso, os solventes podem modificar a composição química do óleo e causar danos aos consumidores (FILIPPIS, 2001).

A extração supercrítica consiste em outro método de extração de óleos, que se caracteriza pelo aumento do poder de solvatação do fluido, sendo bastante atrativa para recuperação seletiva de substâncias (IBÁÑEZ, MEDIOLA & CASTRO-PUYANA, 2016). Um fluido é dito como supercrítico quando se encontra acima da sua pressão e temperatura críticas. Nesse processo, o solvente solubiliza os componentes presentes na matéria-prima e a mistura é obtida por uma descompressão utilizando uma válvula de pressão (PEREIRA, 2009). No entanto, esse método exige um alto custo de investimento, uma vez que necessita de equipamentos especializados para suportar pressões altas (MENDES, PESSOA & ULLER, 2005).

2.3. Constituintes dos óleos essenciais

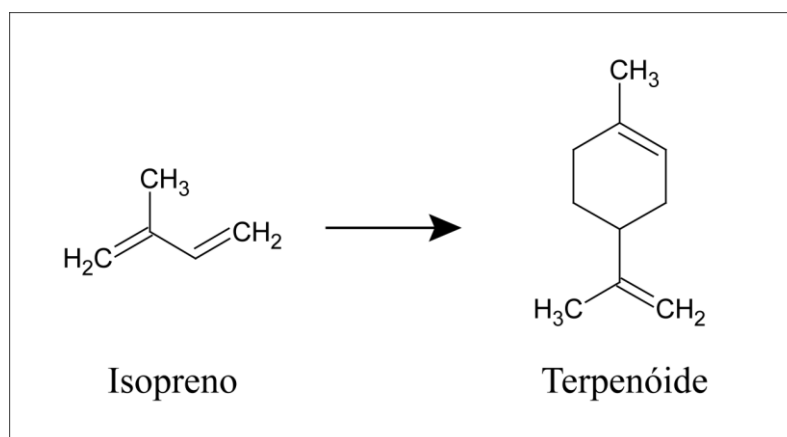
Os componentes dos óleos essenciais compreendem duas classes principais quimicamente distintas: os terpenóides e os fenilpropanóides. Estes são obtidos a partir de diferentes precursores metabólicos primários e são produzidos por rotas biossintéticas diferentes. Os fenilpropanóides são formados a partir da via do ácido chiquímico e os terpenóides através da via do mevalonato. Os terpenóides são produzidos a partir de cinco

unidades de carbono de isopentenil pirofosfato (IPP) e seu isômero, dimetilalil pirofosfato (DMAPP) (SANGWAN *et al.*, 2001).

2.3.1. Terpenóides

Pesquisas relatam que já foram catalogados aproximadamente 25.000 diferentes compostos terpênicos. A estrutura química desses compostos foi estabelecida como sendo o produto da fusão de duas ou mais unidades de isopreno (C_5H_8), o que corresponde a hidrocarbonetos de fórmula geral $(C_5H_8)_n$ (DONELIAN, 2004). A Figura 2 mostra a rota de formação de um terpenóide. Os compostos terpênicos encontrados com maior frequência são os monoterpenos (C_{10}) (cerca de 90% dos óleos voláteis) e os sesquiterpenos (C_{15}). Os diterpenos (C_{20}) são encontrados apenas em óleos essenciais extraídos com solventes orgânicos, já que é necessária uma alta temperatura para volatilização desses compostos (SIMÕES & SPITZER, 2001).

Figura 2 - Formação de uma molécula terpenóide.



Fonte: Autor.

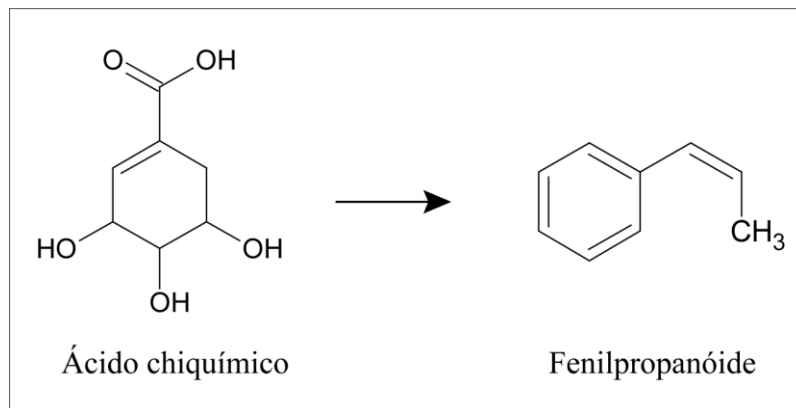
Quanto a conformação do esqueleto carbônico, os monoterpenos podem ser agrupados em acíclicos, monocíclicos e bicíclicos. Os sesquiterpenos podem ser agrupados em monocíclicos, bicíclicos e tricíclicos. O único diterpeno notório em óleo essencial é o canforeno, encontrado no óleo de cânfora e que é monocíclico (HEATH, 1981). Apesar desses compostos apresentarem composições significantes em vários óleos essenciais, muitos desses compostos possuem pouco valor odorizante e saborizante em relação aos seus derivados oxigenados. Os derivados oxigenados dos hidrocarbonetos terpênicos compreendem álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres e óxidos (MAGALHÃES, 1985).

2.3.2. Fenilpropanóides

A estrutura dos fenilpropenos é formada basicamente por um anel benzênico ligado a cadeia lateral com três carbonos, a qual possui dupla ligação e podem apresentar grupo funcional com oxigênio (WATERMAN, 1993).

Os fenilpropanóides são formados a partir do ácido chiquímico, que forma as unidades básicas dos ácidos cinâmico e p-cumárico, como mostrado na Figura 3. Os principais fenilpropanóides conhecidos são: eugenol, metil eugenol, miristicina, elemicina, chavicol, metil chavicol, dilapiol, anetol, estragol e apiol. Apesar dos compostos terpênicos ocorrerem com mais frequência e abundância nos óleos essenciais, os fenilpropanóides, quando estão presentes, fornecem um sabor e odor indispensáveis e significativos ao óleo (SANGWAN *et al.*, 2001).

Figura 3 - Formação de uma molécula de fenilpropanóide.



Fonte: Autor.

2.4. Mercado de óleos essenciais

Os maiores consumidores de óleos essenciais no mundo são os EUA (40%) e a União Europeia (30%), sendo a França o país líder em importações. O mercado mundial de óleos essenciais gira em torno de US\$ 15 milhões por ano, apresentando crescimento aproximado de 11% por ano. No ano de 2008, o Brasil exportou 5% do total de óleos importados pela União Europeia e encontra-se entre os grandes exportadores internacionais (BIZZO, HOVELL & REZENDE, 2009). A Tabela 1 mostra os principais óleos essenciais de maior interesse no mercado mundial.

Tabela 1 - Principais óleos essenciais no mercado mundial.

Óleo essencial	Espécie
Cânfora	<i>Cinnamomum camphora</i> (L.) J. Presl.
Cedro (China)	<i>Chamaecyparis funebris</i> (Endl.) Franco
Cedro (EUA)	<i>Juniperus virginiana</i> L. e <i>J. ashei</i> Buchholz
Citronela	<i>Cymbopogon winterianus</i> Jowitt e C. nardus (L.) Rendle
Coentro	<i>Coriandrum sativum</i> L.
Cravo-da-índia	<i>Syzygium aromaticum</i> (L.) Merr. E L. M. Perry
Eucalipto (tipo cineol)	<i>Eucalyptus 30lobules</i> Labill., E. <i>polybractea</i> R.T. Baker e <i>Eucalyptus</i> spp.
Eucalipto (tipo citronela)	<i>Eucalyptus citriodora</i> Hook.
<i>Grapefruit</i>	<i>Citrus paradisi</i> Macfady
Hortelã-pimenta	<i>Mentha piperita</i> L.
Laranja (Brasil)	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbec
Lavandim	<i>Lavandula intermedia</i> Emeric ex Loisel
Lima destilada (Brasil)	<i>Citrus aurantifolia</i> (Christm. & Panz.) Swingle
Limão	<i>Citrus limon</i> (L.) N.L. Burm
Menta japonesa (Índia)	<i>Mentha arvensis</i> L. f. <i>Piperascens</i> Malinv. ex Holmes
Patchouli	<i>Pogostemon Cablin</i> (Blanco) Benth
Sassafrás (China)	<i>Cinnamomum micranthum</i> (Hayata) Hayata
Spearmint (nativa)	<i>Mentha spicata</i> L

Fonte: Adaptado de BIZZO, HOVELL, REZENDE (2009).

No Brasil, o setor de óleo essencial de laranja domina esse cenário com 49,15% das unidades produtoras, considerando dados de 2017. A maior contribuição monetária do mercado de óleos essenciais é da produção do óleo de laranja. Porém, o maior montante de produção (em Kg) é representado pelos óleos essenciais de limão e outros cítricos, com exceção da laranja (IBGE, 2017).

O principal problema enfrentado pelas indústrias produtoras de óleos essenciais é a concorrência com os produtos sintéticos. No entanto, devido às novas exigências no mercado por produtos naturais, tem crescido a utilização de óleos essenciais no setor industrial. O Brasil destaca-se na produção mundial de óleos essenciais, mas ainda enfrenta graves problemas que tem levado a estagnação no setor. Dentre os problemas, tem-se a falta de manutenção do padrão

de qualidade dos óleos, representatividade nacional e baixos investimentos governamentais no setor (ROCHA, 2011).

2.5. Patchouli

O patchouli encontrado em maior abundância é pertencente à espécie *Pogostemon Cablin*, *Blanco benth*, a qual se caracteriza como uma planta da família botânica *Lamiaceae* e as suas folhas são ricas em óleo essencial. Possui como sinonímia científica o nome *Pogostemon patchouli* (SILVA JÚNIOR, 2003; MUKHOPADHYAY, 2000; SANTOS, 2002), sendo conhecido popularmente como oriza, patcholi e patchuli (SILVA JÚNIOR, 2003).

O patchouli é uma planta arbustiva que cresce de 0,8 a 1 m e tem preferência por clima quente e úmido com solos ricos em matéria orgânica. Possui folhas lisas, aveludadas, cobertas com glândulas de óleo em ambas as faces, fortemente aromáticas e medem de 5 a 10 cm de comprimento por 3 a 7 cm de largura (SILVA JÚNIOR, 2003). A Figura 4 mostra a planta de patchouli.

Figura 4 - Patchouli (*Pogostemon Cablin*).



Fonte: Autor.

O óleo essencial de patchouli está entre os 18 óleos essenciais mais comercializados no mundo. A Indonésia destaca-se como a principal produtora de óleo essencial de patchouli e possui uma estimativa de 800 toneladas por ano, o que representa mais de 80% do total da produção mundial (KUSUMA & MAHFUD, 2017). No Brasil, essa planta é produzida em pequena escala, sendo a maior parte do óleo importado (SINGH, SHARMA & RAMESH., 2002).

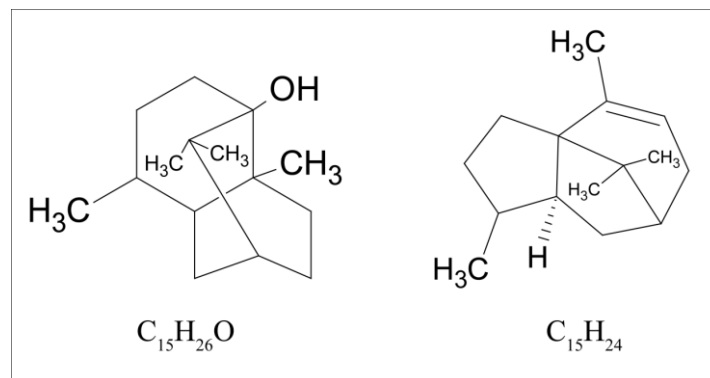
A extração do óleo essencial de patchouli geralmente é realizada a partir das folhas, nas quais são possíveis encontrar aos tricomas glandulares capitados, tricomas glandulares peltados e as glândulas de óleo no mesofilo, responsáveis pela produção de óleo (SANDES *et al.*, 2012).

Esse óleo é um líquido viscoso, de cor pálida à castanho escuro, e pode ser produzido por destilação com arraste a vapor de grandes folhas secas, ou por meio de outros processos apropriados, como a extração supercrítica ou hidrodestilação (HOLMES, 1997).

O óleo essencial dessa planta é muito utilizado na fabricação de perfumes e cosméticos devido ao seu grande potencial como fixador de aromas (BETTS, 1994; MUKHOPADHYAY, 2000; SANTOS, 2002; SINGH, SHARMA & RAMESH, 2002). Destaca-se ainda, por possuir ampla aplicação na aromaterapia, pois apresenta diversas propriedades terapêuticas, como tranquilizante, diurética, afrodisíaca, antisséptica e antidepressiva. O principal responsável pela nota típica de seu óleo essencial é o patchoulol, um sesquiterpeno oxigenado (DONELIAN *et al.*, 2009), bastante utilizado em fragrâncias e que constitui, geralmente, cerca de um terço da composição do óleo (BETTS, 1994; SILVA JÚNIOR, 2003; MAGEE, STORK & FLUDZINSKI, 1995; SINGH, SHARMA & RAMESH, 2002; SONWA, 2000; TRIFILIEFF, 1980).

O α -patchouleno é encontrado em pequenas quantidades na composição do óleo, porém é um constituinte de grande importância, já que, juntamente com o patchoulol, determina o aroma do óleo. É possível ainda que a atividade fungicida do óleo de patchouli esteja relacionada a esses dois compostos. Dessa forma, quanto maior a concentração destes dois compostos no óleo essencial, melhor a qualidade e maior seu valor comercial (DONELIAN *et al.*, 2009). As estruturas do patchoulol e do α -patchouleno podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5 - Estruturas do patchoulol e do α -patchouleno.



Fonte: Autor.

Outra espécie do gênero *Pogostemon*, conhecida como Patchouli de Java foi cultivada há vários anos em Java, uma ilha da Indonésia. O óleo produzido a partir dessa espécie possuía um odor diferente da espécie *P. Cablin* e, por isso, não houve incentivos para a produção do óleo. Essa espécie é a *P. Heyneanus* Benth, sendo uma planta fortemente aromática, com arbustos que crescem selvagem na presença de umidade (GUENTHER, 1949).

Souza-Filho *et al.* (2009) realizaram um estudo do óleo essencial do *P. Heyneanus* e observaram a presença marcante dos compostos patchoulol, α -bulneseno, α -guaïeno, seicheleno e α -patchouleno. Porém, ainda são poucos os trabalhos que relatam a composição do óleo produzido a partir dessa espécie.

Além de apresentarem óleos com percentuais de compostos distintos, as diferenças entre as espécies *P. Cablin* e *P. Heyneanus* são observadas também visualmente. O *P. Cablin* consiste em plantas de menor porte em relação a *P. Heyneanus* e possuem folhas com bordas arredondadas, enquanto que as folhas do *P. Heyneanus* são pontiagudas. A Figura 6 mostra a espécie *P. Heyneanus*.

Figura 6 - Patchouli (*Pogostemon Heyneanus*).



Fonte: Autor.

2.6. Secagem de plantas aromáticas

Em algumas plantas, como o patchouli e a citronela, a secagem é uma etapa de preparação feita para atender às necessidades da indústria, que não possui estrutura para usar as plantas frescas nas quantidades exigidas para a produção industrial (LORENZI & MATOS, 2002).

A importância da secagem baseia-se no fato de que os microrganismos, as enzimas e todo o mecanismo metabólico necessitam de certa quantidade de água para suas atividades. Esse processo promove a redução da atividade de água e a velocidade das reações químicas nas folhas, diminuindo, assim, o desenvolvimento de microrganismos (CHRISTENSEN & KAUFMANN, 1974).

Além da redução da atividade de microrganismos, a secagem pode promover o aumento do rendimento da extração do óleo, uma vez que promove a quebra da cutícula de cera protetora

da parede celular, do tecido das células epidérmicas, do parênquima paliçádico e do parênquima lacunoso, facilitando a saída do óleo essencial. Essas estruturas podem ser rompidas pelos processos de fermentação microbiológica, secagem ou retirada da cutícula de cera com hidróxido de sódio (RAHARJO & RETNOWATI, 2012).

Algumas indústrias utilizam diferentes técnicas de secagem, como o processo ao ar livre, o qual pode ser realizada de duas formas: secagem da matéria-prima exposta diretamente ao sol e a secagem à sombra sob abrigo. A primeira caracteriza-se como o método mais antigo, sendo ainda muito utilizado em regiões de clima quente e seco e que consiste em deixar as folhas sobre lonas ou bandejas ao ar livre para que haja a diminuição da umidade presente na matéria-prima. A desvantagem desta técnica é o risco de perda do produto devido às condições climáticas adversas e a degradação dos componentes químicos fotossensíveis (ALONSO, 1998; MUÑOZ, 2002). A segunda consiste em uma técnica na qual as plantas são dispostas sobre lonas ou bandejas em locais sombreados, livres da exposição direta ao sol. Para regiões com alta umidade relativa, essa técnica não é recomendada, já que a secagem se torna um processo lento, possibilitando o desenvolvimento de microrganismos (MUÑOZ, 2002). A técnica mais utilizada em países de clima úmido e chuvoso é a secagem com ar aquecido, realizada em secadores ou estufas. Os modelos de secadores comumente utilizados são os de bandejas, de túnel e com fita transportadora. A vantagem da secagem com ar aquecido é o baixo tempo requerido, resultando em um material de melhor qualidade. A temperatura utilizada no processo de secagem com ar aquecido deve ser controlada e determinada de acordo com a matéria-prima escolhida (ALONSO, 1998; CORRÊA JÚNIOR. *et al.*, 1994).

2.7. Viscosidade de óleos

No projeto de alguns processos é fundamental o conhecimento sobre dados reológicos dos produtos envolvidos, sendo determinante para a escolha adequada de equipamentos, como bombas, além de serem úteis na determinação das exigências energéticas (SAHIN & SUMNU, 2006). As indústrias apresentam grande interesse na viscosidade cinemática dos compostos, uma vez que esse parâmetro influencia na eficiência dos processos (RABELO, 2005; POLING *et al.*, 2004), desempenhando importante papel no projeto de processos. Os estudos devem ser realizados para cada tipo de matéria-prima, uma vez que os parâmetros reológicos variam de forma significativa com a temperatura e com a composição (STEFFE, 1996; HAMM, HAMILTON & CALLIAUW, 2013).

A viscosidade consiste em uma medida da resistência do fluxo de material ao escoamento. Um fluido que mostra alta resistência para escoar é considerado grosso ou viscoso,

enquanto que o fluido que apresenta pequena resistência ao escoamento é conhecido como pouco viscoso. A viscosidade cinemática (ν) é definida pela relação entre a viscosidade dinâmica e a massa específica, como mostrada na Equação (1):

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (1)$$

Onde ν é a viscosidade cinemática em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, η é a viscosidade dinâmica em Pa.s e ρ é a densidade em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

A viscosidade dinâmica de qualquer fluido é igual à razão entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento aplicada ($\dot{\gamma}$) (Equação 2). Para fluidos newtonianos, essa proporção é constante e a viscosidade não depende da taxa de cisalhamento.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Dentre os fatores que afetam a viscosidade de óleos, a temperatura ganha destaque por exercer grande influência sobre esse parâmetro, pois quando aumenta, as forças intermoleculares são enfraquecidas, resultando em uma diminuição na viscosidade. Além disso, o aumento da temperatura promove um incremento no volume do líquido, resultando em uma diminuição do número de moléculas por unidade de volume (SANTIAGO, MONTEALVO & FERIA, 2001).

A viscosidade depende da dimensão e orientação das moléculas, assim como mostrado em alguns trabalhos disponíveis na literatura com óleos vegetais (MORETTO & FETT, 1998). Foi observado que a viscosidade de certos produtos aumenta com o comprimento da cadeia de ácido graxo e diminui com o grau de insaturação, ou seja, esse parâmetro tende a aumentar com a hidrogenação dos compostos.

2.8. Cinética de extração

A representação da cinética de extração de óleos essenciais tem sido frequentemente realizada por dois tipos de equações: a de pseudo-primeira ordem e a de difusão não-estacionária. A primeira consiste em um processo controlado pela difusão intra-partícula (RUDZINSKI & PLAZINSKI, 2007; CHATTERJEE & SCHIEWER, 2014; SIMONIN & BOUTÉ, 2016), que foi introduzida inicialmente por LAGERGREN (1898). A segunda descreve que a extração é realizada através de dois processos: lavagem e difusão intra-partícula. Vários autores (MEZIANE, KADI & LAMROUS, 2006; CARRÍN & CRAPISTE, 2008;

MEZIANE & KADI, 2008; BAÜMLER, CRAPISTE & CARELLI, 2010) utilizaram essa equação para descrever o processo de extração em seus estudos.

2.8.1. Modelo de difusão não-estacionário

Durante a hidrodestilação, o transporte de óleo essencial através das folhas das plantas aromáticas pode ocorrer como um processo de difusão no estado instável. Como esse processo ocorre sem reação química, a segunda lei de Fick pode ser utilizada para descrever essa difusão (Equação 3).

$$\frac{\partial q_p}{\partial t} = D_{eff} \cdot \frac{\partial^2 q_p}{\partial x^2} \quad (3)$$

Onde q_p é a concentração média de óleo essencial no tempo t , x é a distância ao longo da direção de difusão e D_{eff} é o coeficiente de difusão efetivo.

Para resolver essa equação, é necessário admitir algumas hipóteses simplificadoras desse processo, como:

- (1) As plantas utilizadas na hidrodestilação possuem partículas de mesmo tamanho e forma, além de possuir mesmo teor de óleo. Considera-se que as partículas não têm suas formas e tamanhos alterados durante o processo;
- (2) Considera-se o óleo essencial como um pseudo-componente;
- (3) Uma fração do óleo essencial está localizada nas superfícies externas das folhas e a outra porção é distribuída de forma uniforme nas partículas da planta;
- (4) Considera-se que o coeficiente de difusão efetivo é constante;
- (5) Em qualquer momento durante a hidrodestilação, considera-se que a concentração de óleo essencial nas superfícies externas da planta é zero. Isso ocorre devido ao processo de "lavagem" de forma instantânea nas superfícies das partículas;
- (6) A resistência ao transporte de massa de óleo essencial das superfícies externas das plantas não existe.

Aplicando as condições de contorno de acordo com Treybal (1985); Sherwood e Pigford & Wilke (1975), tem-se a Equação (4):

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = A \cdot e^{-k \cdot t} \quad (4)$$

Onde q é o rendimento de óleo essencial no tempo t , q_0 é a concentração média inicial de óleo essencial e A é uma constante. A partir da expressão (4) podemos obter a equação (5):

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (5)$$

Os parâmetros b e k representam a rápida destilação do óleo (lavagem) e a destilação lenta (difusão), respectivamente (MILOJEVIC *et al.*, 2008; STANISAVLJEVIC, LAZIC & VELJKOVIC, 2010; PORNPUNYAPAT, CHETPATTANANONDH & TONGURAI, 2011).

Dessa forma, a destilação de óleo descrita por esse modelo consiste em duas etapas sucessivas: a de “lavagem” do óleo essencial a partir das superfícies externas das partículas de plantas, que é caracterizada como uma extração rápida em um curto período inicial ($t = 0$, teoricamente) e a difusão do óleo essencial a partir do interior das partículas de plantas em direção às superfícies externas, que é caracterizada por uma extração lenta. A equação de difusão não-estacionária pode ainda ser dada pela equação (6):

$$\ln \left(\frac{q_0 - q}{q_0} \right) = \ln(1 - b) - k \cdot t \quad (6)$$

2.8.2. Modelo de pseudo-primeira ordem

Ho e McKay (1999) propuseram uma descrição para o modelo de pseudo-primeira ordem, através da equação (7):

$$q(t) = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (7)$$

Onde $q(t)$ é a massa de analito extraído após o tempo t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_e é a massa total inicial do analito na matriz ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e k é a constante de taxa de primeira ordem que descreve a eficiência da extração (min^{-1}). Nesse modelo não se considera a fase de lavagem, ou seja, não há extração rápida na superfície das partículas das plantas. A extração ocorre através da difusão intra-partícula (MILOJEVIĆ *et al.*, 2013; DESAI, PARIKH & KUMAR, 2014).

2.9. Destilação molecular

É crescente o interesse pelo processo de destilação molecular devido as suas diversas vantagens e aplicabilidade nas indústrias de cosméticos, alimentos, farmacêutica, química,

petroquímica, plásticos, entre outras. Esse método de destilação é utilizado para a recuperação, purificação e concentração de substâncias (ERCIYES *et al.*, 1987).

2.9.1. Descrição do processo

O fracionamento de substâncias naturais, a partir de diferentes fontes, já foi realizado por processos clássicos, como a destilação (XU, SKANDS & ADLLER-NISSEN, 2011), complexação com ureia (RATNAYAKE *et al.*, 1988), baixa temperatura de cristalização (YOKOCHI *et al.*, 1990) ou extração líquido-líquido (MANIRAKIZA, COVACI & SCHEPENS, 2001). No entanto, tecnologias mais recentes, como a destilação molecular, têm sido muito utilizadas para a produção de materiais com qualidade alimentar e que ofereçam vantagens quando comparadas a outros métodos.

A destilação molecular, também conhecida como destilação de passo curto, caracteriza-se como um caso especial de evaporação, a qual ocorre em pressões extremamente baixas, de modo que o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação e o fator de separação, desde que a superfície de evaporação e a superfície de condensação estejam separadas entre si a uma distância da magnitude do livre caminho médio das moléculas evaporadas (BATISTELLA, 1996).

Os destiladores moleculares são constituídos basicamente por um evaporador, onde o destilando é espalhado em uma fina camada, cerca de décimos de milímetro para facilitar o aquecimento, e por um condensador, normalmente colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros. Ambos devem operar sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mmHg. (BATISTELLA, 1996). O evaporador e o condensador se encontram a uma distância da ordem de grandeza do livre caminho médio das moléculas, em torno de 50 mm (LUTISAN & CVENGROS, 1995), o qual é caracterizado como a distância, ou mais precisamente, a média das distâncias, percorridas em linha reta por uma molécula sem que haja colisão. Segundo Lutisan e Cvengros (1995), o livre caminho médio é dado pela equação (8):

$$LCM = \frac{1}{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \pi \cdot \delta^2 \cdot N} \quad (8)$$

Onde δ é o diâmetro da molécula e N é o número de moléculas por unidade de volume.

O sistema opera a temperaturas mais baixas e tempos de residências curtos, favorecendo uma destilação muito branda em comparação com outros métodos de destilação. Nesse caso, as frações podem ser destiladas sem atingir a faixa de temperatura de decomposição (MARTINS

et al., 2006a). Na destilação molecular nem o ponto de bolha nem a formação de bolhas são fatores determinantes; e é independente da condição termodinâmica da fase vapor (GREENBERG, 1972). Assim, nesse processo não existe equilíbrio líquido/vapor e a temperatura e a taxa de evaporação são determinadas pela quantidade de calor fornecida ao líquido (BATISTELLA, 1996).

Nesse processo, o fluxo do líquido destilando é extremamente comportado e nesse caso a convecção devido à ebulição não existe. A difusão é dificultada pela viscosidade alta e pelos pesos moleculares elevados. Dessa forma, para que haja uma eficiência no processo de destilação molecular é necessário que haja a renovação mecânica do filme superficial onde ocorre a evaporação. Essa renovação pode ser feita através da agitação vigorosa do líquido, pelo fluxo gravitacional ou pelo espalhamento mecânico do líquido (PERRY & CHILTON, 1980; BATISTELLA, 1996). Agitação vigorosa do líquido é realizada normalmente através de raspadores deslizantes que giram entre o evaporador e o condensador. O espalhamento mecânico do líquido possibilita a formação de uma fina película. Através do fluxo gravitacional em cascata ou filme descendente é possível que o material destilante flua sobre as paredes do evaporador.

2.9.2. Principais variáveis do processo de destilação molecular

Muitos pesquisadores têm desenvolvido estudos sobre o aprimoramento do processo de destilação molecular (HICKMAN, 1943). A descrição de variáveis importantes do processamento de destilação molecular é necessária para que haja melhor entendimento sobre essa técnica de separação.

As condições operacionais de destilação, como a pressão de operação, a temperatura de alimentação, a temperatura do evaporador e a vazão de alimentação, influenciam na eficiência do processo. Por isso, estudos devem ser realizados para determinar as condições adequadas de operação em cada processo.

2.9.2.1. Temperatura do evaporador

Uma das condições operacionais mais importantes é a temperatura do evaporador. Essa condição gera um aumento na temperatura cinética das moléculas da mistura, aumentando a pressão de vapor das substâncias. Esse fenômeno resulta no aumento da velocidade relativa das moléculas, aumentando a taxa de evaporação do processo e, assim, um aumento na eficiência do processo (BATISTELLA, 1996). A taxa de evaporação do destilador molecular é então calculada pela Equação 9:

$$E_i = P_i^{vapor} \cdot \left(\frac{M_i}{2 \cdot \pi \cdot R \cdot T_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

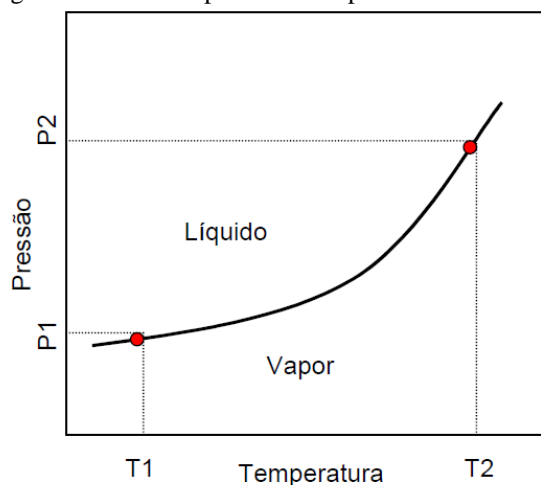
Em que:

- E_i é a taxa de evaporação do processo de destilação molecular;
- P_i^{vapor} é a pressão de vapor do componente na superfície do filme;
- M_i peso molecular;
- R é a constante universal dos gases;
- T_s é a temperatura da superfície do evaporador.

A temperatura de operação do evaporador depende da amostra a ser processada e das propriedades dos componentes que serão obtidos na destilação (MARTINS, 2005). A temperatura de ebulição de uma substância varia com a pressão do sistema e, ao se diminuir a pressão do sistema, a temperatura de ebulição da substância diminui. Ao se aplicar uma pressão baixa (0,0001 mmHg), o processo de destilação molecular permite a utilização de temperaturas mais baixas, evitando assim a degradação térmica das substâncias envolvidas.

Considerando-se a curva de vaporização mostrada na Figura 7, também conhecida como curva da pressão de vapor, é possível entender a influência da temperatura sobre a pressão de vapor das substâncias. Esta curva demonstra de que forma a temperatura de ebulição de uma substância varia com a pressão do sistema.

Figura 7 - Curva de pressão de vapor de uma substância pura.



Fonte: Martins (2005).

Verifica-se pela Figura 7, que ao diminuir a pressão do sistema, a temperatura de ebulição da substância diminui. Dessa forma, o processo de destilação molecular permite que temperaturas mais brandas sejam utilizadas para promover a separação de substâncias.

2.9.2.2. Tempo de residência

O tempo de residência, ou seja, o tempo de permanência dos compostos no destilador, também se apresenta como uma variável de grande influência no processo. Essa variável é fortemente afetada pela vazão de alimentação da amostra no sistema.

O processo de destilação molecular apresenta, em média, tempos de residência cujos valores variam entre 1 e 10 s (LUTISAN & CVENGROS, 1995). A redução do tempo de residência no processo promove, juntamente com a redução da temperatura de ebulição, menores perdas dos compostos por decomposição térmica. O tempo de exposição do material ao processo depende principalmente do tipo de regime empregado no processo (batelada ou contínuo) e do projeto do equipamento de destilação molecular.

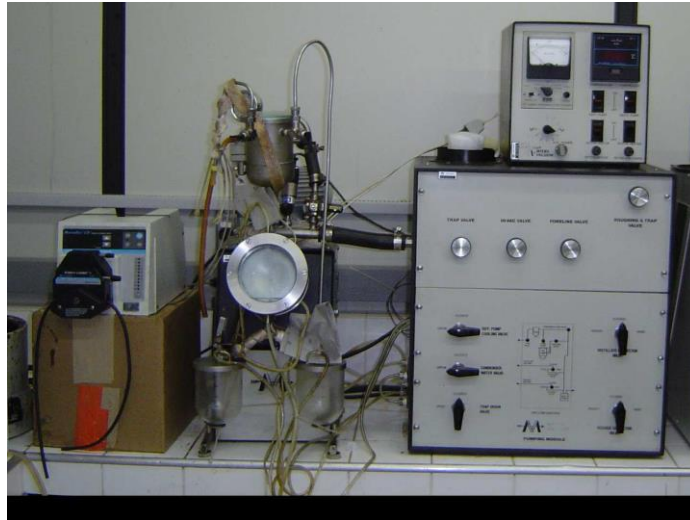
2.9.3. Equipamentos de destilação molecular

Existem basicamente dois tipos de destiladores moleculares: o destilador centrífugo e o destilador de filme descendente (BATISTELLA, 1996). Em ambos os casos, a separação ocorre em alto vácuo e é caracterizada pela formação de uma fina camada de líquido sobre a superfície do evaporador.

2.9.3.1. Destilador molecular centrífugo

Nos destiladores centrífugos, um disco cônico é usado como evaporador. Nesse processo ocorre a geração de um filme de rápido movimento e espessura uniforme através da alimentação do material no centro do disco aquecido, o qual gira a alta velocidade. À medida que o calor é fornecido, as moléculas mais voláteis que se encontram sobre o disco aquecido evaporam, encontram o condensador, posteriormente se liquefazem e são retiradas do sistema (MARTINS, 2005). A unidade de um destilador centrífugo é composta por duas bombas de vácuo, uma bomba de vácuo mecânica e outra difusora, as quais proporcionam ao sistema pressões em torno de 1×10^{-3} mmHg à 1×10^{-4} mmHg (MAYUMI, 2007). Essa unidade é mostrada na Figura 8.

Figura 8 - Destilador molecular centrífugo.



Fonte: MAYUMI (2007).

A diferença nos pesos moleculares dos componentes é fundamental para que a separação seja eficiente. Dessa forma, quanto maior a diferença dos pesos moleculares, maior é a separação dos compostos. Alguns casos, nos quais as misturas possuem compostos com pesos moleculares similares, resultam em produtos de baixa pureza. Assim como na destilação molecular de filme descendente, o alto vácuo nos destiladores centrífugos permite que as moléculas evaporadas cheguem de maneira mais fácil na superfície do condensador, reduzindo o retorno de moléculas para a superfície do líquido presente no evaporador (TOVAR, 2008).

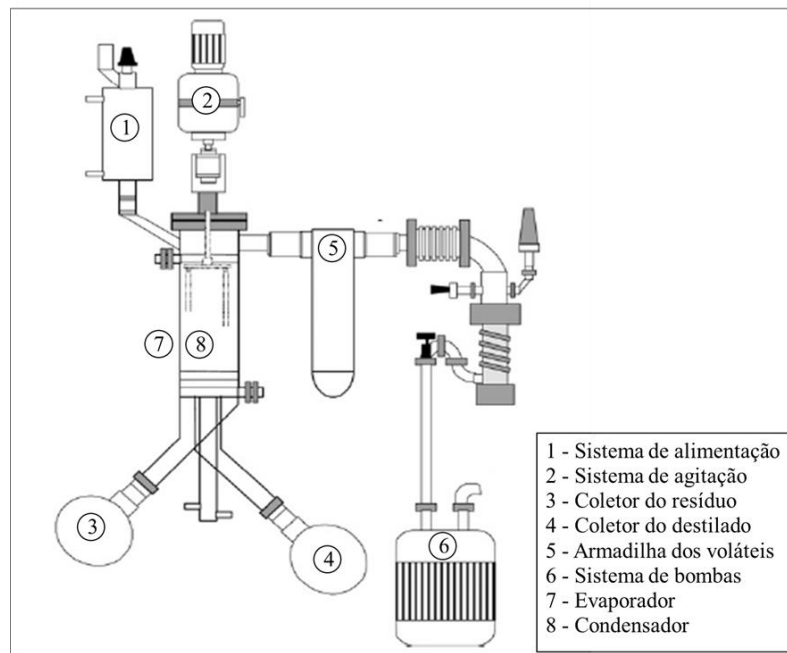
2.9.3.2. Destilador molecular de filme descendente

Em um destilador molecular, além do equipamento principal, são necessários sistemas auxiliares de alimentação, bombas, agitação, controle de temperatura através de fluidos térmicos, controle de vazão e sistema de coleta das correntes de produtos (destilado e resíduo). O destilador de filme descendente utiliza a força da gravidade e um sistema de espalhamento, possibilitando que o líquido destilante flua de maneira eficiente pelas paredes do evaporador. O sistema de espalhamento garante a formação de uma fina camada de líquido sobre o evaporador, sendo fundamental para que a relação área de evaporação por volume de destilante seja a máxima possível. Todo o sistema ocorre sob alto vácuo.

No destilador molecular de filme agitado (versão especial do destilador molecular de filme descendente) a alimentação é realizada pelo topo do equipamento sobre um disco metálico giratório e atinge a superfície aquecida do evaporador devido à força centrífuga (MARTINS, 2005).

Um fluido térmico que circula por uma jaqueta é responsável pelo sistema de aquecimento do evaporador. O condensador, que fica localizado na região central do destilador, é composto por um sistema de serpentinas em vidro por onde circula um fluido frio. Na parte inferior do destilador, existe um sistema de chicanas, responsável por separar o líquido destilado do resíduo. Posteriormente, os líquidos obtidos são encaminhados para o sistema de coleta. A Figura 9 mostra um destilador molecular de filme descendente.

Figura 9 - Destilador molecular de filme descendente.



Fonte: Adaptado de Martinello, Hecker e Pramparo (2007).

2.10. Redes neurais artificiais

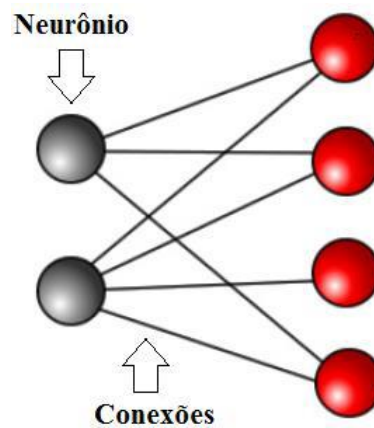
A modelagem fenomenológica da destilação molecular é muito importante, pois contribui com informações sobre a operação do equipamento e o comportamento físico que ocorre durante o processo. Essa modelagem pode estimar a influência de todas as variáveis operacionais e como essas variáveis afetam o rendimento do processo e a composição do óleo (LUTISAN, CVENGROS & MICOV, 2002).

Nas últimas décadas, a abordagem da Rede Neural Artificial (RNA) tem sido um dos tipos bem conhecidos de método de computação evolutiva e tem demonstrado grande capacidade de resolver problemas complexos não lineares. Vários estudos provaram que a técnica de RNA é adequada para a modelagem de processos com o intuito de economizar recursos, como energia, custo e tempo (RAJENDRA, JENA & RAHEMAN, 2009). Essa

abordagem utiliza um algoritmo que foi desenvolvido para encontrar o modelo preditivo de melhor desempenho e encontrar o melhor ajuste aos dados experimentais.

As redes neurais artificiais caracterizam-se como métodos computacionais que adquirem conhecimento através da experiência, fazendo uso de um modelo matemático baseado na estrutura de neurônios de organismos inteligentes (GOLDSCHMIDT, 2010; HAYKIN, 2001). Essas redes são compostas por neurônios, que consistem em unidades de processamento e as conexões entre eles são conhecidas como sinapses (BRAGA, CARVALHO & LUDEMIR, 2007). O treinamento é realizado através de uma série de ensaios sucessivos que promovem o processo de aprendizagem. A configuração de uma RNA é mostrada na Figura 10:

Figura 10 - Configuração de uma rede neural artificial



Fonte: (Guimarães, 2016).

Devido à robustez e eficácia das RNAs para resolver problemas complexos, esse método tem sido amplamente empregado em campos de pesquisa como química medicinal, pesquisa farmacêutica, química teórica e computacional, química analítica, pesquisa de alimentos, etc. Nascimento, Giudici e Guardani (2000), por exemplo, descreveram alguns processos químicos industriais: o processo de polimerização do nylon-6,6 em um reator extrusor de parafuso duplo e uma planta de anidrido acético.

O modelo da RNA não fornece os efeitos de cada variável estudada e nenhum tipo de informação sobre o fenômeno em particular. Por isso, a combinação de RNA e com a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) pode ser uma ferramenta bem adequada na modelagem do processo de destilação molecular, uma vez que utiliza uma ação corretiva implícita através do método de treinamento, além de utilizar o procedimento de estimativa associado. Atualmente, o MSR e a RNA estão sendo aplicadas como os métodos mais eficientes para modelagem empírica em alguns processos, como a otimização da produção de biodiesel a partir da amêndoa doce (ESONYE, ONUKWULI & OFOEFULE, 2019).

Capítulo 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

Nessa seção serão abordados trabalhos publicados na área da extração e destilação molecular de óleos essenciais, dividida de acordo com cada estudo realizado nessa tese.

3.1. Extração de óleo essenciais

Vários fatores podem influenciar o rendimento e a composição dos óleos essenciais, tais como, a qualidade do material foliar, o método de destilação, o envelhecimento das folhas secas e do óleo essencial e as práticas de cultivo (SANT'ANA *et al.*, 2010). Na literatura estão disponíveis alguns trabalhos que tratam da influência dos fatores sobre a qualidade do óleo essencial, como mostrado por Blank *et al.* (2011), os quais avaliaram as variações químicas nos óleos essenciais de nove diferentes acessos de patchouli a partir de quatro períodos de colheita. Nove plantas de patchouli foram estudadas, dentre as quais, duas eram *Pogostemon Heyneanus* e sete eram *Pogostemon Cablin*. Os transplantes das plantas foram realizados em janeiro de 2008, e as colheitas foram realizadas em maio, agosto e novembro de 2008 e fevereiro de 2009. A composição química dos óleos essenciais, que foram destilados através do aparelho de hidrodestilação Clevenger, foi avaliada quantitativa e qualitativamente. Dois grupamentos foram detectados pelas análises dos óleos das quatro colheitas. O grupamento I foi formado pelos acessos POG-001 e POG-006 (*P. Heyneanus*) e o grupamento II foi formado pelos acessos POG-002, POG-014, POG-015, POG-016, POG-019, POG-021 e POG-022 (*P. Cablin*). O patchoulol foi o principal composto encontrado nos óleos extraídos a partir dos diferentes períodos de colheita. No entanto, para os acessos POG-001 e POG-006, o principal composto encontrado foi o β -pineno. Além disso, para os acessos POG-002, POG-015, POG-016, POG-019, POG-021 e POG-022, os maiores teores de patchoulol foram obtidos na terceira colheita, enquanto que para o acesso POG-014, os maiores teores foram obtidos na segunda e quarta colheitas.

Costa *et al.* (2013) avaliaram o melhor tempo de extração de óleo essencial de folhas secas de patchouli. Os tratamentos foram de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 horas de extração, através do método de hidrodestilação, com aparelho graduado do tipo Clevenger. Não houve diferença no rendimento de óleo essencial nos diferentes tempos de extração, podendo a extração do óleo essencial de patchouli ser realizada com uma hora. O tempo de extração aumenta as porcentagens relativas do β -guaieno (0,81%), β -patchouleno (1,26%), α -selineno (1,37%), cariofileno (2,44%), α -patchouleno (3,08%) e γ -patchouleno (4,82%). O teor de pogostol

(5,11%) reduz com o aumento do tempo de extração. O patchoulol, α -guaïeno, α -bulneseno e seicheleno não sofrem influência do tempo de extração.

Yahya & Yunus (2013) investigaram o efeito da preparação da amostra sobre o rendimento e a qualidade do óleo de patchouli. Três tamanhos diferentes da amostra foram preparados a partir da planta de patchouli seca (*Pogostemon Cablin Benth*). Os comprimentos médios de 10-20 cm, 2-4 cm e 0-4 mm foram selecionados para esse estudo. A extração do óleo de patchouli foi obtida por destilação a vapor e o óleo foi coletado a cada 2 horas até 10 horas do processo. A cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GC-MS) foi utilizada para determinar a composição química do óleo essencial extraído. Os principais compostos detectados foram: β -patchoulene, α -guaïene, α -pathoulene, álcool de patchouli e α -bulnesene. As porcentagens químicas desses componentes aumentaram com o tempo de extração. Verificou-se ainda que o método de preparação da amostra influenciou a quantidade de óleo extraído, mostrando que os menores tamanhos do material vegetal proporcionaram os maiores rendimentos. O álcool de patchouli, o principal componente encontrado no óleo, apresentou um percentual de 47%, estando de acordo com o grau comercial.

Timung *et al.* (2016) estudaram a extração do óleo essencial da planta de Citronela de Java (*Cymbopogon winterianus* Jowitt). Alguns parâmetros, como tempo de extração e obtenção a partir de diferentes partes da planta, que afetam o processo de extração de óleo foram avaliados utilizando a metodologia de superfície de resposta. O modelo polinomial de segunda ordem gerado foi bastante significativo, com $R^2 = 0,9744$ e $p < 0,0001$. Os autores observaram que o rendimento mais alto, de 2,38% v/w, foi obtido a partir das folhas no tempo de destilação de 180 min, que era cerca de 40% a mais do que a partir dos galhos e 17% a mais do que a partir das partes aéreas. O teor de óleo obtido a partir das plantas frescas foi de 2,43% em base seca, enquanto que o teor de óleo obtido a partir das plantas secas foi de 2,12% em base seca. Esse resultado indica que o teor de umidade tem um efeito significativo no rendimento do óleo. Os óleos obtidos a partir das diferentes partes da planta foram analisados por GC/MS, revelando que o óleo obtido a partir das folhas secas apresentou cerca de 95% dos compostos comercialmente importantes, isto é, Citronelal (55,23%), geraniol (26,29%) e citronelol (13,41%), indicando um óleo de alta qualidade.

3.2. Cinética de extração de óleos essenciais

O estudo da extração de óleos essenciais fornece ferramentas importantes para a escolha das condições operacionais mais adequadas, que garantam a eficiência do processo. Dessa forma, alguns trabalhos vêm sendo realizados para a otimização de processos, como o realizado

por Samadi *et al.* (2017), os quais desenvolveram a modelagem da cinética da hidrodestilação de folhas de *Aquilaria Malaccensis*. Além disso, o estudo ainda identificou, pela primeira vez, a composição química do óleo de *A. Malaccensis*. A avaliação dos modelos cinéticos de primeira ordem e o de lavagem e difusão simultânea indicou que o modelo de lavagem e difusão simultânea descreve melhor o mecanismo de hidrodestilação do óleo essencial das folhas de *A. Malaccensis*. As condições experimentais que promoveram a extração da maior quantidade de óleo essencial foram de 3 h, 1:10 (g/mL) e 300 W. Foi observado uma coloração amarela, forte cheiro e um rendimento de 0,05 v/w utilizando um aparelho Clevenger para hidrodestilação. A composição química do óleo essencial foi analisada por cromatografia gasosa acoplada ao espectômetro de massa (GC/MS), o que resultou na identificação de 42 compostos, que constituíam 93% de óleo essencial. Entre os componentes identificados, o Pentadecanal (32,082%), 9-Octadecenal, (Z) (15,894%) e Tetradecanal (6,927%) foram os principais compostos encontrados.

Kusuma & Mahfud (2017) realizaram a extração de óleo essencial do *Pogostemon Cablin* Benth por meio da hidrodestilação e utilizando um micro-ondas. Nessa extração, os autores estudaram o efeito do tamanho do material (folhas intactas e trituradas) sobre o rendimento do óleo de patchouli. O estudo ainda determinou o efeito da potência do micro-ondas sobre o rendimento do óleo na cinética extração. Foi desenvolvido um modelo de hidrodestilação por micro-ondas com base na suposição de um mecanismo de segunda ordem, com várias temperaturas, em duas potências de microondas, 400 e 600 W. Na potência de 400 W, a temperatura estudada foi de 375 à 395 K e na potência de 600 W, a temperatura variou de 375 à 400 K. O tamanho do material influenciou no processo, mostrando que as folhas trituradas promoveram maiores rendimentos de extração. Os resultados ainda mostraram que o aumento da potência do micro-ondas promoveu maiores valores de rendimento do óleo essencial, quando trabalha em temperaturas mais baixas.

Kusuma & Mahfud (2018) empregaram o processo de hidrodestilação com micro-ondas para otimizar a extração do óleo de sândalo. As extrações foram realizadas na potência de 600 W, a relação entre a matéria-prima e o solvente foi de 0,05 g/mL e o tempo de extração foi de 120 min. Dois processos foram comparados: o primeiro consistia na hidrodestilação acoplada a um forno micro-ondas e o segundo consistia em uma hidrodestilação acoplada a um forno micro-ondas e a um compressor conectado ao balão de destilação para fornecer diferentes taxas de fluxos de ar. As taxas utilizadas foram de 0,1, 0,5, 1,5, 3,0 e 5,0 L/min. Os resultados mostraram que a hidrodestilação por micro-ondas acoplado ao compressor é mais rápida e apresenta maiores rendimentos em comparação com o outro processo estudado. Os autores

realizaram uma modelagem cinética, na qual o modelo de segunda ordem melhor representou os resultados experimentais da extração do óleo de sândalo através dos dois métodos quando comparados com o modelo de primeira ordem.

3.3. Destilação molecular de óleos essenciais

O maior interesse das indústrias que exploram as plantas medicinais e aromáticas consiste em adquirir um produto com a maior concentração possível de princípios ativos (POVH, 2000). Nesse sentido, a destilação molecular mostra-se como um método eficiente, que possibilita a separação e a concentração de compostos termicamente sensíveis, uma vez que opera a alto vácuo e temperaturas baixas.

A Tabela 2 reúne alguns trabalhos desenvolvidos na área de destilação molecular, abrangendo as mais diversas aplicações, como em óleos animais, vegetais e essenciais, petróleo, entre outros.

Tabela 2 - Desenvolvimento do processo de destilação molecular.

Autores	Ano	Resultados obtidos com a destilação molecular
Hickman	1936	Utilizou um destilador de filme descendente para obter vitamina A a partir do óleo de peixe.
Holló, Kurucz & Boródi.	1971	Utilizaram a destilação molecular para obtenção de alguns produtos, enfatizando os óleos essenciais a partir de algumas espécies de plantas aromáticas.
Greenberg	1972	Utilizou um destilador molecular centrífugo e apresentou a primeira modelagem, considerando o fluxo de um líquido puro sobre a superfície cônica em rotação do destilador.
Lutisan & Cvengros	1995	Realizaram o estudo sobre o sistema de condensação e verificaram que sua temperatura deve estar bem abaixo da temperatura do evaporador para que o processo seja eficiente.
Batistella & Maciel	1996	Desenvolveram um simulador (DISMOL) para a modelagem dos sistemas de destilação molecular de filme descendente e centrífugo.
Lutisan, Cvengros & Micov	2002	Realizaram o desenvolvimento de um complexo modelo matemático para descrever os processos de transferência de massa e calor na superfície do evaporador e no condensador, além do estudo da transferência de calor e massa entre o condensador e evaporador.
Chen <i>et al.</i>	2005	Realizaram a purificação do octacosanol a partir da cera do farelo de arroz transesterificado, utilizando destilação molecular.
Martins	2006	Foi realizada a concentração de tocoferóis a partir do óleo desodorizado de soja (DDOS). Os estudos foram feitos em uma etapa única e por destilações sucessivas para a eliminação de ácidos graxos livres.

Rodriguez <i>et al.</i>	2007	Foi realizada a extração de tocotrienóis e outros componentes a partir do destilado ácido de óleo de palma (DAAP), utilizando destilação molecular. Os autores avaliaram a influência de alguns fatores, como vazão de alimentação e temperatura de destilação sobre a concentração, volatilidades relativas e coeficientes de distribuição dos componentes presentes no DAAP.
Martins <i>et al.</i>	2012	Avaliaram o enriquecimento de metil-chavicol a partir de óleo essencial de manjerição através de destilação molecular. Os fatores analisados pelo planejamento experimental foram a temperatura do evaporador, temperatura do condensador e taxa de fluxo de alimentação. Os resultados mostraram que é possível aumentar a concentração de metil-chavicol até 89,79 % a partir do óleo essencial de manjerição.
Martins <i>et al.</i>	2013	Realizaram um estudo da deterpenação do óleo de laranja através da destilação molecular. Os autores avaliaram a influência das variáveis: temperatura do evaporador, temperatura do condensador e taxa de fluxo de alimentação. O produto obtido a 1,33 kPa, utilizando temperatura de evaporador de 82,5 °C, temperatura do condensador de 0 °C e taxa de fluxo de alimentação de 10,5 ml/min apresentou a fração oxigenada mais rica devido a remoção de mais de 95% do conteúdo inicial de limoneno.
Rossi <i>et al.</i>	2014	Estudaram a concentração de compostos ômega-3 a partir do processo de esterificação do óleo de lula por destilação molecular. Redes neurais artificiais (RNA) foram utilizadas para criar um modelo preditivo que descrevesse o processo de concentração de compostos de ômega-3. O modelo global da RNA apresentou melhor ajuste aos dados obtidos pelos ensaios experimentais.
Borgarello <i>et al.</i>	2015	Estudaram a obtenção de frações enriquecidas em timol através da destilação molecular do óleo essencial de orégano, além de avaliar suas propriedades antioxidantes. As frações de resíduos podem ser utilizadas como antioxidantes em produtos alimentares como em óleos vegetais, melhorando sua estabilidade.
Yu; Yuan; Zeng	2015	Realizaram um novo processo de purificação para obter o ácido dodecanodióico de alta pureza (DC12). Nas condições ótimas, a temperatura de destilação foi de 180 °C, pressão foi 30 Pa, taxa de fluxo de alimentação foi 700 mL/h e a pureza de DC12 no resíduo atingiu 97,55%, com um rendimento de 53,18%.
Komesu <i>et al.</i>	2017	Purificaram o ácido láctico por destilação molecular usando um planejamento experimental composto central. Nas condições operacionais de 1 kPa, temperatura do evaporador de 86,7 °C e a temperatura do condensador de 16 °C foi obtida a maior pureza do ácido láctico (cerca de 11 vezes maior que a concentração do ácido na matéria – prima).

Zhou <i>et al.</i>	2019	Os autores realizaram a combinação da extração por fluido supercrítico e destilação molecular para melhorar a qualidade do óleo de camélia, fornecendo uma ferramenta eficaz e ecológica para uma possível aplicação industrial.
--------------------	------	--

3.4. Viscosidade de óleos essenciais

Alguns trabalhos disponíveis na literatura mostram dados de viscosidade cinemática de misturas de compostos presentes em óleos essenciais. Dentre eles, Comelli *et al.* (2002) estudaram o parâmetro viscosidade para os sistemas binário (S)-(-)-limoneno + linalol e cineol + linalol, variando a temperatura de 25 à 40 °C.

Outro estudo foi realizado por Francesconi, Castellari & Comelli (2001), os quais determinaram a viscosidade de sistemas compostos por α -pineno, β -pineno, cimeno, limoneno, 1,8-cineol, linalol, utilizando metil tertbutil éter como solvente, à 25 °C. Outros autores, como Clará *et al.* (2010) obtiveram dados de densidade e viscosidade para o sistema 1-pentanol + limoneno. Gonçalves *et al.* (2014) mostraram a densidade e viscosidade dos produtos obtidos através de um processo de desterpenação do sistema: limoneno + citronelal + etanol + água, além de realizar um estudo sobre o equilíbrio líquido-líquido, através de uma análise mais aprofundada. No entanto, trabalhos sobre o estudo reológico de óleos essenciais ainda são escassos na literatura, havendo a necessidade de mais investimentos em estudos na área para o desenvolvimento de processos industriais mais eficientes.

Capítulo 4

Artigo 1

4. Artigo 1

Título: Comparação da composição química e dos parâmetros da extração dos óleos essenciais a partir das espécies *Pogostemon Cablin* Benth e *Pogostemon Heyneanus* Benth cultivadas no Nordeste Brasileiro.

4.1. Resumo

As espécies *Pogostemon Cablin* e *Pogostemon Heyneanus*, pertencentes à família Lamiaceae, produzem óleo essencial de interesse das indústrias cosméticas, farmacêuticas e alimentícias. O objetivo da pesquisa foi promover um estudo comparativo do processo de hidrodestilação entre essas duas espécies de plantas cultivadas no Nordeste Brasileiro, por meio da análise de parâmetros do processo, uma vez que estes podem afetar significativamente o percentual de extração e a qualidade do óleo. Primeiramente, realizou-se o estudo da influência dos parâmetros tempo de extração, volume e pH do solvente e, ainda, extração a partir das folhas, galhos e partes aéreas das plantas. O rendimento de extração a partir das folhas do *P. Cablin* foi 4,45 vezes maior do que o *P. Heyneanus*. As condições ótimas para o estudo a partir da espécie *P. Cablin* foram: tempo de extração de 180 min, volume de solvente de 700 mL e extração a partir das folhas. Para a espécie *P. Heyneanus*, o tempo de extração de 150 min, volume de extração de 700 mL e extração a partir das folhas foram as condições ótimas de extração. As análises cromatográficas revelaram que as extrações em meio neutro, ácido e básico a partir do *P. Cablin* mostraram percentuais de patchoulol de 60,45 %, 7,10 % e 61,05 %, respectivamente. Enquanto que para a espécie *P. Heyneanus*, os percentuais de patchoulol foram de 14,72 %, 13,79 % e 36,06 %, respectivamente.

Palavras-chave: Patchouli; óleo essencial; *Pogostemon Cablin*; *Pogostemon Heyneanus*.

4.2. Introdução

A família Lamiaceae possui um alto valor econômico, pois apresenta uma grande variedade de espécies que exibem importância em áreas, como culinária, produção de perfumes, cosméticos e pesticidas (GUENTHER, 1972; RAMASUBRAMANIA RAJA, 2012). Estas ervas e os seus extratos têm sido utilizados como agentes anti-inflamatórios, antitumorais, antioxidante e antimicrobiano (NIETO, 2017) e, por conseguinte, possuem muitas pesquisas relacionadas e interesses industriais. Entre os gêneros pertencentes à família Lamiaceae, tem-se o *Pogostemon*, o qual é composto de 80 a 90 espécies (INGROUILLE & BHATTI, 1998).

Dentre estas, as espécies *Pogostemon Cablin* e *Pogostemon Heyneanus* destacam-se por produzirem óleo essencial de grande qualidade.

As espécies *Pogostemon Cablin* (Blanco) Benth produzem óleos essenciais listados como um dos 20 principais óleos de maior importância comercial no mundo (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). Esta planta aromática é nativa do Sul e Sudeste da Ásia (MAHESHARI *et al.*, 1993) e é utilizado em perfumaria, cosméticos e indústrias de alimentos processados (AKHILA & TEWARI, 1984). O óleo contém sesquiterpenóides na sua composição (BUNRATHEP *et al.*, 2006), podendo ser aplicado como um redutor de apetite e como um agente anti-inflamatório; afrodisíaco; no tratamento de acne, eczema, rejuvenescedor celular, antisséptico, nervosismo, depressão e insônia; como fungicida e pesticida; antirreumático; no tratamento de dores de cabeça; no combate a problemas menstruais; como tranquilizante, hipotensivo e sedativo (ZHU *et al.*, 2003; PAVELA, 2005; KHARE, 2007; WEI & SHIBAMOTO, 2007).

O *Pogostemon Heyneanus* Benth é uma planta herbácea nativa do Sudeste Asiático. Esta espécie é cultivada amplamente na Índia, Malásia, Indonésia e Cingapura. No Brasil, é cultivada principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país, onde é chamada de oriza. O *P. Heyneanus* possui algumas aplicações medicinais para o combate da asma, febre e dor de cabeça (KHARE, 2007).

Um dos componentes mais importantes do óleo de patchouli é o patchoulol, componente do grupo oxigenado com a fórmula molecular $C_{15}H_{25}O$. Este composto atua como regulador do aroma do óleo essencial e uma grande concentração desses componentes garante uma melhor qualidade ao óleo (DONELIAN *et al.*, 2009).

A existência de diferentes espécies de patchouli combinada com alguns fatores, tais como a região de cultivo (CELIK TAS *et al.*, 2007; JAMSHIDI, AFZALI & AFZALI, 2009), tempo de extração (ZHELJAZKOV, ASTATKIE & SCHLEGEL, 2014), método de extração (OKOH, SADIMENKO, AFOLAYAN, 2010; DJOUAHRI, BOUDARENE & MEKLATI, 2013) e massa da amostra (SAMADI *et al.*, 2017) podem afetar a qualidade do óleo. Por estas razões, o estudo e caracterização de óleos essenciais tornam-se necessários. Ambas as espécies, *P. Heyneanus* e *P. Cablin*, são comercialmente cultivadas em alguns países, mas ainda são raras as informações sobre espécies de *Pogostemon* cultivadas no Nordeste do Brasil. Portanto, o objetivo deste trabalho é comparar a extração do óleo das espécies *P. Cablin* e *P. Heyneanus* cultivadas na região Nordeste do Brasil, mostrando a influência de alguns fatores sobre o rendimento de óleo. Foi realizada a extração do óleo essencial a partir das folhas, utilizando um

meio neutro, ácido e básico para avaliar a variação do efeito do pH na composição de óleo essencial.

4.3. Materiais e métodos

4.3.1. Materiais

O *Pogostemon Cablin* e o *Pogostemon Heyneanus* foram coletados na Fazenda Deserto, pertencente à Indústria de Óleo Essencial - Raros, em Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte, Brasil, latitude -05°, 38', 04", e de longitude -35°, 25', 32". Os materiais foram identificados no Herbário da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com o número do voucher UFRN022351 (*Pogostemon Cablin*) e UFRN022352 (*Pogostemon Heyneanus*). As folhas de Patchouli apresentaram teor de umidade de 7,14%, determinada por meio de uma balança de umidade (OHAUS, MB 200). As plantas foram colhidas em janeiro de 2017. As lâminas das folhas foram separadas das partes aéreas e foram utilizadas como parte das folhas. O colmo e as bainhas das folhas foram consideradas como parte dos galhos. As folhas de *P. Heyneanus* têm um comprimento e um formato diferente das folhas do *P. Cablin* e são frequentemente ovóides, apresentando, em média 5-5,5 x 3-3,5 cm. As folhas do *P. Cablin* apresentam uma lâmina de folha menor, em média 4,5-5 x 3-3,5 cm. As amostras das plantas foram armazenadas em sacos plásticos à temperatura ambiente.

Foram utilizados os reagentes sulfato de sódio anidro (Vetec), cloreto de metileno (Dinâmica), hexano de grau HPLC (Sigma-Aldrich), ácido cítrico (Synth) e hidróxido de sódio (Synth).

4.3.2. Procedimento de extração

As amostras das plantas (30 g) obtidas a partir de diferentes partes do material vegetal e água destilada foram colocadas em um balão de fundo redondo de 5000 mL acoplado a um Clevenger para hidrodestilação (STANOJEVIC *et al.*, 2015). O aquecimento foi fornecido por meio de uma manta de aquecimento (LUCADEMA). O tempo de destilação foi contabilizado a partir do momento em que havia a condensação dentro do sistema. O óleo foi recolhido com auxílio do cloreto de metileno, seco com sulfato de sódio anidro e armazenado em frascos protegidos da luz, sendo mantido à 4 °C até ser utilizado. As extrações foram realizadas pelo menos duas vezes e os valores médios foram relatados.

4.3.2.1. Parâmetros do processo de extração

Algumas variáveis de processo foram avaliadas, como apresentadas na Tabela 3. Soluções de ácido cítrico (5%) e de hidróxido de sódio (5%) foram usadas em procedimentos realizados com variação de pH. Os experimentos realizados com variação do volume de solvente, partes da planta e pH do solvente foram realizados durante 120 minutos.

Tabela 3 - Parâmetros do processo de extração dos óleos das espécies *P. Cablin* e *P. Heyneanys*.

Parâmetros	Varição
Tempo de extração	60-240 min
Volume de solvente	400-1000 mL
Partes da planta	Folhas, galhos e partes aéreas inteiras
pH do solvente	2,5, 7 e 9

Fonte: O Autor.

O rendimento do óleo foi calculado a partir da relação mostrada na Equação (10).

$$\% \text{ rendimento} = \left(\frac{v}{m} \right) = \frac{\text{Volume de óleo extraído (mL)}}{\text{Massa inicial de patchouli (g)}} \cdot 100 \quad (10)$$

4.3.3. Cromatografia à gás - Espectrômetro de massa

As análises qualitativas e quantitativas dos óleos de patchouli, provenientes da extração com variações do pH do meio foram realizadas utilizando um sistema de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (Shimadzu, QP modelo 2020), equipado com um auto-injetor AOC-20i (Shimadzu) e uma coluna capilar J&W (30 m x 0,25 mm, di. 0,25 µm) de sílica fundida (5 % - Fenil – 95 % - dimetilpolisiloxano). O Hélio foi utilizado como gás de transporte, a uma taxa de fluxo de 1,2 mL.min⁻¹. A temperatura foi programada para permanecer à 50 °C durante 2 min, seguido de um aumento a uma taxa de 4 °C min⁻¹ até alcançar 200 °C e à 15 °C min⁻¹ até atingir 300 °C, mantendo esta temperatura durante 15 minutos. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a temperatura do detector (ou interface) foi de 280 °C. O volume de injeção da amostra foi de 0,5 µL de hexano, a uma taxa de particionamento de volume injetado de 1:100 e uma pressão na coluna de 64,20 kPa. O espectrômetro de massa possuía um detector de captura de íon operando no modo de impacto eletrônico, com energia de impacto de 70 eV, com um intervalo de varredura de 0,50 e fragmentos detectados na faixa 40-500 Da.

A identificação dos componentes foi determinada por meio da comparação do índice de retenção (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963) de uma série homóloga de n-alcenos (C8-C20), obtidos por co-injeção de amostras de óleo com uma mistura linear de hidrocarbonetos, bem

como por meio da comparação com os dados da biblioteca NIST21 e NIST107 e espectros de massa publicados (ADAMS, 2007). A quantificação dos componentes foi obtida pela normalização da área (%). As concentrações dos compostos foram calculadas a partir das áreas dos picos do CG e dispostas em ordem de eluição.

4.4. Resultados e discussão

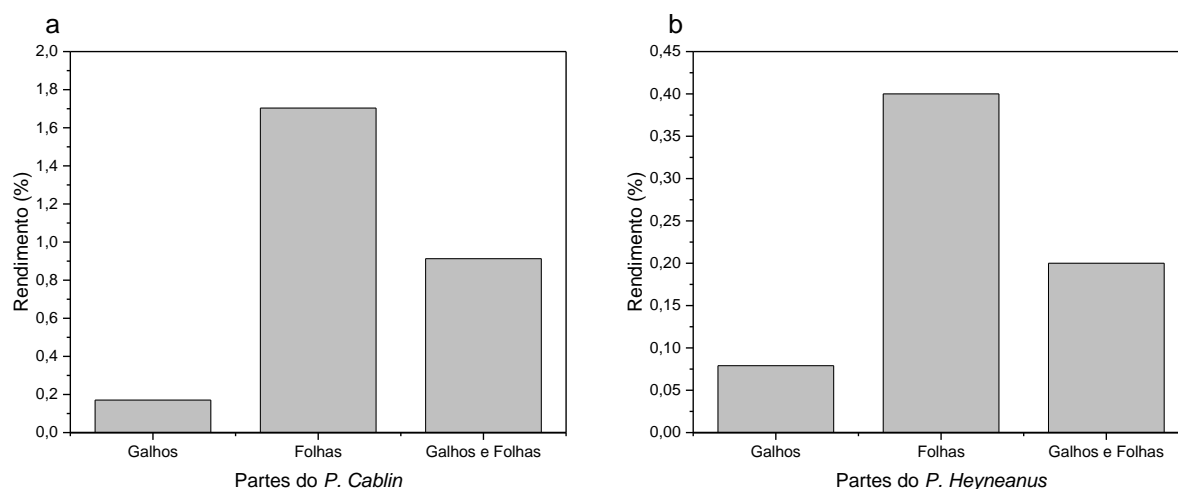
4.4.1. Influência da extração de óleo de patchouli a partir de diferentes partes da planta

Os óleos essenciais podem ser extraídos a partir de diferentes partes da mesma planta e, apesar de apresentarem cores e aspectos semelhantes, podem apresentar diferentes composições químicas, características físico-químicas e odores.

O óleo de patchouli foi extraído a partir dos galhos, folhas e partes aéreas inteiras das duas espécies estudadas. Para o *P. Cablin*, o maior rendimento do óleo foi obtido na extração a partir das folhas, apresentando um valor de 1,70 %, enquanto que os rendimentos de extração a partir dos galhos e das partes aéreas inteiras foram de 0,17% e 0,91%, respectivamente (Figura 11a).

Na extração do óleo a partir do *P. Heyneanus*, obteve-se um rendimento de 0,40 % a partir das folhas, 0,079% a partir dos galhos e 0,20% a partir das partes aéreas inteiras. (Figura 11b). Comparativamente, o rendimento de extração a partir das folhas do *P. Cablin* foi 4,45 vezes maior que o rendimento a partir das folhas do *P. Heyneanus*.

Figura 11 - Extração de óleo a partir das partes da planta do *P. Cablin* (a) e do *P. Heyneanus* (b) nas condições de 120 minutos de extração e 700 mL de solvente.



Fonte: Autor.

Resultados similares foram obtidos por Timung *et al.*(2016), os quais verificaram que o rendimento de óleo essencial obtido a partir de diferentes partes da planta de citronela, tais

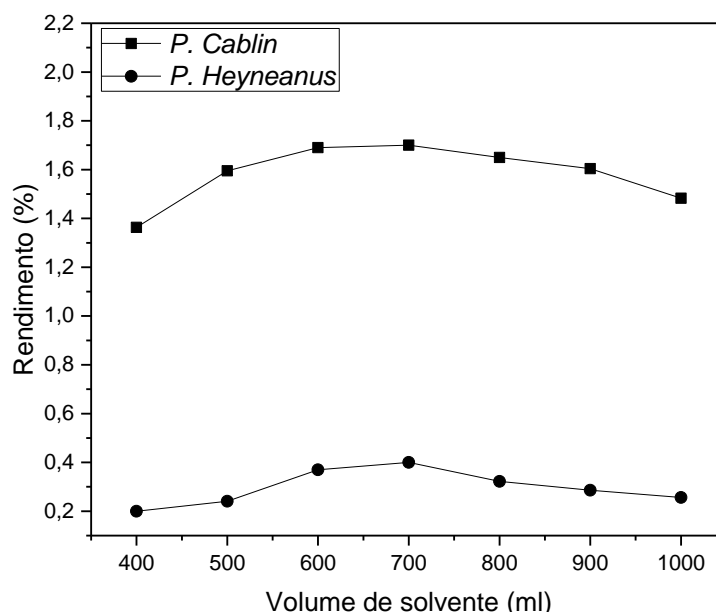
como folhas, caules com bainhas foliares e partes aéreas inteiras, a 120 min, era de 2,38%, 1,58% e 1,92%, respectivamente.

O óleo obtido a partir da espécie *P. Heyneanus* apresentou uma grande variedade de componentes em sua composição. Nesse óleo, o constituinte patchoulol, apresentou um percentual de 14,72 %. Seu menor teor de óleo essencial resulta em um menor interesse industrial (OYEN & DUNG, 2006). Para a espécie *P. Cablin* foi observado um percentual de 60,45% de patchoulol. O patchoulol foi o principal composto encontrado em resultados similares obtidos por Bunrathep *et al.* (2006), Zhu *et al.* (2003), Wei & Shibamoto (2007), Bure & Sellier (2004) e Singh, Sharma & Ramesh (2002).

4.4.2. Influência do volume de solvente na extração do óleo essencial de patchouli

Avaliou-se a influência do volume de solvente (água) utilizado nas extrações dos óleos por hidrodestilação. No processo de obtenção do óleo a partir do *P. Cablin*, o rendimento mostrou-se crescente à medida que se aumentava o volume de solvente, atingindo um valor máximo de 1,7% em 700 mL (Figura 12). Após esse ponto, o aumento do volume de solvente não favoreceu o processo de extração do óleo, refletindo na diminuição do rendimento. A explicação pode ser dada pelo fato de que uma maior quantidade de calor precisaria ser fornecida ao sistema para promover valores mais altos de rendimento. Para a espécie *P. Heyneanus*, observou-se que o maior rendimento do óleo (0,40%) foi obtido utilizando 700 mL, assim como observado para o *P. Cablin*.

Figura 12 – Perfis de extração do óleo com a variação do solvente a partir das folhas de patchouli, utilizando a condição de 120 minutos.

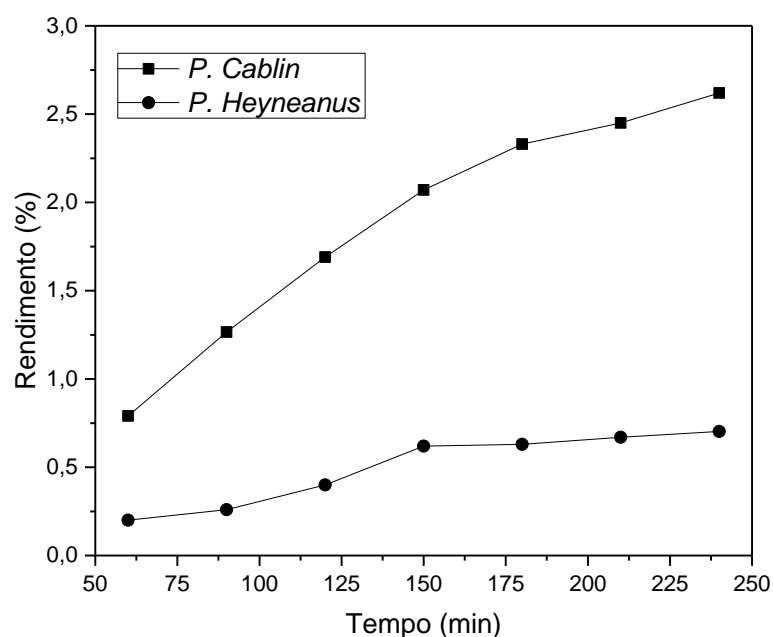


Fonte: Autor.

4.4.3. Influência do tempo na extração do óleo de patchouli

Os experimentos foram conduzidos até 240 minutos, com intervalos de 30 min para cada extração. A espécie *P. Cablin* mostrou um rendimento máximo de 2,62 %, em 240 minutos. Mas, em 180 min já foi possível obter um rendimento de 2,33 %, próximo ao valor máximo observado. O *P. Heyneanus* mostrou um rendimento máximo de 0,70 % também em 240 minutos, que foi o tempo máximo estudado. Mas, para essa espécie, a partir de 150 min, em que o rendimento foi de 0,62%, não houve um aumento significativo no percentual de óleo com o aumento do tempo de extração (Figura 13).

Figura 13 - Perfis da extração do óleo a partir das folhas do patchouli com a variação do tempo, utilizando 700 mL de solvente.



Fonte: Autor.

Hasmita *et al.* (2015) avaliaram o rendimento do óleo essencial a partir de gengibre, o qual não apresentou aumento no rendimento de extração após 240 min. Resultados semelhantes foram relatados por Enujiugha & Akanbi (2005) sobre sementes oleaginosas de feijão africano. Cardoso-Ugarte *et al.* (2013) mostraram que os fatores que afetam o rendimento da extração do óleo essencial a partir de manjeriço e epazote são a quantidade de solvente (água) e o tempo de aquecimento, obtendo condições ótimas de extração em 30 min e 400 mL de água.

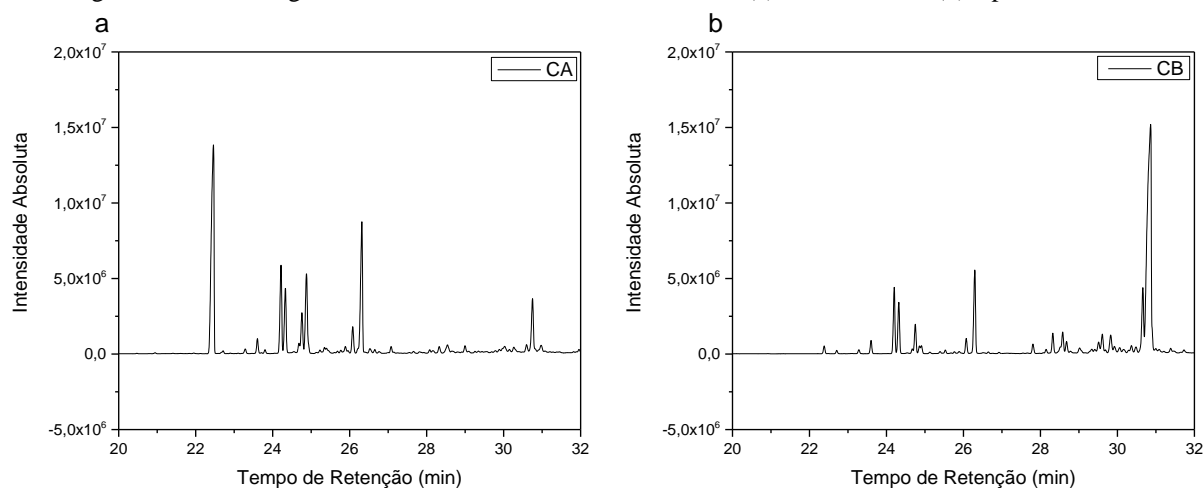
4.4.4. Influência da variação de pH na extração de solvente do óleo de patchouli

O pH do solvente utilizado (2,5, 7 e 9) na hidrodestilação apresentou-se como um parâmetro importante nesse processo. Para o *P. Cablin*, os óleos essenciais apresentaram rendimentos de 1,72%, 1,97% e 1,89% para extração com água (CW), extração em meio ácido (CA) e extração em meio básico (CB), respectivamente. O *P. Heyneanus* mostrou valores de

0,44 %, 0,83% e 0,55% para a extração com água (HW), extração em meio ácido (HA) e extração em meio básico (HB), respectivamente. Esses resultados estão de acordo com o estudo de Ajayi, Sadimenko & Afolayan (2016) em relação aos rendimentos de extração do *Cymbopogon citratus* em meio básico e meio ácido. Este resultado é inovador, uma vez que não existem trabalhos sobre a variação do pH do solvente na hidrodestilação do óleo de patchouli.

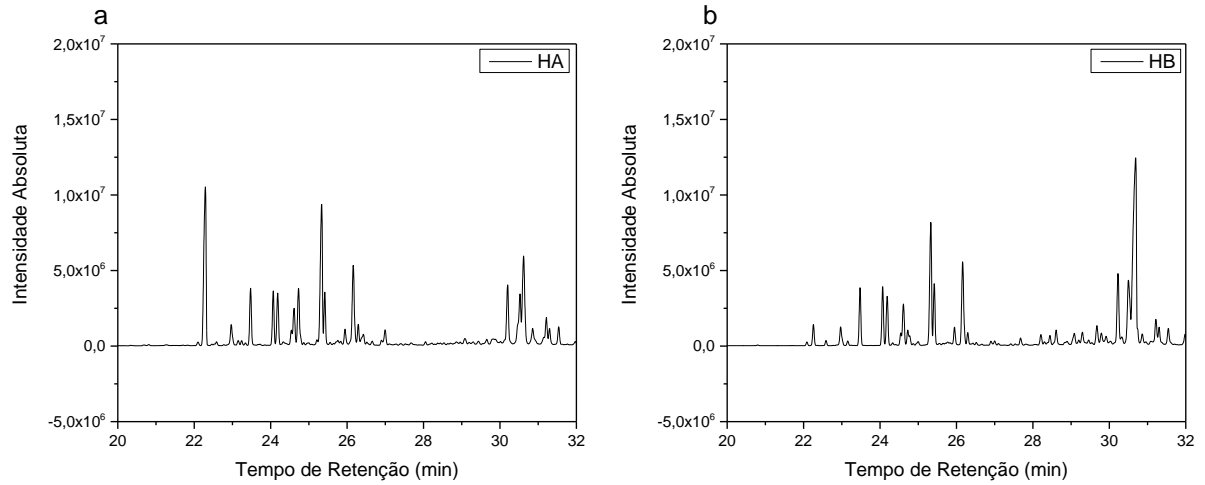
Os cromatogramas dos óleos extraídos em meios ácidos e básicos do *P. Cablin* e *P. Heyneanus* são mostrados nas Figuras 14a, 14b, 15a e 15b. As Figuras 16a e 16b mostram a fusão entre os gráficos para o *P. Cablin* e *P. Heyneanus*, respectivamente, mostrando as diferenças entre os principais picos detectados. Os óleos extraídos em meios básico e ácido mostraram diferentes percentuais de seus constituintes (Tabela 4). Para o *P. Cablin*, a extração em meio ácido mostrou elevados percentuais de alguns componentes, tais como β -Patchouleno, α -Guaieno, Seicheleno, α -Patchouleno, β -Acoradieno, α -Bulneseno em relação à extração com pH 7, mostrando valores de 36,57 %, 9,99 %, 7,46 %, 4,67 %, 10,59 % e 17,07 %, respectivamente. Na extração em meio básico, os principais componentes foram α -Guaieno, α -Patchouleno, Acifileno, Óxido de cariofileno, mostrando valores de 7,16 %, 3,33 %, 9,94 %, 2,48%, respectivamente. No entanto, o patchoulol apresentou um percentual de 7,10 % para o meio ácido e 61,05 % em meio básico.

Figura 14 - Cromatogramas dos óleos extraídos em meio ácido (a) e meio básico (b) a partir do *P. Cablin*.



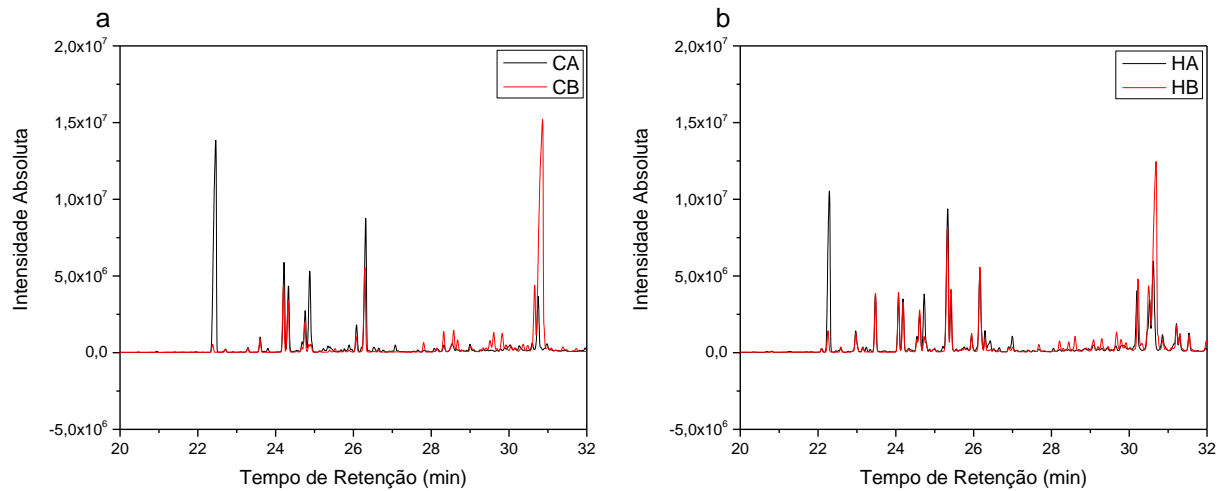
Fonte: Autor.

Figura 15 - Cromatogramas dos óleos extraídos em meio ácido (a) e meio básico (b) a partir do *P. Heyneanus*.



Fonte: Autor.

Figura 16 - Fusão dos cromatogramas dos óleos extraídos em meio ácido e meio básico para o (a) *P. Cablin* e (b) *P. Heyneanus*.



Fonte: Autor.

Tabela 4 - Composição química dos óleos a partir do *P. Cablin* e *P. Heyneanus* com a modificação do pH do solvente na hidrodestilação.

Componentes	TR	IK	CW	CA	CB	HW	HÁ	HB
β -Patchouleno	22,257	1381,365	0,64	36,57	0,81	2,03	23,94	1,96
β -Elemeno	22,587	1390,813	0,22	0,41	0,33	0,55	0,43	0,43
Italicene	22,968	1401,899	-	-	-	1,28	2,68	2,07
Cycloseycheleno	23,155	1408,318	-	-	-	0,55	0,48	0,41
2-Epi- β -funebreno	23,243	1.411,32	-	0,5	0,42	-	0,43	-
β -cariofileno	23,607	1423,515	0,47	1,52	1,4	1,28	6,46	5,52
α -Guaieno	24,068	1438,875	2,23	9,99	7,16	4,32	5,99	5,65
Seychelleno	24,187	1442,765	3,03	7,46	-	0,83	6,03	4,99
α -Humuleno	24,54	1454,185	0,36	0,4	0,44	0,28	1,63	1,04
α -Patchouleno	24,753	1460,872	1,31	4,67	3,33	1,44	7,49	1,51
β -Acoradieno	24,88	1465,018	-	10,59	0,85	2,89	0,19	0,14
Ar-curcumeno	25,329	1479,082	-	0,81	0,38	0,67	-	13,54
γ -Selineno	25,685	1490,044	-	0,4	0,38	-	0,26	-
γ -Patchouleno	25,88	1495,979	0,38	0,98	0,17	1,16	0,43	-
Aciphylleno	25,949	1498,068	0,48	0,28	9,94	1,16	1,92	1,55
α -Bulneseno	26,162	1505,295	3,68	17,07	1,54	12,59	11,42	9,7
(E)- γ -Bisaboleno	26,902	1531,123	1,26	0,65	-	0,81	0,55	0,41
Óxido de cariofileno	28,446	1582,649	0,5	0,22	2,48	8,64	0,65	0,55
Cubebol	29,34	1613,237	-	0,17	0,62	3,65	0,53	0,45
Pogostol	30,499	1655,534	8,21	0,02	0,87	5,06	8,71	9,61
Patchoulol	30,69	1.662,34	60,45	7,1	61,05	14,72	13,79	36,06
Epi- β -Bisabolol	30,862	1668,431	-	-	0,67	2,15	3,14	1,19
14-Hidroxi- α -Muuroloeno	31,08	1676,099	0,22	0,16	0,58	3,46	-	0,49
α -Bisabolol	31,304	1.683,92	-	-	0,65	1,14	1,82	1,84
Nd	-	-	16,56	0,03	5,93	32,99	1,03	0,89

* TR = Tempo de Retenção; IK = Índice de Kovats; CW = Extração do óleo do *P. Cablin* em meio neutro; CA = Extração do óleo do *P. Cablin* em meio ácido; CB = Extração do óleo do *P. Cablin* em meio básico; HW = Extração do óleo do *P. Heyneanus* em meio neutro; HA = Extração do *P. Heyneanus* em meio ácido; HB = Extração do *P. Heyneanus* em meio básico; Nd = Componentes não identificados.

Fonte: O Autor.

Para a extração do óleo em meio ácido a partir do *P. Heyneanus*, os compostos β -Patchouleno, β -Cariofileno, α -Guaieno, Seicheleno, α -Patchouleno, α -Bulneseno, e Pogostol, mostraram percentuais de 23,94%, 6,46%, 5,99%, 6,03%, 7,49%, 11,42% e 8,71%, respectivamente. Em meio básico, estes compostos mostraram valores de 1,96%, 5,52%, 5,65%, 4,99%, 1,51%, 9,70% e 9,61%, respectivamente. O patchoulol mostrou um percentual de 13,79%, em meio ácido, enquanto que no meio básico apresentou um valor de 36,06%. O

padrão de qualidade do óleo de patchouli é estabelecido pela norma ISO 3757:2002(E) (KUSUMA & MAHFUD, 2017) e é determinada pelo nível de álcool de patchouli. O nível mínimo de álcool de patchouli estabelecido é de 35%. Assim, para ambas as espécies, somente as extrações em meio básico e neutro satisfazem a norma de qualidade ISO 3757:2002 (E).

Observou-se que grande parte dos constituintes que não foram identificados em meio neutro, passaram a ser identificados em meio ácido e em meio básico, provavelmente devido às reações químicas, que promoveram essas conversões. O valor mais elevado do teor de patchoulol pode ser devido à elevada afinidade do meio básico na extração de alguns componentes presentes nesta solução, em comparação com os outros métodos de extração estudados. Este comportamento também foi observado por Ajayi, Sadimenko & Afolayan (2016), através do aumento da concentração de citral na extração de óleo do capim-limão em meio básico. No entanto, em meio ácido, observou-se um óleo com a concentração de patchoulol inferior, provavelmente devido à presença de íons citrato na solução, que podem ter reagido com o álcool do patchouli. Na literatura, a maior parte dos sesquiterpenóides encontrados nesses óleos também foram o Patchoulol, β -Patchouleno, α -Patchouleno e derivados de Guaieno (LIU *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2011). Além disso, os componentes principais, Patchoulol e α -Bulneseno, isolados ou combinado com outros componentes presentes em menores percentuais, podem atribuir o efeito anti-inflamatório ao óleo de patchouli (SILVA-FILHO *et al.*, 2016).

Os componentes β -Patchouleno, α -Guaieno, Seicheleno e α -Patchouleno foram identificados em proporções maiores em meio ácido para as duas espécies estudadas, assim como foi observado para os componentes β -pineno e *p*-cimeno na extração do óleo de *Cymbopogon citratus* (AJAYI, SADIMENKO & AFOLAYAN, 2016).

Finalmente, esses testes em meio ácido e básico promoveram a extração de compostos oxigenados a partir do *P. Cablin*, por exemplo, Cubenol, Epi- β -bisabolol e α -Bisabolol. Para o *P. Heyneanus*, houve um aumento na concentração de alguns compostos oxigenados, tais como Pogostol, Epi- β -bisabolol e α -Bisabolol. O α -Bisabolol é um componente com diversas aplicações em produtos farmacêuticos, cosméticos e fragrâncias finas (KAMATOU & VILJOEN, 2010). A sua aplicação em farmácia é atribuída a sua atividade anti-inflamatória, antialérgica, antiespasmódico, propriedades vermífugas, entre outras (DE SOUZA *et al.*, 2008). Além disso, a *Food and Drug Administration* (FDA) garantiu que este constituinte é seguro para consumo devido à baixa toxicidade (KAMATOU & VILJOEN, 2010).

4.4.5. Análise das propriedades físicas dos óleos de Patchouli

As propriedades físicas dos óleos de patchouli extraídos das folhas das duas espécies em estudo são mostradas na Tabela 5. O óleo obtido a partir de espécies *P. Cablin* apresentou uma cor mais escura do que o óleo do *P. Heyneanus*. Os odores dos óleos se mostraram semelhantes, apresentando aroma terroso. Os índices de refração dos óleos foram determinados e os níveis obtidos foram semelhantes. Os valores de rotação óptica mostraram que os óleos extraídos das duas espécies de patchouli foram opticamente ativos e apresentaram um comportamento levógiro. As viscosidades das amostras foram ligeiramente distintas, possivelmente devido às diferentes composições dos óleos.

Tabela 5 - Propriedades físicas do óleo de patchouli (*P. Cablin* e *P. Heyneanus*).

Propriedades físicas	Valores experimentais	
	<i>P.Cablin</i>	<i>P. Heyneanus</i>
Aparência	Amarelo escuro à castanho	Amarelo-claro a castanho
Odor	Característica amadeirada	Característica amadeirada
Índice de refração	1,521 à 20 °C	1,520 à 20 °C
Viscosidade dinamica	0,03 Pa.s à 25 °C	0,01 Pa.s à 25 °C
Rotação óptica	-5,4° à 20°	-4,4° à 20°

Fonte: Autor.

4.5. Conclusões

O presente estudo avaliou a influência das condições de extração de óleos essenciais a partir do *P. Cablin* e *P. Heyneanus* e mostrou as diferenças no rendimento e composições dos óleos. O rendimento da extração a partir das folhas de *P. Cablin* foi 4,45 vezes maior do que a partir de folhas de *P. Heyneanus*. O tempo de extração mostrou influência no rendimento das duas espécies estudadas. O óleo extraído do *P. Cablin* apresentou maior rendimento, com valores acima de 2,5%. O volume de solvente utilizado mostrou influência sobre o rendimento, mostrando que um volume de 700 mL promoveu os maiores rendimentos para ambas as espécies.

O pH do meio também influenciou no rendimento de extração das duas espécies, mostrando maior rendimento em meio ácido, seguindo-se o meio básico e neutro. O estudo mostrou que o meio básico fornece a melhor condição de extração para o componente patchoulol, pois a qualidade de óleo de patchouli é determinada a partir do percentual desse componente.

Assim, foi possível otimizar o processo de extração do óleo das duas espécies estudadas de patchouli, cultivadas no Nordeste brasileiro e concluir que o *P. Cablin* provou ser de maior

interesse pelo maior rendimento na extração do óleo e por apresentar um percentual mais elevado de patchoulol na sua composição, em meio neutro.

Capítulo 5

ARTIGO 2

5. Artigo 2

Título: Obtenção do óleo essencial de patchouli (*Pogostemon Cablin*): cinética de extração e aplicação de diferentes técnicas de hidrodestilação.

5.1. Resumo

Este estudo tem como objetivo modelar a cinética da hidrodestilação do óleo a partir das folhas do patchouli para entender e otimizar sua extração. Avaliou-se os efeitos da relação soluto/solvente (1:20, 1:23 e 1:26) e potência de aquecimento (380, 470 e 560 W) na extração de óleo. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e difusão não-estacionário foram aplicados para ajustar os dados experimentais. Os resultados mostraram que o modelo de difusão não-estacionário melhor descreveu o processo de hidrodestilação do óleo essencial de patchouli. A maior quantidade de óleo essencial foi obtida na proporção 1:23 soluto/solvente ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) e potência de aquecimento de 470 W. Três técnicas de hidrodestilação foram avaliadas: I - utilizando apenas água como solvente, II - condensado e água, e III - resíduo e água, apresentando rendimentos de 1,82, 2,060 e 2,20 %, respectivamente. A técnica II promoveu a extração de óleo com o maior percentual de patchoulol (69,99 %), seguida pelas técnicas I (60,45 %) e III (48,01 %).

Palavras-chave: óleo de patchouli, óleo essencial, hidrodestilação, modelo cinético.

5.2. Introdução

Nos últimos anos, as demandas sociais promoveram uma expansão do mercado de produtos naturais e orgânicos. Nesse cenário, os óleos essenciais ganham destaque pelo seu uso na produção de antiparasitários, bactericidas, fungicidas e cosméticos (JIAO *et al.*, 2013). Esses óleos são constituídos de compostos voláteis que existem em pequenas quantidades em plantas aromáticas (REVERCHON, 1997; LUCCHESI, CHEMAT & SMADJA, 2004). O Patchouli (*Pogostemon Cablin*) é uma erva espessa, parte da família do hortelã e nativa da Indonésia, Malásia e Filipinas. Na Indonésia, aproximadamente 60 % do total das mercadorias exportadas são provenientes do comércio de materiais essenciais. Esse país é o maior produtor mundial, produzindo 90 % do óleo de patchouli comercializado no mundo (KUSUMA & MAHFUD, 2017). Este óleo possui diversas aplicações, sendo utilizado para atribuir características básicas e fragrâncias duradouras na fabricação de cosméticos e sabonetes, e ainda como aditivo alimentar natural adequado ao consumo humano. Está na lista de substâncias aprovadas pelo

FDA (Food and Drug Administration) para consumo humano, na seção 172.510, como um aditivo natural para aromatizar alimentos (DICHOSO, 2000; DONELIAN *et al.*, 2009). O óleo de patchouli também é considerado como tendo propriedades medicinais, incluindo atividades anti-inflamatória, afrodisíaca, antidepressiva, adstringente, carminativa, diurética, sedativa, tônica, antiemética e tripanocida (ZHAO *et al.*, 2005; BUNRATHEP *et al.*, 2006). Por suas características, a planta de patchouli é considerada como um produto comercial de grande importância para diversas aplicações (XIAN *et al.*, 2007). Entre os componentes do óleo estão o patchoulol e o α -patchouleno, que regulam o aroma do óleo essencial e determinam seu valor comercial (DONELIAN *et al.*, 2009).

O objetivo desta pesquisa foi estudar o processo de extração de óleo de patchouli a partir de suas folhas, utilizando o método de hidrodestilação com um aparelho do tipo Clevenger, avaliando os efeitos de alguns fatores, como a razão soluto/solvente e potência de aquecimento, na cinética de extração do óleo de patchouli. Ao investigar o modelo cinético de extração, buscou-se melhorar o entendimento do mecanismo de hidrodestilação para identificar as condições ideais para extração, ou seja, aquelas que levam ao maior rendimento de óleo essencial. Esse conhecimento é importante para a análise econômica da hidrodestilação, contribuindo para a compreensão do processo e para a melhoria de seu controle e eficiência. Três diferentes técnicas de hidrodestilação foram avaliadas para determinar os efeitos no rendimento da extração e na qualidade do óleo essencial.

5.4. Materiais e métodos

5.4.1. Material vegetal

As folhas do patchouli (*Pogostemon Cablin*) foram adquiridas na fazenda Deserto, pertencente à Indústria de Óleos Essenciais Raros, localizada em Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte, Brasil, latitude -05°, 38', 04" e longitude -35°, 25', 32". O material foi identificado no Herbário da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com o comprovante UFRN022351. As folhas de patchouli foram secas ao sol durante quatro dias antes da hidrodestilação. As folhas de patchouli apresentaram um teor de umidade de 7,14 %, determinado utilizando uma balança de umidade (OHAUS, MB 200).

5.4.2. Hidrodestilação

Foram utilizadas três razões soluto/solvente: 1:20, 1:23, 1:26 (p/v). As folhas trituradas (30 g) foram colocadas em um balão e, em seguida, foi adicionada água destilada como solvente. O material foi aquecido usando uma manta de aquecimento com uma potência elétrica

variável de até 600 W. A taxa de hidrodestilação foi estudada através da variação de entrada de energia (380, 470 e 560 W), medida por meio de um wattímetro. O óleo de patchouli foi seco com Na₂SO₄ anidro e armazenado em recipientes de vidro escuro selados em um freezer (4 °C) até a análise. Os rendimentos foram calculados em base seca, utilizando o peso do óleo recuperado.

5.4.3. Cinética de hidrodestilação

Este estudo utilizou a modelagem de hidrodestilação para avaliar as condições das variáveis que afetam a extração (CASSEL *et al.*, 2009). Os modelos cinéticos de difusão não-estacionário e pseudo-primeira ordem são muito utilizados para descrever a extração por hidrodestilação do óleo essencial de plantas (MILOJEVIĆ *et al.*, 2013).

5.4.3.1. Modelo de difusão não estacionário.

Um modelo de difusão não-estacionário descreve o processo de extração sem reação química. Este modelo é baseado na premissa de que a difusão do óleo essencial ocorre em um estado não estável através do material vegetal, ou seja, a modificação da segunda lei de Fick da difusão unidimensional do estado instável (MILOJEVIĆ *et al.*, 2013), mostrada na Eq. (5):

$$\frac{q_0 - q}{q_0} = (1 - b) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (5)$$

Onde q é o rendimento do óleo essencial de patchouli no tempo t , q_0 é a massa total inicial do analito e k é uma constante. O parâmetro b representa a fase rápida de destilação (lavagem) e o parâmetro k representa a fase de destilação lenta (difusão) (MILOJEVIĆ *et al.*, 2008; STANISAVLJEVIĆ *et al.*, 2010; PENG, DON & TAHREL, 2012; PORNPUNYAPAT, CHETPATTANANONDH & TONGURAI, 2011). Este modelo compreende duas etapas sucessivas: lavagem e difusão. As hipóteses consideradas são:

- A. As partículas das plantas têm a mesma forma, tamanho e conteúdo inicial de óleo. Elas são isotrópicas e suas formas e tamanhos não mudam durante a hidrodestilação;
- B. Uma fração do óleo essencial está localizada na superfície externa das folhas de patchouli e o óleo restante é distribuído de forma uniforme nas partículas da planta;
- C. O óleo essencial é considerado um pseudo-componente;
- D. O coeficiente de difusão efetivo é constante;

- E. A concentração de óleo essencial nas superfícies externas das partículas das plantas a qualquer momento durante a hidrodestilação é zero, devido à sua imediata "lavagem" nas superfícies;
- F. Não há resistência à transferência de massa de óleo essencial nas superfícies externas das partículas das plantas.

5.4.3.2. Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Esse modelo não inclui a etapa de lavagem e é utilizado para descrever os processos controlados pela difusão intrapartícula (MILOJEVIĆ *et al.*, 2013; DESAI, PARIKH & KUMAR, 2014). As hipóteses assumidas para este modelo são as seguintes:

- A. O analito é distribuído uniformemente na matriz;
- B. A concentração dos compostos nas superfícies da matriz é zero no início da extração, o que corresponde a nenhuma limitação de solubilidade;
- C. As partículas da planta são isotrópicas e apresentam tamanhos e formas uniformes.

O modelo de matriz esférica de tamanho e forma uniforme é representado pela Eq. (7):

$$q(t) = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (7)$$

Onde q é a quantidade de analito extraído após o tempo t , q_e é a massa total inicial do analito na matriz e k_1 é a constante da taxa de pseudo-primeira ordem que descreve a eficiência da extração.

5.4.4. Técnicas de hidrodestilação

Foram estudadas três técnicas de hidrodestilação, baseadas nas condições otimizadas do estudo cinético (STANKOVIĆ *et al.*, 2004, STANOJEVIĆ *et al.*, 2011). Todas as folhas foram cultivadas e secas nas mesmas condições.

- Técnica I: neste ensaio, o material vegetal (30 g) foi combinado com água destilada.
- Técnica II: a água condensada da hidrodestilação anterior não foi descartada, mas foi economizada e combinada com água destilada para a destilação subsequente. Uma nova quantidade de material vegetal (30 g) foi usada.
- Técnica III: neste ensaio, a água residual da hidrodestilação anterior foi separada das folhas por filtração à vácuo e combinada com água destilada. Uma nova quantidade de material vegetal (30 g) foi usada.

5.4.5. Cromatografia à Gás acoplada ao espectrômetro de massa

As análises qualitativas e quantitativas do óleo de patchouli obtidos das diferentes técnicas de hidrodestilação foram realizadas usando um sistema de cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (Shimadzu, modelo QP 2020), equipado com um autoinjeter AOC-20i (Shimadzu) e uma coluna capilar J&W (30 m x 0,25 mm, di 0,25 µm) de sílica fundida (5 % - fenil – 95 % - dimetilpolisiloxano). O hélio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 1,2 mL.min⁻¹. A temperatura foi programada para permanecer à 50 °C por 2 min, seguida de um aumento a uma taxa de 4 °C min⁻¹ até atingir 200 °C, depois a 15 °C min⁻¹ até atingir 300 °C, mantendo essa temperatura por 15 min; A temperatura do injetor era de 250 °C e a temperatura do detector (ou interface) era de 280 °C. O volume de injeção da amostra foi de 0,5 µL de hexano, a uma taxa de particionamento do volume injetado de 1:100 e a uma pressão da coluna de 64,20 kPa. O espectrômetro de massa possuía um detector de captura de íons operando no modo de impacto eletrônico, com energia de impacto de 70 eV, com faixa de varredura de 0,50 e fragmentos detectados em 40-500 Da. A identificação dos constituintes foi realizada com base na comparação do índice de retenção (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963) com uma série de n-alcanos homólogos (C8-C20) obtidos por co-injeção de amostras de óleo com uma mistura linear de hidrocarbonetos, bem como através da comparação com os dados da biblioteca NIST21 e NIST107 e espectros de massa publicados (ADAMS, 2007). A quantificação de constituintes foi alcançada pela normalização da área (%). As concentrações dos compostos foram calculadas a partir das áreas de pico do GC e organizadas em ordem de eluição.

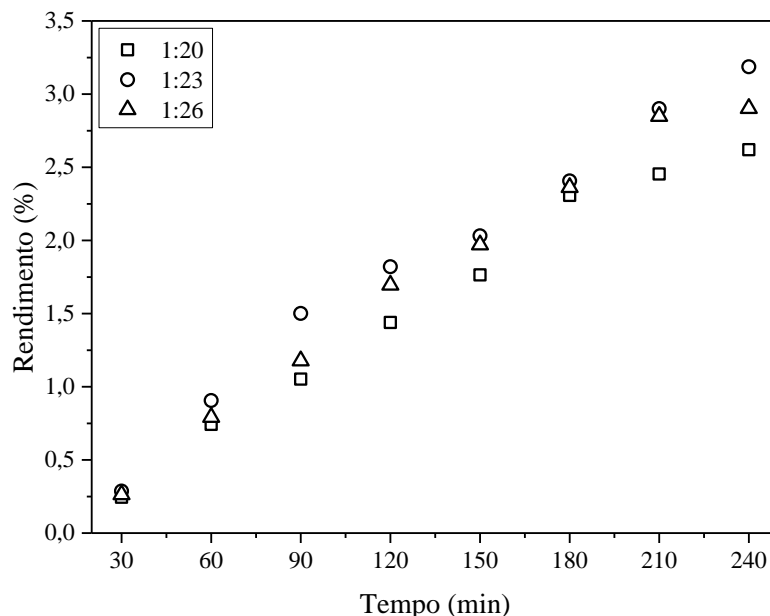
5.5. Resultados e discussão

5.5.1. Efeitos dos parâmetros operacionais

5.5.1.1. Relação soluto/solvente

Um parâmetro que afeta a hidrodestilação é a razão soluto/solvente (Figura 17), que é a quantidade de amostra (g) sobre a quantidade de água como solvente (mL). O menor valor da relação soluto/solvente estudado (1:20) foi determinado de modo que o solvente abrangesse toda a amostra, evitando a queima do material e conseqüente degradação do óleo essencial. A partir desse valor da razão mínima, outros valores foram estabelecidos (1:23 e 1:26), variando aproximadamente 100 mL em cada teste. Nestes ensaios, a potência foi mantida constante (470 W).

Figura 17 - Variação da razão soluto/solvente na extração do óleo de patchouli, utilizando a potência de aquecimento de 470 W.



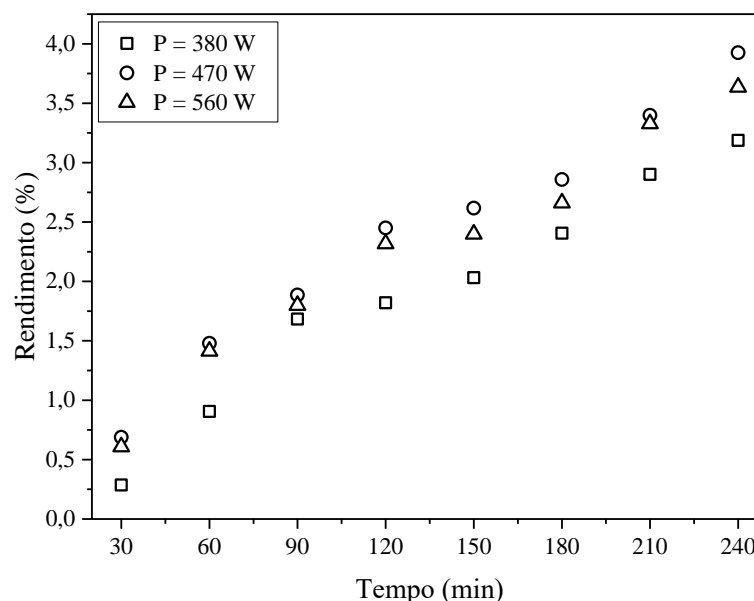
Fonte: Autor.

Os resultados mostraram que a proporção 1:23 apresentou os maiores rendimentos de óleo. Os menores rendimentos foram obtidos utilizando a menor relação soluto/solvente (1:20), o que pode ser explicado pelo fato de que não havia água suficiente para proteger a amostra da carbonização. Nas experiências realizadas com a maior relação soluto/solvente (1:26), os rendimentos mais baixos ocorreram devido ao excesso de solvente no sistema. Nesse caso, seria necessário fornecer mais calor ao sistema para obter melhores rendimentos. Além disso, o menor rendimento também pode ser explicado pelo “efeito hidrolítico” (DESAI, PARIKH & KUMAR, 2014).

5.5.1.2. Potência de aquecimento

O parâmetro de potência de aquecimento é um dos fatores que mais influencia o processo de hidrodestilação (PENG, DON & TAHREL, 2012), mostrado na Figura 18. O valor mínimo de potência escolhido para o experimento (380 W) foi a menor potência na qual a água (solvente) atingiu o ponto de ebulição. Outros valores foram escolhidos a partir do valor mínimo escolhido, ou seja, 470 W e 560 W.

Figura 18 - Variação da potência de aquecimento na extração do óleo de patchouli, utilizando a razão soluto/solvente de 1:23.



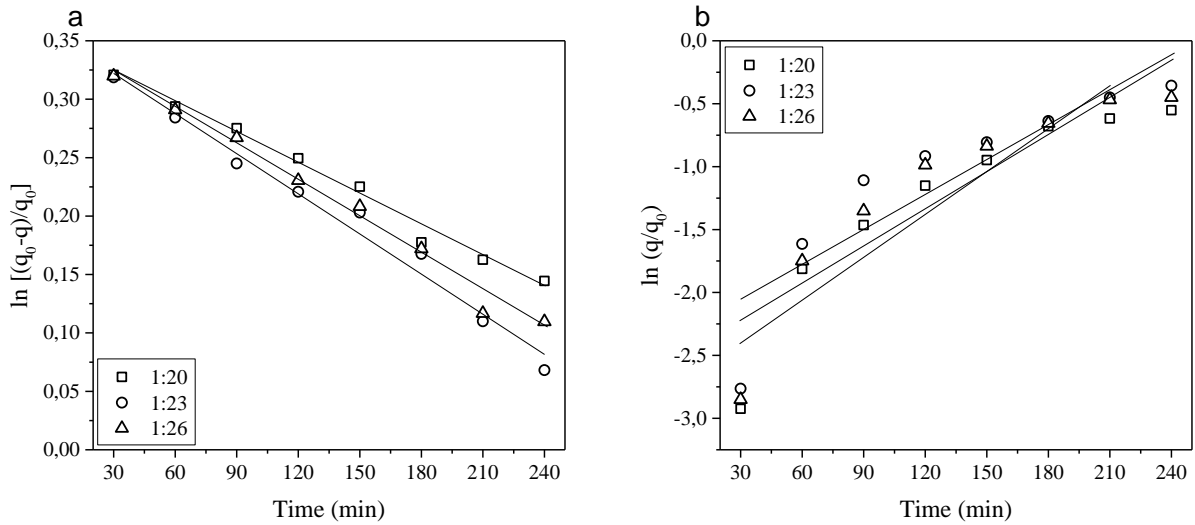
Fonte: Autor.

Pode-se observar que a menor potência de aquecimento avaliada (380 W) promoveu valores mais baixos de rendimento de óleo do que a potência de 470 W. É provável que na menor potência a transferência de calor entre a superfície do frasco, que contém a amostra e o solvente, foi mais lenta em comparação com a potência mais alta. A transferência de calor mais lenta pode ter influenciado a formação de vapor, essencial para a difusão de óleo das células, resultando em uma extração incompleta (SAMADI *et al.*, 2017). Além disso, observou-se uma diminuição nos rendimentos na maior potência estudada (560 W), o que deve ser explicado pela carbonização e consequente degradação do óleo resultante do superaquecimento da amostra. Os melhores rendimentos foram obtidos a 470 W, considerada a condição ideal para a extração do óleo de patchouli. O maior rendimento observado foi então obtido à 470 W, utilizando a proporção 1:23 soluto/solvente e com 240 min de tempo de aquecimento.

5.5.2. Modelo cinético

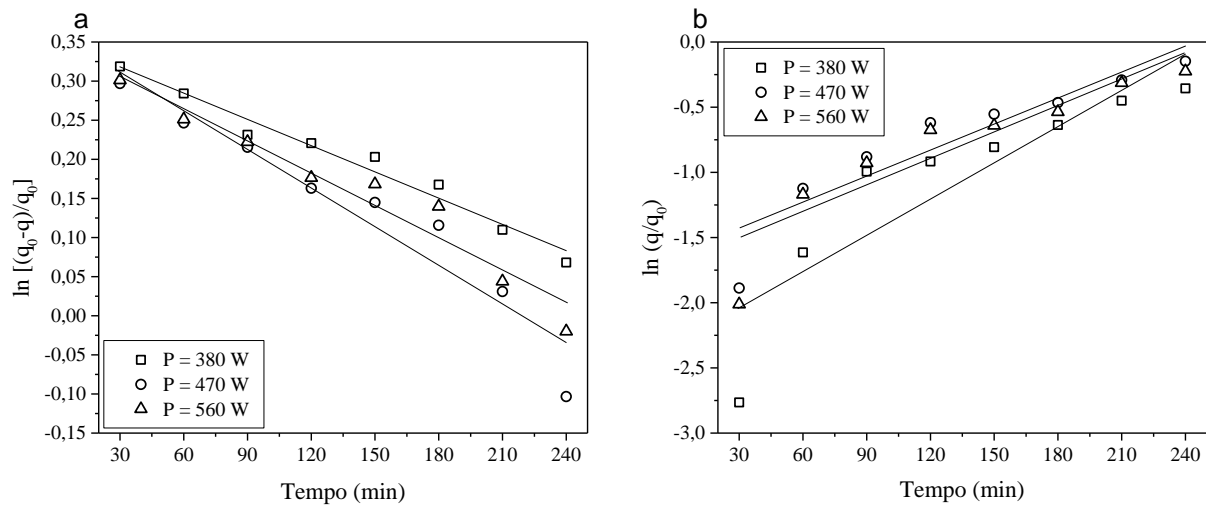
A análise dos modelos cinéticos e do mecanismo de extração de óleo foi realizada utilizando a forma linear das Equações (4) e (5) *versus* o tempo (Fig. 19 e Fig. 20). Os parâmetros dos modelos cinéticos foram calculados pelo método de regressão linear (Tabela 6).

Figura 19 - Aplicação dos modelos cinéticos de hidrodestilação diante da variação da razão soluto/solvente: (a) Modelo cinético de difusão não-estacionário e (b) modelo de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autor.

Figura 20 - Aplicação dos modelos cinéticos de hidrodestilação diante da variação da potência de aquecimento: (a) modelo cinético de difusão não-estacionário e (b) modelo cinético de pseudo-primeira ordem.



Fonte: Autor.

Os resultados indicaram que o modelo de difusão não-estacionário melhor se ajustou aos dados experimentais no processo de extração do óleo de patchouli. Isso também foi observado para os valores de R^2 mostrados na Tabela 6 para a razão soluto/solvente e potência de aquecimento. Além disso, foram determinadas as somas quadráticas residuais e erros relativos médios para cada modelo utilizado. De maneira geral, os erros relativos médios, que indicam o quanto os valores observados experimentalmente se desviam dos valores preditos pelos modelos, foram menores para o modelo de difusão não-estacionário, uma vez que este melhor se adequou aos resultados experimentais. As somas quadráticas do erro residual são dadas pela variação atribuída ao erro e também foram menores para o modelo de difusão não-estacionário.

A cinética da extração de óleo das folhas de patchouli foi descrita usando o modelo de dois parâmetros de difusão no estado instável. Em seguida, foram consideradas duas etapas: a lavagem e a difusão. A etapa de lavagem (ou seja, processo de destilação rápida) refere-se ao estágio em que o óleo essencial é lavado do lado de fora da superfície da planta, resultando em um rápido aumento no rendimento do óleo essencial no início do processo (MILOJEVIĆ *et al.*, 2008). A etapa de difusão corresponde a destilação lenta, na qual o óleo é difundido a partir das partes internas da planta. No modelo de difusão não-estacionário, a proporção 1:20 soluto/solvente, ou seja, o menor volume de solvente utilizado, apresentou o maior valor do parâmetro cinético b , indicando que a destilação foi mais rápida e fácil nessa condição. O mesmo ocorreu com 560 W de potência de aquecimento, na qual o óleo foi rapidamente lavado da superfície das folhas do patchouli. Como se pode observar na Tabela 6, com o aumento da potência de destilação (de 380 para 470 W) e da relação soluto/solvente (de 1:20 a 1:23), os coeficientes de transferência de massa cinéticos (k) do modelo não-estacionário também aumentam, mostrando influência da destilação lenta. Isso sugere que o modelo de difusão não-estacionário explica o processo de extração. Assim, as relações entre os parâmetros cinéticos e a taxa de hidrodestilação (x : potência/taxa de extração) são mostradas nas Equações 11 e 12:

$$k = 2 \cdot 10^{-6} \cdot x + 0,0000617 \quad (11)$$

$$b = 2 \cdot 10^{-5} \cdot x - 0,433 \quad (12)$$

Tabela 6 - Parâmetros dos modelos de difusão não-estacionário e pseudo-primeira ordem para a variação da razão soluto/solvente (RSS) e potência de aquecimento.

Parâmetro	Modelo de difusão não-estacionário					Modelo de pseudo-primeira ordem			
	$k(\text{min}^{-1})$	B	R^2	SQR	ERM	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	SQR	ERM
RSS(g,mL ⁻¹)									
1:20	0,0008	-0,4120	0,987	0,0065	0,0272	0,0116	0,833	0,0166	0,2121
1:23	0,0011	-0,4219	0,981	0,0082	0,0427	0,0096	0,779	0,0182	0,273
1:26	0,0010	-0,4276	0,986	0,008	0,0281	0,0101	0,835	0,0106	0,1924
Potência (W)									
380	0,0011	-0,4219	0,973	0,0182	0,064	0,0090	0,779	0,0212	0,1907
470	0,0017	-0,4376	0,920	0,0175	0,124	0,0070	0,865	0,0242	0,058
560	0,0014	-0,4190	0,947	0,0195	0,07	0,0071	0,838	0,0220	0,068

SQR= Soma quadrática residual.

ERM= Erro relativo médio.

Fonte: Autor.

5.5.3. Influência das técnicas de hidrodestilação no rendimento e na composição do óleo de patchouli

Nesta seção, verificou-se que as diferentes técnicas de hidrodestilação influenciaram o rendimento do óleo essencial de patchouli. Estas experiências foram conduzidas com condições

otimizadas a partir da cinética de hidrodestilação, isto é, proporção 1:23 soluto/ solvente e 470 W. O tempo de extração foi fixado em 120 min. A técnica I promoveu 1,82 % de rendimento, enquanto as técnicas II e III promoveram 2,06 % e 2,20 %, respectivamente. As análises cromatográficas dos óleos essenciais obtidos por essas técnicas são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7 - Percentagens (área) dos constituintes do óleo de patchouli a partir de diferentes técnicas de hidrodestilação.

Componentes	TR	IK	Técnica I	Técnica II	Técnica III
β -Patchouleno	22,26	1381,37	0,64	0,54	1,29
β -Elemeno	22,59	1390,81	0,22	0,09	0,15
α -Guaieno	24,07	1438,88	2,23	1,47	3,76
Seycheleno	24,19	1442,77	3,03	3,46	-
α -Humuleno	24,54	1454,18	0,36	0,26	0,39
α -Patchouleno	24,75	1460,87	1,31	1,38	1,72
γ -Patchouleno	25,88	1495,98	0,38	0,42	0,46
Acifileno	25,95	1498,07	0,48	0,26	0,59
α -Bulneseno	26,16	1505,3	3,68	2,06	3,7
(E)- γ -Bisaboleno	26,9	1531,12	1,26	1,87	2,04
Óxido de Cariofileno	28,45	1582,65	1,14	0,96	1,69
Cubenol	29,34	1613,24	0,5	0,65	0,34
Pogostol	30,5	1655,53	8,21	5,96	6,4
Patchoulol	30,69	1662,34	60,45	69,99	48,01
(epi)- β -Bisabolol	30,86	1668,43	0,22	0,21	0,49
Nd	-	-	15,89	10,42	28,97

TR=Índice de retenção.

IK= Índice de Kovats.

Nd = Componentes não identificados.

Fonte: Autor.

As análises cromatográficas mostraram que a composição de alguns componentes obtidos pelas técnicas I, II e III foram semelhantes. Os componentes β -Patchouleno, α -Guaieno, α -Humuleno, α -Patchouleno, γ -Patchouleno, Acifileno, α -Bulneseno, (E) - γ -Bisaboleno, Óxido de Cariofileno e (epi)- β -Bisabolol foram detectados em concentrações mais altas no óleo resultante da técnica III. No entanto, a técnica II resultou em um óleo com alta concentração de patchoulol (69,99 %), seguida pela técnica I (60,45 %) e III (48,01 %). Além disso, a técnica I produziu óleo com as maiores porcentagens dos componentes β -Elemeno e Pogostol. O patchoulol foi o principal componente dos extratos de hidrodestilação (BUNRATHEP *et al.*, 2006; SINGH, SHARMA & RAMESH, 2002; ZHU *et al.*, 2003, BURE & SELLIER, 2004; WEI & SHIBAMOTO, 2007). Assim, a técnica III apresentou o maior rendimento de extração e a técnica II apresentou o óleo com a maior porcentagem de patchoulol, possivelmente porque

o condensado contenha alguma quantidade de patchoulol que pode ter sido transferido para o óleo. A qualidade padrão do óleo de patchouli refere-se à ISO 3757: 2002 (E) e é determinada pelo nível de álcool do patchouli (patchoulol) (KUSUMA & MAHFUD, 2017). O nível mínimo de álcool de patchouli estabelecido é de 35 %. Assim, os níveis de álcool de patchouli apresentados pelos resultados deste estudo atendem ao padrão de qualidade ISO 3757: 2002 (E).

5.6. Conclusões

Este estudo analisou os modelos cinéticos para extração do óleo das folhas de patchouli usando hidrodestilação para identificar as condições ideais que promovessem o rendimento máximo. Tanto a razão soluto/solvente quanto o parâmetro de potência de aquecimento influenciaram o desempenho da extração de óleo. Os maiores rendimentos foram obtidos a uma relação 1:23 soluto/solvente e potência de aquecimento de 470 W. O modelo de difusão não-estacionário, que compreende duas etapas (lavagem e difusão), descreveu melhor a extração do óleo de patchouli. Das diferentes técnicas de hidrodestilação avaliadas, a técnica III produziu o maior rendimento de óleo essencial, seguida pelas técnicas II e I, respectivamente. A técnica II produziu o óleo essencial com maior porcentagem de patchoulol (69,99 %) e, portanto, melhor qualidade.

Capítulo 6

ARTIGO 3

6. Artigo 3

Título: Enriquecimento de patchoulol extraído do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*) por destilação molecular usando modelos de superfície de resposta e redes neurais artificiais.

6.1. Resumo

Este trabalho pretende otimizar o processo de destilação molecular do óleo de patchouli para obter frações ricas de patchoulol, utilizando a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e a Rede Neural Artificial (RNA). As condições ótimas obtidas pelo planejamento experimental do tipo composto central foram: temperatura de evaporação de 85 °C, temperatura de condensador de 10 °C, e a velocidade de agitação de 600 RPM. Estas condições geraram uma concentração de 62,34 % de patchoulol no resíduo, atingindo uma recuperação de 74,22 %. Os resultados obtidos pela RNA demonstraram uma boa capacidade de previsão, e pode ser usado em conjunto com a MSR para a modelagem do processo de enriquecimento do patchoulol.

Palavras-chave: Óleo essencial; *Pogostemon Cablin*; destilação molecular; rede neural artificial.

6.2. Introdução

Muitas ervas e especiarias são utilizadas em produtos farmacêuticos, alimentos e indústrias de cosméticos, devido às suas capacidades antioxidantes e antimicrobianas e aromas (BURT, 2004). Estas plantas são fontes de compostos naturais com várias bioatividades, e são utilizadas na produção de alimentos funcionais e para fins medicinais (PETROVIĆ *et al.* 2017). O Patchouli (*Pogostemon Cablin* Benth) é uma planta que produz um dos mais conhecidos óleos essenciais, sendo altamente valorizado em perfumaria e aromaterapia devido à sua fragrância aromática dominante (HASEGAWA, 1992). Apesar da maior quantidade de óleo de patchouli ser produzida na Indonésia, alguns países como Índia, Malásia, China, Cingapura e Vietnã, em conjunto com outros países da África Ocidental, também o produzem em larga escala (MAHESHARI *et al.*, 1993, SWAMY, BALASUBRAMANYA & ANURADHA, 2010a, SWAMY *et al.*, 2010b, SWAMY *et al.*, 2015). Os óleos essenciais podem ser obtidos por alguns métodos, tais como a hidrodestilação (STANOJEVIĆ *et al.*, 2015), extração supercrítica, extração com solventes (MOON *et al.*, 2019), dentre outras.

Um dos componentes encontrados no óleo de patchouli é o patchoulol, um grupo de álcool oxigenado, de fórmula molecular $C_{15}H_{26}O$, caracterizado como um sesquiterpeno tricíclico natural (KUSUMA; ALTWAY; MAHFUD, 2018). Ele é considerado o principal composto bioativo isolado a partir do óleo volátil de patchouli. Além disso, possui diversas propriedades farmacológicas, agindo como anti-inflamatório (SU *et al.*, 2016, XIAN *et al.*, 2011, LI *et al.*, 2011), antioxidante (HUANG *et al.*, 2008; ALFREDA; TAKAYUKI, 2007), antitumoral (JEONG *et al.*, 2013) e agente antimicrobiano (YU *et al.*, 2015, YANG *et al.*, 2013, WU *et al.*, 2013, LI *et al.*, 2012, HIROAKI *et al.*, 2012, DRAGANA *et al.*, 2013, MIRKO *et al.*, 2006). Ele também possui capacidade inseticida (GOKULAKRISHNAN *et al.*, 2013; BETTY *et al.*, 2003), antiaterogênica (WANG *et al.* 2016), antiemético (YANG *et al.*, 1999), branqueadora (BAE *et al.*, 2009) e sedativa (ITO & ITO, 2011).

Uma das maiores dificuldades em se trabalhar com matérias-primas e insumos provenientes de fontes naturais é o cumprimento das normas de purificação. Neste contexto, a tecnologia de Destilação Molecular (DM) surge como um potencial método para ser utilizado na purificação de compostos, mantendo as suas propriedades naturais (RADA, GUINDA & CAYUELA, 2007). A DM aparece como um tipo especial de destilação, na qual a distância entre as superfícies de evaporação e de condensação são menores do que o livre caminho médio das moléculas (FENG, YANG & YU, 2002), sendo assim, recomendada para produtos sensíveis ao calor, tais como os óleos essenciais. Na indústria, onde a destilação convencional não pode ser aplicada, a DM é aplicada para obter as vitaminas A e E, ácidos graxos livres (AGL), óleo de peixe e outros produtos (BATISTELLA, MORAES & WOLF-MACIEL, 1999; PRAMPARO, PRIZZON & MARTINELLO, 2005; MARTINS *et al.*, 2006b; POSADA *et al.*, 2007).

Vale salientar que algumas técnicas estão sendo estudadas para modelar a DM, considerando a complexidade do processo (ROSSI *et al.*, 2014). Entre eles, as Redes Neurais Artificiais (RNA) têm sido utilizadas para modelar a DM (ROSSI *et al.*, 2014, SHAO, JIANG & YING, 2007, BORGARELLO *et al.*, 2015) desde o final dos anos oitenta. Este método desperta grande interesse em engenharia química, devido à grande capacidade na resolução de problemas não-lineares complexos. Algumas aplicações industriais têm sido relatadas (ZHAO, SHEN & CHEN, 1997; TURNER, MONTAGUE & MORRIS, 1996; BARATTI, VACCA & SERVIDA, 1995).

Alguns métodos foram aplicados para a isolamento de patchoulol do óleo de patchouli, tais como coluna de sílica gel (GUAN *et al.*, 1994), inclusão hospedeiro-hóspede (JIAN *et al.*, 2013) e destilação combinada com cristalização (BERGER & SICKER, 2009). Estes métodos

resultaram em taxas de recuperação de patchoulol inferior a 40 % e apresentaram grande consumo de energia e/ou de reagente químico, baixo rendimento, resíduo de solvente e a produção em pequena escala (SU *et al.*, 2014).

Assim, o objetivo do presente trabalho consiste em utilizar as metodologias de superfície de resposta (MSR) e de RNA para otimizar a obtenção de frações do óleo de patchouli enriquecidas em patchoulol. Vários estudos têm demonstrado que a MSR e a RNA são técnicas apropriadas para a modelagem de processos visando economizar recursos, como energia, custo e tempo (RAJENDRA, JENA & RAHEMAN, 2009). Não há informação disponível na literatura sobre a modelagem da operação de destilação molecular por meio de rede neural artificial para se obter uma concentração de patchoulol do óleo de patchouli cultivado no Nordeste do Brasil. Este trabalho pode oferecer ferramentas importantes para a indústria, uma vez que pode ser usado para manter a qualidade de óleos essenciais determinada pela demanda do mercado.

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Materiais

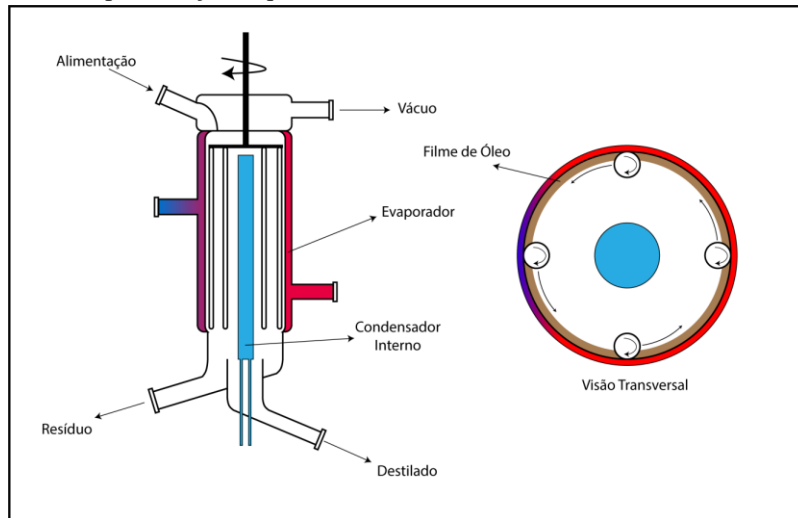
O óleo essencial de patchouli (*Pogostemon cablin Benth*) foi extraído a partir de plantas por destilação a vapor. O óleo essencial foi fornecido pela empresa Raros, localizada em Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte, Brasil.

6.2.2. Processo de destilação molecular

No experimento foi utilizado um destilador molecular de filme descendente KDL-1, fabricado por *UIC Corporation*, na Alemanha. O aparelho é constituído por quatro unidades integradas: evaporação, aquecimento e arrefecimento, fonte de alimentação e de descargas, sistema de vácuo. O esquema simplificado do destilador molecular é mostrado na Figura 21. O evaporador é constituído por um vidro com um revestimento duplo e sua superfície é aquecida por meio de transferência de calor. A temperatura máxima de destilação é de 250 °C. O condensador é um vidro localizado no centro do destilador molecular, e é arrefecido por um fluido. Este aparato é composto de vidro de borossilicato, que é quimicamente inerte e também resistente a meios corrosivos. A unidade de vácuo é composta por uma bomba difusora operando em conjunto com uma bomba de palhetas rotativas. Para impedir as bombas de vácuo de extraírem componentes leves, uma armadilha “fria” é utilizada em frente às bombas de vácuo. O destilador molecular utilizado é capaz de destilar 100 mL em cada ensaio. Este destilador tem um filme com espessura de 0,1-1 mm, com um tempo de residência médio

variando de 0,1 a 10 s (SATTLER & FEINDT, 1995; LUTISAN & CVENGROS, 1995). As condições operacionais, definidas por meio de testes preliminares, são mostradas na Tabela 8.

Figura 21 - Representação esquemática do destilador molecular de filme descendente.



Fonte: Autor.

Tabela 8 - Condições de operação do destilador molecular KDL-1.

Condições de operação	Valores
Taxa de alimentação	1 mL/min
Temperatura de alimentação	40 °C
Temperatura de evaporação	60-110 °C
Temperatura de condensação	1,6 a 18,4 °C
Velocidade de agitação	100 a 600 RPM
Pressão de operação	0,1 mbar
Área de evaporador	0,033 m ²
Superfície de condensação interna	0,02 m ²

Fonte: Autor.

Cada ensaio foi realizado com 20 mL de óleo. No início do processo, o óleo é alimentado no topo do destilador, descendo imediatamente pela ação da gravidade e lentamente se espalhando por entre as palhetas. Como consequência, forma-se uma película fina sobre a superfície de evaporação, permitindo um aquecimento mais eficiente. O ponto de ebulição dos componentes de evaporação é reduzido por meio da diminuição da pressão. Diferentes números de componentes voláteis evaporam-se para a fração de destilado, dependendo das mudanças de temperatura e pressão do processo. Os componentes mais voláteis fluem para o destilado e os menos voláteis para o resíduo. Depois da destilação, os destilados e os resíduo são transferidos para recipientes e armazenados à 4 ° C para posterior análise.

O percentual de resíduo (% R) é definido como a razão entre a fração da massa de resíduo e a massa de alimentação, e o percentual de destilado (% D) é definido como a razão entre fração da massa de destilado e a massa de alimentação.

6.2.3. Planejamento Experimental

Nesta fase, foi realizado o planejamento do tipo composto central, utilizando a metodologia de superfície de resposta (MSR), com três fatores e três repetições no ponto central. A relação entre as variáveis independentes e a resposta foi modelada pelo ajuste de uma equação polinomial de segunda ordem, dada pela Equação (13):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X_1 + \beta_2 \cdot X_2 + \beta_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + \beta_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + \beta_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + \dots \\ \dots + \beta_{11} \cdot X_1^2 + \beta_{22} \cdot X_2^2 + \beta_{33} \cdot X_3^2 \quad (13)$$

Onde X_1 , X_2 , X_3 são variáveis independentes, β_0 , β_1 , β_2 , β_3 , β_{12} , β_{13} , β_{23} , β_{11} , β_{22} e β_{33} são os coeficientes de regressão e Y é a função resposta. Os fatores selecionados foram: temperatura do evaporador (T_{evap}), temperatura de condensador (T_{cond}), e velocidade de agitação (V). As respostas analisadas neste estudo são as seguintes: percentual de resíduo e de concentração de patchoulol no resíduo. Maiores concentrações deste componente favorecem um aumento na qualidade do óleo (DONELIAN *et al.*, 2009). Todos os experimentos foram realizados em uma ordem aleatória para minimizar o efeito de uma variabilidade inesperada na resposta observada. O efeito de cada variável e a interação entre todas foram calculadas utilizando *software* STATISTICA 7.0 Statsoft Inc. (2004). A qualidade do modelo ajustado foi validada por meio da análise de variância (ANOVA) (BARROS, SCARMINIO & BRUNS, 2003; BURKERT, MAUGERI & RODRIGUES, 2004). A Tabela 9 mostra os valores codificados e os reais usados nos experimentos.

Tabela 9 - Planejamento experimental do tipo composto central e os dados experimentais.

Ensaio	Variáveis codificadas			Variáveis reais			Respostas	
	X1	X2	X3	T _{evap} (° C)	T _{cond} (° C)	V (RPM)	% R	% PR
1	-1	-1	-1	70	5	200	13,637	39,849
2	-1	-1	1	70	5	500	14,040	55,243
3	-1	1	-1	70	15	200	13,602	55,933
4	-1	1	1	70	15	500	12,691	61,988
5	1	-1	-1	100	5	200	11,359	40,957
6	1	-1	1	100	5	500	11,041	41,564
7	1	1	-1	100	15	200	11,247	51,496
8	1	1	1	100	15	500	9,765	66,078
9	-1,69	0	0	60	10	300	18,347	38,219
10	1,69	0	0	110	10	300	13,703	45,872
11	0	-1,69	0	85	1,6	300	13,841	32,563
12	0	1,69	0	85	18,4	300	11,260	58,437
13	0	0	-1,69	85	10	100	10,686	61,160
14	0	0	1,69	85	10	600	14,881	62,344
15 (C)	0	0	0	85	10	300	13,059	54,043
16 (C)	0	0	0	85	10	300	12,418	57,597
17 (C)	0	0	0	85	10	300	12,430	55,500

* X1, X2 e X3 = valores codificados das variáveis estudadas; T_{evap} = temperatura do evaporador (° C); T_{cond} = temperatura do condensador (° C); V = velocidade de agitação (RPM); % R = percentual de resíduo; PR% = percentual de patchoulol no resíduo.

Fonte: Autor.

6.2.4. Cromatografia gasosa / espectroscopia de massa (CG / EM)

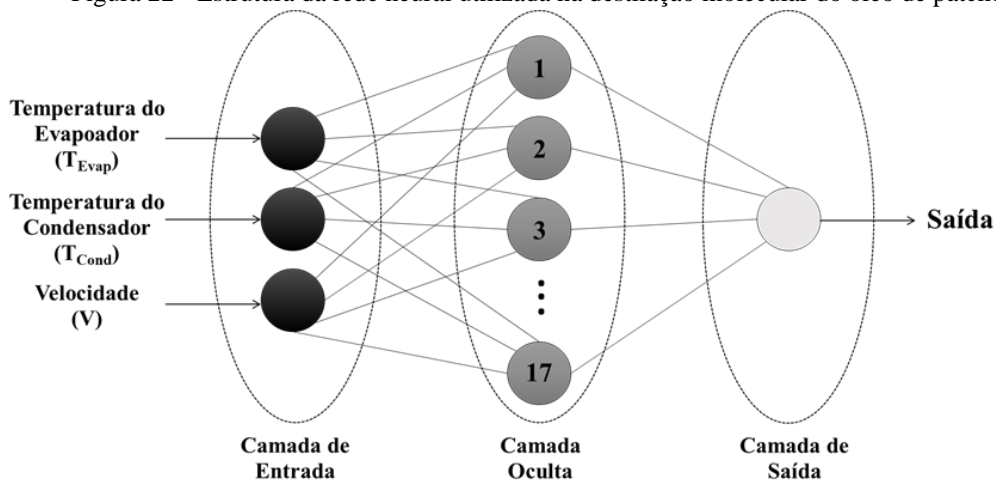
As análises qualitativas e quantitativas de óleo de patchouli obtidas a partir de diferentes técnicas de hidrodestilação foram realizadas utilizando um sistema de cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa (Shimadzu, modelo QP 2020), equipado com um auto-injetor AOC-20i (Shimadzu), e uma coluna capilar J&W (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm) de sílica fundida (5 % - Fenil – 95 % - dimetilpolisiloxano). O Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de fluxo 1,2 mL.min⁻¹. A temperatura foi programada para permanecer a 50 °C durante 2 min, seguido de um aumento a uma taxa de 4 °C min⁻¹ até atingir 200 °C, em seguida, em 15°C min⁻¹ até atingir 300 °C, mantendo esta temperatura durante 15 min. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a temperatura do detector (ou interface) foi de 280 °C. As amostras foram diluídas em hexano. O volume de injeção foi de 0,5 µL a uma taxa de particionamento de volume injetado de 1:100 e uma pressão da coluna de 64,20 kPa. O espectrômetro de massa possui um detector de captura de íon operando no modo de impacto eletrônico, com energia de impacto de 70 eV, em um intervalo de varredura de 0,50, e os fragmentos detectados em 40-500 Da.

A identificação dos componentes foi conseguida com base na comparação do índice de retenção (VANDENDOOL & KRATZ, 1963) com uma série de homólogos de n-alcenos (C8-C20), obtidos por co-injeção de amostras de óleo com uma mistura de hidrocarbonetos lineares. É também utilizada uma comparação com as bases de dados NIST21 e NIST107 da biblioteca de CG/EM e espectros de massa publicados (ADAMS, 2007). A quantificação dos componentes foi conseguida pela normalização da área (%). As concentrações do composto foram calculadas a partir das áreas dos picos de CG e dispostas em ordem de eluição.

6.2.5. Modelagem da destilação molecular utilizando redes neurais artificiais (RNA)

A temperatura de evaporação, condensação, e a velocidade de agitação foram definidas como variáveis de entrada para este processo. O percentual de resíduo e percentual de patchoulol no resíduo foram as saídas estudadas. A estrutura da RNA utilizada para modelar o processo é mostrada na Figura 22. O processo de destilação molecular foi simulado utilizando uma rede neural artificial da caixa de ferramentas do MATLAB 8.5, versão 2015.

Figura 22 - Estrutura da rede neural utilizada na destilação molecular do óleo de patchouli.



Fonte: Autor.

Uma RNA de configuração perceptron de multicamadas (PMC) do tipo *feedforward* foi escolhida. O número de neurônios na camada de entrada (3) e de saída (1) correspondem ao número de variáveis de entrada e de saída, respectivamente. A estrutura apresenta uma camada oculta com 17 neurônios, que corresponde ao número de ensaios. Este valor foi obtido utilizando sucessivos processos de treinamento na rede, que consistiu na utilização do algoritmo de retropropagação (do inglês *backpropagation*) para realizar as configurações da rede de pesos sinápticos com base nos dados experimentais. A função de transferência sigmóide tangente hiperbólica (*tansig*) foi aplicada nas camadas oculta e de saída.

Finalmente, na fase de validação, os dados experimentais foram comparados com os valores gerados pela rede. A diferença entre os dados experimentais e os resultados obtidos com o modelo de RNA foi definida como erro relativo, Eq. (14). O coeficiente de correlação (R), Eq. (15), foi usado para escolher o melhor modelo.

$$Erro_{relativo} = \frac{|Y_{exp} - Y_{RNA}|}{Y_{exp}} \quad (14)$$

$$R = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{RNA_i} - Y)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{exp_i} - Y)^2}} \quad (15)$$

Onde Y_{exp} representa os dados experimentais, Y_{RNA} é o resultado obtido pelo modelo de RNA, e Y é o valor médio experimental definido como (16):

$$Y = \sum_{i=1}^n Y_{exp_i} \quad (16)$$

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Caracterização do óleo de patchouli

Os percentuais de destilado e resíduo gerados em cada ensaio são apresentados na Tabela 10. O óleo de patchouli foi caracterizado por cromatografia gasosa, antes de ser submetido ao processo de destilação molecular. Dessa forma, foi possível estabelecer uma comparação entre os materiais processados e não processados. A composição do óleo antes da destilação e as correntes geradas pelo ensaio 8 são mostradas na Tabela 11. Este teste foi escolhido porque melhor representa a composição dos fluxos resultantes da destilação molecular. Observou-se uma concentração significativa do componente patchoulol no fluxo de resíduo (66,08 %). Outros componentes, como o β -patchouleno, α -guaieno, α -bulneseno foram concentrados na corrente de destilado. Os principais componentes encontrados na análise do óleo foram β -patchouleno, α -guaieno, seicheleno, α -patchouleno, γ -patchouleno, α -bulneseno e patchoulol. Este resultado foi semelhante ao encontrado no estudo realizado por Chen *et al.* (2014), o qual demonstrou que o patchoulol, α -bulneseno, α -guaieno, seicheleno, β -humuleno e cariofileno representaram a maioria dos sesquiterpenos.

Tabela 10 - Rendimentos de correntes de resíduos e de destilados.

Ensaio	Rendimento do destilado (%)	Rendimento do resíduo (%)
1	69,82	13,64
2	74,66	14,04
3	67,83	13,60
4	69,18	12,69
5	70,88	11,36
6	70,99	11,041
7	69,55	11,25
8	68,18	9,76
9	63,18	18,35
10	83,96	13,70
11	72,63	13,84
12	68,39	11,26
13	69,78	10,69
14	73,69	14,88
15	71,73	13,06
16	72,29	12,42
17	71,73	12,43

Fonte: Autor.

Tabela 11 - Composição do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*) e das correntes geradas pelo ensaio 8 (Temperatura do evaporador = 100 °C, Temperatura do condensador = 15 °C e Velocidade de agitação = 500 RPM).

Composto	RT	KI	OB	D8	R8
β -patchouleno	22,39	1.385,10	10,83	11,19	0,11
β -elemeno	22,72	1.394,54	1,53	1,64	2,19
β -cariofileno	23,61	1.423,52	3,50	3,48	0,26
α -guaieno	24,20	1.443,07	13,47	15,28	4,95
Seychelleno	24,43	1.450,59	7,53	7,51	0,23
α -humuleno	24,67	1.458,32	0,25	7,89	8,87
α -patchouleno	24,75	1.460,87	8,14	8,27	4,95
γ -patchouleno	25,02	1.469,42	7,80	0,75	0,35
Aciphylleno	26,08	1.501,94	4,56	4,80	0,46
α -bulneseno	26,29	1.509,78	17,10	20,73	1,50
Viridiflorol	28,44	1.582,24	0,12	-	0,76
óxido de cariofileno	28,70	1.590,71	0,08	-	0,92
Humuleno epóxido II	29,45	1.617,43	0,16	0,07	-
Pogostol	30,60	1.659,07	1,72	1,87	0,12
Patchoulol	30,76	1.664,76	13,75	16,19	66,08
Cyperotundone	31,12	1.677,56	0,19	-	0,44

* RT = Tempo de retenção; Ki = índice Kovats; OB = óleo Bruto; fração de destilado 8; fração de resíduo 8.

Fonte: O Autor.

6.3.2. Influência de fatores sobre a destilação molecular do óleo de patchouli

6.3.2.1. Análise do percentual de resíduo

Estudos preliminares mostraram que a destilação molecular do óleo de patchouli promoveu a concentração de componentes importantes, tais como o patchoulol, no fluxo de resíduo. O percentual de resíduo é definido como a razão entre a massa do fluxo de resíduo e a massa de óleo na alimentação. Os resíduos obtidos são mostrados na Tabela 9. As condições de operação utilizadas durante este estudo cobriram uma faixa de rendimentos de resíduos, de 9,76 % no ensaio 8 até 18,35 % no ensaio 9. Como esperado, as temperaturas mais altas produziram quantidades mais elevadas de destilado e, conseqüentemente, menor percentual de resíduos. Vale destacar que estudos realizados sobre a destilação molecular do óleo essencial de orégano (BORGARELLO *et al.*, 2015) também verificaram a concentração de componentes importantes na corrente de resíduo.

O percentual mais elevado de resíduo foi obtido com a temperatura de evaporação mais baixa estudada, 60 °C; temperatura de condensador de 10 °C; e 300 RPM de velocidade de agitação. A avaliação da influência dos fatores mostrou que $T_{\text{evap}}(L)$, $T_{\text{evap}}(Q)$ e $T_{\text{cond}}(L)$ foram estatisticamente significativos com $p < 0,05$. As interações entre a fatores $T_{\text{evap}} \times T_{\text{cond}}(L)$, $T_{\text{cond}} \times V(L)$, $T_{\text{evap}} \times V(L)$ e ainda $T_{\text{cond}}(Q)$, $V(L)$, e $V(Q)$ não mostraram significância estatística para este nível de confiança. Os efeitos das variáveis estudadas são mostrados na Tabela 12. O valor de T indica o quão grande é o efeito em relação ao erro padrão. O valor de P é a probabilidade de significância, e o seu valor varia de zero a um.

Os coeficientes obtidos por regressão linear também foram usados na elaboração de um modelo matemático. É importante destacar que apenas os coeficientes estatisticamente significativos foram inseridos na Equação (17), que é expressa como uma função das variáveis codificadas. O coeficiente de determinação encontrado foi de 0,722. Para a aceitação do modelo é necessário fazer a análise de variância (ANOVA), conforme mostra a Tabela 13, e da performance do teste F. Este teste é calculado pela relação da raiz quadrada da média de regressão sobre o resíduo. Este valor é comparado com o valor de F tabelado, considerando o mesmo nível de confiança. Se o F calculado for maior do que a F tabelado, o modelo representa bem os dados experimentais (KALIL, MAUGERI & RODRIGUES, 2000). O F calculado foi obtido pela razão média quadrática da regressão residual (7,52) e foi maior do que o $F_{3,13}$ tabelado (3,41), que mostra que o modelo é estatisticamente significativo. Para o modelo ser preditivo, o F calculado da falta de ajuste deve ser menor do que a F tabelado. O F é calculado

pela razão da falta de ajuste pelo erro puro (15,63) foi menor do que o $F_{11,2}$ (19,405), mostrando que o modelo é preditivo.

Tabela 12 - Efeito das variáveis sobre o percentual de resíduo.

Fator	Efeito	Erro	T	P
Média	12,74400	0,211114	60,3653	0,000274
T_{evap} (L)	-2,68987	0,198282	-3,5658	0,005390
T_{evap} (Q)	1,64929	0,218239	7,5573	0,017062
T_{cond} (L)	-1,04153	0,198282	-5,2528	0,034384
T_{cond} (Q)	-0,80791	0,218239	-3,7019	0,065844
V(L)	0,69551	0,198282	3,5077	0,072542
V(Q)	-0,64284	0,218239	-2,9456	0,098516
T_{evap} (L) x T_{cond} (L)	-0,00092	0,259068	-0,0036	0,997488
T_{evap} (L) x V(L)	-0,32292	0,259068	-1,2465	0,338786
T_{cond} (L) x V(L)	-0,61942	0,259068	-2,3910	0,139291

* = T_{evap} evaporador temperatura, T_{cond} = temperatura do condensador, V = velocidade de agitação, (L) = efeito linear, (Q) = efeito quadrático, p = probabilidade de significância.

Fonte: Autor.

$$y = 12,744 - 1,344 \cdot X_1 + 0,824 \cdot X_1^2 - 0,521 \cdot X_2 \quad (17)$$

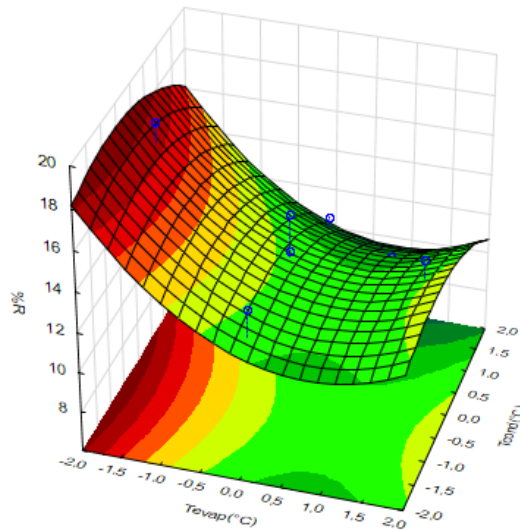
Tabela 13 - Análise de variância para o percentual de resíduo na destilação molecular do óleo de patchouli.

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	40,52	3	13,51	7,52	3,41
Resíduo	23,35	13	1,79		
Falta de ajuste	23,08	11	2,09	15,63	19,405
Erro Puro	0,27	2	0,13		
Total	63,87	16	3,99		

Fonte: Autor.

A representação da superfície de resposta para a percentual de resíduo é mostrado na Figura 23. Pode-se observar que, mantendo a velocidade de agitação do sistema (V) constante e variando a temperatura do evaporador (T_{evap}) e a temperatura do condensador (T_{cond}), houve um aumento do percentual de resíduos com a diminuição do T_{evap} . Por outro lado, o T_{cond} exerce uma fraca influência sobre o percentual de resíduo. Para temperaturas mais elevadas do evaporador, uma diminuição no percentual de resíduo é observada, uma vez que a maioria dos componentes do óleo evapora e condensa no fluxo de destilado.

Figura 23 - Percentual de resíduo (% R) em função da temperatura do evaporador (T_{evap}) e temperatura do condensador (T_{cond}), com velocidade de agitação constante, utilizando destilação molecular.



Fonte: Autor.

6.3.2.2. Análise da concentração de patchoulol na corrente de resíduos

Um aumento na concentração de patchoulol foi observado na corrente de resíduo, que variou de 32,56% no ponto 11 para 66,07% no ponto 8. Inicialmente, o percentual de patchoulol no óleo de patchouli era 13,75% e, após a destilação molecular, houve um aumento da concentração deste composto no fluxo de resíduo em todos os testes realizados. O percentual de patchoulol no resíduo foi investigado considerando um nível de confiança de 95%. Os efeitos dos parâmetros deste estudo são mostrados na Tabela 14. Os fatores $T_{\text{evap}}(Q)$, $T_{\text{cond}}(L)$, $T_{\text{cond}}(Q)$, $V(L)$ e $V(Q)$ foram estatisticamente significativos para este nível de confiança. Assim, foi possível obter o modelo matemático para esta resposta, mostrado na Equação 18. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,87.

A adequação do modelo foi avaliada pela ANOVA (Tabela 15). A relação entre a regressão e resíduo gerou um F calculado (13,21) mais elevado do que o $F_{5,11}$ tabelado (3,20), mostrando que o modelo obtido é estatisticamente significativo. A razão da falta de ajuste com o erro padrão mostrou um F calculado (7,66) inferior ao $F_{9,2}$ tabelado (19,38), o que indica que o modelo pode ser usado para fazer previsões.

Tabela 14 - Efeitos dos parâmetros sobre a resposta percentual de patchoulol no resíduo.

Fator	Efeito	Erro	T	P
Média	55,56937	1,029576	53,97304	0,000343
T _{evap} (L)	-0,00668	0,966996	-0,00690	0,995118
T _{evap} (Q)	-8,67296	1,064320	-8,14883	0,014728
T _{cond} (L)	14,84905	0,966996	15,35586	0,004214
T _{cond} (Q)	-6,23021	1,064320	-5,85370	0,027965
V(L)	5,65760	0,966996	5,85070	0,027993
V(Q)	5,26172	1,064320	4,94374	0,038564
T _{evap} (L) x T _{cond} (L)	3,05582	1,263441	2,41865	0,136739
T _{evap} (L) x V(L)	-1,56498	1,263441	-1,23867	0,341125
T _{cond} (L) x V(L)	1,15908	1,263441	0,91740	0,455780

*T_{evap} = temperatura do evaporador, T_{cond} = temperatura do condensador, V = velocidade de agitação, (L) = efeito linear, (Q) = efeito quadrático, p = probabilidade de significância.

Tabela 15 - Anova do percentual de patchoulol a 95% de confiança.

Fonte de variação	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Fcalculado	Ftabelado
Regressão	1359,94	5	271,99	13,21	3,20
Resíduo	226,53	11	20,59		
Falta de ajuste	220,15	9	24,46		
Erro Puro	6,38	2	3,192	7,66	19,38
Total	1586,473	16			

Fonte: Autor.

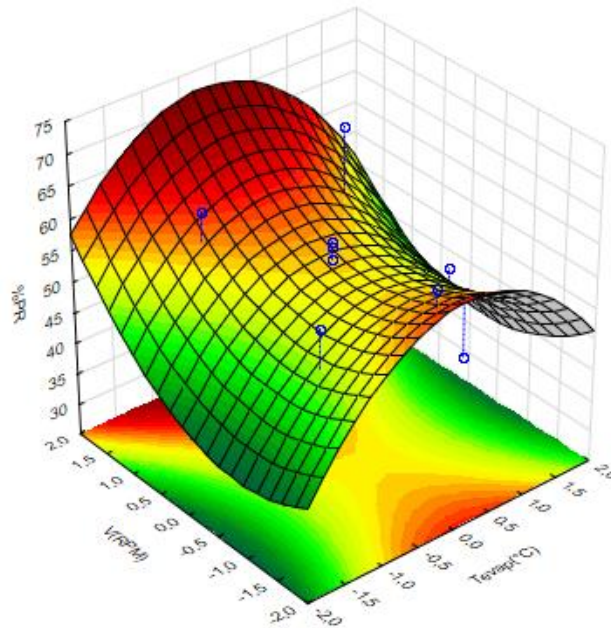
$$y = 55,56 - 4,34 \cdot X_1^2 + 7,42 \cdot X_2 - 3,16 \cdot X_2^2 + 2,63 \cdot X_3^2 \quad (18)$$

As superfícies de resposta para a concentração do patchoulol no fluxo de resíduo são mostradas nas Figuras 24 e 25. Na Figura 24, pode-se observar que, mantendo-se T_{cond} constante e variando T_{evap} e V, há um aumento na concentração de patchoulol no resíduo para os mais altos valores de velocidade de agitação, uma vez que existe um aumento na eficiência de evaporação e a maioria dos compostos voláteis migraram com mais facilidade para a corrente de destilado. Um aumento em %PR também foi observado próximo ao ponto médio do T_{evap} (85 °C). Com o aumento da temperatura de evaporação, o percentual diminuiu possivelmente devido à evaporação da maior parte do patchoulol para a corrente de destilado.

Na Figura 25, o %PR foi analisado em relação ao T_{cond} e V, mantendo T_{evap} constante. Houve uma forte influência de T_{cond}, mostrando que os maiores valores deste parâmetro geraram concentrações mais elevadas de patchoulol, possivelmente porque, nestas condições, apenas os componentes mais voláteis migraram para a corrente de destilado. Pode-se notar também uma fraca influência da velocidade de agitação do sistema em relação ao efeito da

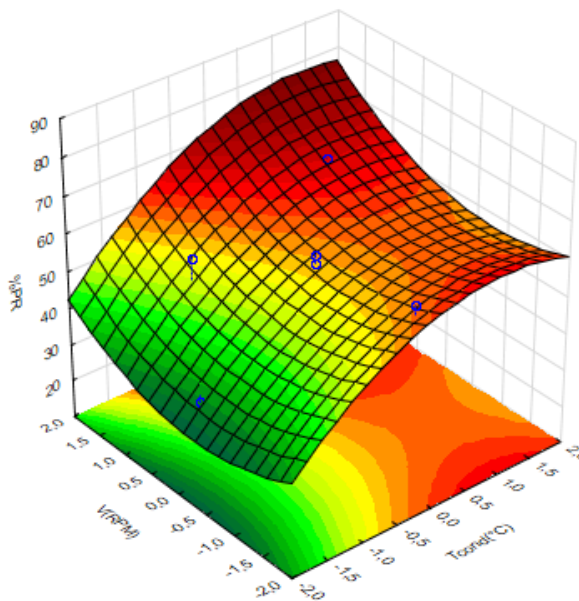
temperatura do condensador. As condições ótimas obtidas foram T_{evap} de 85 °C, T_{cond} de 10 °C, e V de 600 RPM. As condições acima geraram uma concentração de 62,344 % de patchoulol no resíduo. Portanto, a recuperação máxima do patchoulol era de 74,22 %, a qual foi calculada considerando a massa de patchoulol na corrente de resíduo em relação à massa de patchoulol na alimentação.

Figura 24 - Percentual de patchoulol no resíduo (% PR) em função da temperatura do evaporador (T_{evap}) e velocidade de agitação (V), com temperatura do condensador constante, utilizando destilação molecular.



Fonte: Autor.

Figura 25 - Percentual de patchoulol no resíduo (% PR) em função da temperatura do condensador (T_{cond}) e velocidade de agitação (V), com temperatura do evaporador constante, utilizando destilação molecular.



Fonte: Autor.

6.3.2.3. Modelo da rede neural artificial

As Tabelas 16 e 17 resumem os resultados estatísticos para os conjuntos de treinamento e de validação de modelos da RNA para a destilação molecular do óleo de patchouli.

Tabela 16 - Variáveis do processo, resultados experimentais, resultados da RNA e percentuais de erro relativo para o resíduo.

Ensaio	T _{evap} (°C)	T _{cond} (°C)	V(RPM)	% R	% R _{saída RNA}	% Erro relativo
1	70	5	200	13,637	13,646	0,066
2	70	5	500	14,040	14,071	0,221
3	70	15	200	13,602	13,393	1,537
4	70	15	500	12,691	12,691	0
5	100	5	200	11,359	11,364	0,044
6	100	5	500	11,041	11,044	0,027
7	100	15	200	11,247	11,309	0,551
8	100	15	500	9,765	10,044	2,857
9	60	10	300	18,347	17,188	6,317
10	110	10	300	13,703	13,740	0,270
11	85	1,6	300	13,841	13,750	0,657
12	85	18,4	300	11,260	11,681	3,739
13	85	10	100	10,686	10,700	0,131
14	85	10	600	14,881	14,840	0,275
15 (C)	85	10	300	13,059	12,703	2,726
16 (C)	85	10	300	12,418	12,703	2,295
17 (C)	85	10	300	12,430	12,703	2,196

*T_{evap} = temperatura do evaporador; T_{cond} = temperatura do condensador; V = velocidade de agitação; %R = percentual de resíduo; % R_{saída RNA} = percentual de resíduo gerado pela RNA.

Fonte: Autor.

Tabela 17 - Variáveis do processo, resultados experimentais, resultados da RNA e erros relativo para o percentual de patchoulol no resíduo.

Ensaio	T _{evap} (°C)	T _{cond} (°C)	V(RPM)	% PR	% PR _{saída RNA}	% Erro Relativo
1	70	5	200	39,849	40,010	0,404
2	70	5	500	55,243	54,401	1,524
3	70	15	200	55,933	56,029	0,171
4	70	15	500	61,988	62,179	0,308
5	100	5	200	40,957	54,055	31,980
6	100	5	500	41,564	33,284	19,921
7	100	15	200	51,496	51,501	0,009
8	100	15	500	66,078	62,956	4,724
9	60	10	300	38,219	38,449	0,602
10	110	10	300	45,872	45,978	0,231
11	85	1,6	300	32,563	33,001	1,345
12	85	18,4	300	58,437	58,415	0,037

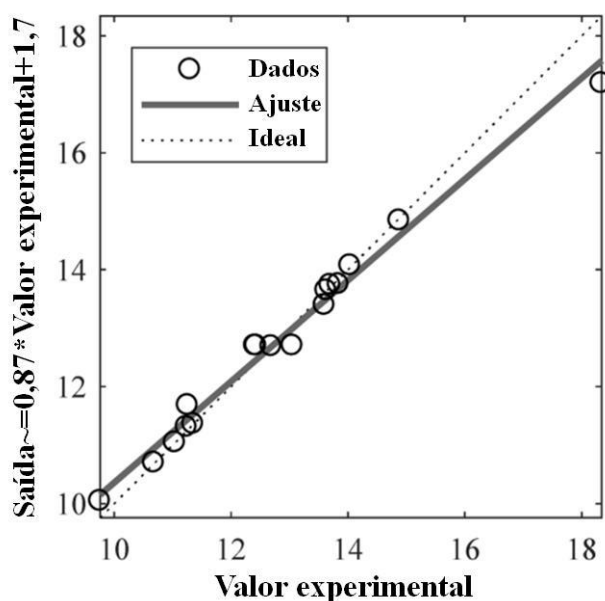
13	85	10	100	61,160	61,168	0,013
14	85	10	600	62,344	65,682	5,354
15	85	10	300	54,043	56,654	4,831
16	85	10	300	57,597	56,654	1,637
17	85	10	300	55,500	56,654	2,080

* T_{evap} = temperatura do evaporador; T_{cond} = temperatura do condensador; V = velocidade de agitação; %PR = percentagem de patchoulol no resíduo; % PR_{saída RNA} = percentual de patchoulol no resíduo gerado pela RNA.

Fonte: Autor.

A Figura 26 mostra a regressão linear entre os dados experimentais e os resultados do modelo global obtido pela RNA para o percentual de resíduo. O R^2 obtido pelo modelo gerado foi de 0,98. De modo comparativo, verificou-se que a rede neural obteve um modelo mais apropriado para calcular o resíduo da destilação molecular em relação à metodologia de superfície de resposta.

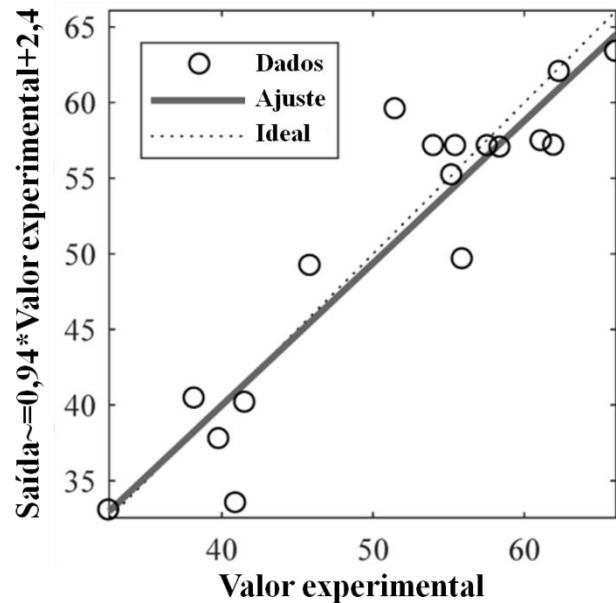
Figura 26 - Gráfico da RNA mostrando os resultados previstos e os resultados reais para o percentual de resíduo.



*Dados = dados experimentais; Ajuste = regressão linear entre os resultados do modelo a partir da RNA e dos dados experimentais; Saída = resultado do modelo de RNA (percentual de resíduo) e valor experimental = dados experimentais.

Fonte: Autor.

Figura 27 - Gráfico da RNA mostrando os resultados previstos e os resultados reais, para o percentual de patchoulol no resíduo.



*Dados = dados experimentais; Ajuste = regressão linear entre os resultados do modelo a partir da RNA e dos dados experimentais; Saída = resultado do modelo de RNA (percentual de resíduo) e valor experimental = dados experimentais

Fonte: Autor.

O R^2 da regressão linear entre a saída prevista e os resultados da RNA para o percentual de patchoulol na corrente de resíduo, mostrado na Figura 27, foi de 0,86. O valor mais elevado de patchoulol obtido no resíduo pela rede foi de 65,68 %, no ensaio 14, com T_{evap} de 85 °C, T_{cond} de 10 °C e a velocidade de agitação de 600 RPM. Os modelos gerados pela RNA e MSR apresentarem regressões lineares semelhantes.

Assim, o modelo de RNA se mostrou mais eficaz na generalização dos dados do que o modelo RSM, devido a esta maior precisão de previsão (MARAN *et al.*, 2013). Alternativas têm sido utilizadas para descrever modelos fenomenológicos, como a lógica *fuzzy* e algoritmos genéticos, que têm uma grande capacidade de adaptação aos fenômenos, mesmo para os não-lineares. Neste sentido, a rede neural artificial também demonstrou esta característica adaptativa (SHAO, JIANG & YING, 2007; LIMA *et al.*, 2011).

6.4. Conclusões

Este trabalho otimizou o processo de destilação molecular para obter frações ricas em patchoulol a partir de óleo de patchouli, utilizando os modelos de Superfície de Resposta e de Redes Neurais Artificiais. O Planejamento experimental forneceu modelos para descrever o

percentual de resíduo e a concentração de patchoulol no resíduo de acordo com as condições de operação a um nível de confiança de 95%. O teor máximo de resíduos (18,347 %) foi obtido em condições T_{evap} de 60 °C, T_{cond} de 10 °C, e V de 300 RPM. A recuperação máxima do patchoulol foi de 74,22 %, com T_{evap} de 85 °C, T_{cond} de 10 °C, e V de 600 RPM. A RNA projetada demonstrou uma boa capacidade de previsão para a operação de destilação molecular, obtendo melhores resultados em relação ao percentual de resíduo. Para o percentual de patchoulol no resíduo, ajustes semelhantes foram encontrados para os modelos RNA e RSM. Este estudo pode ser usado para garantir a qualidade desejada do produto, uma vez que promoveu um aumento do percentual de patchoulol. A combinação de RNA e MSR se mostrou uma técnica adequada para o modelo de processos devido a uma ação corretiva implícita resultante da metodologia de treinamento e o processo de estimativa associada. O trabalho é de grande importância econômica e científica para a industrialização e purificação de óleo de *P. cablin* cultivado no Nordeste do Brasil.

Capítulo 7

ARTIGO 4

7. Artigo 4

Título: Estudo reológico das frações do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*) obtidas por destilação molecular.

7.1. Resumo

O trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento reológico das frações de resíduo e destilado obtidas por meio da destilação molecular. Analisou-se o efeito da temperatura do evaporador, bem como o efeito da concentração do componente patchoulol sobre a viscosidade do óleo. Os resultados mostraram que o maior valor de viscosidade e percentual de patchoulol (64,086 %) foram obtidos na fração 6 de resíduo (obtida na temperatura de 90 °C no destilador molecular) à uma temperatura de análise de 25 °C. Obteve-se um modelo matemático capaz de prever os valores da viscosidade em função da temperatura do evaporador e concentração de patchoulol. Um alto valor de coeficiente de correlação (R^2) de 0,9901 e o baixo valor do erro padrão de estimativa de 0,0263 confirmaram o bom ajuste do modelo proposto.

Palavras-chave: *Pogostemon Cablin*; patchoulol; destilação molecular; viscosidade.

7.2. Introdução

Os componentes bioativos provenientes de plantas aromáticas são de grande interesse para vários segmentos da indústria. Esses compostos estão presentes em vários tipos de óleos essenciais, que, quando incorporados aos alimentos, cosméticos e fármacos, agregam valor no cenário comercial. Nesse contexto, o patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.) destaca-se como uma planta medicinal aromática com grande demanda por seu óleo essencial. Esse óleo caracteriza-se como um dos mais importantes para a indústria de perfumaria, e é responsável por fornecer característica duradoura às fragrâncias (SINGH, SHARMA & RAMESH., 2002). Além disso, também é utilizado como agente antioxidante (WEI & SHIBAMOTO, 2007), inseticida (PAVELA, 2005), repelente (ZHU *et al.*, 2003; SALERNO *et al.*, 2004), dentre outras aplicações.

A separação de compostos termicamente sensíveis, como os óleos essenciais, necessitam de métodos de separação e purificação que evitem a degradação térmica dos seus componentes (TERRY & STEVEN, 2004; MORAES, MARTINS & MARIA, 2006). A destilação molecular ou destilação de caminho curto é considerada como um dos métodos mais seguros para a separação dos compostos termicamente instáveis e compostos com baixa volatilidade (FREGOLENTE *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2009). Nesse processo, a superfície de

evaporação e condensação são separadas por uma pequena distância (na ordem de 2 a 5 cm), a qual está na ordem do livre caminho médio das moléculas (LAORETANI & IRIBARREN, 2018) permitindo que a destilação ocorra de forma mais eficiente. Essa técnica destaca-se ainda por não necessitar da utilização de solventes, evitando a contaminação dos componentes (XIONG *et al.*, 2013). Alguns trabalhos disponíveis na literatura, como Dantas *et al.* (2020), realizaram estudos sobre a concentração de compostos sensíveis termicamente, utilizando o processo de destilação molecular.

A modelagem de processos nas indústrias requer a determinação de alguns parâmetros que afetam a operação, como a viscosidade, densidade, capacidade calorífica, tempo de degradação, dentre outros. Assim, os processos que envolvem permutadores de calor, reatores, destiladores (FORMO, 1979; RODENBUSH, HSIEH & VISWANATH, 1999) podem operar de forma mais eficiente através do conhecimento dessas propriedades.

Alguns efeitos do processo e fenômenos de envelhecimento podem ser determinados através do conhecimento da viscosidade e do comportamento reológico de óleos, possibilitando um melhor controle sobre a operação (SAHIN & SUMNU, 2006). Alguns parâmetros, como temperatura e composição da matéria-prima, podem afetar consideravelmente as propriedades reológicas (STEFFE, 1996; HAMM, HAMILTON & CALLIAUW, 2013), tornando a determinação única para cada produto.

Neste estudo, o óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*), obtido por destilação por arraste a vapor, foi fracionado por destilação molecular (DM) em um destilador de filme descendente. A ausência de trabalhos sobre a reologia de óleos essenciais fracionados por destilação molecular motivou o estudo sobre as frações do óleo de patchouli obtidas pelo processo. Buscou-se, ainda, desenvolver equações para o cálculo da viscosidade do óleo de patchouli com base na influência da temperatura e do percentual de patchoulol.

7.3. Materiais e métodos

7.3.1. Materiais

Neste trabalho, o óleo essencial de patchouli (*Pogostemon Cablin*) foi extraído por destilação à vapor e foi fornecido pela Raros, indústria de óleos essenciais, localizada em Ceará-Mirim, Rio Grande do Norte, Brasil.

7.3.2. Determinação da reologia

O comportamento reológico das amostras de óleo essencial foi analisado em um reômetro de cisalhamento oscilatório com geometria de placas paralelas ($d = 25\text{mm}$), modelo MCR 302

da Anton Paar. A operação deste equipamento é baseada na rotação de uma peça geométrica (CC27) que fica imersa na amostra, por meio da medida do cisalhamento estacionário e dinâmico. São necessários cerca de 4 mL de amostra de óleo para a realização da análise. As temperaturas de análise neste equipamento variaram de 50 °C à 100 °C.

7.3.3. Destilação molecular

A destilação do óleo do patchouli foi realizada usando um destilador molecular do modelo KDL 1, GmbH UIC (Alzenau, Alemanha). A temperatura de evaporação (TEV) foi conduzida na faixa de 40 à 100 °C (Tabela 18), com incrementos de temperatura de 10 °C. A pressão operacional dentro do destilador atingiu até 0,1 mbar. Cada ensaio produziu uma corrente de destilado e uma corrente de resíduo. A taxa de alimentação (Q) foi fixada em 2 mL/min, a temperatura do condensador foi mantida em 10 °C; a rotação do sistema em 300 RPM e a temperatura da alimentação foi mantida em 40 °C. Esses parâmetros foram definidos de acordo com testes preliminares realizados neste equipamento, com o objetivo de promover a formação de uma fina película sobre as paredes do evaporador, garantindo, assim, uma maior transferência de calor e melhora na eficiência do processo.

Tabela 18 - Frações resultantes do processo de destilação molecular com a variação da temperatura do evaporador.

Temperatura do evaporador (°C)	Frações	
	Destilado	Resíduo
40	1	1
50	2	2
60	3	3
70	4	4
80	5	5
90	6	6
100	7	7

Fonte: Autor.

O processo foi iniciado quando a pressão e temperatura de destilação atingiram os valores desejados. A válvula de alimentação foi aberta e o óleo desceu imediatamente pela ação da gravidade, sendo espalhado através do sistema de agitação. O óleo formou uma fina película sobre a superfície do evaporador. De acordo com a variação dos parâmetros operacionais, como a temperatura de evaporação, um número diferente de componentes são evaporados. Assim, os compostos mais voláteis rapidamente atingem a superfície de condensação e são coletados na corrente de destilado, enquanto que os componentes menos voláteis seguem para a corrente de resíduo.

Após esse processo, as frações de destilados e resíduos foram pesadas e transferidas para recipientes e armazenadas à 4 °C até a análise.

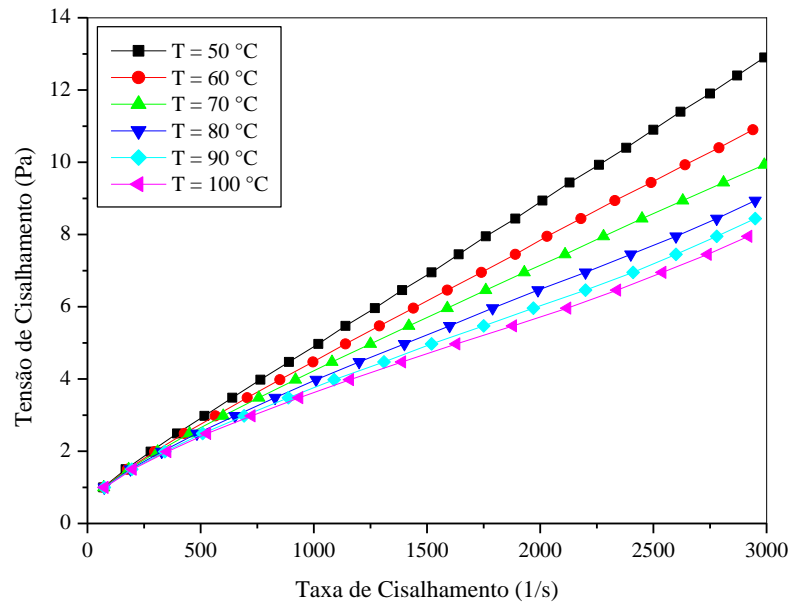
7.3.4. Análise por cromatografia gasosa

As análises qualitativas e quantitativas de óleo de patchouli obtidas a partir de diferentes técnicas de hidrodestilação foram realizadas utilizando um sistema de cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massa (Shimadzu, modelo QP 2020), equipado com um auto-injetor AOC-20i (Shimadzu), e uma coluna capilar J&W (30 m x 0,25 mm d.i., 0,25 µm) de sílica fundida (5 % - Fenil – 95 % - dimetilpolisiloxano). O Hélio foi utilizado como gás de arraste a uma taxa de fluxo 1,2 mL.min⁻¹. A temperatura foi programada para permanecer a 50 °C durante 2 min, seguido de um aumento a uma taxa de 4 °C min⁻¹ até atingir 200 °C, em seguida, em 15 °C min⁻¹ até atingir 300 °C, mantendo esta temperatura durante 15 min. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a temperatura do detector (ou interface) foi de 280 °C. As amostras foram diluídas em hexano. O volume de injeção foi de 0,5 µL a uma taxa de particionamento de volume injetado de 1:100 e uma pressão da coluna de 64,20 kPa. O espectrômetro de massa possui um detector de captura de íon operando no modo de impacto eletrônico, com energia de impacto de 70 eV, em um intervalo de varredura de 0,50, e os fragmentos detectados em 40-500 Da.

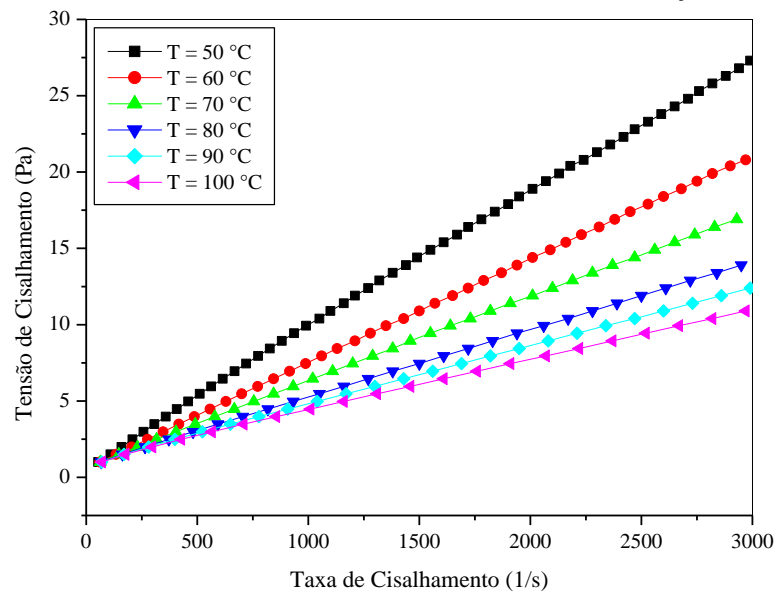
A identificação dos componentes foi conseguida com base na comparação do índice de retenção (VAN DEN DOOL & KRATZ, 1963) com uma série de homólogos de n-alcenos (C8-C20), obtidos por co-injeção de amostras de óleo com uma mistura de hidrocarbonetos lineares. É também utilizada uma comparação com as bases de dados NIST21 e NIST107 da biblioteca de CG/EM e espectros de massa publicados (ADAMS, 2007). A quantificação dos componentes foi conseguida pela normalização da área (%). As concentrações dos compostos foram calculadas a partir das áreas dos picos de CG e dispostas em ordem de eluição na CG.

7.4. Resultados e discussões

O comportamento reológico das frações de resíduo e destilado obtidas à 40 °C (fração 1 de destilado e fração 1 de resíduo) foi observado através das Figura 28 e Figura 29.

Figura 28 - Taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento da fração 1 de destilado.

Fonte: Autor.

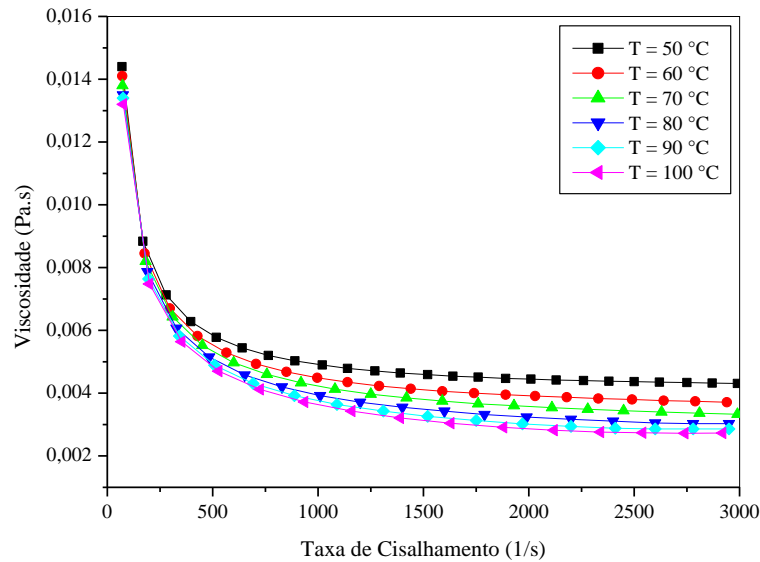
Figura 29 - Taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento da fração 1 de resíduo.

Fonte: Autor.

Observou-se, através da Figura 28 e Figura 29, uma relação linear entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento sobre a faixa de temperatura estudada de 50 °C à 100 °C. As viscosidades dinâmicas dessas frações permaneceram constantes com o aumento taxa de cisalhamento, confirmando o comportamento newtoniano (Figuras 30 e Figura 31). Um fluido é definido como newtoniano quando a tensão de cisalhamento aplicada sobre ele é proporcional a sua taxa de deformação. As demais frações obtidas por destilação molecular seguiram o

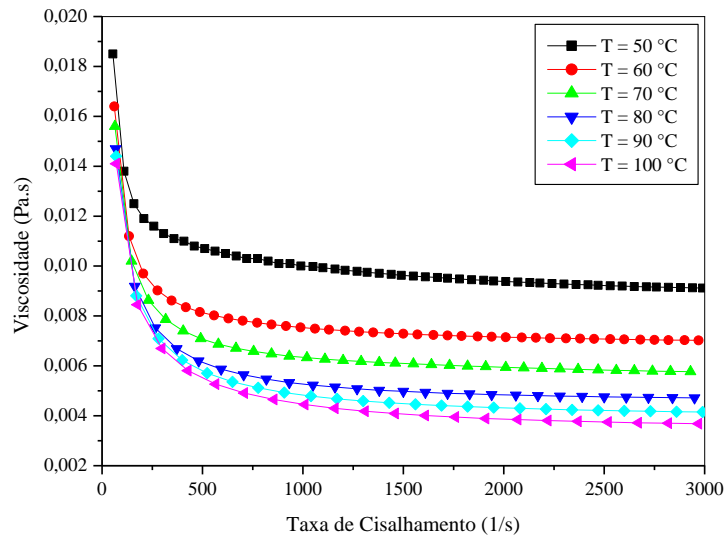
mesmo comportamento newtoniano, assim como observado em alguns óleos vegetais comestíveis (KAHN *et al.*, 1990; FORSTER & FERRIER, 1979).

Figura 30 - Taxa de cisalhamento *versus* viscosidade da fração 1 de destilado.



Fonte: Autor.

Figura 31 - Taxa de cisalhamento *versus* viscosidade da fração 1 de resíduo



Fonte: Autor.

De acordo com os resultados obtidos, as viscosidades podem ser determinadas em cada temperatura através do gráfico obtido a partir dos dados experimentais de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Através das Figuras 30 e 31, percebe-se que, para todas as temperaturas de análise, a fração de resíduo apresentou valores maiores de viscosidade em relação a fração de destilado. A viscosidade é, então, um parâmetro importante obtido a partir do estudo reológico de líquidos, sendo muito utilizado para caracterizar a textura dos fluidos (ALONSO *et al.*, 1990; RAO, 1977).

7.4.1. Influência da temperatura na viscosidade das frações de resíduo do óleo de patchouli

Frequentemente, a temperatura é utilizada em equações reológicas por ser um parâmetro importante para a eficiência de processos (ROSEN & FORSTER, 1978). Os parâmetros temperatura e composição foram investigados sobre a viscosidade dos fluidos por exercerem influência na operação. Rincon (2010) também observou essas influências com o óleo de café verde.

Devido a ausência de trabalhos sobre o estudo reológico de óleos essenciais, comparou-se os resultados obtidos com o comportamento reológico dos óleos vegetais. A viscosidade de muitos óleos vegetais comestíveis diminuem com o aumento da temperatura, uma vez que o aumento do movimento entre as moléculas reduz as forças intermoleculares e facilita o fluxo entre elas, reduzindo assim a viscosidade. Este comportamento reológico foi verificado por algumas pesquisas (KAHN *et al.*, 1990; FORSTER & FERRIER, 1979). Além disso, com o aumento da temperatura também ocorre uma elevação no volume do líquido, havendo uma diminuição no número de moléculas por unidade de volume (SANTIAGO, MONTEALVO & FERIA, 2001).

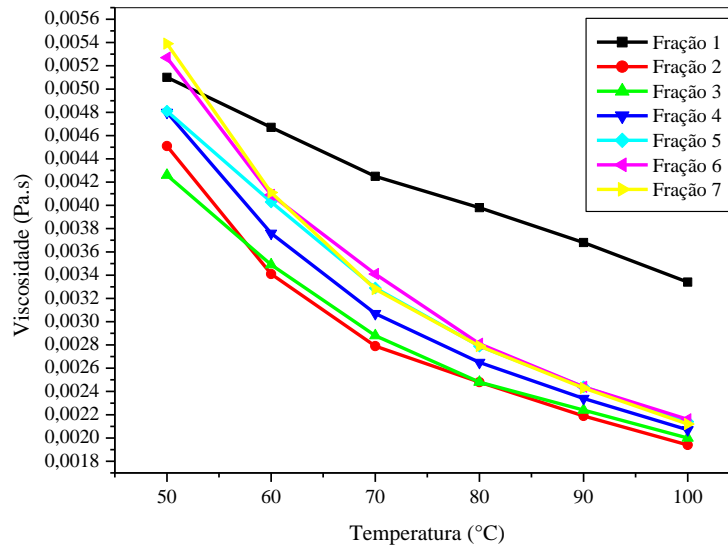
Como pode ser visto nas Figuras 32 e 33 e na Tabela 19, todas as amostras exibiram o mesmo padrão de viscosidade em relação à temperatura, que foi uma diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura de análise. Os valores obtidos de viscosidade para cada fração obtida por destilação molecular estão mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 - Viscosidades das frações de resíduo e destilado obtidas por destilação molecular.

Temperatura de análise (°C)	Viscosidade das frações de destilado (Pa.s)						
	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4	Fração 5	Fração 6	Fração 7
50	0,00431	0,00451	0,00426	0,0048	0,00481	0,00527	0,00539
60	0,00371	0,00341	0,00349	0,00376	0,00403	0,00409	0,00411
70	0,00333	0,00279	0,00288	0,00307	0,00329	0,00341	0,00328
80	0,00303	0,00247	0,00248	0,00265	0,00279	0,00281	0,00279
90	0,00286	0,00218	0,00223	0,00233	0,00244	0,00244	0,00243
100	0,00273	0,00194	0,002	0,00206	0,00214	0,00216	0,00211
Temperatura de análise (°C)	Viscosidade das frações de resíduo (Pa.s)						
	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4	Fração 5	Fração 6	Fração 7
50	0,00912	0,0115	0,0226	0,0254	0,0289	0,0299	0,0287
60	0,00702	0,00858	0,0149	0,0185	0,0202	0,021	0,0203
70	0,00577	0,00672	0,0113	0,014	0,0153	0,0153	0,0154
80	0,00472	0,0053	0,00899	0,0108	0,0119	0,0121	0,0120
90	0,00415	0,00445	0,00681	0,00851	0,00947	0,00969	0,00964
100	0,00368	0,00364	0,00664	0,00696	0,0077	0,00799	0,0080

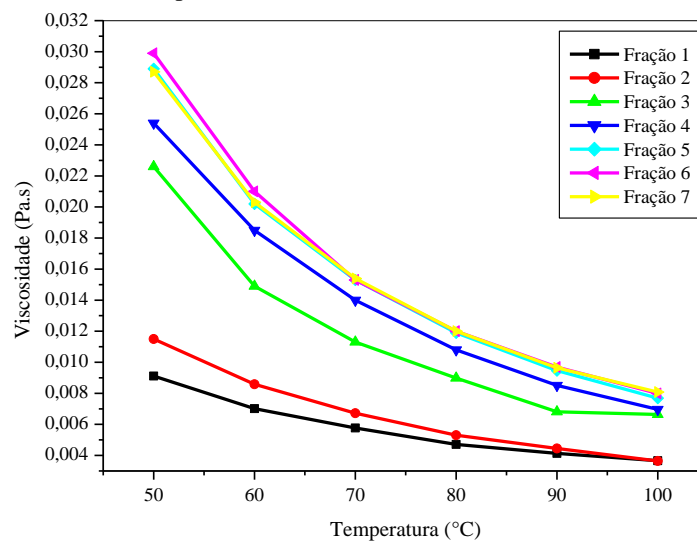
Fonte: Autor.

Figura 32 - Efeito da temperatura de análise na viscosidade dinâmica das frações de destilado.



Fonte: Autor.

Figura 33 - Efeito da temperatura de análise na viscosidade dinâmica das frações de resíduo.



Fonte: Autor.

De forma comparativa, observa-se que, de maneira geral, as viscosidades das amostras de resíduo possuem maiores valores de viscosidade do que as amostras de destilado, podendo ser justificado devido à presença de compostos com maior massa molecular. Os componentes mais leves migram para a corrente de destilado, que, por essa razão, possuem menor viscosidade.

As Figuras 32 e 33 mostram que a redução da viscosidade é maior no estágio inicial, com as menores temperaturas de análise. Em seguida tem-se uma pequena diminuição na viscosidade com o aumento da temperatura.

O efeito da temperatura na viscosidade do óleo foi avaliado por meio da relação de Arrhenius, devido ao comportamento newtoniano do fluido (SANTOS *et al.*, 2004; MAGNE

& WAKEHAM, 1944; RAO, 1999). Essa expressão indica que a diminuição da viscosidade decresce exponencialmente em relação à temperatura, como mostrado na Equação 19.

$$\eta = (A) \cdot \exp\left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (19)$$

onde, η é a viscosidade dinâmica, A é o fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação para fluxo viscoso (em kJ/mol), R é a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3}$ (kJ/mol.K)) e T é a temperatura absoluta. Esse modelo é muito utilizado na modelagem de processos que apresentam dependência com a temperatura (RAO, 1999). A energia de ativação da viscosidade (Ea) é uma característica dos fluidos e indica a sensibilidade da viscosidade com a variação de temperatura, observando-se que, quanto maior for a energia de ativação, maior será a influência da temperatura. Assim, uma alta energia de ativação promove uma mudança mais rápida na viscosidade com a temperatura. Além disso, esse parâmetro mostra também a estabilidade dos produtos, que precisa ser analisada devido à sensibilidade térmica (RAO, 1999). A equação de Arrhenius pode ser linearizada na seguinte forma (Eq. 20).

$$\ln(\eta) = \ln(A) + \frac{Ea}{RT} \quad (20)$$

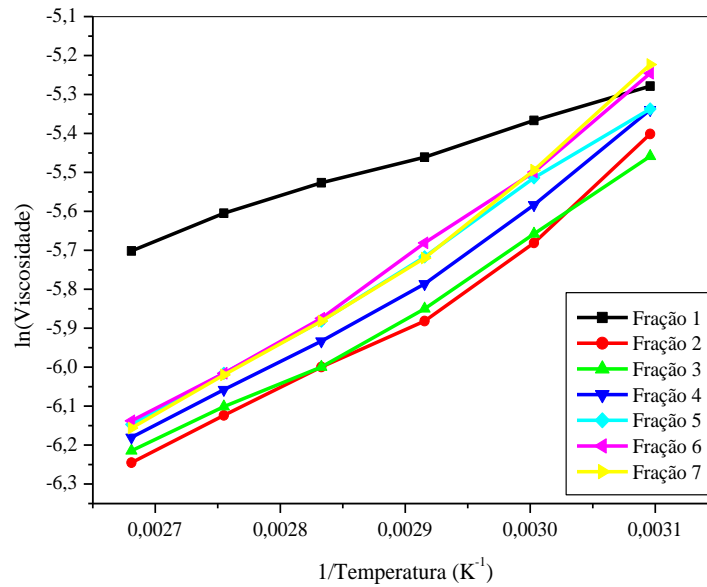
Uma análise da regressão linear foi aplicada para determinar os parâmetros da Equação 20, onde Ea/R é a inclinação da reta e A é um fator pré-exponencial obtido a partir do intercepto da reta. Os valores de energia de ativação para as correntes de resíduo e destilado, bem como os valores dos coeficientes de correlação de cada reta obtida, são mostrados na Tabela 20. As Figuras 34 e 35 mostram a relação linear entre $\ln(\eta)$ versus $(1/T)$. As temperaturas nas Figuras 34 e 35 estão em Kelvin porque a constante universal dos gases utilizada na equação da reta é de $8,314$ J/mol.K.

Tabela 20 - Valores do fator pré-exponencial (A) e da energia de ativação (Ea) obtidos da equação de Arrhenius (Eq. 20) para as frações de destilado e resíduo.

Temperatura de destilação (K)	Fração	Resíduo			Destilado		
		Ea (KJ/Mol)	A(mPa.s)	R ²	Ea (KJ/Mol)	A(mPa.s)	R ²
313	1	18,257	9,7x10 ⁻⁶	0,99	8,036	2,3x10 ⁻⁴	0,966
323	2	22,838	2,3x10 ⁻⁶	0,997	16,32	9,7329x10 ⁻⁶	0,977
333	3	25,099	1,8x10 ⁻⁶	0,968	15,123	1,4813x10 ⁻⁵	0,99
343	4	25,989	1,7x10 ⁻⁶	0,998	16,61	9,4452x10 ⁻⁶	0,988
353	5	26,255	1,6x10 ⁻⁶	0,996	16,403	1,0649x10 ⁻⁵	0,997
363	6	26,33	1,6x10 ⁻⁶	0,993	17,825	6,7228x10 ⁻⁶	0,993
373	7	25,341	2,2x10 ⁻⁶	0,995	15,871	1,0865x10 ⁻⁵	0,993

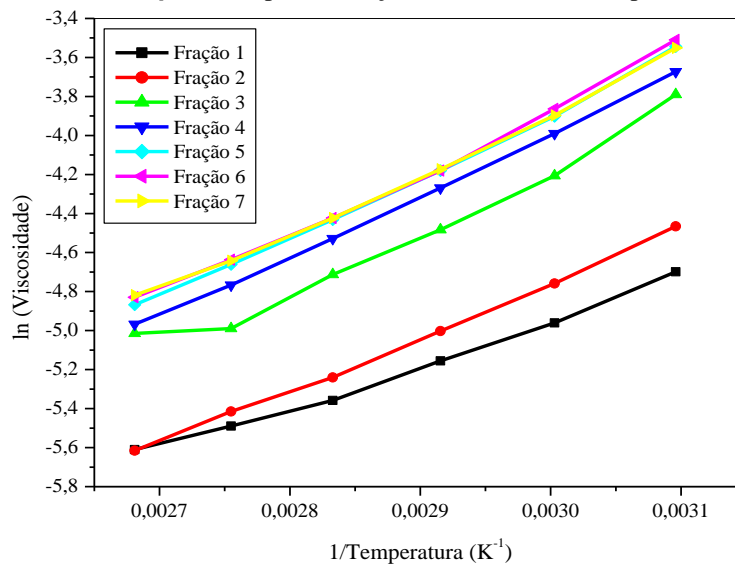
Fonte: Autor.

Figura 34 - Relação linear entre $\ln(\eta) \times (1/T)$ para as frações de destilado obtidas por destilação molecular.



Fonte: Autor.

Figura 35 - Relação linear entre $\ln(\eta) \times (1/T)$ para as frações de resíduo obtidas por destilação molecular.



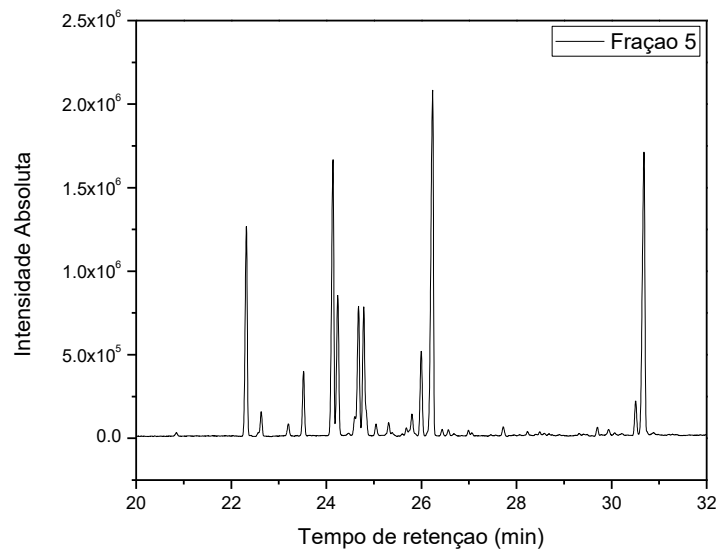
Fonte: Autor.

Analisando as Figuras 34 e 35, observa-se que quanto maior o valor de $1/T$, menor é a temperatura, maior o valor de $\ln(\eta)$ e, conseqüentemente, maior o valor de η . Como observado nos dados apresentados pela Tabela 20, as energias de ativação para as frações de destilado em ordem decrescente são: Fração 6 > Fração 5 > Fração 4 > Fração 2 > Fração 7 > Fração 3 > Fração 1. Observa-se que a fração menos sensível à influência da temperatura é a fração 1 e a mais sensível é a fração 6. Para o resíduo tem-se: Fração 6 > Fração 5 > Fração 4 > Fração 7 > Fração 3 > Fração 2 > Fração 1. Nesse caso, a fração mais sensível é a fração 6 e a menos sensível é a fração 1. Maiores valores de energia de ativação indicam uma mudança mais rápida na viscosidade com a variação da temperatura.

7.4.2. Influência do percentual de patchoulol na viscosidade do óleo de patchouli

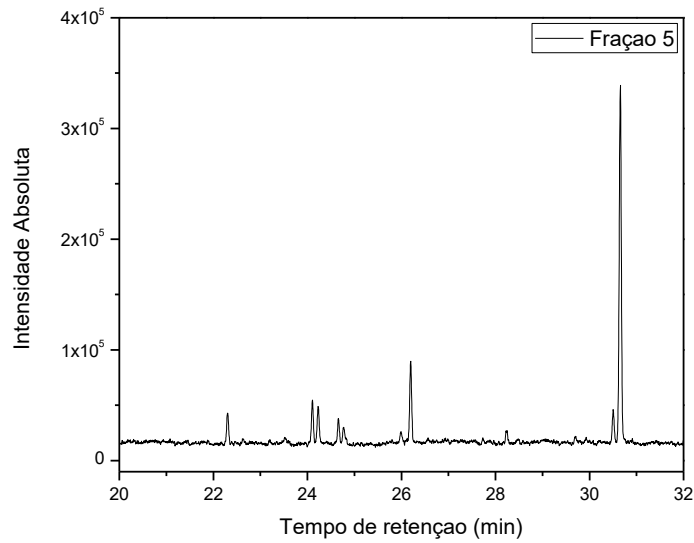
As análises cromatográficas das correntes de resíduo e destilado do óleo de patchouli estão mostradas nas Figuras 36 e 37. Como exemplo, selecionou-se as correntes 5 de resíduo e destilado para mostrar a separação de componentes.

Figura 36 - Cromatograma da corrente de destilado obtida na temperatura de 80 °C no destilador molecular.



Fonte: Autor.

Figura 37 - Cromatograma da corrente de resíduo obtida na temperatura de 80 °C no destilador molecular.



Fonte: Autor.

Os cromatogramas obtidos (Figuras 36 e 37) mostraram que as correntes de resíduo apresentam maiores concentrações de patchoulol (detectado no tempo de retenção de 30,76 min) em relação às correntes de destilado. De acordo com esse resultado, o estudo da influência do percentual de patchoulol na viscosidade do óleo foi realizado para as correntes de resíduo.

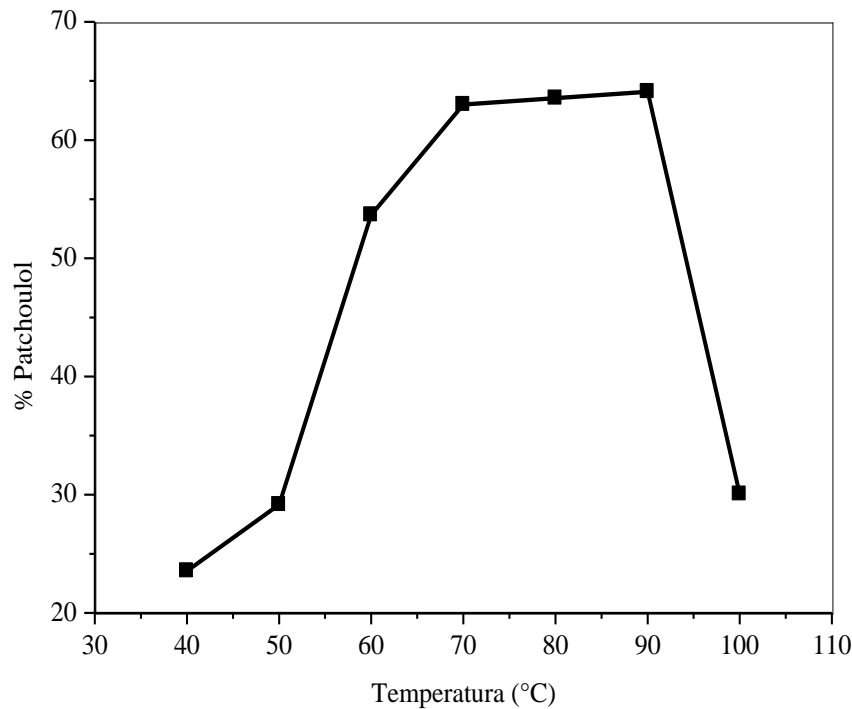
A Tabela 21 mostra a variação da concentração do patchoulol e da viscosidade com o aumento da temperatura de evaporação na destilação molecular.

Tabela 21 - Viscosidades e concentrações de patchoulol nas correntes de resíduo analisadas à 25°C.

Fração de resíduo	Viscosidade analisada à 25°C	%Patchoulol
1	0,0110	23,550
2	0,0143	29,160
3	0,0271	53,660
4	0,0319	63,008
5	0,0358	63,549
6	0,0370	64,086
7	0,0355	30,058

Fonte: Autor.

Figura 38 - Variação da concentração de patchoulol no óleo de patchouli com o aumento da temperatura no destilador molecular.



Fonte: Autor.

É possível observar um aumento significativo no percentual de patchoulol, que atinge um valor máximo de 64,086 % na temperatura de 90 °C. Após essa temperatura, a concentração desse composto passa a diminuir, provavelmente devido a sua evaporação e posterior condensação para a corrente de destilado. Por ser um composto de elevada massa molecular, sua alta concentração provoca uma maior resistência do fluido ao escoamento, ou seja, uma maior viscosidade. A Figura 38 representa o comportamento observado.

Com isso, além da temperatura, a quantificação do patchoulol foi um dos fatores que exerceu forte influência sobre a viscosidade das amostras. Os valores de viscosidade e concentração de patchoulol foram ajustados para um modelo matemático (JUNZHENG & CHANGYING, 1998; SŁAWOMIR, 2007) da forma da Equação 21:

$$\ln(\eta) = A + B(T) + \frac{C}{T} + D(x) \quad (21)$$

Onde A , B , C e D são coeficientes, η é a viscosidade dinâmica em (mPa.s), T é a temperatura absoluta em K e x é a percentagem de patchoulol nas frações obtidas pela DM.

Foi possível verificar a dependência da temperatura e da composição fazendo uso do Software Statistica 7.1. O erro padrão da estimativa (EPE) foi calculado a partir da Equação 22 e é usado para avaliar a precisão dos dados experimentais em relação ao modelo matemático

proposto (DRAPER & SMITH, 1981). Um valor baixo de EPE para uma equação mostra um bom ajuste aos dados experimentais.

$$EPE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_i - Y'_i}{n - p} \right)} \quad (22)$$

Onde Y_i é o valor de η obtido experimentalmente a uma determinada temperatura, Y'_i é o valor de η obtido pelo modelo, n é o número de ensaios e p é o número de parâmetros em cada equação. Na Tabela 22, tem-se os valores obtidos experimentalmente, os valores obtidos pelo modelo matemático proposto e os erros relativos obtidos entre esses valores. A Tabela 23 mostra os parâmetros estimados pelo modelo matemático proposto, obtidos com auxílio do software Statistica.

Tabela 22 - Erros relativos obtidos entre os valores experimentais e preditos pelo modelo para a viscosidade.

Observados	Preditos	Erro residual
0,011017	0,009672	0,001345
0,014279	0,017039	-0,002760
0,027069	0,025403	0,001666
0,031943	0,031767	0,000176
0,035794	0,035668	0,000126
0,036953	0,037953	-0,001000
0,035508	0,034948	0,000560

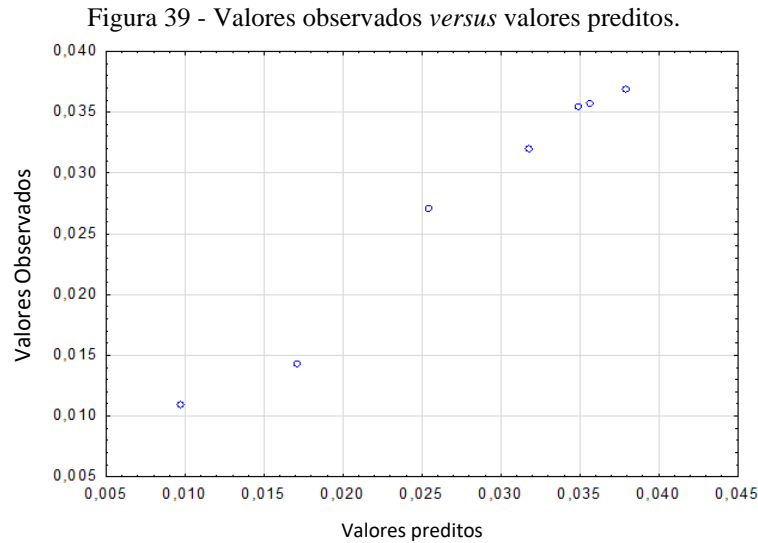
Fonte: Autor

Tabela 23 - Parâmetros estimados do modelo matemático da viscosidade com influência do percentual de patchoulol e temperatura.

Parâmetros estimados	
A	-0,820
B	-0,013
C	-135,271
D	0,003

Fonte: Autor

Um alto valor de coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9901 e o baixo valor do EPE de 0,0263 confirmam o bom ajuste do modelo matemático proposto. A Figura 39 também mostra a relação entre os dados experimentais e valores preditos, mostrando um bom ajuste entre eles.



Fonte: Autor.

7.4. Conclusões

Nesse estudo foi possível avaliar o comportamento reológico das correntes de destilado e resíduo obtidas por destilação molecular. Observou-se que a temperatura é um parâmetro que exerce grande influência sobre as viscosidades das amostras analisadas. Maiores valores de viscosidades foram observados para as frações de resíduo em relação às frações de destilado devido à maior concentração de patchoulol nestas correntes. O maior valor de viscosidade foi obtido na fração 6 de resíduo (obtida na temperatura de destilação molecular de 90 °C), na temperatura de análise de 25 °C. Nessa fração observou-se o maior percentual de patchoulol, de 64,086 %. Com esses resultados, foi possível obter um modelo matemático para descrever a viscosidade do óleo essencial em função da temperatura e da concentração de patchoulol. Com isso, pode-se concluir que o trabalho apresentou grande relevância, uma vez que descreveu a viscosidade das correntes do óleo essencial de patchouli resultantes do processo de destilação molecular e determinou informações importantes com possíveis aplicações nas indústrias desse setor.

Capítulo 8

CONCLUSÕES GERAIS

8. Conclusões gerais

O trabalho avaliou a influência das condições de extração de óleos essenciais a partir do *P. Cablin* e *P. Heyneanus* cultivadas no Nordeste do Brasil. Os resultados mostraram diferenças entre os rendimentos e composições dos óleos. A extração do óleo a partir das folhas de *P. Cablin* foi 4,45 vezes maior do que a partir das folhas do *P. Heyneanus*. Outros parâmetros como, tempo de extração, volume e pH do solvente influenciaram no rendimento do óleo a partir das duas espécies estudadas. As condições ótimas encontradas para o *P. Cablin* foram: 180 min de extração, 700 mL de solvente e extração em meio básico. Para o *P. Heyneanus*, as melhores condições foram: 150 min de extração, 700 mL de solvente e extração em meio básico. O óleo da espécie *P. Cablin* mostrou uma melhor qualidade por apresentar um percentual mais elevado de patchoulol na sua composição, em meio neutro.

A cinética de extração do óleo de patchouli (*Pogostemon Cablin*) foi realizada e determinou-se que a razão soluto/solvente e a potência de aquecimento influenciaram no processo. O modelo de difusão não-estacionário descreveu o processo, mostrando que a hidrodestilação é realizada através de duas etapas: Lavagem e difusão. Três diferentes técnicas de hidrodestilação foram avaliadas e os resultados mostraram que a técnica III (realizada com hidrossolúveis como solvente) promoveu o maior rendimento de óleo essencial. Já a melhor qualidade do óleo foi obtida a partir da técnica II (realizada com o condensado como solvente), uma vez que apresentou o maior conteúdo de patchoulol.

Os resultados do estudo do enriquecimento do óleo de patchouli em patchoulol, mostraram que o processo pode ser descrito através da metodologia de superfície de resposta e de uma rede neural artificial. As condições ótimas encontradas nesse processo foram: temperatura do evaporador de 85 °C, temperatura do condensador de 10 °C e velocidade de rotação de 600 RPM. Nessas condições foi obtida uma recuperação de 74,22 % de patchoulol na corrente de resíduo, indicando uma melhoria significativa na qualidade do óleo. Os dois modelos utilizados podem ser combinados para descrever a destilação molecular do óleo de patchouli. A destilação molecular mostrou-se como uma ferramenta eficaz para a concentração do patchoulol a partir do óleo de patchouli, utilizando temperaturas reduzidas e alto vácuo, evitando assim a degradação térmica dos compostos.

O estudo reológico das correntes resultantes da destilação molecular mostrou a influência da temperatura do evaporador e da concentração de patchoulol sobre a viscosidade do óleo. Os maiores valores de viscosidade foram determinados para as correntes de resíduo, devido à composição química distinta das correntes de destilado. O maior valor de viscosidade

do resíduo foi obtido na fração 6 (obtida na temperatura do evaporador de 90 °C) analisada à 25 °C. Nessa mesma corrente foi obtido o maior valor de patchoulol de 64,086 %, mostrando a influência desse constituinte sobre a viscosidade do óleo. Com isso, foi obtido um modelo matemático capaz de prever valores de viscosidade a partir dos parâmetros temperatura do evaporador e concentração de patchoulol. Essas informações podem ser utilizadas em aplicações nas indústrias, principalmente no projeto de equipamentos.

Conclui-se que o trabalho apresentou resultados significativos na otimização da hidrodestilação e da destilação molecular do óleo de patchouli, obtendo-se um óleo com alto percentual de patchoulol e, conseqüentemente, alta qualidade. Além disso, foi o primeiro estudo na área a utilizar diferentes metodologias para avaliar a destilação molecular do óleo de patchouli, bem como caracterizar as correntes obtidas pelo processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

A. Introdução Geral, Aspectos Teóricos e Estado da Arte.

ALONSO, J.R. **Tratado de Fitomedicina – Bases Clínicas y Farmacológicas**. Buenos Aires: Isis Ediciones S.R.L., 1998. 1040 p.

ANVISA, RESOLUÇÃO DE DIRETORIA COLEGIADA – RDC Nº 2, DE 15 DE JANEIRO DE 2007, Publicada em DOU nº 12, de 17 de janeiro de 2007. Disponível em : http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RDC_02_2007_COMP.pdf/c966caff-1c19-4a2f-87a6-05f7a09e940b>. Acesso em: 26 de janeiro de 2020.

ASBAHANI, A.E.; MILADI, K.; BADRI, W.; SALA, M.; AITADDI, E.H.; CASABIANCA, H.; EL MOUSADIK, A.; HARTMANN, D.; JILALE, A.; RENAUD, F.N.R.; ELAISSARI, A. Essential oils: from extraction to encapsulation. **International Journal of Pharmaceutics**. 483, 220–243. 2015.

BATISTELLA, C. B. **Modelagem e simulação de destiladores moleculares de filme descendente e centrífugo**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas.

BATISTELLA, C.B.; MACIEL, M.R.W. Modeling, simulation and analysis of molecular distillators: Centrifugal and falling film. **Computers & Chemical Engineering**, v. 20, Suppl., pp. p. 9-24, 1996.

BAÜMLER, E.R.; CRAPISTE, G.H.; CARELLI, A.A.. Solvent extraction: kinetic study of major and minor compounds. **Journal of the American Oil Chemists' Society**,v. 87, n. 12, p.1489-1495, 2010.

BETTS, T. J. Evaluation of a “Chirasil-Val” capillary for the gas chromatography of volatile oil constituents, including sesquiterpenes in patchouli oil. **Journal of Chromatography A**, v. 664, p. 295-300, 1994.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, E. C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v.32, n.3, p.588-594, 2009.

BLANK, A. F.; SANT’ANA, T. C. P.; SANTOS, P. S.; ARRIGONI-BLANK, M. F.; PRATA, A. P. N.; JESUS, H. C. R.; ALVES, P. B. Chemical characterization of the essential oil from patchouli accessions harvested over four seasons. **Industrial Crops and Products**. v.34, p. 831– 837, 2011.

BOŽOVIĆ, M.; NAVARRA, A.; GARZOLI, S.; PEPI, F.; RAGNO, R. Essential oils extraction: a 24-hour steam distillation systematic methodology. **Natural Product Research**, v. 31, p. 2387-2396, 2017.

- BORGARELLO, A. V.; MEZZA, G. N.; PRAMPARO, M. C.; GAYOL, M. F. Thymol enrichment from oregano essential oil by molecular distillation. **Separation and Purification Technology**. v. 153, p. 60–66, 2015.
- BRAGA, A. P.; CARVALHO, A. P. L. F.; LUDEMIR, T. R. **Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicação**. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2007.
- BUNRATHEP, S.; LOCKWOOD, G. B.; SONGSAK, T.; RUANGRUNGSI, N. Chemical Constituents from Leaves and Cell Cultures of *Pogostemon Cablin* and Use of Precursor Feeding to Improve Patchouli Alcohol Level. **Journal Science Asia**, v. 32, p. 1513-1874, 2006.
- CARRÍN, M.E.; CRAPISTE, G.H. Mathematical modeling of vegetable oil solvent extraction in a multistage horizontal extractor. **Journal of Food Engineering**, v.85, n.3, p. 418-425, 2008.
- CASSEL, E.; VARGAS, R.; MARTINEZ, N.; LORENZO, D.; DELLACASSA, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process, **Industrial Crops and Products**. v. 29, p. 171–176. 2009.
- CHANG, J.; TSUBAKI, N.; FUJIMOTO, K. Elemental sulfur as an effective promoter for the catalytic hydrocracking of Arabian vacuum residue. **Fuel**, v. 80, p.1639–1643, 2001.
- CHATTERJEE, A; SCHIEWER, S. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 105–116, 2014.
- CHEN, F.; CAI, T.; ZHAO, G.; LIAO X.; GUO, L.; HU, X. Optimizing conditions for the purification of crude octacosanol extract from rice bran wax by molecular distillation analysed using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v.70, n. 1, p. 47-53, 2005.
- CHRISTENSEN, C.M.; KAUFMANN, H.H. **Storage of cereal grain and their products**. St. Paul Minnesota: American Association of Cereals Chemists, 1974.
- CLARÁ, R.A.; MARIGLIANO, A.C.G.; CAMPOS, V.V.; SÓLIMO, H.N. Density, viscosity, vapour–liquid equilibrium, excess molar enthalpy, and their correlations of the binary system [1-pentanol + R-(+)-limonene] over the complete concentration range, at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 293, p. 151–156, 2010.
- CRAUSE, J.C.; NIEUWOUDT, I. Paraffin wax fractionation: state of the art vs. supercritical fluid fractionation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 27, p.39–54, 2003.
- COMELLI, F.; OTTANI, S.; FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C. Densities, viscosities, and refractive indices of binary mixtures containing n-hexane + components of pine resins and essential oils at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v.47, p. 93-97, 2002.
- CORRÊA JÚNIOR, C.; MING, LIN C.; SCHEFFER, M.C. **Cultivo de plantas medicinais, condimentares e aromáticas**. 2 ed. Jaboticabal, FUNEP, 1994. 151 p.

COSTA, G. A.; CARVALHO FILHO, J. L. S.; DESCHAMPS, C. Rendimento e composição do óleo essencial de patchouli (*Pogostemon cablin*) conforme o tempo de extração. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v.15, n.3, 2013.

DAMYEH, M. S.; NIAKOUSARI, M.; SAHARKHIZ, M.J.; GOLMAKANI, M.T. Evaluating the Effect of Essential Oil Extraction Method from *Satureja macrosiphonia* on Its Biological Activities: Ohmic- and Microwave-Assisted Hydrodistillation. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 40, p. 697–706. 2016.

DESAI, M.; PARIKH, J.; KUMAR, A. Modelling and optimization studies on extraction of lemongrass oil from *Cymbopogon flexuosus* (Steud.) Wats. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 793–803, 2014.

DICHOSO, W.C. Plant species with essential oil for perfume production. **Research Information Series on Ecosystems**, v. 12, p. 1–16, 2000.

DONELIAN, A. **Extração do óleo essencial de patchouli *Pogostemon Cablin* (blanco) benth utilizando dióxido de carbono supercrítico**. 2004. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina.

DONELIAN, A.; CARLSON, L. H. C.; LOPES, T. J.; MACHADO, R. A. F. Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon Cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, p. 15-20, 2009.

ERCIYES, A.T.; ISHIKA W A, H.; INUZUKA, M.; HIRAOKA, S.; MORI, H., Y.; AMADA, I. Vaporization of binary liquid mixtures from surface at reduced pressure, **I CHEM. E. Symposium Series**, v. 1, p. 359-371, 1987.

ESONYE, C.; ONUKWULI, O. D.; OFOEFULE, A. U. Optimization of methyl ester production from *Prunus Amygdalus* seed oil using response surface methodology and artificial neural networks. **Renewable Energy**, v. 130, p. 61-72, 2019.

FENG, W; YANG, C.; YU, H. Molecular distillation technology and daily-use chemical industry: (I) The principle and characteristics of molecular distillation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32 p. 74–77, 2002.

FILIPPIS, F. M. **Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de Hon-Sho e Ho-Sho -Experimento e modelagem**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

FRANCESCONI, R.; CASTELLARI, C.; COMELLI, F. Densities, viscosities, refractive indices, and excess molar enthalpies of methyl tert-butyl ether + components of pine resins and essential oils at 298.15 K. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 46, p. 1520-1525, 2001.

GAVAHIAN, M.; FARAHNAKY, A.; FARHOOSH, R.; JAVIDNIA, K.; SHAHIDI, F. Extraction of essential oils from *Mentha piperita* using advanced techniques: microwave *versus* ohmic assisted hydrodistillation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, p. 50–58, 2015.

GOLDSCHMIDT, R. R. **Uma Introdução à Inteligência Computacional: Fundamentos, Ferramentas e Aplicações**. Rio de Janeiro, Brasil: IST-Rio, 2010.

GONÇALVES, D.; KOSHIMA, C.C.; NAKAMOTO, K.T.; UMEDA, T.K.; ARACAVA, K.K.; GONÇALVES, C.B.; RODRIGUES, C.E.C. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid + liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at T = 298.2 K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 69, p. 66–72, 2014.

GREENBERG, D. B. A. Theoretical and experimental study of the centrifugal molecular still. **AIChE Journal**, v. 18, p. 269-276, 1972.

GUAN, W.; LI, S.; YAN, R.; TANG, S.; QUAN, C. Comparison of essential oils of clove buds extracted with supercritical carbon dioxide and other three traditional extraction methods. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1558–1564, 2007.

GUENTHER, E. **The Essential oils, 3. D**. New York: Von Nostrand and Co. Inc., p. 552-575, 1949.

GUENTHER, E. **The essential oils: volume three - individual essential oils of the plant families Rutaceae and Labiatae**. Malabar: Krieger Publishing Company, 777 p, 1972.

GUIMARÃES, A. O. **Inteligência Computacional Aplicada na Otimização de Efeitos Causados pelo Uso de Estruturas PBG em Antenas de Microfita**. 2016. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, Rio Grande do Norte.

HAMM, W.; HAMILTON, R. J.; CALLIAUW, G. **Edible Oil Processing**. Wiley, 2013.

HAYKIN, S. **Redes Neurais: Princípios e Prática**. Porto Alegre, Brasil: Bookman, 2001.

HEATH, H. B. **Source book of flavors**. USA: Van Nostrand Reinhold, v. 2, 1981.

HICKMAN, K. C. D. Identification of vitamins by molecular distillation. **Nature**, v.88, p. 881-882, 1936.

HICKMAN, K. C. D. High-Vacuum Short-Path Distillation- A Review. **Chemical Reviews**, v. 34, p. 51-106, 1943.

HINCHLIFFE, A. B., E PORTER, K. E. A Comparación of membrane separation and distillation. **Transaction of the Institution of Chemical Engineers**, v.78, p. 255-268, 2000.

- HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, 34, p. 451–465, 1999.
- HOLLÓ, J., KURUCZ, E., BORÓDI, A. **The Applications of Molecular Distillation**. Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1971.
- HOLMES, P. Patchouli, the colors within the darkness. **The International Journal of Aromatherapy**, v. 8, p. 18-22, 1997.
- HUET, R. Les huiles essentielles d'agrumes. **Fruits**, v. 46, n. 4, p. 501-513, 1991.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE/ SIDRA, Pesquisa Industrial Anual - Sistema IBGE de Recuperação de Dados Automática. 2017. Disponível em <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pia-produto/tabelas>>. Acesso em 23 de Maio de 2019.
- IBÁÑEZ, E.; MEDIOLA, J. A.; CASTRO-PUYANA, M. **Supercritical Fluid Extraction**. Encyclopedia of Food and Health, Boston, EUA: Elsevier Science & Technology, p. 227-233, 2016.
- JAKIEMIU, E. A. R. **Uma contribuição ao estudo do óleo essencial e do extrato de tomilho (*Thymus vulgaris* L.)**. Mestrado (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- JIANG, S.T.; SHAO, P.; PAN, L.J.; ZHAO, Y.Y. Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate. **Biosystems Engineering**, v.93 n.4 p.383–391,2006.
- 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, p. 776-781, 1994.
- KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. Microwave hydrodistillation for extraction of essential oil from *Pogostemon Cablin* Benth: Analysis and modelling of extractionkinetics. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 4, p. 46–54, 2017.
- KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. Kinetic studies on extraction of essential oil from sandalwood (*Santalum album*) by microwave air-hydrodistillation method. **Alexandria Engineering Journal**, v. 57, p. 1163–1172, 2018.
- KOMESU, A.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R. Central composite experimental design applied to evaluate the lactic acid concentration by short path evaporation. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v.117, p. 89-94, 2017.
- LAGERGREN, S. Y. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, **Kungliga Svenska Vetenskapsakad. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

- LAORETANI, D.S.; IRIBARREN, O.A. Optimization of the recyclestructure of multiple stages molecular distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 130, p. 35–41, 2018.
- LI, K.; ZHANG, H.W.; XIE, H.C.; LIANG, Y.; WANG, X.H.; ITO, Y. Preparative isolation and purification of five flavonoids from *Pogostemon Cablin* Benth by high-speed countercurrent chromatography and preparative high-performance liquid chromatography. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 34, p. 1617–1629, 2011.
- LI, F.; LI, C.J.; MA, J.; YANG, J.Z.; CHEN, H.; LIU, X.M.; LI, Y.; ZHANG, D.M. Four new sesquiterpenes from the stems of *Pogostemon cablin*. **Fitoterapia**, v. 86, p. 183–187. 2013.
- LIU, J.L.; LI, X.H.; PENG, C.; LIN, D.S.; WANG, Y.N.; YANG, Y.T.; ZHOU, Q.M.; XIONG, L. 4-nor- β -Patchoulene sesquiterpenoids from the essential oil of *Pogostemon cablin*. **Phytochemistry Letters**, v. 12, p. 27–30, 2015.
- LORENZI, H.; MATOS, F.J. de A. **Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas**. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2002.
- LUTISAN, J.; CVENGROS, J. Mean free path of molecules on molecular distillation. **The Chemical Engineering Journal**, v. 56, p. 39-50, 1995.
- LUTISAN, J.; CVENGROS, J., MICOV, M. Heat and mass transfer in the evaporating film of a molecular evaporator. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 225–234, 2002.
- MAGALHÃES, M. T. Composição química de óleos essenciais. In: I Simpósio de óleos essenciais, 1985, p. 21-25, São Paulo.
- MAGEE, T. V.; STORK, G.; FLUDZINSKI, P. A total synthesis of *rac*-patchouli alcohol. **Tetrahedron Letters**, v. 36, n. 42, p. 7607-7610, 1995.
- MAHESHARI, M.L., VASANTHA KUMAR, T., SHARMA, N., CHANDEL, K.P.S. Patchouli: an Indian perspective. **Indian Perfumer**, v. 37, p. 9–11. 1993.
- MANIRAKIZA, P; COVACI, A.; SCHEPENS, P. Comparative study on total lipid determination using Soxhlet, Roese-Gottlieb, Bligh & Dyer, and modified Bligh & Dyer extraction methods. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 14, n. 1, p. 93-100, 2001.
- MARTINELLO, M.; HECKER, G.; PRAMPARO, M. D. C. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p.60–64, 2007.
- MARTINS, P. F. **Implantação das Metodologias de Caracterização e Estudo da Remoção de Ácidos Graxos Livres dos Destilados Desodorizados de Óleos Vegetais por Meio da destilação molecular**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas.

- MARTINS, P. F. **Estudos e experimentos para a concentração de Tocoferóis e fitoesteróis por meio da Destilação Molecular**. 2006. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.
- MARTINS, P. F., ITO, V. M., BATISTELLA, C. B., MACIEL, M. R.W. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Separation Purification Technology**, v. 48, p. 78-84, 2006a.
- MARTINS, P. F.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. R. Comparison of two different strategies for tocopherols enrichment using a molecular distillation process. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 45, p. 753-758, 2006b.
- MARTINS, P. F.; CARMONA, C.; MARTINEZ, E. L.; SBAITE, P.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M. G. Short path evaporation for methyl chavicol enrichment from basil essential oil. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p.71–78, 2012.
- MARTINS, P. F.; MEDEIROS, H.H.R; SBAITE P.; WOLF MACIEL, M.R. Enrichment of oxyterpenes from orange oil by short path evaporation. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 385–390, 2013.
- MENDES, M. F.; PESSOA, F. L. P.; ULLER, A. M. C. Optimization of the process of concentration of vitamin and from DDSO using supercritical CO₂. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 1, p.83-91, 2005.
- MAYUMI, V. **Concentração de tocoferóis e fitoesteróis a partir do destilado desodorizado de óleos vegetais através do processo de destilação molecular**. 2007. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.
- MEZIANE, S.; KADI, H.; LAMROUS, O. Kinetic study of oil extraction from olive foot cake. **Grasas y Aceites**, v.57, n 2, p.175-179, 2006.
- MEZIANE, S., KADI, H. Kinetics and thermodynamics of oil extraction from olive cake. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 85, n 4, p. 391-396, 2008.
- MILOJEVIC, S. Z.; STOJANOVIC, T. D.; PALIC, R.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B., Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis L.*) berries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, p. 547–553, 2008.
- MILOJEVIĆ, S.; RADOSAVLJEVIĆ, D.; PAVIĆEVIĆ, V.; PEJANOVIĆ, S.; VELJKOVIĆ, V. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. **Hemjska industrija**, v. 5, p. 843–859, 2013.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. 2 ed. São Paulo: Varela, p. 43– 156, 1998.

- MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. USA: CRC Press, 2000.
- MUÑOZ, F. **Plantas Medicinales y Aromaticas: Estudio, Cultivo y Procesado**. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, p.365, 2002.
- NASCIMENTO, C. A. O.; GIUDICI, R.; GUARDANI, R. Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes. **Computers & Chemical Engineering**, v. 24, p. 2303–2314, 2000.
- OLMEDO, R.; NEPOTE, V.; GROSSO, N. R. Antioxidant activity of fractions from oregano essential oils obtained by molecular distillation. **Food Chemistry**, v. 156, n. 212, 2014.
- PEREIRA, C. S. S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do Óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curcas* L)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, Rio de Janeiro.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois, 1980.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5° Ed. New York: McGraw-Hill, 2004.
- PORNPUNYAPAT, J.; CHETPATTANANONDH P.; TONGURAI, C. Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Aquilaria crassna* by hydrodistillation and quality of agarwood oil. **Bangladesh Journal of Pharmacology**, v. 6, p.18–24, 2011.
- POVH, N. P. **Obtenção do óleo essencial de camomila (*Matriarca recutita* [L.] Rauschert) por diferentes métodos: destilação por arraste a vapor, extração com solventes orgânicos e extração com CO₂ supercrítico**. 2000. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.
- RABELO, J. **Viscosidade de compostos e misturas graxas: Determinação experimental e desenvolvimento de uma metodologia de predição**. 2005. Dissertação (mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.
- RAHARJO, S. J; RETNOWATI, R. Yield increasing of patchouli oils of result steam distillation of patchouli leaf of dewaxing, fermentation, and drying process. **Journal Basic Science and Technology**, v.1, n. 3, p. 12-18, 2012.
- RAJENDRA, M.; JENA, C. P. H.; RAHEMAN, H. Prediction of optimized pretreatment process parameters for biodiesel production using ANN and GA. **Fuel**. v. 88, n. 5, p. 868-875, 2009.

RATNAYAKE, W. M. N.; OLSSON B.; MATTHEWS, D.; ACKMAN, R.G. Preparation of omega-3 PUFA concentrates from fish oils via urea complexation. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 90, n.10, p.381–386, 1988.

ROCHA, R. P. **Avaliação do teor e da composição do óleo essencial de *cymbopogon citratus* e *thymus vulgaris* submetidos a processos de secagem e armazenamento**. Dissertação (Tese de doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2011.

RODRÍGUEZ, L. P.; SHI, J.; KAKUDA, Y.; XUE, S. J. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 2, p.220-229, 2007.

ROSSI, P. GAYOL, M. F.; RENAUDO, C.; PRAMPARO, M. C.; NEPOTE, V.; GROSSO, N. R. The use of artificial neural network modeling to represent the process of concentration by molecular distillation of omega-3 from squid oil. **Grasas y Aceites**, v. 65, n. 4, 2014.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5827–5840, 2007.

SAHIN, S.; SUMNU S. G. **Size, Shape, Volume, and Related Physical Attributes in Physical Properties of Foods**. In: Food Science Text Series, New York: Springer, 2006.

SAMADI, M.; ABIDIN, Z. Z.; YUNUS, R.; BIAK, D. R. A.; YOSHIDA, H. LOK, E. H. Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 25, p. 216–222, 2017.

SANDES, S. S.; BLANK, A. F; BOTÂNICO, M. P; BLANK, F. A; VASCONCELOS, J. N. C; MENDONÇA, S. A. D. Estruturas secretoras foliares em patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.]. **Scientia Plena**, v.8, 2012.

SANGWAN, N. S.; FAROOQI, A. H. A.; SFIABIH, F.; SANGWAN, R. S. Regulation of essential oil production in plants. **Plant Growth Regulation**, v. 34, p. 3-21, 2001. v. 34, p. 3–21, 2001.

SANT’ANA, T. C. P.; BLANK, A.F.; VIEIRA, S.D.; ARRIGONI-BLANK, M.F.; DE JESUS, H.C.R.; ALVES, P. B. Influência do armazenamento de folhas secas no óleo essencial de patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.). **Química Nova**, v. 33, p. 1263-1265, 2010.

SANTIAGO, M. C. N.; MONTEALVO, M. G. C. M.; FERIA J. S. **Introducción a la Reología**. Instituto Politécnico Nacional, México, 2001.

SANTOS, A. S. **Análise técnica, econômica e de tendência da indústria brasileira de óleos essenciais**. 2002. Dissertação (Mestrado). Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SHERWOOD, T.; PIGFORD, R.; WILKE, C. **Mass Transfer**, New York: McGraw-Hill, 1975.

SILVA JÚNIOR, A. A. **Essentia Herba: Plantas Bioativas**. Florianópolis: Epagri, 2003.

SILVA, F.P.T.; LIBERAL, E.M.; PESSOA, F.L.P. Uso do fluido supercrítico na extração de produtos naturais. **Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos (SBCTA)**, v. 31, n. 1, p. 48 – 61, 1997.

SIMONIN, J. P.; BOUTÉ, J. Intraparticle diffusion–adsorption model to describe liquid/solid adsorption kinetics. **Revista Mexicana de Ingeniería Química**.v. 15, p. 161–173, 2016.

SIMÕES, C.M.O.; SPITZER, V. Óleos voláteis. In: SIMÕES, C.M.O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. Porto Alegre/Florianópolis: UFRGS/UFSC, 2001. Cap.18.

SINGH, M.; SHARMA, S.; RAMESH, S. Herbage, oil yield and oil quality of patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] influenced by irrigation, organic mulch and nitrogen application in semi-arid tropical climate. **Industrial crops and products**, v.16, p.101-107, 2002.

SOLANKI, K. P., DESAI, M. A., PARIKH, J. K. Sono hydrodistillation for isolation of citronella oil: A symbiotic effect of sonication and hydrodistillation towards energy efficiency and environment friendliness. **Ultrasonics – Sonochemistry**, v. 49, p. 145–153, 2018.

SONWA, M. M. **Isolation and Structure Elucidation of Essential Oil Constituents: Comparative Study of the Oils of *Cyperus alopecuroides*, *Cyperuspapyrus* and *Cyperus rotundus***. 2000. Dissertation. Mbamougong (Cameroon).

SOUZA-FILHO A.P.S.; VASCONCELOS M.A.M.; ZOGHBI M.G.B.; CUNHA R.L. Potentially allelopathic effects of the essential oils of *Piper hispidinervium* C. DC. and *Pogostemon heyneanus* Benth. on weeds. **Acta Amazonica**, v. 39, p. 389-396, 2009.

STANISAVLJEVIĆ, I.; LAZIĆ, M.; VELJKOVIĆ, V. Kinetics of hydrodistillation and chemical composition of essential oil from cherry laurel (*Prunus laurocerasus* L. var. *serbica* Pancic) leaves. **Journal of Essential Oil Research**, v. 22, p. 564–567, 2010.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. East Lansing: Freeman Press, p.418, 1996.

SWAMY, M.; SINNIAH, U. A Comprehensive review on the phytochemical constituents and pharmacological activities of *Pogostemon cablin* Benth.: an aromatic medicinal plant of industrial importance. **Molecules**, v. 20, p. 8521–8547, 2015.

- SWAMY, M.; SINNIAH, U. Patchouli (*Pogostemon Cablin* Benth.): botany, agrotechnology and biotechnological aspects. **Industrial Crops and Products**, v. 87, p. 161–176, 2016.
- TABAN, A.; SAHARKHIZ, M.J.; NIAKOUSARI, M. Sweet bay (*Laurus nobilis* L.) essential oil and its chemical composition, antioxidant activity and leaf micromorphology under different extraction methods. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 9, p. 12–18, 2018.
- TAVAKOLPOUR, Y.; MOOSAVI-NASAB, M.; NIAKOUSARI, M.; HAGHIGHI-MANESH, S.; HASHEMI, S.M.B.; MOUSAVI KHANEGHAH, A. Comparison of Four Extraction Methods for Essential Oil from *Thymus daenensis* Subsp. *Lancifolius* and Chemical Analysis of Extracted Essential Oil. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, p. 1-7, 2017
- TIMUNG, R.; BARIK, C. R.; PUROHIT, S.; GOUD, V.V. Composition and anti-bacterial activity analysis of citronella oil obtained by hydrodistillation: Process optimization study. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 178–188, 2016.
- TOVAR, L. P. **Purificação do óleo essencial de “*Cymbopogon Citratus*” para a concentração de citral utilizando a destilação molecular**. 2008. Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química, Campinas, São Paulo.
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**, 3 ed., Singapore: McGraw-Hill, 1985.
- TRIFILIEFF, E. Isolation of the postulated precursor of *nor*-patchoulenol in patchouli leaves. **Phytochemistry**, v. 19, p. 2467, 1980.
- VITTI, A. M. S.; BRITO, J. O. Óleo essencial de eucalipto. **Documentos Florestais**, n. 17, p.1-26, ESALQ / USP, 2003.
- WANG, Y; ZHAO, M.; SONG, K.; WANG, L.; HAN, X^A; TANG, S.; WANG, Y. Separation of diacylglycerols from enzymatically hydrolyzed soybean oil by molecular distillation. **Separation & Purification Technology**, v. 75, n. 2, p. 114–120, 2010.
- WATERMAN, P. G. The chemistry of volatile oils. In: HAY, R.K.M., WATERMAN, P.G. eds. **Volatile Oil Crops: Their Biology, Biochemistry and Production**. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1993, p 185.
- WILDWOOD, C. **O livro dos perfumes**. São Paulo: Nova Cultural, 1994.
- XU, X.; SKANDS, A.; ADLER-NISSEN, J. Purification of specific structured lipids by distillation: effects on acyl migration. **Journal of American Oil Chemists’ Society**, v.78, p.715–718, 2011.
- YAHYA, A.; YUNUS, R. M. Influence of sample preparation and extraction time on chemical composition of steam distillation derived patchouli Oil. **Procedia Engineering**, v. 53, p. 1 – 6, 2013.

YU, J.; YUAN, X.; ZENG, A. A novel purification process for dodecanedioic acid by molecular distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 499–504, 2015.

YOKOCHI, T.; USITA, M.; KAMISAKA, Y.; NAKAHARA, T.; SUZUKI, O. Increase in the γ -linolenic acid content by solvent winterization of fungal oil extracted from *Mortierella* genus. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 67, n. 11, p. 846–851, 1990.

ZHAO, Z.; LU, J.; LEUNG, K.; CHAN, C.L.; JIANG, Z.H. Determination of patchouli alcohol in herba *pogostemonis* by GC–MS–MS. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 53, p. 856–860, 2005.

ZHOU, L.; XU, M.; YANG, C.R.; WANG, Y.F.; ZHANG, Y.J. New patchoulol-type sesquiterpenoids from *Pogostemon cablin*. **Helvetica Chimica Acta**, v. 94, p. 218–223, 2011.

ZHOU, Q. M.; PENG, C.; LI, X.H.; GUO, L.; XIONG, L.; LIN, D. S. Study on constituents of the aerial parts of *Pogostemon cablin*. **Journal of Traditional Chinese Medicine**, v. 36, p. 915–918, 2013.

ZHOU, D.; SHI, Q.; PAN, J.; LIU, M.; LONG, Y.; GE, F. Effectively improve the quality of camellia oil by the combination of supercritical fluid extraction and molecular distillation (SFE–MD). **LWT**, v. 110, p. 175–181, 2019.

ZHU, H.; ZHOU, Q.M.; PENG, C.; CHEN, M.H.; LI, X.H.; LIN, D.S.; XIONG, L. Pochahemiketals A and B, two new hemiketals with unprecedented sesquiterpenoid skeletons from *Pogostemon Cablin*. **Fitoterapia**, v. 120, p. 67–71, 2017.

B. Artigo 1

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. 4 ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 2007.

AJAYI, E. O.; SADIMENKO, A. P.; AFOLAYAN, A. GC–MS evaluation of *Cymbopogon citratus* (DC) Stapf oil obtained using modified hydrodistillation and microwave extraction methods. **Food Chemistry**, v. 209, p. 262–266, 2016.

AKHILA, A.; TEWARI, R. Chemistry of patchouli oil: a review. **Current research on medicinal and aromatic plants**, v. 6, p. 38–54, 1984.

BIZZO, H.R.; HOVELL, A.M.C.; REZENDE, C.M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v.32, n.3, p. 588–594, 2009.

BUNRATHEP, S.; LOCKWOOD, G. B.; SONGSAK, T.; RUANGRUNGSI, N. Chemical constituents from leaves and cell cultures of *Pogostemon Cablin* and use of precursor feeding to improve Patchouli alcohol level. **Journal Science Asia**, v. 32, p. 1513-1874, 2006.

BURE, C. M.; SELLIER, N. M. J. Analysis of the essential oil of Indonesian patchouli (*Pogostemon Cablin* Benth.) using GC/MS (EI/CI). **Journal of Essential Oil Research**, v. 16, p. 17–19, 2004.

CARDOSO-UGARTE, G.A.; JUÁREZ-BECERRA, G.P.; SOSA-MORALES, M.E.; LÓPEZ-MALO, A. Microwave-assisted extraction of essential oils from herbs. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 47, p. 63-72, 2013.

CELIK TAS, Y. O.; GIRGIN, G.; ORHAN, H.; WICHERS, H.J.; BEDIR, E.; VARDAR SUKAN F. Screening of free radical scavenging capacity and antioxidant activities of *Rosmarinus officinalis* extracts with focus on location and harvesting times. **European Food Research and Technology**, v. 224, p. 443–451, 2007.

DE SOUZA, A.T.; BENAZZI, T.L.; GRINGS, M.B.; CABRAL, V.; DA SILVA, E.A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O.A.C. Supercritical extraction process and phase equilibrium of Candeia (*Eremanthus erythropappus*) oil using supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 182–187, 2008.

DJOUAHRI, A.; BOUDARENE, L.; MEKLATI, B.Y. Effect of extraction method on chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory activities of essential oil from the leaves of *Algerian Tetraclinis articulata* (Vahl) Masters. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 32–36, 2013.

DONELIAN, A.; CARLSON, L. H. C.; LOPES, T.J.; MACHADO, R.A.F. Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon Cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, p. 15–20, 2009.

ENUJIUGHA, V.N.; AKANBI, C.T. Compositional changes in african oil bean (*Pentaclethra macrophylla* Benth) seeds during thermal processing. **Pakistan Journal of Nutrition**, v. 4, p. 27–31, 2005.

GUENTHER, E. **The Essential Oils: Volume Three—Individual Essential Oils of the Plant Families Rutaceae and Labiatae**. Malabar: Krieger Publishing Company, 1972.

HASMITA, I.; ADISALAMUN; ALAM, P. N.; SATRIANA; MAHLINDA; SUPARDAN, M. D. Effect of drying and hydrodistillation time on the amount of ginger essential oil. **International Journal on Advanced Science Engineering and Information Technology**, v. 5, p. 300-303, 2015.

- INGROUILLE, M.; BHATTI, G.R. Infrageneric relationships within *Pogostemon* Desf. (Labiatae). **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 128, p. 159-183, 1998.
- JAMSHIDI, R.; AFZALI, Z.; AFZALI, D. A. Chemical composition of hydrodistillation essential oil of rosemary in different origins in Iran and comparison with other countries. **Journal of Agriculture and Environmental Sciences**, v. 5, p. 78–81, 2009.
- KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M. A Review of the application and pharmacological properties of α -Bisabolol and α -Bisabolol-Rich oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 87, p. 1–7, 2010.
- KHARE, C.P. **Indian medicinal plants: an illustrated dictionary**. New Delhi: Springer, 2007.
- LIU, J. L.; LI, X. H.; PENG, C.; LIN, D. S.; WANG, Y. N.; YANG, Y. T.; ZHOU, Q. M.; XIONG, L. 4-nor- β -Patchoulene sesquiterpenoids from the essential oil of *Pogostemon cablin*. **Phytochemistry Letters**, v. 12, p. 27–30, 2015.
- MAHESHARI, M. L.; VASANTHA, KUMAR T.; SHARMA, N.; CHANDEL, K. P. S. Patchouli- An Indian perspective. **Indian Perfume**, v. 37, p. 9–11, 1993.
- NIETO, G. Biological Activities of Three Essential Oils of the Lamiaceae Family. **Medicines (Basel)**, v. 4, n. 3, 2017.
- OKOH, O. O.; SADIMENKO, A. P.; AFOLAYAN, A. J. Comparative evaluation of the antibacterial activities of the essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. obtained by hydrodistillation and solvent free microwave extraction methods. **Food Chemistry**, v. 120, p. 308–312, 2010.
- OYEN, L. P. A.; DUNG, N. X. **PROSEA: Plant Resources of South-East Asia v19—Essential Oil Plants**. 2 ed. Jakarta, Indonesia: LIPI Press, 2006.
- PAVELA, R. Insecticidal activity of some essential oils against larvae of *Spodoptera littoralis*. **Fitoterapia**. v. 76, p. 691–696, 2005.
- RAMASUBRAMANIA RAJA, R. Medicinally potential plants of labiatae (Lamiaceae) Family: An Overview. **Research Journal of Medicinal Plants**, v. 6, p. 203–213, 2012.
- SAMADI, M.; ABIDIN, Z. Z.; YUNUS, R.; BIAK, D.R.A.; YOSHIDA, H.; LOK, E.A. Assessing the kinetic model of hydro-distillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 216–222, 2017.

SINGH, M.; SHARMA, S.; RAMESH, S. Herbage, oil yield and oil quality of patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] influenced by irrigation, organic mulch and nitrogen application in semi-arid tropical climate. **Industrial Crops and Products**, v. 16, p. 101–107, 2002.

SILVA-FILHO, S.E.; WIIRZLER, L. A. M.; CAVALCANTE, H. A. O.; UCHIDA, N. S.; SOUZA SILVA-COMAR, F. M.; CARDIA, G. F. E.; DA SILVA, E.L.; AGUIAR, R.P.; BERSANI-AMADO, C.A.; CUMAN, R.K.N. Effect of patchouli (*Pogostemon cablin*) essential oil on in vitro and in vivo leukocytes behavior in acute inflammatory response. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 84, p. 1697–1704, 2016.

STANOJEVIĆ, L. P., RADULOVIĆ, N. S., DJOKIĆ, T. M., STANKOVIĆ, B. M., ILIĆ, D. P.; CAKIĆ, M. D., NIKOLIĆ, V. D. The yield, composition and hydro-distillation kinetics of the essential oil of dill seeds (*Anethi fructus*) obtained by different hydro-distillation techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 429–436, 2015.

TIMUNG, R.; BARIK, C. R.; PUROHIT, S.; GOUD, V. V. Optimization of dilute acid and hot water pretreatment of different lignocellulosic biomass: a comparative study. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 178–188, 2016.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P.A. Generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 11, p. 463–471, 1963.

WEI, A.; SHIBAMOTO, T. Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1737–1742, 2007.

ZHELJAZKOV, V. D.; ASTATKIE, T.; SCHLEGEL, V. Hydrodistillation extraction time effect on essential oil yield, composition, and bioactivity of coriander oil. **Journal of Oleo Science**, v. 63, p. 857–865, 2014.

ZHOU, L.; XU, M.; YANG, C. R.; WANG, Y. F.; ZHANG, Y. J. New patchoulol-type sesquiterpenoids from *Pogostemon cablin*. **Helvetica Chimica Acta**, v. 94, p. 218–223, 2011.

ZHU, B. C. R.; HENDERSON, G.; YU, Y.; LAINE, R. A. Toxicity and repellency of patchouli oil and patchouli alcohol against formosan subterranean termites *Coptotermes formosanus Shiraki* (Isoptera: Rhinotermitidae). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4585–4588, 2003.

C. Artigo 2

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. 4 ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 2007.

BUNRATHEP, S.; LOCKWOOD, G. B.; SONGSAK, T.; RUANGRUNGSI, N. Chemical constituents from leaves and cell cultures of *Pogostemon cablin* and use of precursor feeding to improve patchouli alcohol level. **Science Asia**, v. 32, p. 293–296, 2006.

BURE, C. M., SELLIER, N. M. Analysis of the essential oil of Indonesian patchouli (*Pogostemon Cablin* Benth.) using GC/MS (EI/CI). **Journal of Essential Oil Research**, v. 16, p. 17–19, 2004.

CASSEL, E.; VARGAS, R.; MARTINEZ, N.; LORENZO, D.; DELLACASSA, E. Steam distillation modeling for essential oil extraction process. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 171–176, 2009.

DESAI, M. A.; PARIKH, J.; KUMAR DE, A. Modelling and optimization studies on extraction of lemongrass oil from *Cymbopogon flexuosus* (Steud.) Wats. **Chemical Engineering Research and Design**, v.92, p. 793–803, 2014.

DICHOSO, W. C. Plant species with essential oil for perfume production. **Research Information Series on Ecosystems**, v. 12, p. 1–16, 2000.

DONELIAN, A.; CARLSON, L. H. C.; LOPES, T. J.; MACHADO, R. A. F. Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, p. 15–20, 2009.

JIAO, J.; GAI, Q.-Y.; FU, Y.-J.; ZU, Y.-G.; LUO, M.; ZHAO, C.-J.; LI, C.-Y. Microwave-assisted ionic liquids treatment followed by hydrodistillation for the efficient isolation of essential oil from *Fructus forsythiae* seed. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 228–237, 2013.

KUSUMA, H. S.; MAHFUD, M. Microwave hydrodistillation for extraction of essential oil from *Pogostemon cablin* Benth: Analysis and modelling of extraction kinetics. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 4, p. 46–54, 2017.

LUCCHESI, M. E.; CHEMAT, F.; SMADJA J. Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: Comparison with conventional hydrodistillation. **Journal of Chromatography A**, v. 1043, p. 323–327, 2004.

MILOJEVIĆ, S. Z.; STOJANOVIC, T. D.; PALIC, R.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC V. B. Kinetics of distillation of essential oil from comminuted ripe juniper (*Juniperus communis* L.) berries. **Biochemical Engineering Journal**, v. 39, p. 547–553, 2008.

MILOJEVIĆ, S.; RADOSAVLJEVIĆ, D.; PAVIĆEVIĆ, V.; PEJANOVIĆ, S.; VELJKOVIĆ, V. Modeling the kinetics of essential oil hydrodistillation from plant materials. **Hemijška industrija**, v. 5, p. 843–859, 2013.

PENG, T.; DON, M.; TAHREL, M. Optimisation and kinetics studies on the extraction of essential oil from Zingiber cassumunar. **Journal of Physical Science**, v. 23, p. 65–82, 2012.

PORNPUNYAPAT, J.; CHETPATTANANONDH P.; TONGURAI, C. Mathematical modeling for extraction of essential oil from Aquilaria crassna by hydrodistillation and quality of agarwood oil. **Bangladesh Journal of Pharmacology**, v. 6, p. 18–24, 2011.

REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, p. 1–37, 1997.

STANISAVLJEVIĆ, I. T.; LAZIĆ, M. L.; VELJKOVIĆ, V. B.; STOJIČEVIĆ, S. S.; VELIČKOVIĆ, D. T.; RISTIĆ, M. S. Kinetics of Hydrodistillation and Chemical Composition of Essential Oil from Cherry Laurel (*Prunus laurocerasus L. var. serbica Pančić*) Leaves. **Journal of Essential Oil Research**, v. 22, p. 564–567. 2010.

STANKOVIĆ, M. Z.; NIKOLIĆ, N. Č.; STANOJEVIĆ, LJ. P.; CAKIĆ, M. D. The effect of hydrodistillation technique on the yield and composition of essential oil from the seed of *Petroselinum crispum* (Mill) Nym. ex. A. W. Hill. **Hemijška industrija**, v. 58, p. 409–412, 2004.

STANOJEVIĆ, L. J.; STANKOVIĆ, M. Z.; CAKIĆ, M. D.; NIKOLIĆ, V.; NIKOLIĆ, LJ.; ILIĆ, D.; RADULOVIĆ, N. The effect of hydrodistillation techniques on yield, kinetics, composition and antimicrobial activity of essential oils from flowers of *Lavandula officinalis L.* **Hemijška industrija**, v. 65, p. 455–463, 2011.

SAMADI, M.; ABIDIN, Z. Z.; YUNUS, R.; BIA, D. R. A.; YOSHIDA, H.; LOK, E. H. Assessing the kinetic model of hydrodistillation and chemical composition of *Aquilaria malaccensis* leaves essential oil. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 216–222, 2017.

SINGH, M.; SHARMA, S.; RAMESH, S. Herbage, oil yield and oil quality of patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] influenced by irrigation, organic mulch and nitrogen application in semi-arid tropical climate. **Industrial Crops and Products**, v. 16: p. 101–107, 2002.

WEI, A.; SHIBAMOTO, T. Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1737–1742, 2007.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 11, p. 463–471, 1963.

XIAN, Y. B.; SUO, J.; HUANG, X. D.; HOU, S. Z.; CHEN, J. N., YE, M. R.; SU, Z. A pharmacological study on anti-inflammatory effects of refined Huodan recipe. **Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae**, v. 13, p. 54–56, 2007.

ZHAO, Z.; LU, J.; LEUNG, K.; CHAN, C. L.; JIANG, Z. H. Determination of patchouli alcohol in herbapogostemonis by GC–MS, **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 53, p. 856–860, 2005.

ZHU, B. C. R.; HENDERSON, G.; YU, Y.; LAINE, R. A. Toxicity and repellency of patchouli oil and patchouli alcohol against formosan subterranean termites *Coptotermes formosanus* Shiraki (Isoptera: *Rhinotermitidae*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4585–4588, 2003.

D. Artigo 3

ADAMS, R.P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. 4 ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 2007.

ALFREDA, W.; TAKAYUKI, S. Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1737–1742, 2007.

BAE, S. Y.; LEE, E. J.; SON, R.H.; LEE, Y.H. The Inhibitory Effects of Pogostemon cablin Bentham Extract on Melanogenesis. **Journal of Society of Cosmetic Scientists of Korea**, v.35, p. 33–39, 2009.

BATISTELLA, C.B.; MORAES, E.B.; WOLF-MACIEL, M.R. Comparing centrifugai and falling film molecular stills using reflux and cascade for fine chemical separations. **Computers & Chemical Engineering**, p. 767–770, 1999.

BARATTI, R.; VACCA, G.; SERVIDA, A. Neural Network Modelling of Distillation Columns. **Hydrocarbon Process**, v.7, p. 35-38, 1995.

BARROS, N.B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **How to do Experiments**. 2 ed. São Paulo, Brazil: Editora da UNICAMP, 2003.

BETTY, C.R.Z.; GREGG, H.; YING, Y.; ROGER, A.L. Toxicity and repellency of patchouli oil and patchouli alcohol against Formosan subterranean termites *Coptotermes formosanus* Shirakj (Isoptera: rhinotermitidae). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 4585–4588, 2003.

BERGER, S.; SICKER, D. **Classics in Spectroscopy: Isolation and Structure Elucidation of Natural Products**, New York: Wiley-VCH, 2009.

- BORGARELLO, A.V.; MEZZA, G.N.; PRAMPARO, M.C.; GAYOL, M.F. Thymol enrichment from oregano essential oil by molecular distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 153, p. 60–66, 2015.
- BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods-a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, p. 223-253, 2004.
- BURKERT, J.F.M.; MAUGERI, F.; RODRIGUES, M. I. Optimization of extracellular lipase production by *Geotrichum* sp. using factorial design. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 77–84, 2004.
- CHEN, Y.; WU, Y. G.; XU, Y.; ZHANG, J. F.; SONG, X. Q.; ZHU, G. P.; HU, X. W. Dynamic accumulation of sesquiterpenes in essential oil of *Pogostemon cablin*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**. v. 24, p. 626-634, 2014.
- DRAGANA, K.; DU, M.; KAN, J.; JING, C.; LACANIN, I.; PAVLOVIC, H. Antifungal effect of *Allium tuberosum*, *Cinnamomum cassia*, and *Pogostemon cablin* essential oils and their components against population of *Aspergillus* species. **Journal of Food Science**, v. 78, p. 731–737, 2013.
- DONELIAN, A.; CARLSON, L.H.C.; LOPES, T.J.; MACHADO, R.A.F. Comparison of extraction of patchouli (*Pogostemon Cablin*) essential oil with supercritical CO₂ and by steam distillation. **The journal Supercritical Fluids**, v. 48, p. 15–20, 2009.
- FENG, W.; YANG, C.; YU, H. Molecular distillation technology and daily-use chemical industry: (I) The principle and characteristics of molecular distillation. **Chemical Industry and Engineering Progress**, v. 32, p. 74–77, 2002.
- GOKULAKRISHNAN, J.; ELUMALAI, K.; DHANASEKARAN, S.; ANANDAN, A.; KRISHNAPPA, K. PUPICIDAI and repellent activities of *Pogostemon cablin* essential oil chemical compounds against medically important human vector mosquitoes. **Asian Pacific Journal of Tropical Disease**, v. 3, p. 26–31, 2013.
- GUAN, L.; QUAN, L.H.; XU, L. Z. CONG, P.Z. Chemical constituents of *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. **Zhongguo Zhong Yao Za Zhi**, v. 19, p. 355-356, 1994.
- HIROAKI, K.; CHIKARA, I.; YUKA, K.; TAKAYUKI. N. Patchouli alcohol: in vitro direct anti-influenza virus sesquiterpene in *Pogostemon cablin* Benth. **Journal of Natural Medicines**, v. 66, p. 55–61, 2012.
- HUANG, X.W.; BAI, L.; XU, F.H.; WU, Y.J. Inhibitory activities of patchouli alcohol on neurotoxicity of β -amyloid Peptide. **Chinese Pharmaceutical Journal**, v. 24, p. 338–340, 2008.
- ITO, K.; ITO, M. Sedative effects of vapor inhalation of the essential oil of *Microtoena patchouli* and its related compounds. **Journal of Natural Medicines**, v. 65, p. 336-343, 2011.
- JEONG, J.B; CHOI, J.; LOU, Z.; JIANG, X.; LEE, S.H. Patchouli alcohol, an essential oil of *Pogostemon cablin*, exhibits anti-tumorigenic activity in human colorectal cancer cells. **International Immunopharmacology**, v. 16, p. 184–190, 2013.

- JIAN, T.; LEI, Y.; FANG, G.; WANG, Z.H.; JIN, L.; GUO, W.S. Selective separation of patchouli alcohol from the essential oil of Cablin potchouli by inclusion crystalline method. **Natural Product Research**, v. 27, p. 32-36, 2013.
- HASEGAWA, Y.; TAJIMA, K.; TOI, N.; SUGIMURA, Y. An additional constituent occurring in the oil from a patchouli cultivar. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 7, p. 333–335, 1992.
- KUSUMA, H. S.; ALTWAY, A.; MAHFUD, M. Solvent-free microwave extraction of essential oil from dried patchouli (*Pogostemon cablin* Benth) leaves. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 343–348, 2018.
- KALIL, S. J.; MAUGERI, F.; RODRIGUES, M.I. Response surface analysis and simulation as a tool for bioprocess design and optimization. **Process biochemistry**, v. 35, p. 539–550, 2000.
- LIMA, N.; LIÑAN, L.; MANENTI, F.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.; EMBIRUÇU, M.; MEDINA, L. Fuzzy cognitive approach of a molecular distillation process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 471–479, 2011.
- LI, Y.C.; XIAN, Y.F.; IP, S.P.; SU, Z.R.; SU, J.Y.; HE, J.J.; XIE, Q.F.; LAI, X.P.; LIN, Z.X. Anti-inflammatory activity of patchouli alcohol isolated from *Pogostemonis Herba* in animal models. **Fitoterapia**, v. 82, p. 1295–1301, 2011.
- LI, Y. C.; PENG, S.Z.; CHEN, H.M.; ZHANG, F. X.; XU, P. P.; XIE, J. H.; HE, J. J.; CHEN, J. N.; LAI, X. P.; SU, Z. R. Oral administration of patchouli alcohol isolated from *Pogostemonis Herba* augments protection against influenza viral infection in mice **International Immunopharmacology**, v. 12, p. 294–301, 2012.
- LUTIŠAN, J.; CVENGROŠ, J. Mean free path of molecules on molecular distillation. **The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 56, p. 39–50, 1995.
- MAHESHARI, M. L.; VASANTHA KUMAR, T.; SHARMA, N.; CHANDEL, K. P. S. Patchouli—an Indian perspective. **Indian Perfumer**, v. 37, p. 9–11, 1993.
- MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SRIDHAR. R. Artificial neural network and response surface methodology modeling in mass transfer parameters predictions during osmotic dehydration of *Carica papaya*. **Alexandria Engineering Journal**. v. 52, p. 507-516, 2013.
- MARTINS, P.F.; ITO, V.M.; BATISTELLA, C.B.; WOLF-MACIEL, M.R. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. **Separation and Purification Technology**. v. 48, p. 78–84, 2006.
- MIRKO, W. et al., 2006. Agents against microorganisms containing patchouli oil, patchouli alcohol and/or the derivatives. United States : 0134239 A1.
- MOON, J. N.; GETACHEW, A. T.; TANBIRUL HAQUE, A.S.M.; SARAVANA, P.S.; CHUN, B.S. Physicochemical characterization and deodorant activity of essential oil recovered from *Asiasarum heterotropoides* using supercritical carbon dioxide and organic solvents. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 69, p. 217-224, 2019.

- PETROVIĆ, S.; USJAK, L.; MILENKOVIC, M.; ARSENIJEVIC, J.; DOBRAC, M.; DRNDAREVID, A.; NIKETIC, M. Thymus dacicus as a new source of antioxidant and antimicrobial metabolites. **Journal of Functional Foods**, v. 28, p. 114–121, 2017.
- PRAMPARO, M.; PRIZZON, S.; MARTINELLO, M.A. Estudio de la purificación de ácidos grasos, tocoferoles y esteroides a partir del destilado de desodorización. **Grasas Aceites**, v. 56, p. 228–234, 2005.
- POSADA, L R.; SHI, J.; KAKUDA, Y.; JUN XUE, S. Extraction of tocotrienols from palm fatty acid distillates using molecular distillation. **Separation and Purification Technology**, v. 57, p. 220–229, 2007.
- RAJENDRA, M.; CHANDRA JENA, P.; RAHEMAN, H. Prediction of pretreatment process parameters for biodiesel production. **Fuel**, v. 88, p. 868-875, 2009.
- RADA, M.; GUINDA, A.; CAYUELA, J. Solid/liquid extraction and isolation by molecular distillation of hydroxytyrosol from *Olea europaea* L. leaves. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 1071–1076, 2007.
- ROSSI, P.; GAYOL, M.F.; RENAUDO, C.; PRAMPARO, M.C.; NEPOTE, V.; GROSSO, N.R. The use of artificial neural network modeling to represent the process of concentration by molecular distillation of omega-3 from squid oil. **Grasas Aceites**, v. 65, p. 1–9, 2014.
- SATTLER, K.; FEINDT, H. J. **Thermal Separation Processes: Principles and Design**. Tokyo: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- SHAO, P.; JIANG, S.T.; YING, Y.J. Distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models. **Food and Bioproducts Processing**, v. 85, p. 85–92, 2007.
- SWAMY, M. K.; BALASUBRAMANYA, S.; ANURADHA, M. In vitro multiplication of *Pogostemon cablin* Benth. through direct regeneration. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, p. 2069–2075, 2010a.
- SWAMY, M. K.; SUDIPTA, K. M.; BALASUBRAMANYA, S.; ANURADHA, M. Effect of different carbon sources on in vitro morphogenetic response of patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.). **Journal of Phytochemical Research**, v. 2, p. 11–17, 2010b.
- SWAMY, M.K.; MOHANTY, S.K.; SINNIHAH, U.R.; MANIYAM, A. Evaluation of patchouli (*Pogostemon cablin* Benth.) cultivars for growth, yield and quality parameters. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 18, p. 826–832, 2015.
- STANOJEVIĆ, L. P.; RADULOVIĆ, N. S.; DJOKIĆ, T. M.; STANKOVIĆ, B. M.; DUSICA, P.I.; ČAKIĆ, M. D.; NIKOLIĆ, V.D. The yield, composition and hydro-distillation kinetics of the essential oil of dill seeds (*Anethi fructus*) obtained by different hydro-distillation techniques. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 429–436, 2015.

SU, Z. Q.; WU, X. L.; BAO, M. J.; KONG, S. Z.; LI, C. W.; SU, Z.; LAI, X. P.; LI, Y.C.; CHEN, J.N. Isolation of (-)-Patchouli Alcohol from Patchouli Oil by Fractional Distillation and Crystallization. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 13, p. 359-363, 2014.

SU, Z. Q. LIAO, J.; LIU, J.; CHEN, H.; CHEN, X.; LAI, X.; FENG, X.; WU, D.; ZHENG, Y.; ZHANG, X.; LI, Y. Protective effects of patchouli alcohol isolated from *Pogostemon cablin* on lipopolysaccharide-induced acute lung injury in mice. **Experimental and Therapeutic Medicine**, v. 11, p. 674–682, 2016.

TURNER, P.; MONTAGUE, G.; MORRIS, J. Dynamic Neural Networks in Non-linear Applications (na Industrial Application). **Computers in Chemical Engineering**, v. 20, p. 937-942, 1996.

VANDENDOOL, H.; KRATZ, J.D.J. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**. v. 11, p. 463–471, 1963.

WU, X.L.; JU, D.H.; CHEN, J.; YU, B., LIU, K.L.; HE, J.K.; DAI, C.K.; WU, S.; CHANG, Z.; WANG, Y.P.; CHEN, X.Y. Immunologic mechanism of patchouli alcohol anti-H1N1 influenza virus may through regulation of the RLH signal pathway in vitro. **Current Microbiology**, v. 67, p. 431–436, 2013.

WANG, H.T.; WANG, Z.Z.; WANG, Z.C.; WANG, S.M., CAI, X.J.; SU, G.H.; YUAN, Z. Y. Patchouli alcohol attenuates experimental atherosclerosis via inhibiting macrophage infiltration and its inflammatory responses. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 83, p. 930–935, 2016.

XIAN, X.F.; LI, Y.C.; IP, S. P.; LIN, X.Z.; LAI, X.P.; SU, Z.R. Anti-inflammatory effect of patchouli alcohol isolated from *Pogostemonis Herba* in LPS-stimulated RAW264.7 macrophages. *Experimental and Therapeutic Medicine*, v. 3, n. 3, p. 545-550, 2011.

YANG, Y.; KINOSHITA, K.; KOYAMA, K.; TAKAHASHI, K.; TAI, T.; NUNOURA, Y.; WATANABE, K. Anti-emetic principles of *Pogostemon cablin* (Blanco) Benth. **Phytotherapy Research**, v. 6, p. 89–93, 1999.

YANG, X.; ZHANG, X.; YANG, S. P.; LIU, W. Q. Evaluation of the antibacterial activity of patchouli oil. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research**, v. 12, p. 307–316, 2013.

YU, X.D.; XIE, J. H.; WANG, Y. H.; LI, Y. C.; MO, Z. Z.; ZHENG, Y. F.; SU, J. Y.; LIANG, Y. E.; LIANG, J. Z.; SU, Z. R.; HUANG, P. Selective antibacterial activity of patchouli alcohol against *Helicobacter pylori* based on inhibition of urease. **Phytotherapy Research**, v. 29, p. 67–72, 2015.

ZHAO, J.; SHEN, J.; CHEN, B. A Hybrid ANN-ES System for Dynamic Fault Diagnosis of Hydrocracking Processes. **Computers in Chemical Engineering**, v. 21, 929-933, 1997.

E. Artigo 4

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. 4 ed. Illinois: Allured Publishing Corporation, 2007.

ALONSO, M. L.; GARZON, E.; MELCON, B.; ZAPICO, J. Diseño experimental en reologia de alimentos líquidos y semilíquidos— comportamiento deflujo inicial de alimentos infantiles preparados. **Alimentaria**, v. 27, n. 213, p. 53–57, 1990.

DANTAS, T. N. C.; CABRAL, T. J. O.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. Enrichment of patchouli oil extracted from patchouli (*Pogostemon Cablin*) oil by molecular distillation using response surface and artificial neural network models. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 219–227, 2020.

DRAPER, N.R; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. New York, NY: John Wiley and Sons, 1981.

FORSTER, L.L.; FERRIER, L.K. Viscometric characteristics of whole soybean milk. **Journal of Food Science**, v. 44, p. 583, 1979.

FREGOLENTE, P.B.L.; PINTO, G.M.F.; WOLF-MACIEL, M.R.; FILHO, R.M.I. Monoglyceride and diglyceride production through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 160, n. 7, p. 1879–1887, 2010.

FORMO, M. W. **Physical Properties of Fats and Fatty Acids, in Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. 4 ed., New York: Wiley & Sons, v. 1, p. 177–190, 1979.

HAMM, W.; HAMILTON, R. J.; CALLIAUW, G. **Edible Oil Processing**. Chichester, West Sussex: Wiley, 2013.

JUNZHENG, P.; CHANGYING, J. General rheological model for natural honeys in China. **Journal of Food Engineering**, v. 36, p. 165-168, 1998.

KAHN, R.; STEHLI, D.; WEI, L.S.; STEINBERG, M. P.; YAMASHITA, N. Activity and mobility of water in sweetened concentrated desludged soy beverages and their rheological properties. **Journal of Food Science**, v. 55, p. 537-542, 1990.

LAORETANI, D. S.; IRIBARREN, O. A. Optimization of the recycle structure of multiplestages molecular distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 130, p. 35–41, 2018.

MAGNE, F.C.; WAKEHAM, H. Viscosities and densities of hydrogenated peanut oils. **Oil and Soap**, v. 21, p. 347-349, 1944.

MORAES, E. B. D; MARTINS, P.F.; MARIA, R.W.M. Molecular distillation, **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 132, p. 1066–1076, 2006.

- PAVELA, R. Insecticidal activity of some essential oils against larvae of *Spodoptera littoralis*. **Fitoterapia**, v.76, p.691-696, 2005.
- RAO, M. A. Rheology of liquid foods—a review. **Journal Texture Studies**, v. 8, p. 135–168. 1977.
- RAO, M. A. **Rheology of Fluid and Semifluid Foods: Principles and Applications**. Gaithersburg. Maryland: USA Aspen Publication, 1999.
- RINCON, M. A. D. **Fracionamento do Óleo de Café Verde por Destilação Molecular**. Tese (doutorado). Faculdade de Engenharia Química. Campinas, 2011.
- RODENBUSH C.M.; HSIEH, F.H.; VISWANATH, D.S. Density and Viscosity of Vegetable Oils. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 76, p. 1415-1419, 1999.
- ROSEN, R. M.; FORSTER, W. W. Approximate rheological characterization of casson fluids. Temperature method for the brookfield synchro-eletric viscometers. **Journal of Coatings Technology**, v. 50, n. 643, p. 465–468, 1978.
- SAHIN, S.; SUMNU S. G. **Size, Shape, Volume, and Related Physical Attributes in Physical Properties of Foods**. In: Food Science Text Series, New York: Springer, 2006.
- SANTIAGO, M. C. N.; MONTEALVO, M; G. C. M.; FERIA J. S. **Introduccion a la Reología**. Instituto Politécnico Nacional, Mexico, 2001.
- SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I. M. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; PORTO, S. L.; TRINDADE, M. F. S.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S., FERNANDES JR, V. J.; ARAÚJO, A. S. Thermoanalytical, kinetic and rheological parameters of commercial edible vegetable oils. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, p. 419-428, 2004.
- SINGH, M.; SHARMA, S.; RAMESH, S. Herbage, oil yield and oil quality of patchouli [*Pogostemon cablin* (Blanco) Benth.] influenced by irrigation, organic mulch and nitrogen application in semi-arid tropical climate. **Industrial Crops and Products**, v.16, n.2, p.101-107, 2002.
- SŁAWOMIR, B. Influence of temperature and water content on the rheological properties of polish honeys. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, v. 57, 17-23, 2007.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2 ed. East Lansing: Freeman Press, 1996, 418 p.
- SALERNO, A. R.; REBELO, A. M.; SILVA JUNIOR, A. A. Plantas aromáticas para cultivo em Santa Catarina. **Agropecuária Catarinense**, v.17, n.2, p.46-49, 2004.
- TERRY, A. I.; STEVEN, C. C. Purification of meadowfoam monoestolide from polyestolide, **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 2, p. 113–118, 2004.
- WANG, S.; GU, Y.; LIU, Q.; YAO, Y.; GUO, Z.; LUO, Z.; CEN, K. Separation of bio-oil by molecular distillation. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 5, p. 738–745, 2009.

WEI, A.; SHIBAMOTO, T. Antioxidant activities and volatile constituents of various essential oils. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 1737-1742, 2007.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 11, p. 463–471. 1963.

XIONG, Y.; ZHAO, Z.; ZHU, L.; CHEN, Y.; JI, H.; YANG, D. Removal of three kinds of phthalates from sweet orange oil by molecular distillation. **Food Science and Technology**, v. 53, p. 487–491, 2013.

ZHU, B. C. R.; HENDERSON, G.; YU, Y.; LAINE, R. A. Toxicity and repellency of patchouli oil and patchouli alcohol against formosan subterranean termites *Coptotermes formosanus* Shiraki (Isoptera: Rhinotermitidae). **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.4585-4588, 2003.