

DESTILAÇÃO INDUSTRIAL DE ÓLEOS ESSENCIAIS*

J. A. A. Lourenço

Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P., Departamento de Tecnologia de Indústrias Químicas, Produtos Naturais, Estrada do Paço do Lumiar, 22, Ed. F, 1649-038 Lisboa, Portugal

FUNDAMENTOS NA DESTILAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Introdução

A obtenção de óleos essenciais de plantas aromáticas e medicinais por destilação é uma prática tradicional em relação à qual o desenvolvimento tecnológico e o aumento de escala da operação imposta pela sua aplicação industrial vieram motivar a necessidade de um maior conhecimento, cientificamente fundamentado.

Quando nos referimos à destilação dos óleos essenciais é importante ter em conta o contexto da sua obtenção. Assim, nos laboratórios em que se estudam as espécies de plantas aromáticas e medicinais, a obtenção dos óleos é feita em dispositivos que operam sobre amostras reduzidas da planta. Estas são em geral representativas de uma dada parte da planta e as operações são levadas a cabo de modo a obter uma informação tanto quanto possível exaustiva, em termos de rendimento em óleo e sua composição química. Destes dispositivos dois dos mais correntes são os aparelhos de Clevenger (Fig. 1) e o de Likens-Nickerson. Não entram na sua utilização preocupações relativas à economia das actividades industriais, nomeadamente com os factores tempo e custo de operação. Para que se consiga otimizar o funcionamento de uma instalação industrial é no entanto fundamental ter em conta estes aspectos, entender os fenómenos que estão em jogo na operação e quais os dados que são necessários ao correcto dimensionamento dos equipamentos. Neste contexto há igualmente que ter em atenção que as operações se ligam a formas de exploração do material vegetal, as quais, por si mesmas, condicionam a solução óptima dos problemas.

A separação dos óleos da sua matriz por acção do vapor de água, sendo o mais económico, é o mais corrente. Outro processo também referido é a extracção com solventes orgânicos – de uso restrito devido aos inconvenientes na utilização destes. Na procura de métodos alternativos tem tido relevo a extracção com fluidos supercríticos, a qual apresenta no entanto como inconvenientes o custo dos equipa-mentos, que operam a pressões bastante elevadas.

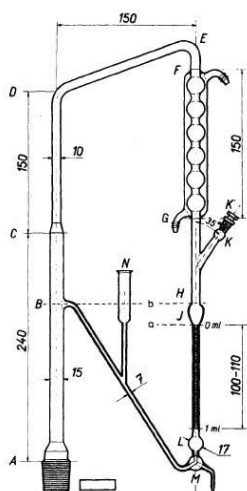


Fig. 1. Aparelho de Clevenger.

* In: Figueiredo AC, JG Barroso, LG Pedro (Eds), 2007, *Potencialidades e Aplicações das Plantas Aromáticas e Medicinais*. Curso Teórico-Prático, pp. 80-95, 3ª Ed., Edição da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa - Centro de Biotecnologia Vegetal, Lisboa, Portugal.

A destilação com vapor de água

A operação de obtenção dos óleos essenciais em que o agente do processo é a água é frequentemente referida como sendo uma hidrodestilação. O termo é, por exemplo, utilizado nos casos em que a planta está inicialmente mergulhada em água líquida, a qual, entrando em ebulição, promove a separação e obtenção do óleo. Alguma literatura de língua inglesa - por exemplo, Dean (1991) - designa este processo como “water distillation”. Por sua vez “water and steam distillation” designa o caso em que a planta se encontra - no interior do destilador - sobre água em ebulição, sendo contactada pelo vapor ascendente. Nos casos em que não há água na base do destilador e o vapor é injectado directamente no destilador, estamos perante uma “steam distillation”*. É este último o caso mais vulgar, e no que se segue, restringir-nos-emos a ele, referindo-o como “destilação com vapor de água”.

Sistematizaremos então os fenómenos e os mecanismos que governam a destilação dos componentes dos óleos na presença de vapor de água. Distinguiremos também os casos em que o óleo tem uma distribuição superficial, em glândulas que se rompem e expõem o óleo imediatamente após o contacto com o vapor - em geral Labiadas -, como por exemplo, o alecrim, as mentas ou as lavandas, e a óleos que têm uma distribuição mais profunda nos tecidos, obrigados a difundir-se até à superfície exposta da planta antes de serem destilados. É, por exemplo, o caso do eucalipto. No entanto utilizaremos apenas o caso da destilação dos óleos do primeiro tipo na exposição de alguns conceitos fundamentais.

A pressão de vapor de um líquido puro

Imaginemos um líquido puro de um composto presente num óleo essencial. Num espaço fechado confinante de um líquido puro e onde só esse composto esteja presente, a cada temperatura abaixo da de ebulição, corresponde uma pressão de equilíbrio na fase de vapor. Esta pressão será a sua pressão de vapor (p_v) e corresponde ao equilíbrio que se estabelece entre o número de moléculas que passam da fase líquida para a de vapor e inversamente. Os valores dos pares pressão-temperatura que assim se estabelecem dependem da natureza do composto, e cada um deles ajustar-se-á a uma variação do outro, de acordo com uma correlação que se pode estabelecer entre aquelas variáveis. Uma das formas das correlações mais frequentemente utilizada é a de Antoine, em que T representa a temperatura de equilíbrio e A , B e C são parâmetros específicos para cada composto:

$$\ln p_v(T) = A - \frac{B}{T + C} \quad (1)$$

Se se elevar a temperatura e a pressão de vapor igualar a pressão total reinante sobre o líquido num espaço que não é fechado, o líquido entra em ebulição, mantendo-se constante a temperatura durante essa fase. Enquanto existir fase líquida a ebulição prosseguirá, mas a sua manutenção e a velocidade de passagem do líquido para a fase de vapor, dependem do fornecimento de energia, numa quantidade que é função de uma grandeza específica do composto, o calor latente de evaporação.

Se o líquido confinar com um espaço fechado a sua ebulição originará uma elevação da pressão à qual passará a corresponder uma temperatura de equilíbrio mais elevada. Também neste caso tem que haver fornecimento de energia ao sistema. Se tal não acontecer a ebulição pára.

Se o espaço sobre o composto líquido não for confinado e as moléculas responsáveis pela pressão do composto nesse espaço estiverem a ser continuamente removidas o equilíbrio pode não chegar a ser atingido. O líquido poderá esgotar-se por continuada passagem à fase de vapor,

* O mesmo termo - “steam distillation” - é utilizado para designar a destilação por arrastamento com vapor. De notar no entanto que neste último caso o processo baseia-se na ascensão de bolhas de vapor de um composto no seio de um líquido no qual é imiscível. Teoricamente existem condições para que neste movimento sejam atingidas situações de equilíbrio entre o líquido e o espaço da bolha. Em geral este equilíbrio não é atingido quando uma corrente de vapor passa em fluxo contínuo sobre o líquido.

sem ser atingido o valor de equilíbrio para a pressão, eventualmente sem que este consiga ultrapassar a pressão total (portanto sem haver ebulição). Não obstante a evaporação que tem lugar nesse processo continuaria a consumir energia. Se subtraído ao líquido esse consumo energético traduzir-se-ia num abaixamento da temperatura deste. Se alimentado pela fase de vapor registar-se-ia uma condensação de vapor se se tratasse de vapor em equilíbrio, ou em alternativa, uma diminuição da sua temperatura.

No entanto na destilação de um óleo essencial não temos um componente puro, mas sim uma mistura de componentes. Veremos em seguida este caso.

Misturas de compostos solúveis e insolúveis.

Quando temos uma mistura de compostos numa fase de vapor num dado volume em que estes e só estes estão presentes, cada um contribui para a pressão total (P) na fase, com a pressão que exerceria se se encontrasse isolado nesse volume (Lei de Dalton). Esta é a pressão parcial do componente na mistura (p_j).

$$P = \sum_{j=1}^n p_j \quad (2)$$

A pressão parcial de cada componente pode também definir-se como sendo,

$$p_j = y_j P \quad (3)$$

em que y_j é a fracção molar do componente j da mistura.

Vejamos agora o que se passa quando a mistura na fase de vapor está em contacto com a fase líquida correspondente, e em equilíbrio com ela. Ao considerar uma mistura de compostos no estado líquido, e para fazermos uma análise semelhante à que desenvolvemos anteriormente, consideraremos dois casos para a fase líquida: um em que os compostos são todos mutuamente solúveis, e outro, em que se formam duas fases líquidas imiscíveis.

Para simplificar consideremos apenas dois compostos, A e B e analisemos o caso em que estes formam entre si uma solução ideal. A lei de Raoult estabelece que, a uma dada temperatura, a pressão parcial de cada componente na fase de vapor (p_j) em equilíbrio com uma solução líquida ideal, iguala o produto da fracção molar do componente na fase líquida (x_j) pela sua pressão de vapor (p_{vj}) a essa temperatura. Considerando também a lei de Dalton teremos que,

$$y_j P = p_j = x_j p_{vj} \quad (4)$$

A pressão de vapor da mistura (P) resulta então da ponderação da pressão de vapor de cada um dos compostos pela sua fracção molar na mistura,

$$P(T) = x_A p_{v_A}(T) + x_B p_{v_B}(T) \quad (5)$$

A mistura entrará em ebulição quando a pressão P igualar a pressão total P_T .

No caso dos dois compostos A e B serem imiscíveis a pressão de vapor da mistura resultará da soma das pressões de vapor dos componentes como se estivessem isolados.

$$p(T) = p_{v_A}(T) + p_{v_B}(T) \quad (6)$$

A pressão de vapor da mistura a uma dada temperatura deixa então de depender das proporções em que os componentes A e B se encontram na mistura, tal como a composição da fase de vapor.

O comportamento de misturas de líquidos imiscíveis permite que uma mistura entre em ebulição a uma temperatura inferior à mais baixa das temperaturas de ebulição dos compostos na mistura, quando considerados em separado. A composição do destilado mantém-se constante,

enquanto não se esgotar um dos componentes.

Exemplo 1:

Consideremos uma mistura de acetato de linalilo e de água, compostos que são mutuamente insolúveis. Estando a mistura submetida a uma pressão de 760 mmHg a soma das pressões de vapor dos dois compostos atinge esse valor quando a temperatura for de 99,6°C.

$$P_T = 760 \text{ mmHg} = p_{v_{\text{Acetato linalilo}}}(99.6^\circ \text{C}) + p_{v_{\text{Água}}}(99.6^\circ \text{C})$$

As temperaturas de ebulição do acetato de linalilo e da água a 760 mmHg são, respectivamente, de 220°C e 100°C. Se o acetato de linalilo fosse levado à temperatura de ebulição isoladamente o composto decompõe-se rapidamente.

Vejamos agora nas condições de ebulição da mistura imiscível considerada no Exemplo 1 qual a composição do vapor resultante da sua ebulição. Atendendo que à temperatura de 99,6°C as pressões de vapor dos compostos são, de 12 mmHg para o acetato, e de 748 mmHg para a água, teríamos para a composição da fase de vapor os seguintes valores em função das pressões parciais:

$$y_{\text{Acetato}} = \frac{12 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 0.016 \qquad y_{\text{Água}} = \frac{748 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = 0.984$$

Esta composição manter-se-á até ao esgotamento de um dos componentes. A taxa de ebulição dependerá do fluxo de energia que for mantido para alimentar a ebulição.

Apesar da fracção molar do acetato no vapor ser muito baixa (0,015) notar-se-á que em geral as massas moleculares dos componentes dos óleos essenciais são muito superiores à massa molecular da água, o que faz com que, em termos de massa, a proporção do componente de pressão de vapor mais baixa esteja num valor mais elevado comparativamente com a proporção em termos de fracção molar. Assim, no caso que temos vindo a examinar,

$$\frac{y_{\text{Acetato}}}{y_{\text{Água}}} = \frac{0,016}{0,984} = 0,016 \qquad \frac{m_{\text{Acetato}}}{m_{\text{Água}}} = \frac{0,016 * 196}{0,984 * 18} = 0,18$$

O papel da energia na destilação

O óleo que acompanha o vapor numa destilação é geralmente em quantidade menor do que aquela que resultaria do seu cálculo tal como exemplificado. No entanto constata-se que quando se utiliza vapor saturado a uma pressão comparativamente mais elevada (logo, a uma temperatura mais elevada) a proporção óleo/água aumenta. Isto parecia confirmar um modelo para a operação em que se considerava o seu desenrolar meramente em função da temperatura. Valeria então a pena aumentar a temperatura, recorrendo a vapor sobressaturado para aumentar a proporção do óleo no condensado final e deste modo poupar vapor.

A experiência não correspondia no entanto a estas expectativas. Elas mostravam-se inadequadas porque o modelo subjacente não levava em linha de conta a energia posta em jogo no processo.

Consideremos o caso de uma mistura cujos compostos são solúveis entre si. Se não houver lugar à formação de azeótropos (caso em que, entrando a solução em ebulição, a pressão e temperatura constantes, a composição do destilado se mantém também constante) a composição do destilado é, para cada componente, proporcional à pressão de vapor e à fracção molar do componente no líquido. Havendo um componente mais volátil a composição da fase de vapor em contacto com o líquido fica enriquecida nesse componente, e se for condensada, o processo pode repetir-se, concentrando progressivamente o componente mais volátil. É este o mecanismo de

separação de compostos numa coluna de destilação, em que uma fase vapor ascendente de um dado prato de destilação condensa em contacto com o líquido que desce do prato superior onde a temperatura de equilíbrio é mais baixa.

Inicialmente o vapor (saturado), em contacto com a planta, condensa sobre ela. A energia libertada na condensação vai contribuir para a elevação da temperatura do material vegetal, nomeadamente do óleo. Com a subida da temperatura a pressão de vapor de cada componente aumenta, aumentando a pressão parcial dos componentes na fase de vapor (a qual está em movimento).

A evaporação continuada do óleo vai no entanto implicar um consumo de energia. Qual a origem desta energia? Estando o vapor de água a uma temperatura superior à do meio dá-se uma transferência de energia do vapor para o meio que se encontra a uma temperatura mais baixa. Atingindo (ou estando) o vapor no estado de saturação essa transferência de energia dá-se à custa da sua condensação. Em determinados pontos de localização do óleo forma-se então uma mistura imiscível de água condensada em contacto e imiscível com o óleo. Esta mistura, conforme vimos acima, atinge o ponto de ebulição abaixo da menor temperatura de ebulição dos componentes presentes à pressão reinante. Na espessura de vapor imediatamente em contacto com a mistura é atingida a saturação a essa temperatura, T_0 . Mas à medida que a corrente de vapor vai arrastando e transportando esta atmosfera a concentração dos componentes do óleo vai baixando. A temperatura de equilíbrio correspondente a esta seria mais baixa. Também no equilíbrio a esta temperatura mais baixa corresponderia uma pressão de vapor de água mais baixa. Acontece que a pressão total não se altera sendo compensada pelo vapor de água alimentado, o qual se encontra a uma temperatura T_1 superior à que foi necessária para fazer entrar o óleo em ebulição. Temos assim um gradiente de temperatura estabelecido que vai corresponder à energia fornecida por condensação para manter a evaporação do óleo. Este gradiente reflecte o fluxo de transferência de energia e, logo, a velocidade de evaporação do óleo*.

Tratando-se de vapor saturado a energia cedida provém fundamentalmente da condensação. Caso contrário a sua cedência é governada pela lei de Fourier e é significativamente menor o que explica o observado no caso da utilização de vapor sobressaturado.

Modelo para a destilação de óleos localizados superficialmente

Dean (1991) num trabalho em que sistematiza a destilação industrial dos óleos essenciais, desenvolveu um modelo em que, cada gota de óleo exposta é considerada rodeada de água (da planta, ou proveniente de vapor condensado). Na Fig. 2 representa-se graficamente este modelo, representando-se uma situação em que, estando a evaporação em curso, a temperatura no óleo é inferior à temperatura na água e no vapor circundante. O gradiente de temperatura formado constituía-se assim como a “driving force” na transferência de energia necessária para alimentar o processo de evaporação.

Neste modelo o tempo necessário para reduzir a zero o raio da gota de óleo representa o tempo total da destilação. Este tempo depende de dois processos interligados: a remoção das moléculas de óleo da fase de vapor junto à superfície da gota e o fornecimento da energia que alimenta o processo de evaporação (através da condensação de vapor ou por transferência através do contacto com vapor a uma temperatura superior). Em qualquer dos casos a velocidade

* No espaço imediatamente acima do óleo estabelecer-se-à em principio uma composição correspondente ao equilíbrio, caracterizado pela temperatura T_0 . Admitindo que a ebulição/evaporação se constituía como um processo contínuo, esse é um espaço varrido pelo vapor, o qual acentua o gradiente da concentração. Pode aqui residir uma explicação alternativa para um efeito de “feedback” (proposto por Denny, 1991, pg. 29) que consiste em admitir que o enriquecimento da fase de vapor no óleo teria um limite dinâmico que, uma vez atingido, faria baixar a temperatura no seio da corrente de vapor, aproximando este valor de T_0 . O gradiente da temperatura diminuiria atingindo igualmente um limite que era por sua vez também um limite à transferência de energia, logo à taxa de evaporação.

A situação poderia ser igualmente analisada em termos de gradiente de concentração, o qual, pelas características hidrodinâmicas da corrente de vapor sobre a superfície do óleo, atingiria um limite a partir do qual um aumento do caudal de vapor não o influenciaria.

de evaporação será directamente proporcional ao caudal de vapor alimentado ao destilador. Logo o tempo da destilação será, por sua vez, inversamente proporcional a essa velocidade.

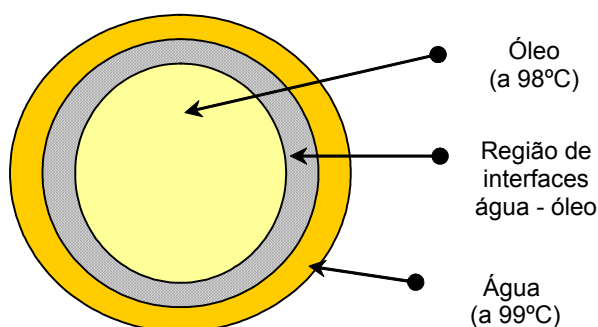


Fig. 2. Representação esquemática de uma gota de óleo essencial em processo de destilação.

O desenvolvimento e aplicação do modelo assenta na determinação de dois parâmetros característicos de cada planta: um tempo básico t , que corresponde ao tempo necessário para que uma gota de óleo, representativa das que ficam expostas quando o óleo se liberta das glândulas, se evapore; o parâmetro s , que representa o acréscimo de área das gotas de óleo por unidade de altura de carga no destilador, à medida que o óleo destilado vai subindo na carga, enriquecendo as camadas da carga, das inferiores para as superiores.

Tomando o modelo esquemático representado na Fig. 2 considere-se então que, a um dado caudal de constante de vapor, a gota se evapora totalmente (raio $r = 0$) no tempo t , e que este é proporcional ao raio r .

$$t = E^{-1}r \Rightarrow t = E^{-1}\left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{7}$$

Nesta expressão E^{-1} é uma constante de proporcionalidade.

À medida que o óleo vai subindo no destilador, numa sucessão de evaporações e condensações, a área das gotas vai aumentando, sendo δa o incremento que a área a regista por unidade de altura de carga no destilador. O parâmetro s define-se então como $s = a/\delta a$.

Supondo que a altura da carga no destilador é H , o incremento total na área ao atingir-se a camada de topo da carga do destilador seria de $a + H \cdot \delta a$. O tempo total da destilação T , por sua vez, seria dado por,

$$T = E^{-1}\left(\frac{a + H \cdot \delta a}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

Esta expressão permite então obter o incremento no tempo de destilação quando se passa de uma altura H para uma altura H' .

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{a + H' \cdot \delta a}{a + H \cdot \delta a}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9}$$

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{s + H'}{s + H}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10}$$

Através do parâmetro t , pode então relacionar-se o aumento relativo no tempo de extracção com o incremento δa na área a . Recorrendo à expressão (7) obtemos para o parâmetro t .

$$\frac{T}{t} = \frac{E^{-1} \left(\frac{a + H\delta\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}}{E^{-1} \left(\frac{a}{\pi} \right)} \quad (11)$$

Conhecido os parâmetros t e s , o tempo de extração depende então unicamente da altura da carga:

$$T = t \left(\frac{s + H}{s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

O modelo traduzido nestas fórmulas permite-nos, com uma informação experimental mínima, obtida em ensaios-piloto, estimar o tempo necessário para destilar uma dada carga num destilador com uma dada altura e desse modo, calcular a capacidade de processamento de uma dada instalação, o que pode ser aproveitado quer no seu projecto, quer na avaliação da capacidade de um equipamento existente. É no entanto necessário determinar os parâmetros s e t . O parâmetro s poderá ser obtido pelos dados de tempo de extração e altura de carga de dois ensaios, recorrendo à equação (10). Obtido o parâmetro s e utilizando a equação (12), de novo com um par experimental de tempo de extração e altura de carga, obteremos finalmente o parâmetro t .

No entanto de destilação para destilação de uma mesma espécie o teor de óleo na planta pode variar. Igualmente pode variar a velocidade do vapor na passagem pelo destilador. Para comparar ensaios os parâmetros s e t terão que ser ajustados a estas variações.

Estabelecimento de uma base de comparação de ensaios de destilação

A informação experimental proveniente de operações de destilação distintas, para ser utilizada comparativamente, tem que ser ajustada às diferentes condições em que as destilações se realizaram. Isto é importante, nomeadamente na realização de ensaios-piloto, destinados a obter dados úteis no aumento de escala de instalações.

Não existindo um termo de comparação absoluto é necessário indicar quais as condições do ensaio que se tomam para referência nas destilações a comparar. Nos ensaios-piloto procurar-se-á que essas condições correspondam aproximadamente às da instalação industrial, mantendo-se tanto quanto possível uma densidade constante de empilhamento da planta, um mesmo caudal de injeção de vapor e planta representativa das condições que esta vai apresentar no processamento.

Mas como acima se referiu os parâmetros s e t terão que ser ajustados às variações de teor em óleo volátil e caudal de vapor que tenham existido entre os ensaios.

Este ajuste é obtido - para cada destilação - pelo ajuste individual de variáveis e parâmetros influentes no valor de s e de t às condições da operação que se elegeram para referência. Essas variáveis e parâmetros são:

- O instante inicial;
- O instante final (dependente da quantidade de óleo e do caudal de vapor);
- O tempo total de extração (função do caudal de vapor de água);
- A altura da carga;
- O teor em óleo da planta.

Para cada um dos ensaios é necessário dispôr da evolução do volume do destilado (vapor de água condensado + óleo). Esta pode ser obtida considerando a divisão do período total da destilação em intervalos de duração arbitrária, e efectuando a recolha do destilado, para cada um deles, em recipiente separado. A partir da determinação das quantidades de óleo e de vapor recolhidas em cada intervalo, estabelece-se uma curva da evolução do óleo acumulado a qual é traçada, (ou extrapolada), até ao ponto em que a sua evolução corre paralelamente ao eixo da abcissas, numa linha cuja ordenada corresponde ao chamado "conteúdo em óleo na exaustão".

Reunindo o destilado total obtém-se as correspondentes quantidades totais de água e óleo.

Vejamos então como se procede às mencionadas correcções.

Instante inicial

Este ajuste é função do comportamento inicial do vapor de água injectado. O momento que se deve considerar como o inicial, em função do aparecimento do primeiro destilado na saída do condensador, pode não ser o adequado para essa designação, devido à instabilidade inicial do caudal de destilação. Para obviar a esta dificuldade poderá recorrer-se a um procedimento expedito, fazendo corresponder ao vapor de água recolhido no destilado nos períodos em que se registou a oscilação, um valor médio de caudal estabilizado, e em função dele, calcular o intervalo temporal a considerar como correspondente ao período inicial de destilação.

O instante final

Para comparar duas destilações, no mesmo equipamento ou em equipamentos idênticos, é necessário que os instantes finais considerados na comparação correspondam a situações equivalentes no processo de extracção do óleo. O ajuste é feito em função do caudal de destilação do óleo na destilação de referência, corrigido para o teor de óleo na planta O [mL/kg], e para o caudal de vapor de água. q_{H_2O} [mL/min],

$$q_{oleo} = q_{oleo\ ref} \left(\frac{O}{O_{ref}} \right) \left(\frac{q_{H_2O}}{q_{H_2O\ ref}} \right) \quad (13)$$

O instante final correspondente pode então ser calculado através do ponto de tangência da recta de inclinação correspondente ao caudal corrigido traçada no gráfico da evolução do óleo acumulado em função do tempo (ver Gráfico 1).

O instante final pode também resultar do estabelecimento de uma equivalência de tempos de extracção, ajustando-os ao facto destes serem inversamente proporcionais aos caudais de vapor. No caso de equipamentos distintos o ajuste terá que ter igualmente em conta a diferença nas secções quadradas dos destiladores, tendo em conta que os tempos de extracção serão inversamente proporcionais aos caudais de vapor.

Altura da carga

Duas destilações em que todas as condições sejam idênticas, à excepção da uniformidade das cargas, não obstante estas se apresentarem com alturas idênticas, não são equivalentes, e as suas alturas terão que ser ajustadas à carga de referência. O ajuste será feito através de uma altura virtual, obtida dividindo o conteúdo total em óleo da carga pelo conteúdo de óleo por unidade de altura, na destilação de referência.

$$H_{virtual} = \frac{\text{Óleo total}}{\left(\frac{\text{Óleo total}}{\text{Altura}} \right)_{referência}} \quad (14)$$

Por exemplo, caso as cargas fossem uniformes entre elas, a expressão (12) seria directamente aplicável a ambas.

Quando tal não aconteça será necessário fazer o ajuste para uma altura virtual $H_{virtual}$ para que a expressão se possa aplicar.

Estimativa do conteúdo total de óleo na carga

Através da recolha experimental de dados relativos à evolução da quantidade de óleo

acumulada à saída do destilador, não é na prática possível determinar o momento a partir do qual cessou totalmente a destilação do óleo. Com efeito, a curva correspondente vai-se aproximando assintoticamente do valor total. Este valor pode no entanto ser obtido através da recta correspondente a um período em que o valor acumulado se apresente estabilizado. Na prática não é no entanto importante saber qual o instante em que cessa a destilação do óleo, porque antes de atingido esse ponto, na fase final da operação, o gasto de vapor exigido para a recuperação das últimas fracções tornam o objectivo de exaustão total do óleo não-económico. Há então que definir um outro critério de paragem ou de comparação de ensaios, por exemplo, a remoção de uma certa percentagem do óleo total (por ex. 95%).

EXEMPLO DE APLICAÇÃO

Vejamos agora um caso prático de aplicação dos conceitos atrás desenvolvidos, para plantas com uma distribuição superficial das glândulas de óleo*. Na Tabela 1 representam-se os dados registados em três destilações de campo. Na Fig. 3 está feita a sua representação. Todas as destilações foram levadas à exaustão. Nos gráficos, em ordenadas, está representada a quantidade acumulada de óleo destilado (mL) e, em abcissas, o tempo de cronómetro(s).

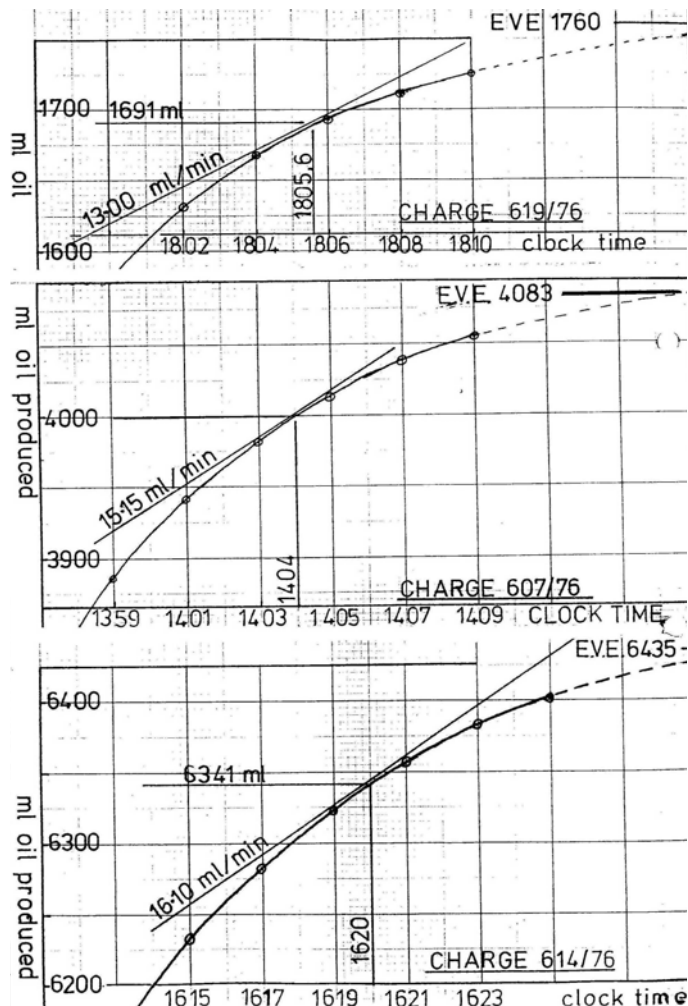


Fig. 3. Evolução do óleo acumulado em função do tempo de cronómetro para três ensaios distintos com a mesma espécie.

O primeiro passo para ajustar estes ensaios consiste na escolha das condições de referência, indicadas na Tabela 2.

No passo seguinte ajustam-se às condições de referência, para cada destilação, os caudais

* Baseado num exemplo proposto por Denny (1991)

terminais de destilação do óleo (caudal de referência, 10mL/min) tendo em conta o caudal de vapor condensado (3170mL) e o teor em óleo na carga (9,09mL/kg).

Assim obtém-se os valores que, na tangente à curva de evolução do óleo acumulado, de uma recta com o valor do caudal terminal, vão determinar em cada caso, o instante final das três destilações, equivalente entre elas.

Tabela 1. Resultados de 3 ensaios de destilação experimentais.

Notas sobre a carga	Tempo de cronómetro (remoção do recipiente colector)	H ₂ O na fracção (mL)	Óleo na fracção (mL)	Óleo acumulado (mL)
Ensaio 619	1752	3730	620	
Carga: 156kg	1754	6160	550	1170
Secção quadrada: 1,026m ²	1756	6470	220	1390
Teor em óleo: 1760mL	1758	6550	115	1505
	1800	6630	75	1580
	1802	6620	52	1632
	1804	6650	36	1668
	1806	6640	25	1693
	1808	6640	18	1711
	1810	6630	14	1725
Ensaio 607	1345	4970	1050	
Carga: 298kg	1347	6100	1030	2080
Secção quadrada: 1,026m ²	1349	6290	710	2790
Teor em óleo: 4083mL	1351	6240	480	3270
	1353	6410	270	3540
	1355	6350	166	3706
	1357	6400	107	3813
	1359	6430	73	3886
	1401	6420	55	3941
	1403	6410	40	3981
	1405	6330	32	4013
	1407	6390	25	4038
	1409	6370	21	4059
Ensaio 614	1555	5900	1380	
Carga: 473kg	1557	6105	1190	2570
Secção quadrada: 1,1675m ²	1559	6840	1030	3600
Teor em óleo: 6435mL	1601	6630	800	4400
	1603	6740	610	5010
	1605	6690	460	5470
	1607	6780	287	5757
	1609	6790	190	5947
	1611	6790	125	6072
	1613	6770	91	6163
	1615	6870	69	6232
	1617	6750	50	6282
	1619	6820	42	6324
	1621	6810	33	6357
	1623	6830	27	6384
	1625	6830	17	6401

Tendo em conta o vapor de água condensado acumulado entre o instante final da primeira recolha e o instante final agora determinado, calcula-se um valor médio de caudal. Com este valor determina-se o instante inicial da destilação tendo em conta o vapor de água condensado obtido na primeira recolha.

Estamos então em condições de calcular o tempo total de extracção, o qual será também corrigido, em cada caso, para o caudal de referência de vapor e para a secção quadrada do

destilador.

Estes valores são então utilizados para determinar as alturas virtuais, e estas vão-nos permitir determinar os parâmetros s e t . Com estes podemos determinar, para a mesma espécie, para qualquer destilador, com qualquer secção quadrada, o tempo de destilação.

Tabela 2. Condições de referência para a comparação de ensaios de destilação.

Secção quadrada: 1,026m² para cargas até 310kg e 1,1675m² para cargas superiores
Densidade de empilhamento do material vegetal: 308kg/m³
Caudal de vapor condensado: 3170 mL/min
Teor em óleo na carga: 9,09mL/kg (corresponde ao resultado obtido num ensaio escolhido como referência)
Ponto de paragem: caudal de óleo terminal de 10mL/min .
Estado do material vegetal: planta processada imediatamente após a colheita
Outras condições: Vapor proveniente de banho de água à pressão atmosférica.

Em seguida é necessário determinar o instante inicial para cada ensaio, para o que se traça um gráfico com a curva de evolução do volume de vapor de água condensado e acumulado em cada operação.
 Determinam-se os conteúdos totais de óleo destilado, os quais, nos ensaios 978/75, 978/75 e 981/75 têm respectivamente os valores 1506mL, 2736mL e 4518mL.

Os tempos de destilação assim obtidos permitem-nos determinar com rigor a capacidade de uma dada instalação e a duração das operações, deste modo ajustando à dimensão das culturas e à sua sazonalidade a operação de destilação dos óleos essenciais.

Os dados obtidos permitem-nos igualmente derivar, para a mesma planta mas para instalações com diferentes características, as suas condições de funcionamento.

EQUIPAMENTOS E PROCESSAMENTO EM INSTALAÇÕES INDUSTRIAIS

Cultivo da planta

Não se pretendendo entrar no domínio das práticas agrícolas chama-se no entanto a atenção para a influência que as especificidades dos cultivos podem ter nas instalações industriais de obtenção de óleos essenciais.

Esta influência é particularmente importante nos casos em que a planta dispõe de uma estreita janela temporal para ser colhida e processada para a obtenção do óleo, facto que tem óbvia influência na capacidade da instalação e no dimensionamento das utilidades que a servem.

Boas práticas agrícolas e de colheita são condições indispensáveis para produzir matéria-prima de qualidade, garantindo também a qualidade, segurança e eficácia dos produtos finais. Estas boas práticas apoiam o cultivo e colheita sustentável de plantas, respeitando a protecção dos recursos naturais. No caso dos materiais vegetais para uso medicinal as boas práticas agrícolas e de colheita, seguidas e adoptadas por produtores e processadores contribuem para a diminuição do número de casos de problemas de saúde originados pela má qualidade do material vegetal.

Existem “guidelines” de boas práticas agrícolas e de colheita na União Europeia, China e Japão (World Health Organization, 2003; EMEA, 2002).

Colheita

Um dos aspectos a ter em atenção relativamente à colheita diz respeito à utilização de meios mecânicos na colheita. Estes são mais agressivos para a planta do que os métodos manuais e podem ser causa na diminuição do rendimento da planta em óleo, sobretudo se esta não for imediatamente processada. Este é um problema a ter em particular atenção no caso das plantas em que a localização das glândulas dos óleos é superficial, nas folhas e nas flores, como por exemplo nas Labiadas. É menos importante quando o óleo é extraído de sementes.

Um método interessante em qualquer dos casos consiste na carga directa da planta em corpos de destilador, que são carregados e depois directamente inseridos como parte do destilador

completo, o que diminui substancialmente o tempo dispendido nas operações relacionadas com a sua carga (Fig. 4). Haverá no entanto que assegurar que a planta fica uniformemente distribuída e bem compactada no contentor, de modo a que a destilação seja eficiente. É conveniente que destilador, contentor colector de planta e capacidade de fornecimento de vapor sejam projectados em conjunto, para assegurar a sua adequada articulação.

Nos casos em que a destilação se segue imediatamente à colheita é importante assegurar que o ritmo de colheita é superior ao da destilação para evitar interrupções nesta.



Fig. 4. Colheita mecânica de lavanda directamente para contentor de destilação (Denny 1991).

Transporte da planta

Munõz (1993) cita a utilização de atrelados de uso específico, com capacidades na ordem das 5 toneladas, equipados com guardas móveis que facilitem o acesso à carga, (tipicamente carregam o equivalente à produção de 1ha de uma cultura de lavandin), ou de atrelados convencionais, de quatro rodas, aceitando até 6 toneladas de carga. Certos modelos têm dispositivos com aptidão para comprimirem as cargas. Quando se trata de grandes capacidades pode justificar-se a utilização de um camião.

O autor acima citado aconselha a manter uma destilaria no centro de uma região com não mais de 40km de diâmetro no acesso, quer à planta cultivada quer, se for caso disso, à planta espontânea.

Armazenagem do material antes da destilação

Sendo necessário armazenar a planta antes da destilação, a instalação correspondente deve garantir protecção contra o sol e contra a chuva, possuindo também fácil acesso à zona de carga dos destiladores. Deve igualmente ser bem ventilada, para evitar fermentações. Durante o armazenamento a planta perderá parte do seu peso em água.

O espaço de armazenagem não necessita de acolher mais material do que o necessário para o funcionamento dos destiladores durante 2 dias.

Em certos casos não são necessárias instalações de armazenamento. É o caso do funcho, o qual deve ser destilado imediatamente após a colheita, para não baixar o teor no composto anetole (30 a 60%), bastante volátil.

Destilação

O método mais comum de extração ou destilação dos óleos essenciais realiza-se fazendo passar vapor de água pela carga das plantas no destilador, conforme anteriormente referido. O vapor utilizado pode ser produzido a pressões próximas da atmosférica, caso em que um simples evaporador de água tem capacidade para o fazer, ou utilizando-se vapor acima da pressão atmosférica. O vapor dos destiladores que operam com vapor acima da pressão atmosférica é gerado em caldeiras e directamente injectado no destilador (Fig. 5).

Os destiladores que operam com vapor de baixa pressão tem capacidades que tipicamente

vão de 1 m^3 aos 10 m^3 . Os destiladores que operam com vapor a pressões acima da atmosférica têm capacidades típicas entre os $0,6\text{ m}^3$ e 1 m^3 .

Muñoz (1993) refere ainda a utilização de pequenos destiladores portáteis, em aço inoxidável, com capacidades da ordem de 200L. É uma solução interessante para ensaios experimentais ou para utilização em pequenas produções de elevado valor assentes em origens geograficamente distantes.

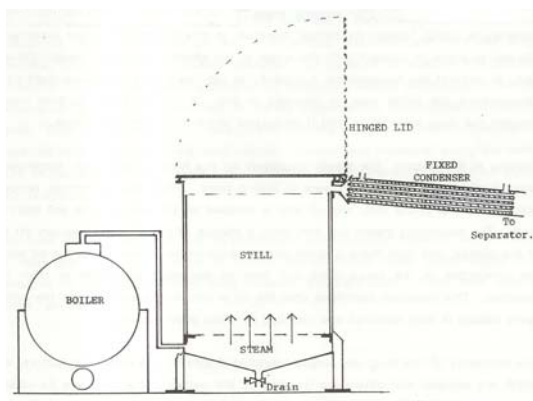


Fig. 5. Esquema de destilador funcionando com vapor directamente gerado numa caldeira (Denny 1991).

A opção por um ou outro tipo de sistema produtor de vapor depende sobretudo da espécie e da condição da planta a destilar. As plantas alimentadas secas têm geralmente vantagem em serem destiladas com vapor húmido, tal como é gerado nos evaporadores simples. Muñoz (1993) recomenda a utilização de destiladores deste tipo, sobretudo na destilação de Labiadas, sublinhando como vantagens a qualidade do óleo obtido e o facto de trabalharem a baixas pressões, o que dispensa precauções particulares com a segurança de funcionamento do equipamento.

Os destiladores que operam com vapor a pressões superiores à atmosférica, em geral de 1 bar a 2 bar, são recomendados principalmente na extracção de óleo de sementes. O seu uso é no entanto flexível porque podem operar de modo análogo ao dos evaporadores. Com efeito o teor em humidade do vapor que produzem pode ser facilmente ajustado pelo contacto com uma fase aquosa líquida.

Os destiladores que consomem vapor à pressão atmosférica são principalmente do tipo Eysseric ou de “banho-maria”, representado num esquema simples na Fig. 6. A transmissão de calor com origem nos gases de combustão é mediada pela água que ou envolve o destilador ou está na sua base (Fig. 7). Ao receber a energia libertada na combustão produz-se vapor, o qual é encaminhado para o espaço onde se encontra a planta, no interior do destilador. Muñoz (1993) ilustra a implementação de um sistema do primeiro tipo no projecto de uma destilaria composta por dois destiladores, cada um com 6 m^3 de capacidade.

O vapor de baixa pressão pode ter origem na utilização de queimadores de óleo (Fig. 7). Outra solução aparentemente atraente consistiria em utilizar como fonte de energia produtora do vapor a combustão de resíduos lenhosos. Estes serão, em primeira linha, os resíduos resultantes das operações de extracção, depois de secos, valorizando-os e eliminando a quase totalidade do volume de resíduos produzidos. O seu baixo poder calorífico pode no entanto ser uma desvantagem a ter em consideração.

Em qualquer dos casos aos destiladores estão associados sistemas de elevação e movimentação das cargas. A compactação da planta no destilador, antes da extracção, pode ser feita com um pneu de tractor no interior do qual se moldou um aro em cimento.

Para cada espécie a destilação faz-se em geral em campanhas de curta duração (2 a 3 semanas). A carga estimada de massa vegetal no volume de um destilador é de cerca de 20% a 25% (kg/m^3). Segundo Muñoz as operações demoram entre 25 e 40 minutos.

A capacidade de destilação a instalar depende da sazonalidade das espécies, as quais, coincidindo na época propícia à extracção e não podendo esperar pelo processamento após a

colheita, exigem resposta suficiente, do volume da produção e do tempo de processamento para cada espécie.

O volume de material vegetal de cada espécie vai depender em princípio do seu interesse económico e dos terrenos de cultivo disponíveis e adequados. Quanto ao tempo de processamento de cada espécie, se considerado *a priori*, temos como alternativas o uso de valores médios estimados ou a obtenção de dados experimentais, através da realização de ensaios-piloto, tal como anteriormente referido para a obtenção dos rendimentos da extracção por unidade de massa de material processado.

Como estimativa do peso de planta seca por unidade de volume de um destilador pode registar-se o valor indicado por Muñoz, que é equivalente a 20-25% do seu volume em litros.

Um dos mais importantes parâmetros de projecto de uma unidade destilação de óleos essenciais reside no valor dos caudais de vapor a disponibilizar para as destilações, sendo este um factor mais importante que a pressão à qual o vapor é utilizado.

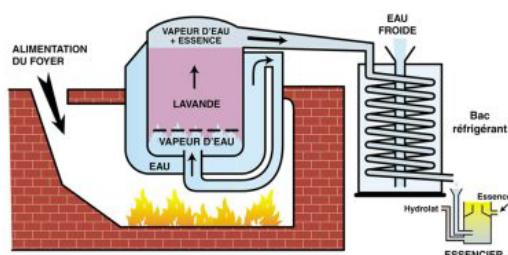


Fig. 6. Esquema de funcionamento de um destilador de Eysseric com vapor transportado da parte alta do destilador para a base.*

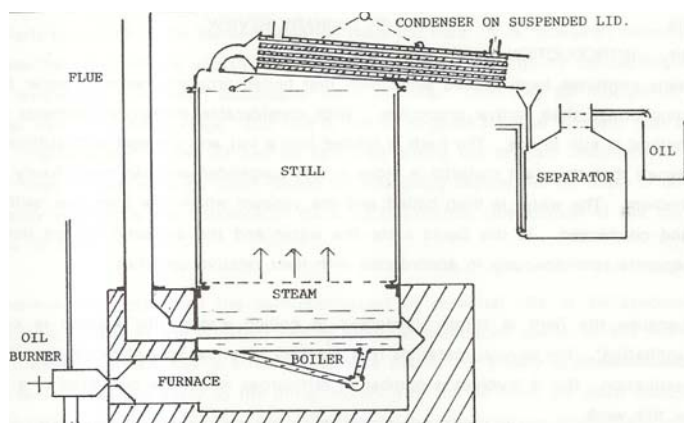


Fig. 7. Esquema de funcionamento de um destilador de Eysseric com vapor gerado na base do destilador (Denny, 1991).

O problema da água

O abastecimento de água garantido e abundante é fundamental para o funcionamento de uma destilaria. A água é consumida na alimentação de caldeiras, para produção de vapor (o que exige o seu tratamento para remoção de sais e de oxigénio) e, principalmente, na condensação das misturas vapor+óleo.

Muñoz exemplifica consumos de água na ordem de 18m³/h para uma destilaria francesa de grande capacidade (2 destiladores de 10m³ cada, e outro de 5m³, o que representaria 0,72m³ de H₂O/m³ de capacidade instalada). Estes elevados consumos são um problema a ter em consideração na localização de uma unidade industrial, tanto mais importante quanto maior for a sua dimensão e menor a abundância de água. Sendo a água um bem tendencialmente escasso e valorizado, exige-se a sua reciclagem e reaproveitamento, o que poderá implicar a necessidade de instalar depósitos de armazenamento. Estes têm a vantagem suplementar de prevenir falhas no abastecimento. Convém igualmente possuir uma reserva de água sempre acessível,

* retirado do site: <http://www.futura-sciences.com/comprendre/d/imprimer.php?id=261>

para prevenir a eventual ocorrência de um incêndio.

Condensação e separação do sistema água-óleo

Um tipo de condensador tradicionalmente utilizado na indústria é constituído por enrolamentos concêntricos de tubo em espiral, por onde o óleo e o vapor fluem, colocados no interior de um cilindro cheio de água, que quando em funcionamento, não deve ultrapassar os 40°C. Para este tipo de condensador estima-se que utilizando água a 25°C serão necessários cerca de 12L de água por cada kg de vapor a condensar. Este tipo de condensador é pouco eficiente, sendo preferível utilizar um condensador “tube-and-shell” convencionalmente utilizado na indústria química. Neste tipo de condensadores os vapores passam à fase líquida no interior de tubos, dispostos em feixe paralelo no interior de um cilindro. Entre este cilindro externo e os tubos circula água - que é normalmente o fluido refrigerante - forçada a sucessivos desvios pela colocação de chicanas no seu trajecto. Podem ser instalados próximo da horizontal, com uma ligeira inclinação para facilitar a saída do condensado (Fig. 8) ou verticalmente. Neste última posição são mais eficientes, requerendo menos fluido de arrefecimento para idênticos níveis de condensação relativamente aos horizontais. Estes últimos podem no entanto tornar-se necessários para um “lay-out” do equipamento mais conveniente.

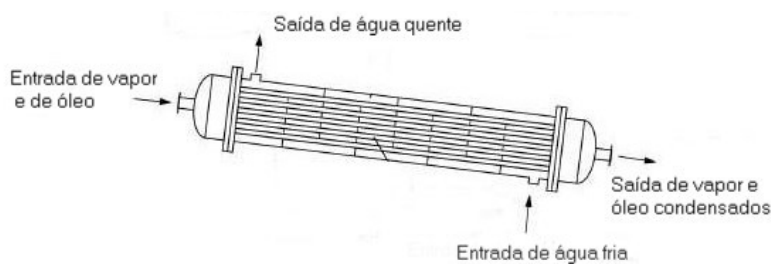


Fig. 8. Condensador “tube-and-shell” (Bandoni 2003).

O condensador não tem no entanto por único objectivo a condensação. Ele deve igualmente arrefecer o líquido condensado a uma temperatura tal que minimize as perdas por evaporação à saída sem prejuízo das condições de quebra da emulsão formada na condensação. Este último requisito pode limitar o arrefecimento do condensado dado que as temperaturas mais elevadas, nos óleos essenciais de densidade inferior à da água, actuam no sentido de facilitar a separação das fases.

À saída do condensador a mistura do vapor de água e do óleo condensados é então recolhida num separador especial, denominado “florentino”. Na Fig. 9 ilustram-se dois tipos de vasos “florentinos”, um para a recolha de óleos menos densos que a água e outro para os óleos mais densos.



Fig. 9. “Florentinos” para separação do vapor condensado do óleo (Bandoni 2003).

Embalagem e armazenamento dos óleos

O armazenamento pode ser feito em tambores galvanizados (capacidades até cerca dos

250L). As instalações de armazenamento devem ser frescas e (temperaturas nunca excedendo os 25°C). Para óleos susceptíveis de alteração podem utilizar-se recipientes e embalagens em alumínio. Tratando-se de quantidades reduzidas pode-se recorrer a recipientes em vidro escuro. Neste caso é igualmente importante que o armazenamento seja feito em local ao abrigo da luz.

Para algumas das espécies abordadas é possível indicar um prazo de armazenamento máximo: para os óleos de alecrim e de rosmaninho ele poderá ir até 7 anos. Para o óleo de orégãos, 2 anos.

REFERÊNCIAS

- Bandoni A (2003) Los Recursos Vegetales Aromáticos em Latinoamérica – Su aprovechamiento industrial para la producción de aromas y sabores, CYTED, Buenos Aires, 2nd. Ed., 417 pp.
- Denny EFK (1991) *Field Distillation for Herbaceous Oils*, McKenzie Associates, Australia.
- Mateus EM, C Lopes, T Nogueira, JAA Lourenço, MJ Marcelo Curto (2005) Pilot Steam Distillation of Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) from Portugal, *Silva Lusitana* (aceite para publicação), 22 pp.
- Muñoz F (1993) *Plantas Medicinales y Aromaticas*, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- World Health Organization (2003) WHO guidelines on good agricultural and collection practices (GACP) for medicinal plants, Geneva.
-