UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

PRISCILA MISSANO FLORIDO

**Viscosidades de sistemas de interesse para a desterpenação de
óleos essenciais: Modelagem de dados para a obtenção de novos
parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO utilizando algoritmo
genético**

Versão Corrigida

Pirassununga

2014

PRISCILA MISSANO FLORIDO

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cintia Bernardo Gonçalves

Pirassununga

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

F636v	<p>Florido, Priscila Missano</p> <p>Viscosidades de sistemas de interesse para a desterpenação de óleos essenciais : modelagem de dados para obtenção de novos parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO utilizando algoritmo genético / Priscila Missano Florido. -- Pirassununga, 2014.</p> <p>79 f.</p> <p>Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Alimentos.</p> <p>Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves.</p> <p>1. Viscosidade 2. Óleos essenciais 3. Extração líquido-líquido 4. Predição 5. UNIFAC-VISCO 6. Algoritmo genético. I. Título.</p>
-------	---

DEDICATÓRIAS

Aos meus pais,

Ricardo e Luzia

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer outro lugar.”
(Bertrand Russell)

Às minhas irmãs,

Mariana, Carolina e Larissa

“A medida do amor é amar sem medida.”
(Victor Hugo)

A todos os professores,

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”
(Albert Einstein)

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Cintia Bernardo Gonçalves, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, por sua paciência, amizade e pelo exemplo de profissional a ser seguido, serei sempre grata.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela concessão da bolsa de estudos fundamental para a realização deste trabalho.

À Prof.^a Dr.^a Christianne E. C. Rodrigues, pelos ensinamentos e amizade, muito obrigada.

À Keila K. Aracava, técnica do Laboratório de Engenharia de Separações (LES) por sua simpatia e prontidão em ajudar, obrigada.

À Cristina Chiyoda Koshima, Cássia Maria de Oliveira, Daniel Gonçalves e seus colaboradores, pelos trabalhos desenvolvidos sem os quais este trabalho não seria possível.

Ao Prof. Dr. Ernane José Xavier da Costa, por me apresentar e ensinar os fundamentos de um algoritmo genético.

À Universidade de São Paulo (USP) e à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (FZEA), por possibilitar a aquisição de conhecimentos e crescimento pessoal e profissional, obrigada.

Aos membros da banca examinadora, por sua disponibilidade e contribuição para melhoria deste trabalho, meus agradecimentos.

Às minhas amigas de graduação Danielle Jéssica Melo de Barros, Cássia Maria de Oliveira e Geisa Albini, pelas conversas, conselhos, risadas e apoio.

Aos amigos da pós-graduação Ivana Moraes Geremias de Andrade e Daniel Gonçalves, obrigada por toda a ajuda e amizade.

Ao meu pai, Ricardo, pela paciência, compreensão e pelo incentivo para que eu continuasse a estudar, meu eterno amor e gratidão.

À minha mãe, Luzia, pelos ensinamentos, apoio e amor incondicional, obrigada por sempre estar por perto.

Às minhas irmãs, Mariana, Carolina e Larissa, sem as quais eu não teria me tornado a pessoa que sou.

Ao meu filho de quatro patas, Mandrake, pela incansável companhia ao longo das horas em frente ao computador.

A todos os que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, muito obrigada.

RESUMO

FLORIDO, P.M. **Viscosidades de sistemas de interesse para a desterpenação de óleos essenciais: Modelagem de dados para a obtenção de novos parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO utilizando um algoritmo genético.** 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

Óleos essenciais, basicamente formados por hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados, têm função aromatizante nas indústrias química, farmacêutica e de alimentos. Os compostos terpênicos são instáveis ao calor e sua remoção resulta em um produto mais estável e com maior valor comercial. No processo de desterpenação, a viscosidade é um parâmetro de grande interesse, pois afeta a perda de energia por atrito e os mecanismos de transferência de calor e massa. Devido o grande número de variáveis que podem afetar a viscosidade, como temperatura, pressão e concentração, métodos para estimar esta propriedade apresentam grande importância prática. O objetivo desta dissertação de mestrado foi ajustar o modelo UNIFAC-VISCO aos dados de viscosidade de sistemas similares aos resultantes do processo de desterpenação dos óleos essenciais de bergamota, hortelã e limão por extração líquido-líquido (ELL), a 25 °C, utilizando etanol hidratado como solvente. O modelo foi programado utilizando a plataforma MATLAB® e a correlação foi realizada utilizando duas abordagens: na primeira, somente foram ajustados parâmetros referentes aos grupos funcionais ainda não descritos na literatura para o UNIFAC-VISCO, resultando em um desvio médio relativo (DMR) igual a 1,70 %; na segunda abordagem, todos os grupos funcionais foram ajustados aos dados experimentais, resultando em um desvio médio relativo (DMR) igual 0,68 %. Os parâmetros UNIFAC-VISCO foram ajustados utilizando um método heurístico o que possibilitou avaliar o desempenho de um método de inteligência computacional. A capacidade preditiva dos parâmetros obtidos foi testada nos sistemas semelhantes aos formados na desterpenação de óleo de eucalipto. Os valores de DMR para estes sistemas foram 3,56 e 1,83%, utilizando os parâmetros obtidos na primeira e na segunda abordagem, respectivamente. Estes resultados mostram que o modelo fornece uma boa

estimativa desta propriedade e pode ser uma ferramenta útil para a indústria de alimentos e para o processo de extração, possibilitando a melhoria de processos e permitindo o projeto de equipamentos mais eficientes em escala industrial.

Palavras-chave: Viscosidade, óleos essenciais, extração líquido-líquido, predição, UNIFAC-VISCO, algoritmo genético.

ABSTRACT

FLORIDO, P.M. **Viscosities of systems of interest for essential oils deterpenation: Modeling of data for obtaining new parameters for the UNIFAC-VISCO model using a genetic algorithm.** 2014. 79 f. M. Sc. Dissertation – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2014.

Essential oils, that are primarily composed for terpenoids and oxygenates, have flavoring function in the chemical, pharmaceutical and food industries. Terpenes compounds are unstable to heat and its removal results in a better quality product besides its higher commercial value. In the deterpenation process, the viscosity has a great importance since it affects the loss of energy by friction and the mechanisms of heat and mass transfer. There are a large amount of variables that can affect this parameter such as temperature, pressure and concentration and the use of estimation methods for this property becomes a tool of great practical importance. The aim of this dissertation was to adjust the UNIFAC-VISCO model to the kinematic viscosities of similar systems to those formed after deterpenation process of bergamot, mint and lemon essential oils, by liquid-liquid extraction (LLE) at 25°C, with aqueous ethanol as solvent. The model was programmed using MATLAB® platform and the correlation was accomplished using two approaches: in the first one, only parameters related to functional groups with no previous literature references to the UNIFAC-VISCO were adjusted, providing an average relative deviation (ARD) equal to 1.70 %; in the second approach, all functional groups were fitted to the experimental data, which provided an average relative deviation (ARD) equal to 0.68 %. The UNIFAC-VISCO parameters were adjusted by a heuristic method allowing the evaluation of a computational intelligence method performance. The predictive ability of the parameters was evaluated in similar systems to those formed in the deterpenation of eucalyptus essential oil. The ARD values between the experimental and the calculated viscosities were 3.56 and 1.83%, for parameters from first and second approach, respectively. These results show that the model provides a good estimation of this physical property and it can be a good tool for food industry and for

extraction process, allowing process improvement and enabling the project of more efficient equipment on industrial scale.

Keywords: Viscosity, essential oils, liquid-liquid extraction, prediction, UNIFAC-VISCO, genetic algorithm.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Estrutura molecular de alguns hidrocarbonetos terpênicos.** _____ 19
- Figura 2. Estrutura molecular de alguns compostos oxigenados.** _____ 19
- Figura 3. Fluxograma de desenvolvimento do Algoritmo Genético.** _____ 42
- FIGURA 4. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água) em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; (∇) $w_{AS} = 0,4215$; (- -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.** _____ 47
- FIGURA 5. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas do óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água) em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; (∇) $w_{AS} = 0,4215$; (- -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.** _____ 47
- FIGURA 6. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água), em função da fração mássica de linalol: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\bullet/\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\blacktriangle/\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\blacktriangledown/\nabla$) $w_{AS} = 0,4215$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.** _ 48
- FIGURA 7. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água), em função da fração mássica de linalol: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\bullet/\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\blacktriangle/\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\blacktriangledown/\nabla$) $w_{AS} = 0,4215$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.** _ 48
- FIGURA 8. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água) em função de fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; (∇) $w_{AS} = 0,4025$; (- -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.** _____ 50
- FIGURA 9. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água) em função de fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; (∇) $w_{AS} = 0,4025$; (- -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.** _____ 50
- FIGURA 10. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{calc} - \eta_{exp})/\eta_{exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de limão**

(limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água), em função da fração mássica de citral: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\bullet/O$) $w_{AS} = 0,2825$; $w_{AS} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3540$; ($\blacktriangledown/\triangledown$) $w_{AS} = 0,4025$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem. _____ 51

FIGURA 11. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{calc} - \eta_{exp})/\eta_{exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água), em função da fração mássica de citral: ($\blacksquare/\square$) $w_{WS} = 0,2378$; ($\bullet/O$) $w_{AS} = 0,2825$; $w_{AS} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3540$; ($\blacktriangledown/\triangledown$) $w_{AS} = 0,4025$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem. _____ 51

FIGURA 12. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) em função de fração mássica de carvona: ($\square$) $w_{AS} = 0,2364$; (O) $w_{AS} = 0,2904$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3133$ (---) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO. _____ 53

FIGURA 13. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) em função de fração mássica de carvona: ($\square$) $w_{AS} = 0,2364$; (O) $w_{AS} = 0,2904$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3133$; (---) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO. _____ 53

FIGURA 14. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{calc} - \eta_{exp})/\eta_{exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água), em função da fração mássica de carvona: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2364$; ($\bullet/O$) $w_{AS} = 0,2904$; $w_{AS} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3133$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem. _____ 54

FIGURA 15. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{calc} - \eta_{exp})/\eta_{exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água), em função da fração mássica de carvona: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2364$; ($\bullet/O$) $w_{AS} = 0,2904$; $w_{AS} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3133$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem. _____ 54

FIGURA 16. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água) em função de fração mássica de citronelal: ($\square$) $w_{AS} = 0,2350$; (O) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3264$; (---) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO. _____ 56

FIGURA 17. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água) em função de fração mássica de citronelal: ($\square$) $w_{AS} = 0,2350$; (O) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3264$; (---) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO. _____ 57

FIGURA 18. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água), em função da fração mássica de

citronelal: (■/□) $w_{AS} = 0,2350$; (●/○) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (▲/△) 0,3264$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem. _____ 57

FIGURA 19. *Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água), em função da fração mássica de citronelal: (■/□) $w_{AS} = 0,2350$; (●/○) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (▲/△) 0,3264$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.* _____ 58

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Caracterização comparativa entre óleos vegetais e essenciais.</i>	18
<i>Tabela 2. Caracterização dos principais componentes dos óleos essenciais de limão, bergamota, hortelã e eucalipto.</i>	20
<i>Tabela 3. Preço de exportação de óleos essenciais e seus compostos no período de janeiro a dezembro de 2013.</i>	24
<i>Tabela 4. Banco de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas relacionados ao processo de desterpenação.</i>	27
<i>Tabela 5. Parâmetros Q_k e R_k utilizados no ajuste de dados deste trabalho.</i>	32
<i>Tabela 6. Divisão dos compostos de interesse em grupos funcionais para aplicação no modelo UNIFAC-VISCO.</i>	40
<i>Tabela 7. Parâmetros de interação entre grupos para o modelo UNIFAC-VISCO</i>	40
<i>Tabela 8. Parâmetros de interação (α_{nm}/K) obtidos pelo 1ª Abordagem deste estudo.</i>	44
<i>Tabela 9. Parâmetros de interação (α_{nm}/K) obtidos pelo 2ª Abordagem deste estudo.</i>	45
<i>Tabela 10. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades de todos os sistemas estudados</i>	45
<i>Tabela 11. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água), a 25°C.</i>	49
<i>Tabela 12. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de limão (limoneno + γ-terpineno + β-pineno + citral + etanol + água), a 25°C.</i>	52
<i>Tabela 13. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água), a 25°C</i>	55
<i>Tabela 14. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água), a 25°C</i>	58
<i>Tabela A1 – Compilação de parâmetros α_{mn} dos grupos presentes na literatura</i>	74
<i>Tabela A2 – Pureza, número de registro (CAS number), massa molar, viscosidade (η) e densidade (ρ) dos componentes puros a 25°C.</i>	75
<i>Tabela A3 – Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de bergamota (limoneno + acetato de linalila + linalol + etanol + água) a 25°C.</i>	76
<i>Tabela A4 - Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de limão (limoneno + γ-terpineno + β-pineno + citral + etanol + água) a 25°C.</i>	77
<i>Tabela A5 - Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) a 25°C.</i>	78
<i>Tabela A6 - Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água) a 25°C.</i>	79

NOMENCLATURA

LISTA DE SÍMBOLOS

Re	Número de Reynolds	-
u	Velocidade média de escoamento do fluido	m.s^{-1}
L	Comprimento característico	m
M	Massa molar da mistura	g.mol^{-1}
M_i	Massa molar do componente “i” puro	g.mol^{-1}
x_i	Fração molar do componente “i”	-
R	Constante universal dos gases	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
T	Temperatura absoluta	K
Δ^*G^E	Energia livre molar de excesso de ativação para o fluido	J.mol^{-1}
Δ^*G^{EC}	Parcela combinatorial da energia livre molar de excesso	J.mol^{-1}
Δ^*G^{ER}	Parcela residual da energia livre molar de excesso	J.mol^{-1}
z	Número de coordenação	-
q_i	Área superficial de van der Waals para o componente i	-
r_i	Volume superficial de van der Waals para o componente i	-
$n_k^{(i)}$	Número de grupos k no componente i	-
R_K	Parâmetros de volume dos grupos	-
Q_K	Parâmetro de área superficial dos grupos	-
X_m	Fração mássica do grupo	-
e	Exponencial	-

Letras gregas

ν	Viscosidade cinemática da mistura	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
ν_i	Viscosidade cinemática do componente “i” puro	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
η	Viscosidade dinâmica	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
ρ	Densidade	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
γ_i^*	Coefficiente de atividade do fluido	-
ϕ_i	Fração de volume molecular	-
θ_i	Fração de área superficial molecular	-
α	Parâmetro de interação entre os grupos	K
φ	Parâmetro de interação entre os grupos dependente da temperatura	-

ABREVIATÖES

ELL	Extração Líquido – Líquido
DMR	Desvio médio relativo
<i>Exp</i>	Experimental
<i>Calc</i>	Calculado
AG	Algoritmo Genético

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	Óleos Essenciais	18
2.1.1	Óleos Essenciais Cítricos	21
2.1.2	Óleo Essencial de Hortelã	22
2.1.3	Óleo Essencial de Eucalipto	23
2.2	Desterpenação de Óleos Essenciais	23
2.3	Extração Líquido-Líquido no Processo de Desterpenação	25
2.4	Propriedades Físicas no Processo de Desterpenação	28
2.5	Modelos Preditivos	29
2.6	UNIFAC-VISCO	30
2.7	Métodos de Convergência	34
2.8	Métodos Heurísticos: Algoritmo Genético	35
3	OBJETIVOS	37
4	METODOLOGIA	38
4.1	Formação do banco de dados para a modelagem	38
4.2	Escolha da plataforma de programação	39
4.3	Modelo e divisão dos grupos de interesse	39
4.4	Método de convergência	41
4.5	Teste da capacidade preditiva	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Modelagem	44
5.2	Predição	56
6	CONCLUSÃO	60
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	61
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são matérias primas aromáticas constituídas, principalmente, por hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados. Apesar dos hidrocarbonetos terpênicos estarem presentes em grandes concentrações, eles pouco contribuem para o aroma do óleo essencial e são mais instáveis à degradação quando na presença de calor ou em contato com o ar. A desterpenação consiste na remoção seletiva destes hidrocarbonetos com o objetivo de obter um extrato rico em compostos oxigenados, principais responsáveis pelo aroma característico dos óleos essenciais (Adorjan & Buchbauer, 2010; Arce *et al.*, 2005; Bizzo *et al.*, 2009; Oliveira *et al.*, 2013).

A escolha do método para a desterpenação deve levar em consideração a capacidade do processo reproduzir de maneira satisfatória o aroma com as características do óleo essencial *in natura*, sem degradar o produto ou contaminação do produto final. Tradicionalmente, a destilação a vácuo é o método empregado na desterpenação de óleos essenciais, porém em muitos casos a sua aplicação torna-se inviável pela pouca quantidade de material volátil presente no insumo. Uma alternativa de processamento é a extração líquido-líquido (ELL) que pode ser realizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica (Gironi & Maschietti, 2008; Oliveira *et al.*, 2013).

É necessário avaliar as propriedades que afetam o processo de desterpenação por ELL, tais como densidade e viscosidade das substâncias envolvidas e das fases formadas na extração, pois estes parâmetros afetam a termodinâmica do processo. No entanto, a criação de um banco de dados experimentais consistente possui como principal entrave o fato de existir uma infinidade de condições de interesse, como temperatura, pressão e suas combinações, que afetariam estas propriedades físicas e tornariam o processo de aquisição de dados inviável.

Observa-se a importância do uso de modelos para estimar estas propriedades em diferentes sistemas e como tais métodos vêm tornando-se uma ferramenta de grande importância prática. Dentre os modelos preditivos para o cálculo de propriedades físicas, destacam-se aqueles que utilizam o conceito de contribuição de grupos, como, por exemplo, o GCVOL (Elbro *et al.*, 1991) para o cálculo de densidade, e o UNIFAC-VISCO, desenvolvido por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.*, (1994), para a predição da viscosidade de misturas.

Este trabalho teve por objetivo modelar dados de viscosidade, referentes aos sistemas contendo compostos comumente encontrados no processo de desterpenação dos óleos essenciais de bergamota, hortelã e limão por extração líquido-líquido, utilizando etanol hidratado como solvente. O modelo utilizado foi o UNIFAC-VISCO e a linguagem de programação para processar os dados foi a MATLAB[®]. O método de convergência utilizado para a obtenção dos parâmetros do modelo foi o algoritmo genético, um método heurístico baseado em conceitos de evolução.

A validação dos parâmetros obtidos foi realizada utilizando dados de sistemas semelhantes aos formados na desterpenação do óleo essencial de eucalipto, os quais não constavam no banco utilizado para a modelagem.

Esta dissertação se divide em oito seções: nesta Seção 1, é apresentada uma introdução ao escopo da pesquisa. Na Seção 2, uma revisão bibliográfica dos assuntos pertinentes a este projeto foi realizada e os objetivos geral e específico são apresentados na Seção 3. A metodologia utilizada na modelagem dos dados e o desenvolvimento do algoritmo genético são apresentados na Seção 4. Na Seção 5, os resultados obtidos na modelagem e predição de dados são discutidos e ilustrados graficamente. As considerações finais são apresentadas na Seção 6 e sugestões para trabalhos futuros são apresentados na Seção 7. As referências utilizadas para explicar e corroborar a teoria deste trabalho são apresentadas na Seção 8.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óleos Essenciais

Óleos essenciais são produtos naturais concentrados de fontes vegetais e diferem dos óleos vegetais por sua composição, função biológica no vegetal de origem e na aplicação tecnológica. As principais diferenças entre ambos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização comparativa entre óleos vegetais e essenciais.

	Óleos Vegetais	Óleos Essenciais
Compostos Majoritários	Triacilgliceróis	Terpenos, sesquiterpenos e compostos oxigenados
Função Biológica nos Vegetais	Reserva de Energia	Proteção (parasita, predadores) Ação antimicrobiana
Função Tecnológica	Ingrediente	Aditivo

Fonte: (Campelo, 2011; Kalembe, 2011; Moreda, 2000; Reda, 2005).

Óleos essenciais podem ser extraídos a partir de flores, folhas, cascas, rizomas e frutos. São constituídos por componentes aromáticos voláteis (principalmente mono- e sesquiterpenos, e compostos oxigenados) que conferem suas características organolépticas e, em menor concentração, por compostos não voláteis como ceras e pigmentos (Adorjan & Buchbauer, 2010; Bizzo *et al.*, 2009). Algumas estruturas moleculares dos compostos terpênicos e compostos oxigenados são apresentadas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

Figura 1. Estrutura molecular de alguns hidrocarbonetos terpênicos.

Figura 2. Estrutura molecular de alguns compostos oxigenados.

Os compostos oxigenados podem pertencer a diferentes classes como álcoois, ésteres, aldeídos, entre outros. A Tabela 2 apresenta os principais componentes voláteis constituintes de óleos essenciais de interesse para este trabalho.

Tabela 2. Caracterização dos principais componentes dos óleos essenciais de limão, bergamota, hortelã e eucalipto.

Composto	Fórmula Molecular	Ponto de Ebulição	Classificação	Óleos Essenciais Fontes
Limoneno	$C_{10}H_{16}$	176°C	Hidrocarboneto Terpênico	Cítricos
β - pineno	$C_{10}H_{16}$	165°C	Hidrocarboneto Terpênico	Alecrim, Salsa e Rosas
γ - terpineno	$C_{10}H_{16}$	183°C	Hidrocarboneto Terpênico	Orégano e Limão
Citral	$C_{10}H_{16}O$	225°C	Aldeído	Limão
Acetato de Linalila	$C_{12}H_{20}O_2$	220°C	Éster	Lavanda
Linalol	$C_{10}H_{18}O$	198°C	Álcool	Bergamota
Carvona	$C_{10}H_{14}O$	227°C	Cetona	Endro, Cominho e Hortelã
Citronelal	$C_{10}H_{18}O$	201°C	Aldeído	Eucalipto

Os óleos essenciais são obtidos, principalmente, via destilação por arraste a vapor. No caso de óleos da casca de frutos cítricos, a extração é feita pela prensagem da casca da fruta. Além da destilação por arraste a vapor, a destilação a vácuo pode ser utilizada na obtenção de óleos essenciais, porém em diversas matérias primas a quantidade de material volátil é pequena e o uso desta técnica pode ser inviável (Attokaran, 2011; Bizzo *et al.*, 2009; Cerpa *et al.*, 2008; Kabuba & Huberts, 2009; Rubiolo *et al.*, 2010; Vitti & Brito, 2003).

A destilação por arraste a vapor é o método mais comum de extração de óleos essenciais. Nesta técnica, vapor entra em contato com o substrato do óleo (folhas, flores, cascas, por exemplo), possibilitando o arraste do óleo essencial, sendo que esta corrente é direcionada a um condensador e, em seguida, para um separador no qual ocorre separação e coleta do óleo essencial.

Com os avanços tecnológicos, técnicas mais eficientes e econômicas estão sendo desenvolvidas tais como extração com solventes, extração supercrítica, prensagem a frio, e

extração por microondas. Em um estudo comparativo realizado por Paibon *et al.* (2011), o rendimento da extração utilizando etanol azeotrópico como solvente foi cerca de dez por cento maior quando comparado ao rendimento da destilação a vapor na obtenção de óleo essencial de flores de jasmim.

Os óleos essenciais são matérias primas de perfumes, cosméticos, produtos de limpeza, alimentos e bebidas. Além disso, produtos naturais à base de óleos essenciais podem ter um papel como agentes farmacêuticos e conservantes alimentares por suas propriedades antioxidante e antimicrobiana. São utilizados na forma de aromas, fragrâncias ou fixadores e podem ser comercializados tanto na sua forma bruta quanto na forma de extratos que fornecem substâncias purificadas como o linalol, citral, limoneno (Adorjan & Buchbauer, 2010; Antunes & Cavaco, 2010; Bizzo *et al.*, 2009; Kubeczka, 2009).

Os extratos são a forma beneficiada do óleo essencial obtidos pelo processo de desterpenação utilizando solventes orgânicos, dióxido de carbono líquido ou extração supercrítica, e possuem, em sua maioria, perfis de aroma quase idênticos ao da matéria prima da qual foram extraídos. Estes extratos são frequentemente aplicados na indústria de aromas e fragrâncias e, além disso, na indústria de alimentos, dependendo a inocuidade e da taxa residual do solvente (Kubeczka, 2009).

2.1.1 Óleos Essenciais Cítricos

Uma das características diferenciais dos óleos essenciais cítricos em relação aos demais é a metodologia de extração. Enquanto os demais óleos essenciais são obtidos por destilação a vapor, os óleos essenciais cítricos são obtidos industrialmente por processos mecânicos, a partir da casca de frutas cítricas. O processo de extração consiste basicamente na ação mecânica que possibilita o rompimento das vesículas que armazenam o óleo o qual é emulsionado com água que atua como veículo e a mistura resultante é filtrada e centrifugada para separar o produto desejado. O rendimento estimado é 0,7% de óleo essencial a cada 100g de fruto (Bizzo *et al.*, 2009; Embrapa, 2013; Ruberto, 2002; Tranchida, 2012).

Os hidrocarbonetos terpênicos são os principais constituintes dos óleos essenciais cítricos, sendo o limoneno o principal deles. Apesar da elevada proporção destes compostos, os aromas dos óleos essenciais cítricos são bem diferenciados um do outro pela presença dos

compostos oxigenados os quais são os principais responsáveis pelo aroma particular de cada óleo essencial (Ruberto, 2002).

O óleo essencial de limão (gênero *Citrus*) possui em sua composição de 60 a 65% de limoneno, entre 10 a 20% de β – pineno e γ – terpineno na mesma proporção. O aroma típico deste óleo se deve ao elevado conteúdo de neral e geranial, isômeros do citral, aldeído que representa entre 5 a 10% da composição do óleo e, entre os compostos que formam o óleo, é o único composto oxigenado sendo os demais hidrocarbonetos terpênicos (Franceschi *et al.*, 2004; Francisco *et al.*, 2010; Koshima *et al.*, 2012; Ruberto, 2002).

O óleo essencial de bergamota (*Citrus bergamia*) é o único óleo essencial cítrico cuja quantidade de monoterpenos constitui no máximo 60% da composição total e possui uma quantidade elevada de compostos oxigenados quando comparado com os demais óleos essenciais: entre 15 – 40% de acetato de linalina e 5 – 15% de linalol. Apesar da grande quantidade de compostos oxigenados, a remoção dos hidrocarbonetos terpênicos é necessária para aumentar a estabilidade oxidativa deste óleo (Chiyoda *et al.*, 2011; Fantin *et al.*, 2010; Franceschi *et al.*, 2004; Ruberto, 2002).

2.1.2 Óleo Essencial de Hortelã

O óleo essencial de hortelã (gênero *Mentha*) possui grande importância comercial e está entre os dez mais comercializados no mundo. As diferentes espécies do gênero *Mentha* possuem óleos essenciais com composição química diferente. Se compararmos o óleo de hortelã (*M. spicata*) com o óleo de hortelã pimenta (*M. piperita*), o primeiro será rico em carvona e terá o cheiro característico de hortelã. Já no óleo de hortelã pimenta, o componente principal é o mentol (Bizzo *et al.*, 2009; Reineccius, 2006; Scherer *et al.*, 2013).

O óleo de hortelã é produzido por destilação com arraste a vapor e o rendimento de produção deste óleo varia de 0,5 a 1,6% dependendo do método de extração (Bienvenu *et al.*, 1999; Pino *et al.*, 1999; Reineccius, 2006).

No óleo essencial de hortelã, 70 – 80% da massa é formada por carvona e limoneno na proporção de 4:1. A carvona é um composto oxigenado que dá o odor característico deste óleo (Kim & Hong, 1999; Scherer *et al.*, 2013).

2.1.3 Óleo Essencial de Eucalipto

As plantas do gênero *Eucalyptus* correspondem a cerca de 600 a 800 espécies e mais de 200 destas contêm óleos voláteis em suas folhas sendo menos de 20 as aproveitadas comercialmente. No Brasil, a principal fonte de óleo essencial de eucalipto é a espécie *Eucalyptus citriodora* (Elaissi *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2014; Vitti & Brito, 2003).

O processo de extração se inicia com a coleta, corte e secagem das folhas. O óleo essencial é obtido pelo método de destilação com arraste a vapor seguido de separação por diferença de densidade para separar o óleo da água (Vitti & Brito, 2003).

O óleo essencial de eucalipto da variedade *E. citriodora* é formado por aproximadamente 94% de compostos voláteis e destes o principal constituinte é o composto oxigenado citronelal (entre 60 – 75% da massa); os principais hidrocarbonetos terpênicos são α – pineno, β – pineno, β – cariofileno e limoneno. O rendimento de produção do óleo essencial a partir das folhas varia de 1 a 1,6% (Drapeau *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2014; Maciel *et al.*, 2010; Singh *et al.*, 2012; Vitti & Brito, 2003).

A principal utilização industrial deste óleo é em produtos de perfumaria como desodorizadores e aromatizadores de ambientes, além de sua aplicação na área farmacêutica e cosmética (Batish *et al.*, 2008; Singh *et al.*, 2012).

2.2 Desterpenação de Óleos Essenciais

A desterpenação consiste na remoção seletiva dos hidrocarbonetos terpênicos com o objetivo de obter um óleo rico em compostos oxigenados, principais responsáveis pelo aroma característico dos óleos essenciais. Neste processo são geradas duas fases, uma rica em compostos terpênicos e outra rica em compostos oxigenados. Os extratos ricos em compostos oxigenados apresentam maior estabilidade e poder flavorizante, além de maior solubilidade em meios polares (Arce *et al.*, 2005; Fantin, 2010; Kim & Hong, 1999; Oliveira *et al.*, 2013).

Apesar dos hidrocarbonetos terpênicos estarem presentes em grandes concentrações (60 – 98%), eles pouco contribuem para o aroma do óleo essencial e, além disso, são mais

instáveis à degradação quando na presença de calor ou em contato com o ar. Os principais responsáveis pelo aroma característico dos óleos essenciais são os compostos oxigenados e, por isso, estes são utilizados como parâmetro para estabelecer a qualidade do produto e seu valor comercial (Arce *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2013). A Tabela 3 apresenta o valor de comercialização aproximado dos óleos de laranja, limão e eucalipto e de alguns compostos constituintes dos óleos essenciais com 2013 como ano-base.

Tabela 3. Preço de exportação de óleos essenciais e seus compostos no período de janeiro a dezembro de 2013.

Descrição	Composto	US\$ / Kg
Óleo Essencial	Laranja	4,1
	Limão	26,6
	Eucalipto	16,3
Hidrocarboneto Terpênico	Limoneno	2,0
Composto Oxigenado	Linalol	9,6
	Carvona	21,8
	Citronelal	15,0
	Citral	32,2

Fonte: (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2013).

Os compostos oxigenados possuem maior valor agregado resultando em um valor de comercialização de 5 a 15 vezes maior quando comparados com o limoneno, um hidrocarboneto terpênico. O óleo essencial de laranja, que possui em sua composição cerca de 90% de limoneno, possui baixo valor de comercialização quando comparado com os óleos essenciais de limão e eucalipto.

O método mais empregado no processo de desterpenação é a destilação a vácuo. Este processo é similar à destilação por arraste a vapor, porém com a vantagem do emprego de baixas pressões o que possibilita o uso de temperaturas amenas. Stuart *et al.* (2001) relataram o emprego de pressões entre 10 a 30 mBar, possibilitando utilizar temperaturas entre 50 a 80°C. Outros métodos podem ser utilizados para realizar a desterpenação do óleo essencial: extração supercrítica, separação por tecnologia baseada em membranas, extração líquido-líquido, extração com micro-ondas, extração com líquidos iônicos. (Attokaran, 2011; Fantin, 2010; Francisco *et al.*, 2010).

A desterpenação com fluido supercrítico tem como principal vantagem a não toxicidade do solvente e sua total recuperação na etapa de expansão, porém possui como desvantagem o aumento de pressão que leva a maior perda dos compostos voláteis. Geralmente é operada em modo contínuo ou semi-contínuo em colunas empacotadas, com pressões entre 90 – 100 bar e temperaturas variando de 40 a 50 °C (Gironi & Maschietti, 2008; Gañán & Brignole, 2011; Gañán & Brignole, 2013; Köse *et al.*, 2000; Kubat *et al.*, 2001; Reverchon & De Marco, 2006).

A extração com líquido iônicos é uma alternativa estudada principalmente pelas características destas substâncias como a baixa pressão de vapor, porém estudos mais aprofundados sobre a segurança do produto final são necessários (Arce *et al.*, 2007; Francisco *et al.*, 2010; Lago *et al.*, 2014). O estudo da desterpenação utilizando tecnologia de membranas está em desenvolvimento e apresenta como vantagens a eliminação da etapa de recuperação do solvente, porém sua aplicação é limitada a faixa de pressão que garanta uma interface estável entre os fluidos e à vida útil da membrana (Brose *et al.*, 1995; Dupuy, *et al.*, 2011a; Dupuy, *et al.*, 2011b).

O aprimoramento do processo de desterpenação é necessário, e uma alternativa a ser estudada é o uso de solventes e técnicas de extração mais adequadas que possibilitem o emprego de temperaturas mais amenas para minimizar a perda dos compostos voláteis resultando em maior rendimento. Neste contexto, a extração líquido-líquido surge como uma alternativa promissora (Attokaran, 2011; Oliveira *et al.*, 2013).

2.3 Extração Líquido-Líquido no Processo de Desterpenação

A escolha do método para a desterpenação do óleo essencial deve ser direcionada pela capacidade do processo reproduzir de maneira satisfatória o aroma com as características do óleo essencial *in natura*, sem degradar ou contaminar o produto (Gironi & Maschietti, 2008). Os principais problemas a serem solucionados na desterpenação estão relacionados ao baixo rendimento, ao custo / benefício, à presença de solventes residuais no produto final, a aplicação de altas temperaturas as quais poderiam levar à degradação dos hidrocarbonetos

terpênicos gerando aromas desagradáveis, além de aumentar a perda dos compostos voláteis (Attokaran, 2011; Fantin, 2010; Ruberto, 2002).

A extração com solvente, ou extração líquido-líquido (ELL) requer menor quantidade de energia, pode ser operada a temperatura ambiente sem aumento de pressão e apresenta um melhor rendimento quando comparada aos processos de extração supercrítica (Dupuy, *et al.*, 2011b ; Oliveira *et al.*, 2013). Pino *et al.* (1999) realizaram um estudo comparativo da extração dos compostos voláteis das folhas de hortelã (*Mentha spicata* L.) utilizando ELL com hexano e extração com CO₂ supercrítico, obtendo um rendimento quase quatro vezes maior na ELL quando comparada à extração com fluido supercrítico. Os resultados obtidos por Raeissi *et al.*, (2008) com etano como solvente corroboram a tese de que a desterpenação com solventes orgânicos gera maior rendimento do que utilizando CO₂ supercrítico. A principal desvantagem da desterpenação por ELL é a necessidade de uma etapa adicional para recuperação do solvente.

No processo de desterpenação por ELL, a alimentação, composta pelo óleo essencial de interesse, entra em contato com solvente em uma coluna extratora resultando em duas correntes: uma rica em compostos terpênicos e outra rica em solvente. No caso específico da desterpenação, a fase de maior interesse é a rica em solvente, pois possui elevada concentração dos compostos oxigenados.

O solvente mais comumente utilizado na desterpenação de óleos essenciais por ELL é etanol anidro ou soluções hidroalcoólicas deste. O uso de etanol é justificado pelo baixo custo, solubilidade em meios polares e o fato de os extratos formados poderem ser facilmente utilizados como ingredientes em perfumes e bebidas. Para a desterpenação por ELL utilizando misturas de etanol e água como solvente, a solução deve possuir elevada proporção de etanol e a razão óleo essencial/solvente deve ser baixa (Arce *et al.*, 2005; Dupuy, *et al.*, 2011b; Gironi & Lamberti, 1995).

Para que a ELL seja procedida de forma satisfatória no processo de desterpenação, é necessário conhecer informações sobre o equilíbrio de fases dos sistemas que compõe a mistura para visualizar a região na qual as fases coexistem em equilíbrio termodinâmico (Koshima, 2011).

A avaliação de parâmetros que afetam o processo de desterpenação por ELL é necessária. Dados sobre o equilíbrio de fases e de propriedades físicas das substâncias envolvidas e das fases formadas no processamento auxiliam na compreensão dos fenômenos termodinâmicos. A Tabela 4 apresenta a compilação dos principais trabalhos contendo dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas relacionados ao processo de desterpenação.

Tabela 4. Banco de dados de equilíbrio líquido-líquido para sistemas relacionados ao processo de desterpenação.

Sistema	Referência
Limoneno + Citronelal + Etanol + Água	Gonçalves <i>et al.</i> , 2014
Limoneno + Carvona + Etanol + Água	Oliveira <i>et al.</i> , 2013
Limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + Etanol + Água	Koshima <i>et al.</i> , 2012
Água + Metanol + β – Citronelal	Zhang <i>et al.</i> , 2012
Água + Etanol + β – Citronelal	
Limoneno + Linalol + Acetato de Linalila + Etanol + Água	Chiyoda <i>et al.</i> , 2011
Água + Acetona + α -pineno	Li & Tamura, 2010
Água + Acetona + β -pineno	
Água + Etanol+Limoneno	
Limoneno + Linalol + 1,3 – butanodiol	Romero <i>et al.</i> , 2010
Metanol + Etanol + Limoneno	Tamura <i>et al.</i> , 2009
Água + Linalol+Limoneno	Doz <i>et al.</i> , 2008
Água + 1 - Propanol + α -pineno	Li & Tamura, 2008
Água + 1 - Propanol + β -pineno	
Água + 1 - Propanol +Limoneno	
Água + 1 - Butanol + α -pineno	
Água + 1 - Butanol + β -pineno	
Água + 1 - Butanol +Limoneno	
Água + Etanol+ α -pineno	Li & Tamura, 2006
Água + Etanol+ β -pineno	
Água + Etanol+Limoneno	
Água + Etanol+ α -pineno+ Limoneno	Cháfer <i>et al.</i> , 2005
Linalol + Etanol + Água	
Limoneno + Linalol + 2 – aminoetanol	Arce <i>et al.</i> , 2004
Limoneno + Etanol + Água	Cháfer <i>et al.</i> , 2004
Limoneno + Linalol + 1,2 – propanodiol	Arce <i>et al.</i> , 2003
Limoneno + Linalol + 1,3 – propanodiol	
Limoneno + Linalol + Dietileno glicol	Arce <i>et al.</i> , 2002
Limoneno + Água	Gironi <i>et al.</i> , 1995
Citral + Água	
Água + Etanol + Citral	
Água + Etanol + Limoneno	
β - pineno + Δ_3 – careno + Acetonitrila	Antosik & Stryjek, 1992
β - pineno + Δ_3 – careno + Nitrometano	
β -pineno + Δ_3 -careno + Dimetilformamida	

2.4 Propriedades Físicas no Processo de Desterpenação

O conhecimento e a predição das propriedades físicas dos compostos são essenciais para o desenvolvimento e aprimoramento de processos, produtos e equipamentos em escala industrial (Poling *et al.*, 2004). Dados de densidade e viscosidade se relacionam à separação de fases, no projeto de bombas e no escoamento dos fluidos.

Nos processos de extração e no projeto de colunas e equipamentos relacionados a eles, os fenômenos de transferência de massa e quantidade de movimento estão relacionados ao número de Reynolds (Re), um parâmetro associado à ação das forças viscosas, cuja forma geral é apresentada na Equação 1 (Cremasco, 2002).

$$Re = \frac{u \propto L}{\nu} \quad (1)$$

Na Equação (1), u é a velocidade média de escoamento em m/s, L é o comprimento característico em metros e ν é a viscosidade cinemática da mistura em m²/s. Sendo uma razão da ação cinética pela ação viscosa, o número de Reynolds estabelece uma relação entre as características moleculares das substâncias e as características mecânicas do processo (Cremasco, 2002).

Neste contexto, a viscosidade é um parâmetro relevante de eficiência de equipamentos na extração de óleos por solvente. Industrialmente, há grande interesse na viscosidade cinemática dos compostos e suas misturas (Rabelo, 2005; Poling *et al.*, 2004). A viscosidade cinemática é a razão da viscosidade dinâmica pela densidade como apresentado na Equação (2).

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

Na Equação (2), ν é a viscosidade cinemática em mm².s⁻¹, η é a viscosidade dinâmica em Pa.s e ρ é a densidade em g.cm⁻³.

Alguns dados de viscosidade cinemática de misturas de compostos presentes em óleos essenciais já existem na literatura: Comelli *et al.* (2002) obtiveram dados para os sistemas binário (S)-(-)-limoneno + linalol e cineol + linalol, com temperaturas variando de 25 a 40 °C. Francesconi *et al.* (2001) determinaram dados para sistemas contendo α -pineno, β -pineno, cimeno, limoneno, 1,8-cineol, linalol e metil tertbutil éter como solvente, todos a 25 °C. Dados de densidade foram publicados por grupos de pesquisas para os seguintes sistemas binários: linalol + 1-propanol por García-Abarrio *et al.* (2011); limoneno + β – pineno por Langa *et al.* (2012); α -pineno + β -pineno por Langa *et al.* (2012); 1,8-cineol e diversos solventes (etanol, 1-propanol, 1-butanol ou 1-pentanol) por Alfaro *et al.* (2010). Clará *et al.* reportaram dados de densidade e viscosidade para o sistema (1-pentanol + limoneno). Um estudo mais aprofundado apresentado por Gonçalves *et al.* (2014) apresentou dados de equilíbrio líquido-líquido e de densidade e viscosidade para as fases formada na desterpenação para o sistema (limoneno + citronelal + etanol + água). A partir desta compilação, pode-se concluir que a quantidade de dados relevantes ao processo de desterpenação ainda é escassa e que os métodos preditivos podem se apresentar como instrumentos eficientes e úteis no auxílio e soluções de problema de engenharia.

2.5 Modelos Preditivos

A análise dos dados experimentais permite avaliar relações qualitativas não casuais, porém não expressa como uma variável afeta outra. O principal objetivo da modelagem é estabelecer uma relação quantitativa para caracterizar qual a influência de uma variável sobre a outra (Huang *et al.*, 2001).

A modelagem é uma ferramenta para a análise de dados, classificação, previsão e controle do processo. Pode ser teórica, quando baseada em leis, teoremas e princípios matemáticos e termodinâmicos que descrevem o processo, estatística e empírica, quando a relação entre as variáveis é difícil de descrever e implementar por métodos teóricos. Neste caso, os detalhes sobre as relações entre as variáveis geralmente são deixadas de lado, e o foco é colocado sobre o efeito das variáveis de entrada nas variáveis de saída (Huang *et al.*, 2001).

Propriedades físicas, tais como densidade e viscosidade, dependem diretamente da natureza e do comportamento molecular das substâncias. Dada à complexidade dos fenômenos moleculares, a simulação computacional aparece como uma ferramenta que possibilita visualizar e prever comportamentos (Poling *et al.*, 2004).

A criação de um banco de dados experimental consistente possui como principal entrave o fato de existir uma infinidade de combinações de condições de interesse (como temperatura, pressão, concentração) que afetariam as propriedades físicas dos componentes e tornariam o processo de obtenção desses dados inviável para todas as misturas de interesse em um processo.

O uso de métodos preditivos representa uma redução considerável de custo e tempo no desenvolvimento de projetos, permitindo avaliar os sistemas em diferentes condições de maneira otimizada. Porém, é importante ressaltar que os ensaios experimentais são o ponto de partida para a obtenção de um modelo e são necessários para a validação dos resultados obtidos (Huang *et al.*, 2001; Rezende & Borges, 2006).

Observa-se a importância do uso de métodos para estimar estas propriedades em diferentes sistemas e como tais métodos vêm tornando-se uma ferramenta de grande importância prática. Dentre os modelos preditivos para o cálculo de propriedades físicas, pode-se citar os modelos de contribuição de grupos GC-UNIMOD (Cao *et al.*, 1993) e o UNIFAC-VISCO (Chevalier *et al.*, 1988). Os dois modelos consideram a viscosidade cinemática da mistura como a junção de uma contribuição combinatorial e outra residual. Neste trabalho será utilizado o modelo de contribuição de grupos UNIFAC-VISCO.

2.6 UNIFAC-VISCO

O modelo UNIFAC-VISCO foi desenvolvido por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.*, (1994) e utiliza como base o modelo de Eyring para calcular o termo relativo ao desvio da idealidade no cálculo das viscosidades. De maneira geral, o método UNIFAC-VISCO considera a molécula como um agregado de grupos funcionais, ou seja, apesar de existirem milhares de compostos de interesse, pode-se reduzir esta quantidade se forem considerados somente os grupos funcionais que os constitui. Neste modelo, a

propriedade física do fluido será a soma das contribuições dos grupos constituintes da molécula (Aguiar, 2009; Chevalier *et al.*, 1988; Gaston-Bonhomme *et al.*, 1994).

No modelo considerado, a contribuição dos grupos é representada por um parâmetro de interação obtido pelo ajuste de dados experimentais de viscosidade das substâncias em estudo. Este método apresenta como vantagem a redução na quantidade de informações necessárias para determinar as propriedades das misturas. Sua forma geral é representada pela Equação (3).

$$\ln(\nu M) = \sum^i x_i \ln(\nu_i M_i) + \frac{\Delta^* G^E}{RT} \quad (3)$$

Na Equação 3, $\Delta^* G^E$ é a energia livre molar de ativação em excesso para o fluido, ν e M são, respectivamente, a viscosidade cinemática da mistura e a sua massa molecular; ν_i e M_i representam a viscosidade cinemática e a massa molecular do componente “i” puro; x_i é a fração molar do componente “i” e R é a constante universal dos gases. Neste modelo, a energia livre molar de ativação em excesso é a soma de duas contribuições: uma combinatorial e outra residual, como mostrado na Equação (4). Outra forma de definir esta energia é dada pela Equação (5).

$$\Delta^* G^E = \Delta^* G^{EC} + \Delta^* G^{ER} \quad (4)$$

$$\Delta^* G^E = RT \sum^i x_i \ln \gamma_i^* \quad (5)$$

Na equação (5), o coeficiente de atividade γ_i^* é uma função da parte combinatorial γ_i^{*C} e da parte residual γ_i^{*R} . A porção combinatorial ($\Delta^* G^{EC}$) está relacionada às diferenças no tamanho e formas das moléculas na mistura; a parte residual ($\Delta^* G^{ER}$) se relaciona à energia de interação entre os grupos funcionais presentes nas moléculas envolvidas na mistura. O termo combinatorial está descrito nas Equações (6) a (10):

$$\frac{\Delta^* G^{EC}}{RT} = \sum^i x_i \ln \frac{\theta_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum^i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (6)$$

Na Equação (6), z é o número de coordenação (igual a 10), θ_i e ϕ_i são as frações de área superficial molecular e de volume molecular calculadas pelas Equações (7) e (8), respectivamente.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum^j q_j x_j} \quad (7)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum^j r_j x_j} \quad (8)$$

Os termos q_i e r_i das Equações (7) e (8) são, respectivamente, a área superficial e o volume de van der Waals para o componente i , e são calculados de acordo com as Equações (9) e (10).

$$q_i = \sum^k n_k^{(i)} Q_k \quad (9)$$

$$r_i = \sum^k n_k^{(i)} R_k \quad (10)$$

O termo $n_k^{(i)}$ é o número de grupos k na molécula i ; Q_k e R_k são parâmetros de área e volume superficial e, neste trabalho, foram obtidos de Fredenslund & Sorensen (1994) e estão apresentados na Tabela 5. Neste trabalho não se diferenciou os grupos entre cadeia aberta e fechada.

Tabela 5. Parâmetros Q_k e R_k utilizados no ajuste de dados deste trabalho.

Grupo K	Q_k	R_k
CH ₂	0,54	0,6744
CH ₃	0,848	0,9011
CO	1,18	1,4457
COO	0,88	1,002
OH	1,2	1
CH	0,228	0,4469
CH=O	0,948	0,998
H ₂ O	1,4	0,92
C	0	0,2195

As Equações (11) a (16) se referem ao termo residual da energia livre molar de ativação em excesso.

$$\frac{\Delta^* G^{ER}}{RT} = -\sum^i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (11)$$

γ_i^{*R} é a soma das contribuições individuais de cada grupo k do componente i na mistura, menos a soma das contribuições individuais do grupo k do componente i em uma solução de referência que contém apenas moléculas do tipo i . A forma geral para seu cálculo é dada pelas Equações (12) e (13):

$$\gamma_i^{*R} = \sum^k n_k^{(i)} \left(\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*(i)} \right) \quad (12)$$

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum^m \theta_m \varphi_{mk}^* \right) - \sum^m \frac{\theta_m \varphi_{km}^*}{\sum^n \theta_n \varphi_{nm}^*} \right] \quad (13)$$

O termo θ_m que aparece na Equação (13) é dado pela Equação (14). Na Equação (15) está descrita a definição do termo referente à fração mássica dos grupos – X_m – que é utilizado no cálculo de θ_m .

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum^n Q_n X_n} \quad (14)$$

$$X_m = \frac{\sum^j n_m^{(j)} x_j}{\sum^j \sum^n n_n^{(j)} x_j} \quad (15)$$

A Equação (13) também pode ser utilizada para o cálculo de $\gamma_k^{*(i)}$. O parâmetro φ_{nm}^* é dado pela Equação (16):

$$\varphi_{nm}^* = \exp \left(-\frac{\alpha_{nm}}{T(K)} \right) \quad (16)$$

O termo α_{nm} é o parâmetro de interação entre os grupos m e n , sendo que existem 2 deles ($\alpha_{mn} \neq \alpha_{nm}$) para cada grupo. Os primeiros dados de α_{nm} foram reportados no trabalho original de Chevalier *et al.* (1988) e complementados na versão revisada publicada por

Gaston-Bonhomme *et al.*, (1994). Desde o desenvolvimento do modelo, foram obtidos cerca de 160 parâmetros de interação referentes a 19 grupos funcionais (Badrés *et al.*, 2008; Bajic *et al.*, 2013a; Fang, 2012; Gonzalez *et al.*, 2004a; Gonzalez *et al.*, 2006a; Gonzalez *et al.*, 2006b; Gonzalez *et al.*, 2007a; Kijevcanin *et al.*, 2013; Rodriguez *et al.*, 2003; Rodriguez *et al.*, 2004; Zivkovic *et al.*, 2010). Os parâmetros mais recentes, presentes na literatura, são resultado deste projeto de mestrado e estão disponíveis em Florido *et al.* (2013). O modelo e os parâmetros obtidos têm sido utilizados com êxito pela comunidade científica na predição de viscosidades de diversos sistemas (Bajic *et al.*, 2013b; Canosa *et al.*, 1998a; Canosa *et al.*, 1998b; Canosa *et al.*, 2000; Gonzalez *et al.*, 2003a; Gonzalez *et al.*, 2003b; Gonzalez *et al.*, 2004b; Gonzalez *et al.*, 2005; Gonzalez *et al.*, 2006c; Gonzalez *et al.*, 2007b; Habibullah *et al.*, 2011; Matos *et al.*, 2001; Matos *et al.*, 2002.; Rodriguez *et al.*, 1998; Rodriguez *et al.*, 2006; Trenzado *et al.*, 2002; Trenzado *et al.*, 2003; Vuksanovik *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2006). A compilação dos parâmetros existentes na literatura é apresentada em anexo na tabela A1.

No entanto, o número de parâmetros existentes na literatura não abrange todos os grupos de interesse no processo de desterpenação de óleos essenciais. Há, portanto, a necessidade de preencher esta lacuna de carência de dados que possibilitem o melhor uso desta ferramenta que tem se mostrado tão eficiente.

2.7 Métodos de Convergência

A análise numérica é um ramo da matemática usado para encontrar aproximações para problemas de difícil solução, tais como encontrar as raízes de uma equação não-linear, integração envolvendo expressões complexas, solução de equações diferenciais para as quais soluções analíticas não existem, e solucionar problemas que envolvam estimativa de parâmetros (Beck, 2002; Karris, 2007).

A estimativa de parâmetros fornece um meio analítico de estimar constantes em modelos matemáticos. Os problemas de ajuste podem ser lineares ou não-lineares, sendo este último o mais comum (Beck, 2002). O objetivo do ajuste de parâmetros é encontrar um vetor de valores que leve à melhor modelagem dos dados. Para o ajuste de parâmetros é necessário

especificar expressões matemáticas que descrevam o erro nos dados medidos (Mulquiney & Kuchel, 2003).

Na programação linear (no qual as variáveis formam uma combinação linear) o objetivo é maximizar ou minimizar uma quantidade particular, chamada de objetivo, o qual é dependente de um número finito de variáveis. Estas variáveis podem ou não ser independentes umas das outras e, na maioria dos casos, estão submetidas a certas restrições. Já a programação dinâmica é baseada no Princípio Bellman segundo o qual o resultado ótimo não depende do estado inicial, mas sim do conjunto de decisões tomadas ao longo do processo (Karris, 2007).

A fim de determinar a melhor resposta em cada caso, todas as soluções possíveis devem ser consideradas. Devido à quantidade de tempo necessário para encontrar uma resposta ideal para problemas computacionalmente complexos, algoritmos de aproximação são desenvolvidos para encontrar aceitavelmente boas respostas em um período de tempo razoável (Moore, 2005).

2.8 Métodos Heurísticos: Algoritmo Genético

Métodos de otimização com inspiração em conceitos evolucionários tais como os algoritmos genéticos oferecem a vantagem de uma solução aproximada imediata. O tempo disponível é então utilizado para refinar esta solução para trazê-la tão próximo quanto possível do ideal. Quando a solução ideal não é encontrada, a aproximação é geralmente muito próxima desta. O algoritmo genético pode ser escrito para ser executado em paralelo para acelerar o processo de encontrar uma solução ótima ou aproximada (Moore, 2005).

Para encontrar a solução ótima utilizando o algoritmo genético é necessário avaliar os parâmetros que o constituem. Esses parâmetros incluem o tamanho da população, tamanho do *gene*, número de gerações, taxa e frequência de mutação (Kitano, 1990; Moore, 2005).

O algoritmo genético é uma ferramenta da computação evolucionária e tem sido usado para resolver uma gama de problemas de otimização em engenharia com sucesso desde que muitos deles são não lineares e podem envolver muitos parâmetros desconhecidos que

necessitam de ajuste e estimativa. Esta técnica é eficiente para solucionar problemas em que o elemento combinatorial é predominante (Gallagher, 1994; Nougues, 2002; Shopova, 2006).

Apesar de bem estabelecidos, os métodos de ajuste baseados em conceitos de Cálculo como o método de Newton, por exemplo, podem ter sua aplicação restrita em função de sua natureza local e da necessidade de uma forma linearizada do problema. Além disso, o desempenho destes métodos depende do conhecimento prévio de diversos parâmetros o que nem sempre é possível em situações práticas (Renner, 2003; Aryanezhad, 2008; Shopova, 2006; Gallagher, 1994).

O algoritmo genético é um método global, ou seja, não é necessário calcular ou usar derivadas parciais e não há tendência de aprisionamento em mínimos locais, em contraste com os métodos numéricos que apresentam tal o risco. Além disso, este método é mais simples e intuitivo do que os modelos existentes e encontra o ótimo global do problema em um tempo razoável. Ele usa processos aleatórios de amostragem para abranger regiões relativamente amplas do espaço amostral dos parâmetros, além de explorar de maneira eficiente as informações fornecidas pela amostragem a partir da teoria do modelo e de suas manipulações (Bonella, 2008; Gallagher, 1994; Shopova, 2006).

Outras vantagens do algoritmo genético: são computacionalmente robustos, não necessitando, por exemplo, de inversão de matrizes; são fáceis de implementar e apresentam grande flexibilidade no tratamento de problemas a serem solucionados quando comparados aos métodos usualmente empregados nos problemas de otimização, principalmente por usarem uma população de soluções que podem ser cruzadas por regras probabilísticas. Em problemas de ajuste de dados, pode ser difícil controlar a interdependência não linear dos parâmetros e sua influência no processo de modelagem, mas considerando a lógica *fuzzy* na qual este algoritmo é baseado é relativamente fácil lidar com este problema com um algoritmo genético (Renner, 2003; Aryanezhad, 2008; Bonella, 2008).

Este método tem apresentado resultados satisfatórios em estudos nas áreas química e de engenharia: Nougues (2002) aplicou um algoritmo genético para estimar os parâmetros de controle em um reator obtendo uma boa correlação; Izadifar (2007) usou o método com sucesso para encontrar as condições ótimas de operação na hidrogenação de óleos vegetais; Saíz (2008) desenvolveu um algoritmo genético para calcular os parâmetros de um modelo de transferência de massa na produção de vinagre e obteve uma boa capacidade preditiva. Parâmetros do processo de extração também foram modelados usando este método (Zahedi, 2010; Hatami, 2010). Os resultados dos exemplos citados mostram que esta ferramenta é efetiva e deve ser avaliada com mais cuidados em suas potenciais aplicações.

3 OBJETIVOS

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo a obtenção de novos parâmetros do modelo UNIFAC-VISCO a partir de dados de viscosidade referentes aos sistemas comumente encontrados em processos de desterpenação dos óleos essenciais de limão (composto principalmente por limoneno, γ -terpineno, β -pineno e citral), bergamota (composto principalmente por limoneno, linalol e acetato de linalila) e hortelã (composto principalmente por limoneno e carvona), utilizando o método de extração líquido-líquido (mistura de etanol e água, em diferentes composições) a 25°C.

Outras metas deste trabalho foram:

- Implementar o modelo UNIFAC-VISCO utilizando um novo método de convergência, o algoritmo genético;
- Avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos, utilizando como referência sistemas semelhantes às fases formadas na desterpenação do óleo essencial de eucalipto (composto principalmente por limoneno e citronelal);

4 METODOLOGIA

4.1 Formação do banco de dados para a modelagem

Cento e vinte e dois (122) dados de viscosidade foram utilizados neste trabalho. Estes dados foram determinados em trabalhos prévios do grupo de pesquisa, publicados por Florido *et al.* (2013), que utilizaram amostras provenientes dos estudos de equilíbrio de fases realizados por Chiyoda *et al.* (2011), Koshima *et al.* (2012) e Oliveira *et al.* (2013) para a desterpenação dos óleos de bergamota, limão e hortelã, respectivamente. Os dados de pureza mássica, número de registro (CAS number), massa molar, viscosidades e densidades, a 25 °C, dos componentes puros presentes nas misturas estudadas (disponíveis em Florido *et al.*, 2013) estão reproduzidos na Tabela A2 da Seção de Anexos.

Solventes aquosos com diferentes porcentagens mássicas de água (28,49 %, 30,85 %, 33,57 % e 42,15 %) foram usados para compor sistemas similares àqueles formados na desterpenação do óleo essencial de bergamota. Os reagentes usados para representar este óleo essencial foram o limoneno, o linalol, e o acetato de linalila. Para estes sistemas 42 dados de viscosidade foram considerados.

Os sistemas considerados na desterpenação do óleo essencial de limão foram formados por limoneno, γ -terpineno, β -pineno, citral, e etanol com porcentagens mássicas de água iguais a 23,78 %, 28,25 %, 35,40 % e 40,25 %. Para estes sistemas 40 dados de viscosidade foram considerados.

Para os sistemas representantes da desterpenação de óleo essencial de hortelã, os compostos considerados foram o limoneno, a carvona, além das soluções hidroalcoólicas contendo as seguintes porcentagens mássicas de água: 23,64 %, 29,04 % e 31,33 %. Para estes sistemas 40 dados de viscosidade foram considerados.

Os dados de viscosidade e densidade para os sistemas referentes à desterpenação dos óleos essenciais de bergamota, limão e hortelã (publicados por Florido *et al.*, 2013), estão apresentados nas Tabelas A3 a A5, respectivamente, na Seção de Anexos.

4.2 Escolha da plataforma de programação

Após o preparo do banco de dados, fez-se o estudo da melhor plataforma de programação considerando a ordem do problema. Entre as possibilidades existentes, restringiu-se a escolha às linguagens denominadas de alto nível pela maior proximidade destas com a linguagem humana, o que possibilitaria maior facilidade de implementação. Destas, optou-se pelo MATLAB® que é uma linguagem técnica direcionada a problemas de engenharia e que, ao mesmo tempo, apresenta maior simplicidade de aprendizado por sua estruturação.

4.3 Modelo e divisão dos grupos de interesse

As viscosidades experimentais, disponíveis em Florido *et al.* (2013), foram correlacionadas pelo modelo UNIFAC-VISCO, publicado por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994) e discutido anteriormente na seção 2.6. Os dados de viscosidade foram ajustados ao modelo a fim de se obter os parâmetros de interação entre grupos funcionais α_{nm} (apresentado na Equação (16)). Para obtenção destes parâmetros, inicialmente foram estudadas as composições e estruturas moleculares dos componentes das misturas. Os compostos constituintes dos sistemas foram divididos em grupos funcionais, como sugerido pelos autores do modelo UNIFAC-VISCO.

A Tabela 6 apresenta a divisão de grupos considerada para cada componente presente nas misturas estudadas, inclusive para os solventes etanol e água.

Tabela 6. Divisão dos compostos de interesse em grupos funcionais para aplicação no modelo UNIFAC-VISCO.

Compostos	Grupos Funcionais								
	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH	CH	CHO	C	H ₂ O
Limoneno	4	2	0	0	0	2	0	2	0
Acetato de Linalina	3	4	0	1	0	2	0	2	0
Linalol	3	3	0	0	1	2	0	2	0
Citral	2	3	0	0	0	2	1	2	0
γ -terpineno	2	3	0	0	0	3	0	2	0
β -pineno	4	2	0	0	0	2	0	2	0
Carvona	3	2	1	0	0	2	0	2	0
Etanol	1	1	0	0	1	0	0	0	0
Água	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Tabela 7. Parâmetros de interação entre grupos para o modelo UNIFAC-VISCO

α_{nm} (K)	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH	CH	CHO	C	H ₂ O
CH ₂	0	66,53	859,5	1172	498,6	*	*	*	*
CH ₃	-709,5	0	11,86	-172,4	594,4	*	*	*	*
CO	586,2	-21,56	0	29,2	221,5	*	*	*	*
COO	541,6	-44,25	22,92	0	186,8	*	*	*	*
OH	-634,5	1209	664,1	68,35	0	*	*	*	*
CH	*	*	*	*	*	0	*	*	*
CHO	*	*	*	*	*	*	0	*	*
C	*	*	*	*	*	*	*	0	*
H ₂ O	*	*	*	*	*	*	*	*	0

*Não disponíveis na literatura

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de interação α_{nm} do modelo UNIFAC-VISCO (disponíveis em Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994)) para os grupos descritos na Tabela 6.

A Tabela 7 ressalta os parâmetros de interesse já disponíveis na literatura, porém, também os parâmetros não disponíveis. A modelagem foi realizada levando em consideração os parâmetros existentes na literatura por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994), ajustando-se somente os grupos funcionais que não foram ajustados por estes autores. Uma segunda abordagem na qual todos os parâmetros foram liberados e ajustados também foi realizada.

4.4 Método de convergência

O método de minimização de erros escolhido foi o algoritmo genético, um método iterativo que possibilita a obtenção de uma solução ótima a partir de conceitos da evolução aplicados a problemas de engenharia.

Neste trabalho, um método de inteligência artificial foi utilizado para convergência dos dados ao invés dos métodos numéricos normalmente utilizados para problemas de ajuste de parâmetros. O algoritmo genético (AG) é um método iterativo que permite obter uma solução ótima baseado em conceitos de evolução aplicados a problemas de engenharia. A escolha dos parâmetros do algoritmo genético para sua melhor *performance* foi baseado em testes preliminares que permitiram optar pela codificação dos parâmetros, critério de parada, e quais ferramentas poderiam ser utilizadas para um melhor resultado.

As ferramentas utilizadas neste algoritmo genético foram: crossover, mutação e elitismo. Cada parâmetro α_{mn} do modelo foi codificado como um número binário de 18 bits considerando o último bit como representante do sinal negativo ou positivo. Esta unidade constituía um cromossomo. O conjunto de parâmetros, ou conjunto de cromossomos, formava uma frente de busca. Foram estabelecidas oito frentes de buscas em paralelo a partir da população parental de α_{nm} . Inicialmente, os cromossomos que constituíam a população inicial foram gerados randomicamente. A partir desta população inicial, os dois conjuntos de vetores que apresentavam os valores que mais se aproximavam da solução foram selecionados para o primeiro cruzamento que gerou oito novas populações. O cruzamento (ou crossover) foi realizado em seis pontos aleatórios de cada cromossomo. Além disso, no conjunto de parâmetros que mais se aproximou do critério de parada a taxa de mutação foi de 2,5%; para a segunda população mais adaptada a taxa praticada foi 5%. Isso significa que um bit em todo o conjunto foi alterado de 0 para 1 ou de 1 para 0 com uma probabilidade de 2,5 e 5% para os respectivos conjuntos. O elitismo também foi implementado, assegurando que as frentes que chegaram mais perto da resposta esperada passaram direto para a próxima geração quando considerado relevante. O sistema foi realimentado com os valores das frentes que mais se aproximavam da resposta esperada como um chute até que o critério de parada fosse atingido. O critério de parada foi o erro relativo médio entre a viscosidade experimental e a viscosidade calculada pelo modelo. O fluxograma do AG utilizado é apresentado na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma de desenvolvimento do Algoritmo Genético.

4.5 Teste da capacidade preditiva

Para avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos na modelagem, as viscosidades de um sistema contendo os principais compostos do óleo essencial de eucalipto foram preditas. Quarenta e dois (42) dados experimentais de viscosidade (reproduzidos na Tabela A6, na Seção de Anexos) foram obtidos de Gonçalves *et al.* (2014), que considerou o óleo essencial de eucalipto composto por limoneno e citronelal, e o solvente utilizado foi etanol hidratado. O citronelal foi dividido em 3 grupos CH_2 , 3 grupos CH_3 , 2 grupos CH , 1 grupo CHO e 1 grupo C . A divisão dos demais componentes do sistema (limoneno, etanol e água) foi a mesma apresentada na Tabela 6.

É importante ressaltar que o citronelal é um composto que não fazia parte do bando de dados de ajuste, porém possui em sua constituição os mesmos grupos do componente citral em diferentes proporções.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelagem

O ajuste de dados ao modelo UNIFAC-VISCO foi realizado sob duas abordagens: na 1ª abordagem, foram ajustados os parâmetros para os grupos CH, CHO, C e H₂O, sendo que aqueles que já existiam na literatura (CH₃, CH₂, CO, COO e OH) foram fixados; na 2ª abordagem, todos os parâmetros de interação do modelo foram ajustados. Os parâmetros α_{nm} obtidos são apresentados nas Tabelas 8 e 9, para a primeira e segunda abordagem, respectivamente.

Tabela 8. Parâmetros de interação (α_{nm}/K) obtidos pelo 1ª Abordagem deste estudo.

Grupo n	Grupo m								
	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH	CH	CHO	C	H ₂ O
CH ₂	0	66,53 ^a	859,5 ^a	1172 ^a	498,6 ^b	2045,5	719,0	2009,2	1096,2
CH ₃	-709,5 ^a	0	11,86 ^a	-172,4 ^a	594,4 ^b	-536,7	-999,9	762,5	-1024,1
CO	586,2 ^a	-21,56 ^a	0	29,2 ^a	221,5 ^b	-1536,0	1169,4	919,9	2048,0
COO	541,6 ^a	-44,3 ^a	22,92 ^a	0	186,8 ^b	-1791,9	-1951,2	636,5	4096,0
OH	-634,5 ^b	1209 ^b	664,1 ^b	68,35 ^b	0	1526,4	-1023,5	170,4	2047,9
CH	1911,6	1855,8	2047,9	-1019,0	1782,9	0	-137,2	785,7	1155,3
CHO	1191,0	-336,4	355,0	959,6	-1535,9	1792,0	0	1054,4	-385,0
C	-1843,4	-257,5	1594,5	-2007,0	513,4	-781,5	-665,5	0	-819,1
H ₂ O	584,3	2032,0	-1024,0	2048,0	1532,0	-898,1	-673,0	1590,0	0

^aParâmetros de interação de Chevalier *et al.*(1988);

^bParâmetros de interação de Gaston-Bonhomme *et al.*(1994).

Tabela 9. Parâmetros de interação (α_{nm} /K) obtidos pelo 2ª Abordagem deste estudo.

Grupo n	Grupo m								
	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH	CH	CHO	C	H ₂ O
CH ₂	0	1850,0	-40,8	-1041,5	1157,3	1343,9	1714,7	399,5	1130,3
CH ₃	-1015,8	0	-1682,8	-1919,8	1143,3	331,6	-1792,0	1570,4	-1537,1
CO	1407,0	118,4	0	1073,0	197,5	-520,5	-2000,1	1944,0	446,5
COO	-16,5	-1023,5	249,2	0	1773,0	1014,0	1749,2	1305,3	987,0
OH	-1032,0	-445,0	-1492,2	2045,6	0	-138,8	-1527,3	337,5	629,8
CH	-692,1	-1301,1	1254,8	1916,3	1905,1	0	1237,4	-79,1	-857,7
CHO	-661,1	129,1	-1138,5	-1772,9	-1154,0	-651,3	0	-1244,3	234,6
C	959,5	1024,0	1265,7	480,1	2006,0	-33,2	-256,6	0	1130,3
H ₂ O	562,4	-1416,5	-842,1	-183,9	212,2	1267,5	723,3	-1254,0	0

A Tabela 10 apresenta os valores de desvio médio relativo (DMR), calculados pela Equação (17), assim como a faixa de desvios obtidos para os sistemas.

Tabela 10. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades de todos os sistemas estudados

Sistema	w_{AS}^a	1ª Abordagem		2ª Abordagem	
		DMR	Faixa	DRM	Faixa
Óleo Essencial de Bergamota	0,2849	1,11	(0,08 – 3,05)	0,36	(0,02 – 1,59)
	0,3085	1,07	(0,04 – 3,45)	0,53	(0,00 – 1,16)
	0,3357	2,57	(0,11 – 5,65)	0,71	(0,00 – 2,37)
	0,4215	1,44	(0,20 – 3,28)	0,86	(0,02 – 4,22)
Óleo Essencial de Limão	0,2378	1,53	(0,03 – 2,80)	0,64	(0,00 – 1,08)
	0,2825	0,98	(0,07 – 3,12)	0,79	(0,03 – 2,14)
	0,3540	2,03	(0,11 – 4,28)	0,47	(0,04 – 1,25)
	0,4025	2,27	(1,34 – 3,41)	0,82	(0,03 – 5,16)
Óleo Essencial de Hortelã	0,2364	1,95	(0,35 – 5,20)	0,93	(0,13 – 3,05)
	0,2904	1,52	(0,61 – 2,85)	0,78	(0,08 – 2,89)
	0,3133	1,92	(0,45 – 3,87)	0,46	(0,03 – 1,81)
DMR Global		1,70		0,68	

^aFração mássica de água presente no solvente.

$$\text{DMR} = 100 \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\eta_{\text{Calc}} - \eta_{\text{Exp}}|}{\eta_{\text{Exp}}}}{N} \quad (17)$$

Na Equação (17), os subscritos "*Calc*" e "*Exp*" representam os valores calculados e experimentais, respectivamente, e N é o número total de pontos experimentais considerados para o cálculo.

Pelos dados apresentados na Tabela 10, a primeira abordagem resultou em um valor de desvio global igual a 1,7 %; na segunda abordagem, o valor foi de 0,68 %. Apesar dos parâmetros publicados por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994) para os grupos CH₃, CH₂, CO, COO e OH, terem sido obtidos a partir de misturas, em sua maioria binárias, de alcanos, ésteres, cetonas e álcoois e, portanto, mais simples do que os sistemas complexos estudados nesta dissertação, pode-se considerar que a primeira abordagem (considerando os parâmetros α_{mn} originais) proporcionou resultados bastante satisfatórios (desvio global de 1,7 %), sendo que o conjunto de parâmetros obtidos poderá ser utilizado como uma boa estimativa inicial para o cálculo de viscosidades das misturas estudadas. É importante ressaltar que, embora a segunda abordagem tenha atingido um valor de desvio global menor que o da primeira abordagem (o que era esperado uma vez que todos os parâmetros foram correlacionados com os dados experimentais utilizados neste trabalho), os valores de α_{mn} recalculados podem ter se tornado específicos para os sistemas estudados, perdendo-se o enfoque genérico inerente aos modelos de contribuição de grupos.

O comportamento da 1ª e 2ª abordagem para os sistemas representantes do óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água) é apresentado nas Figuras 4 a 7. Nas Figuras 4 e 5, as viscosidades da fase rica em solvente (referida nesta dissertação como fase solvente ou FS), e da fase rica em compostos terpênicos (fase terpênica ou FT), foram graficadas em função da fração mássica de linalol, o composto responsável pelo aroma característico do óleo essencial de bergamota e o mais viscoso do sistema (vide Tabela A2). As Figuras 6 e 7 apresentam os desvios relativos ($\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$) entre os valores calculados e experimentais de viscosidade dinâmica para as fases solvente e terpênica, respectivamente. Para melhor avaliação do desempenho dos parâmetros nas fases solvente e terpênica, a Tabela 11 apresenta os DMR pormenorizados para os sistemas de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água) a 25°C.

FIGURA 4. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água) em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; (∇) $w_{AS} = 0,4215$; (- - -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 5. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas do óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água) em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; (∇) $w_{AS} = 0,4215$; (- - -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 6. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água), em função da fração mássica de linalol: (■/□) $w_{AS} = 0,2849$; (●/○) $w_{AS} = 0,3085$; (▲/△) $w_{AS} = 0,3357$; (▼/▽) $w_{AS} = 0,4215$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

FIGURA 7. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água), em função da fração mássica de linalol: (■/□) $w_{AS} = 0,2849$; (●/○) $w_{AS} = 0,3085$; (▲/△) $w_{AS} = 0,3357$; (▼/▽) $w_{AS} = 0,4215$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

Tabela 11. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + etanol + água), a 25°C.

Óleo Essencial de Bergamota	w_{AS}^a	1ª Abordagem		2ª Abordagem	
		DMR	Faixa	DMR	Faixa
Fase Solvente	0,2849	1,51	(0,08 – 3,05)	0,35	(0,02 – 1,59)
	0,3085	1,81	(0,11 – 3,45)	0,55	(0,21 – 1,16)
	0,3357	3,21	(1,68 – 5,65)	0,57	(0,08 – 1,70)
	0,4215	1,80	(0,98 – 2,80)	0,39	(0,02 – 0,99)
DMR (FS)		2,08		0,47	
Fase Terpênica	0,2849	0,70	(0,09 – 1,74)	0,37	(0,04 – 0,97)
	0,3085	0,34	(0,04 – 0,75)	0,51	(0,004 – 0,88)
	0,3357	1,93	(0,11 – 3,77)	0,84	(0,004 – 2,37)
	0,4215	1,08	(0,20 – 3,28)	1,34	(0,16 – 4,22)
DMR (FT)		1,01		0,76	
DMR Global		1,54		0,62	

^aFração mássica de água presente no solvente.

Nas Figuras 4 a 7, é possível observar que a 1ª abordagem apresentou um bom desempenho, principalmente considerando a fase terpênica (Figuras 5 e 7), na qual o DMR foi 1,01 % (Tabela 11). Considerando a fase solvente, a 1ª abordagem apresentou um DMR de 2,08%. Se compararmos os valores de DMR global obtidos pela 1ª e 2ª abordagem, conclui-se que as duas abordagens forneceram uma boa descrição das viscosidades resultando em um DMR global de 1,54% e 0,62%, respectivamente.

De maneira análoga, as Figuras 8 e 9 apresentam, respectivamente, os resultados da modelagem UNIFAC-VISCO para os sistemas do óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água), sendo que os DMR referentes a cada fase, solvente e terpênica, são apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente, e detalhados na Tabela 12. Seguindo o mesmo padrão utilizado anteriormente, nas Figuras 8 e 9 as viscosidades estão graficadas em função da fração mássica do componente mais viscoso do sistema e também responsável pelo aroma característico do óleo essencial de limão, neste caso, o citral.

FIGURA 8. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água) em função de fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3540$; (∇) $w_{AS} = 0,4025$; (- - -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 9. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água) em função de fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3540$; (∇) $w_{AS} = 0,4025$; (- - -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 10. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$ entre as viscosidades dinâmicas ($\square$) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água), em função da fração mássica de citral: ($\blacksquare/\square$) $w_{\text{AS}} = 0,2378$; ($\bullet/\circ$) $w_{\text{AS}} = 0,2825$; $w_{\text{AS}} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3540$; ($\blacktriangledown/\triangledown$) $w_{\text{AS}} = 0,4025$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

FIGURA 11. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$ entre as viscosidades dinâmicas ($\square$) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água), em função da fração mássica de citral: ($\blacksquare/\square$) $w_{\text{WS}} = 0,2378$; ($\bullet/\circ$) $w_{\text{AS}} = 0,2825$; $w_{\text{AS}} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3540$; ($\blacktriangledown/\triangledown$) $w_{\text{AS}} = 0,4025$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

Tabela 12. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água), a 25°C.

Óleo Essencial de Limão	w_{AS}^a	1ª Abordagem		2ª Abordagem	
		DMR	Faixa	DMR	Faixa
Fase Solvente	0,2378	1,48	(0,03 - 2,80)	0,48	(0,001 - 1,08)
	0,2825	1,06	(0,07 - 3,12)	0,58	(0,19 - 1,10)
	0,3540	2,26	(1,23 - 3,60)	0,58	(0,26 - 1,25)
	0,4025	2,03	(1,34 - 2,56)	0,14	(0,03 - 0,35)
DMR (FS)		1,71		0,45	
Fase Terpênica	0,2378	1,57	(0,08 - 2,73)	0,80	(0,39 - 1,01)
	0,2825	0,90	(0,12 - 1,74)	1,00	(0,03 - 2,14)
	0,3540	1,79	(0,11 - 4,28)	0,36	(0,04 - 0,84)
	0,4025	2,51	(1,50 - 3,41)	1,50	(0,15 - 5,16)
DMR (FT)		1,70		0,92	
DMR Global		1,70		0,68	

^aFração mássica de água presente no solvente;

Observa-se, pelas Figuras 8 a 11, que o resultado da modelagem UNIFAC-VISCO para os sistemas de óleo essencial de limão é muito semelhante aos obtidos para os sistemas referentes ao óleo essencial de bergamota no que se refere à 2ª abordagem. A 1ª abordagem apresentou desempenhos semelhantes tanto na fase solvente quanto na fase terpênica, com desvios de 1,71% e 1,70%, respectivamente. Na fase terpênica, a 1ª abordagem chegou a apresentar valores de desvio menores do que o ajuste apresentado pela 2ª abordagem, como pode ser corroborado pela Tabela 12. Considerando os sistemas de óleo essencial de limão como um todo, o DMR global foi 1,70% e 0,68% para a 1ª e 2ª abordagens, respectivamente.

Os resultados para os sistemas do óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) são expostos nas Figuras 12 e 13 para as fases solvente e terpênica, respectivamente. Nestas Figuras 12 e 13, as viscosidades foram graficadas em função da fração mássica de carvona (composto responsável pelo aroma característico do óleo essencial de hortelã e o mais viscoso do sistema). Os desvios para estes sistemas são apresentados nas Figuras 14 e 15, e particularizados na Tabela 13.

FIGURA 12. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) em função de fração mássica de carvona: ($\square$) $w_{AS} = 0,2364$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2904$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3133$ (- -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 13. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) em função de fração mássica de carvona: ($\square$) $w_{AS} = 0,2364$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2904$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3133$; (- -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 14. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$ entre as viscosidades dinâmicas ($\square$) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água), em função da fração mássica de carvona: ($\blacksquare/\square$) $w_{\text{AS}} = 0,2364$; ($\bullet/\circ$) $w_{\text{AS}} = 0,2904$; $w_{\text{AS}} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3133$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

FIGURA 15. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{\text{calc}} - \eta_{\text{exp}})/\eta_{\text{exp}}$ entre as viscosidades dinâmicas ($\square$) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água), em função da fração mássica de carvona: ($\blacksquare/\square$) $w_{\text{AS}} = 0,2364$; ($\bullet/\circ$) $w_{\text{AS}} = 0,2904$; $w_{\text{AS}} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3133$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

Tabela 13. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água), a 25°C

Óleo Essencial de Hortelã	w_{AS}^a	1ª Abordagem		2ª Abordagem	
		DMR	Faixa	DMR	Faixa
Fase Solvente	0,2364	1,48	(0,35 - 2,82)	0,62	(0,13 - 1,42)
	0,2904	1,25	(0,61 - 2,21)	0,38	(0,14 - 0,79)
	0,3133	0,70	(0,45 - 1,07)	0,22	(0,04 - 0,41)
DMR (FS)		1,15		0,42	
Fase Terpênica	0,2364	2,43	(1,35 - 5,20)	1,23	(0,36 - 3,05)
	0,2904	1,79	(1,06 - 2,85)	1,19	(0,08 - 2,89)
	0,3133	3,16	(2,14 - 3,87)	0,69	(0,03 - 1,81)
DMR (FT)		2,46		1,04	
DMR Global		1,79		0,72	

^aFração mássica de água presente no solvente;

Para os sistemas de hortelã, as viscosidades obtidas pelo modelo na fase rica em solvente tiveram um valor de DMR global de 1,15% e 0,42%, para a primeira e segunda abordagem, respectivamente. Em contraste ao observado para os sistemas de bergamota e limão, na fase rica em compostos terpênicos, os valores de viscosidade obtidos pela primeira e segunda abordagem não se aproximaram, fato que pode ser visualizado nas Figuras 13 e 15. Os sistemas de óleo essencial de hortelã apresentaram os maiores valores de DMR, com máximo de 3,16% na fase terpênica. Porém, comparando o DRM global de 1,79% e 0,72% (para a 1ª e 2ª abordagem, respectivamente) destes sistemas com os sistemas de bergamota e limão é possível concluir que os valores globais obtidos para este sistema se aproxima dos demais.

Considerando a elevada complexidade dos sistemas estudados, os quais envolvem compostos químicos com diferentes características, os resultados obtidos se mostraram satisfatórios, uma vez que os valores de DMR obtidos foram similares ou menores do que aqueles presentes em trabalhos da literatura: Chevalier *et al.* (1988) obtiveram valores de DMR variando entre 0,09 a 8% para sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos e lineares, e uma faixa de DMR de 0,6 a 4,4% para sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos e cíclicos; Gaston-Bonhomme *et al.* (1994) estudaram diversos sistemas binários obtendo desvios que variavam de 0,33 a 7%; . Kijevcanin *et al.*(2013), Bajic *et al.*(2013a), Fang

(2012) e Zivkovic *et al.*(2010) obtiveram desvios no estudo de diversos sistemas binários variando entre 1 - 3%; 0,89 - 6,71%; 0,10 – 5,64% e 9,9 a 20%, respectivamente.

5.2 Predição

Para avaliar o desempenho dos novos parâmetros, o modelo UNIFAC-VISCO foi utilizado para prever as viscosidades obtidas por Gonçalves *et al.* (2013) para sistemas envolvidos no processo de desterpenação do óleo essencial de eucalipto utilizando etanol hidratado como solvente. Os resultados para estes sistemas são apresentados nas Figuras 16 e 17, para as fases solvente e terpênica, respectivamente. Os desvios médios relativos para os sistemas são apresentados nas Figuras 18 e 19 e detalhados na Tabela 14.

FIGURA 16. Viscosidade dinâmica (η) da fase solvente para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água) em função de fração mássica de citronelal: ($\square$) $w_{AS} = 0,2350$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3264$; (- - -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 17. Viscosidade dinâmica (η) da fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água) em função de fração mássica de citronelal: ($\square$) $w_{AS} = 0,2350$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (\triangle) 0,3264$; (- - -) utilizando parâmetros da 1ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO, (....) utilizando parâmetros da 2ª abordagem do modelo UNIFAC-VISCO.

FIGURA 18. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase solvente para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água), em função da fração mássica de citronelal: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2350$; ($\bullet/\circ$) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3264$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

FIGURA 19. Desvios relativos $\Delta\eta/\eta = (\eta_{Calc} - \eta_{Exp})/\eta_{Exp}$ entre as viscosidades dinâmicas (η) calculadas e experimentais na fase terpênica para os sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água), em função da fração mássica de citronelal: (■/□) $w_{AS} = 0,2350$; (●/○) $w_{AS} = 0,2644$; $w_{AS} = (\blacktriangle/\triangle) 0,3264$. Símbolos sólidos, 1ª abordagem; símbolos abertos, 2ª abordagem.

Tabela 14. Desvios médios relativos (DMR) para as viscosidades dos sistemas de óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água), a 25°C

Óleo Essencial de Eucalipto	w_{AS}^a	1ª Abordagem		2ª Abordagem	
		DRM	Faixa	DRM	Faixa
Fase Solvente	0,2350	4,99	(4,12 – 6,76)	1,73	(0,22 – 4,15)
	0,2644	2,24	(0,56 – 5,37)	1,59	(0,19 – 3,89)
	0,3264	2,75	(0,93 – 5,20)	2,00	(0,37 – 5,96)
DMR		3,33		1,77	
Fase Terpênica	0,2350	3,13	(2,02 – 4,31)	1,40	(0,003 – 3,14)
	0,2644	3,51	(3,30 – 3,70)	1,96	(1,14 – 2,36)
	0,3264	4,73	(3,89 – 5,69)	2,33	(1,71 – 3,12)
DMR		3,79		1,89	
DMR Global		3,56		1,83	

^aFração mássica de água presente no solvente;

Nas Figuras 16 e 17, é possível visualizar o desempenho dos parâmetros obtidos na 1ª e 2ª abordagem para as fases solvente e terpênica, respectivamente. A predição utilizando os parâmetros UNIFAC-VISCO, obtidos na primeira abordagem, resultou em um valor de DMR de 3,56 % enquanto que para a segunda abordagem esse valor foi de 1,83%. Nas Figuras 18 e 19, é possível visualizar que os dados de desvio relativo calculados são em sua maioria menores do que os dados de desvio experimentais, fato que não ocorre no ajuste e pode ser visto nas Figuras 6, 7, 10, 11, 14 e 15.

É importante ressaltar que o composto citronelal não está presente em nenhuma das misturas utilizadas na modelagem, ou seja, este componente teve sua propriedade predita pelos grupos funcionais considerados na modelagem (CH_3 , CH_2 , CH , C e CHO), baseado no conceito de contribuição de grupos, ratificando a validade dos parâmetros obtidos na 1ª e 2ª abordagem. Este fato confirma a capacidade preditiva do UNIFAC-VISCO e mostra a principal vantagem deste modelo, ou seja, mesmo que um composto não faça parte de nenhuma das misturas utilizadas na correlação, é possível predizer sua viscosidade se este possuir os mesmos grupos funcionais envolvidos no procedimento de modelagem.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, viscosidades de misturas contendo os principais compostos relacionados à desterpenação de óleos essenciais de bergamota, limão e hortelã foram correlacionados utilizando o modelo UNIFAC-VISCO. Novos parâmetros foram ajustados utilizando como método de convergência um algoritmo genético modelo a fim de ter uma modelagem consistente para os sistemas de interesse. A partir dos resultados obtidos foi possível aprimorar a predição de viscosidades para sistemas formados na desterpenação de óleos essenciais. Esta melhoria foi baseada no aumento e revalidação de parâmetros de interação (α_{nm}) entre grupos para o modelo UNIFAC-VISCO, pois apesar de alguns parâmetros já existirem na literatura, estes não englobam todas as interações entre grupos funcionais presentes neste processo.

Os parâmetros obtidos na modelagem também forneceram uma boa predição das viscosidades de sistemas similares às fases formadas na desterpenação de óleo essencial de eucalipto, com desvio médio global igual a 3,56 %, utilizando-se os obtidos na primeira abordagem da modelagem. Concluiu-se também que é possível minimizar os desvios da predição através da utilização de parâmetros já existentes na literatura reajustados aos dados deste trabalho (segunda abordagem). Sabe-se, no entanto, que este fato descaracteriza o enfoque genérico do modelo de contribuição de grupos.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que os novos parâmetros podem tornar viável o uso do modelo UNIFAC-VISCO para a predição da viscosidade de misturas de interesse para a indústria de óleos essenciais e, também permitir a melhoria e aprimoramento do processo de extração líquido-líquido e de equipamentos em escala industrial.

Neste projeto, foi possível ainda avaliar o desempenho de um algoritmo genético aplicado à problemas de engenharia de alimentos. O algoritmo genético foi um método eficiente de minimização de erros, possibilitando a obtenção de um desvio médio entre as viscosidades experimentais e calculadas de 1,70 % (primeira abordagem) e de 0,68 % (segunda abordagem). Este estudo demonstra a eficiência e aplicabilidade de um método de inteligência computacional voltado para a área de modelagem de misturas complexas como àquelas apresentadas.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ampliar o banco de dados de viscosidades de sistemas semelhantes e que contenham outros grupos funcionais, a fim de aumentar a versatilidade do modelo UNIFAC-VISCO;
- Implementar o modelo UNIFAC-VISCO em plataforma MATLAB® utilizando um método de convergência numérico como, por exemplo, o método de newton para comparar de maneira mais efetiva o desempenho dos métodos de inteligência artificial.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADORJAN, B.; BUCHBAUER, G. Biological properties of essential oils: an updated review. **Flavour and Fragrance Journal**, v.25, n., p.407-426, 2010.

AGUIAR, L.G. **Modelagem matemática do processo de enxerto de anidrido maleico em polipropileno na forma fundida**. 2009. 107p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

ALFARO, P.; LANGA, E.; MARTÍNEZ-LÓPEZ, J.F.; URIETA, J.S.; MAINAR, A.M. Thermophysical properties of the binary mixtures (1,8-cineole + 1-alkanol) at T = (298.15 and 313.15) K and at atmospheric pressure. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 42, p.291–303, 2010.

ANTUNES M.D.C.; CAVACO, A.M. The use of essential oils for postharvest decay control. A review. **Flavour Fragr. J.**, v. 25, p. 351–366, 2010.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Liquid–liquid equilibria of limonene + linalool + diethylene glycol system at different temperatures. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, p.223–227, 2002.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Propanediols for separation of citrus oil: liquid–liquid equilibria of limonene + linalool + (1,2-propanediol or 1,3-propanediol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 211, p. 129–140, 2003.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; SOTO, A. Phase stability of the system limonene + linalool + 2-aminoethanol. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226, p.121–127, 2004.

ARCE, A.; MARCHIARO, A.; MARTINEZ-AGEITOS, J.M.; SOTO, A. Citrus Essential Oil Deterpenation by Liquid-Liquid Extraction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.83, p.366-370, 2005.

ARCE, A.; POBUDKOWSKA, A.; RODRÍGUEZ, O.; SOTO, A. Citrus essential oil terpenless by extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid: Effect of the temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 213–218, 2007.

ANTOSIK, M.; STRYJEK, R. Liquid-liquid equilibria in ternary α – pinene + Δ_3 – carene + polar compound system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 71, p. 321-331, 1992.

ARYANEZHAD, M.B.; HEMATI, M. A new genetic algorithm for solving nonconvex nonlinear programming problems. **Applied Mathematics and Computation**, v. 199, p.186–194, 2008.

ATTOKARAN, M. **Methods of Extraction of Essential Oils**. In: Attokaran, M. Natural Food Flavors and Colorants. Wiley-Blackwell: Cap. 7, p. 25 – 29, 2011.

BAJIC, D.M.; JOVANOVIĆ, J.; ZIVKOVIC E. M.; VISAK, Z.P.; SERBANOVIC S. P; KIJEVCANIN M. Lj. Experimental measurement and modelling of viscosity of the binary systems pyridine or nicotine with polyethylene glycols at $T = (288.15-333.15)$ K. New UNIFAC-VISCO and ASOG-VISCO interaction parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 338, p. 282–293, 2013a.

BAJIC, D.M.; IVANIS, G.R.; VISAK, Z.P.; ZIVKOVIC E. M.; SERBANOVIC S. P; KIJEVCANIN M. Lj. Densities, viscosities, and refractive indices of the binary systems (PEG200 + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol) and (PEG400 + 1,2-propanediol, +1,3-propanediol) at (288.15 to 333.15) K and atmospheric pressure: Measurements and modeling. **J. Chem. Thermodynamics**, v.57, p. 510–529, 2013b.

BANDRES, I.; LAHUERTA, C.; VILLARES, A.; MARTIN, S.; LAFUENTE, C. Kinematic viscosities for ether plus alkane mixtures: Experimental results and UNIFAC-VISCO parameters. **Int. J. Thermophys.**, v. 29, p. 457-467, 2008.

BATISH, D.R.; SINGH, H.P.; KOHLI, R. K.; KAUR, S. Eucalyptus essential oil as a natural pesticide. **Forest Ecology and Management**, v. 256, p. 2166–2174, 2008.

BECK, J.V. **Sequential methods in parameter estimation**. In: Woodbury, K.A. Inverse Engineering Handbook. CRC Press, Cap.1, 2002.

BIENVENU, F.; PETERSON, L.; EDWARDS, J. Native and Scotch Spearmint Oil Production in Tasmania and Victoria. **Rural Industries Research and Development Corporation**, n. 99/ 147, 1999.

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.

BROSE, D.J.; CHIDLAW, M.B.; FRIESEN, D.T.; LACHAPPELLE, E.D.; EIKEREN, P.V. Fractionation of Citrus Oils Using a Membrane-Based Extraction Process. **Biotechnol. Prog.**, v. 11, p. 214-220, 1995.

CAMPELO, L.M.L. *et al.* Antioxidant activity of Citrus limon essential oil in mouse hippocampus. **Pharmaceutical Biology**, v. 49, n. 7, p.709–715, 2011.

CANOSA, J.; RODRÍGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic Viscosities of (Methyl Acetate or Methanol) with (Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, and 2-Butanol) at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v.43, p.417-421, 1998a.

CANOSA, J.; RODRÍGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic Viscosity and Speed of Sound of the Ternary Mixture Methyl Acetate + Methanol + Ethanol at 298.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 43, p.961-966, 1998b.

CANOSA, J.; RODRÍGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities of the binary mixtures (methyl acetate or methanol + 2-methyl-2-butanol) and the ternary mixtures (methyl acetate + methanol + 2-propanol, or 2-butanol, or 2-methyl-2-butanol) at $T = 298.15$ K. **J. Chem. Thermodynamics**, v.32, p.551–565, 2000.

CAO, W.; KNUDSE, K.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group-Contribution Viscosity Predictions of Liquid Mixtures Using UNIFAC-VLE Parameters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2088-2092, 1993.

CERPA, M.G.; MATO, R.B.; COCERO, M.J. Modeling Steam Distillation of Essential Oils: Application to Lavandin Super Oil. **AIChE Journal**, v. 54, n. 4, p. 909 – 917, 2008.

CHÁFER, A.; MUÑOZ, R.; BURGUET, M.C.; BERNA, A. The influence of the temperature on the liquid–liquid equilibria of the mixture limonene + ethanol + H₂O. **Fluid Phase Equilibria**, v. 224, p. 251–256, 2004.

CHÁFER, A.; TORRE, J.; MUÑOZ, R.; BURGUET. Liquid–liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, p. 72–76, 2005.

CHEVALIER, J.L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. Estimation method for the kinematic viscosity of a liquid-phase mixture. **Chemical Engineering Science**, v. 43, p. 1303-1309, 1988.

CHIYODA, C.; CAPELLINI, M.C.; GEREMIAS, I.M.; CARVALHO, F.H.; ARACAVA, K.K.; BUENO, R.S.; GONÇALVES, C.B.; RODRIGUES, C.E.C. Deterpenation of Bergamot Essential Oil Using Liquid – Liquid Extraction: Equilibrium Data of Model Systems at 298.2 K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 56, p. 2362–2370, 2011.

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.

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.

CREMASCO, M.A. **Introdução à convecção mássica: Considerações preliminares e análise do escoamento**. In: Cremasco, M.A. Fundamentos de transferência de massa. Editora Unicamp, 2ª Ed., Cap. 7, p. 357 – 410, 2002.

DOZ, M.B.G.; CASES, A.M.; SOLIMO, H.N. (Liquid + liquid) equilibria of (water + linalool + limonene) ternary system at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 40, p. 1575–1579, 2008.

DRAPEAU, J.; ROSSANO, M.; TOURAUD, D.; OBERMAYR, U.; GEIER, M.; ROSE, A.; KUNZ, W. Green synthesis of para-Menthane-3,8-diol from *Eucalyptus citriodora*: Application for repellent products. **C. R. Chimie**, v.14, p.629–635, 2011.

DUPUY, A.; ATHES, V.; SCHENK, J.; JENELTEN, U.; SOUCHON, I. Experimental and theoretical considerations on breakthrough pressure in membrane-based solvent extraction:

Focus on citrus essential oil/hydroalcoholic solvent systems with low interfacial tension. **Journal of Membrane Science**, v. 378, p. 203–213, 2011a.

DUPUY, A.; ATHES, V.; SCHENK, J.; JENELTEN, U.; SOUCHON, I. Solvent extraction of highly valuable oxygenated terpenes from lemon essential oil using a polypropylene membrane contactor: potential and limitations. **Flavour Fragr. J.**, v. 26, p. 192–203, 2011b.

ELAISSI, A.; SALAH, K.H.; MABROUK, S.; LARBI, K.M.; CHEMLI, R.; HARZALLAH-SKHIRI, F. Antibacterial activity and chemical composition of 20 Eucalyptus species' essential oils. **Food Chemistry**, v. 129, p. 1427–1434, 2011.

ELBRO, H. S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Group Contribution Method for the Prediction of Liquid Densities as a Function of Temperature for Solvents, Oligomers, and Polymers. **Ind. Eng. Chem. Res.** 1991, 30, 2576–2582.

EMBRAPA. **Extração de óleo essencial de citros**. Disponível em: <http://www.cpact.embrapa.br/imprensa/noticias/2013/20032013/20032013.php>; 20/03/2013. Acesso em: 12/01/2014.

FANG, S. Kinematic Viscosity for Neutral Organophosphorus in Dilutions by UNIFAC-VISCO: New Group and Structure Parameters from the DFTPCM Approach. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 51, p. 2762–2768, 2012.

FANTIN, G.; FOGAGNOLO, M.; MAIETTI, S.; ROSSETTI, S. Selective Removal of Monoterpenes from Bergamot Oil by Inclusion in Deoxycholic Acid. **J. Agric. Food Chem.**, v. 58, p.5438–5443, 2010.

FLORIDO, P.M.; ANDRADE, I.M.G.; CAPELLINI, M.C.; CARVALHO, F.H. ; ARACAVA, K.K.; KOSHIMA, C.C.; RODRIGUES, C.E.C.; GONÇALVES, C.B. Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by Liquid-Liquid Extraction: New UNIFAC-VISCO parameters, **J. Chem. Thermodynamics** (2013). No prelo. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.026>.

FRANCESCHI, E.; GRINGS, M.B.; FRIZZO, C.D.; OLIVEIRA, J.V.; DARIVA, C. Phase behavior of lemon and bergamot peel oils in supercritical CO₂. **Fluid Phase Equilibria**, v. 226 p.1–8, 2004.

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.

FRANCISCO, M.; LAGO, S.; SOTO, A.; ARCE, A. Essential oil deterpenation by solvent extraction using 1-ethyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy) ethylsulfate ionic liquid. **Fluid Phase Equilibria**, v. 296, p.149–153, 2010.

FREDENSLUND, A.; SORENSEN, J.M. **Group Contribution Estimation Methods, in Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations**, ed S.I. Sandler, Marcel Dekker, 1994.

GALLAGHER, K.; SAMBRIDGE, M. Genetic algorithms: A Powerful tool for large-scale nonlinear optimization problems. **Computers & Geosciences**, v. 20, p.1229-1236, 1994.

GAÑÁN, N.; BRIGNOLE, E.A. Fractionation of essential oils with biocidal activity using supercritical CO₂—Experiments and modeling. **J. of Supercritical Fluids**, v. 58, p. 58– 67, 2011.

GAÑÁN, N.; BRIGNOLE, E.A. Supercritical carbon dioxide fractionation of *T. minuta* and *S. officinalis* essential oils: Experiments and process analysis. **J. OF SUPERCRITICAL FLUIDS**, v. 78, p. 12– 20, 2013.

GARCÍA-ABARRIO, S.M.; TOSCAL, M.; HAYA, M.L.; URIETA, J.S.; MAINAR, A.M. Thermophysical properties of {(±)-linalool + propan-1-ol}: A first stage towards the development of a green process. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 43, p.527–536, 2011.

GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J. L. UNIFAC-VISCO group contribution method for predicting kinematic viscosity: extension and temperature dependence. **Chem. Eng. Sci.** v. 49, p. 1799–1806, 1994.

GIRONI, F.; FARIAS, I.G.; LAMBERTI, L. Liquid-Liquid Equilibria for the Water + Ethanol + Citral and Water + Ethanol + Limonene Systems at 293 K. **J. Chem. Eng. Data**, v.40, p. 578-581, 1995.

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Continuous countercurrent deterpenation of lemon essential oil by means of supercritical carbon dioxide: Experimental data and process modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 651 – 661, 2008.

GONÇALVES, C.B. **Equilíbrio de fases de sistemas compostos por óleos vegetais, ácidos graxos e etanol hidratado**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2004.

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. **J. Chem. Thermodynamics**, v.69, p. 66–72, 2014.

GONZÁLEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities, densities and speeds of sound of the binary systems: 2-propanol with octane, or decane, or dodecane at T = (293.15, 298.15, and 303.15)K. **J. Chem. Thermodynamics**, v.35, p.939–953, 2003a.

GONZÁLEZ, B.; CANOSA, J.; TOJO, J. Physical properties of the binary mixtures (diethyl carbonate + hexane, heptane, octane and cyclohexane) from T = 293.15K to T = 313.15K. **J.Chem.Thermodynamics**, v.35, p.1321–1333, 2003b.

GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities of 2-pentanol with alkanes (octane, decane, and dodecane) at three temperatures T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **J. Chem. Eng. Data**, v. 49, p.1225-1230, 2004a.

GONZÁLEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C8, C10, and C12) at several temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, v.36, p.267–275, 2004b.

GONZÁLEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic Viscosities of the Binary Systems Cyclohexane and Cyclopentane with Acetone, Butanone, or 2-Pentanone at Three Temperatures T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, v.50, p.1462-1469, 2005.

GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities, densities, and speed of sound of the cycloalkanes with secondary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p. 1076-1087, 2006a.

GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Physical properties of the binary systems methylcyclopentane with ketones (acetone, butanone and 2-pentanone) at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 38, p. 707–716, 2006b.

GONZÁLEZ, B.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosity, density, and speed of sound of methylcyclopentane with primary and secondary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v.38, p.1172–1185, 2006c.

GONZALEZ, B.; CALVAR, N.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Dynamic viscosities of binary mixtures of cycloalkanes with primary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **J. Chem. Thermodyn.**, v. 39, p. 322-334, 2007a.

GONZÁLEZ, B. *et al.* Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v.39, p.1578–1588, 2007b.

HABIBULLAH, M. *et al.* Densities and Viscosities of the Binary Mixtures of Phenylmethanol with 2-Butanone. **J. Chem. Eng. Data**, v.56, p.3323–3327, 2011.

HUANG, Y.; WHITTAKER, A.D.; LACEY, R.E. **Automation for food engineering**: Food quality quantization and process control. CRC Press, 2001.

KABUBA, J.; HUBERTS, R. Steam Extraction of Essential Oils: Investigation of Process Parameters. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.87, p.915 – 920, 2009.

KALEMBA, D.; WAJS, A. **Essential Oils and Spices**. In: JELEN, H. Food Flavors: Chemical, Sensory and Technological Properties. CRC Press, Cap. 10, p.193-222, 2011.

KIJEVCANIN, M. L.; ZIVKOVIC, E. M.; DJORDJEVIC, B. D.; RADOVIC, I. R.; JOVANOVIC, J.; ŠERBANOVIC, S. P. Experimental determination and modeling of excess molar volumes, viscosities and refractive indices of the binary systems (pyridine + 1-propanol, +1,2-propanediol, +1,3-propanediol, and +glycerol). New UNIFAC-VISCO parameters determination. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 56, p. 49–56, 2013.

KARRIS, S.T. **Numerical analysis using Matlab® and Excel®**. Orchard Publications, 3^a Ed., 2007.

KIM, K.H.; HONG, J. Equilibrium solubilities of spearmint oil components in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 164, p. 107–115, 1999.

KITANO, H. Empirical Studies on the Speed of Convergence of Neural Network Training using Genetic Algorithms. **AAAI-90 Proceedings**, 789 – 795, 1990. Disponível em: <http://www.aaai.org/Papers/AAAI/1990/AAAI90-118.pdf>. Acesso: 12/01/2014.

KÖSE, O.; AKMAN, U.; HORTAÇSU, Ö. Semi-batch deterpenation of origanum oil by dense carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 18, p. 49–63, 2000.

KOSHIMA, C.C. **Deterpenação de óleos essenciais de bergamota e limão: Determinação de dados de equilíbrio líquido-líquido e modelagem termodinâmica de sistemas modelo, a 25°C**. Pirassununga: Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos – FZEA/USP. 2011.

KOSHIMA, C.C.; CAPELLINI, M.C.; GEREMIAS, I.M.; ARACAVA, K.K.; GONÇALVES, C.B.; RODRIGUES, C.E.C. Fractionation of lemon essential oil by solvent extraction: Phase equilibrium for model systems at T = 298.2 K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 54, p. 316–321, 2012.

KUBAT, H.; AKMAN, U.; HORTAÇSU, O. Semi-batch packed-column deterpenation of origanum oil by dense carbon dioxide. **Chemical Engineering and Processing**, v. 40, p. 19–32, 2001.

KUBECZKA, K-H. History and Sources of Essential Oil Research. In: BASER, K. H. C.; BUCHBAUER, G. **Handbook of Essential Oils: Science, Technology, and Applications**. Boca Raton: CRC Press, Cap. 2, p. 3-38, 2009.

LAGO, S.; RODRÍGUEZ, H.; ARCE, A.; SOTO, A. Improved concentration of citrus essential oil by solvent extraction with acetate ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 361, p. 37–44, 2014.

LANGA, E.; PALAVRA, A.M.F.; CASTRO, C.A.N.; MAINAR, A.M. P, ρ , and T measurements of the (limonene + β -pinene) mixtures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 48, p. 175–180, 2012.

LANGA, E.; PALAVRA, A.M.F.; LOURENÇO, M.J.V.; CASTRO, C.A.N.; MAINAR, A.M. P, ρ , T and heat capacity measurements of (α -pinene + β -pinene) mixtures over the temperature range 283.15 K to 358.15 K and pressures up to 40 MPa: Experiments and modelling. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 57, p. 493–499, 2013.

LI, H.; TAMURA, K. Ternary and quaternary (liquid + liquid) equilibria for (water + ethanol + α -pinene, + β -pinene, or +limonene) and (water + ethanol + α -pinene + limonene) at the temperature 298.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 38, p. 1036–1041, 2006.

LI, H.; TAMURA, K. Ternary liquid–liquid equilibria for (water + terpene + 1-propanol or 1-butanol) systems at the temperature 298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 263, p.223–230, 2008.

LI, X.; TAMURA, K. (Ternary liquid + liquid) equilibria for (water + acetone + α -pinene, or β -pinene, or limonene) mixtures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 42, p. 1400–1405, 2010.

MACIEL, M.V.; MORAIS, S.M.; BEVILAQUA, C.M.L.; SILVA, R.A.; BARROS, R.S.; SOUSA, R.N.; SOUSA, L.C.; BRITO, E.S.; SOUZA-NETO, M.A. Chemical composition of *Eucalyptus* spp. essential oils and their insecticidal effects on *Lutzomyia longipalpis*. **Veterinary Parasitology**, v.167, p. 1–7, 2010.

MATOS, J.S. *et al.* Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + n heptane + n-octane ternary system and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.186, p.207–234, 2001.

MATOS, J.S.; TRENZADO, J.L.; ALCALDE, R. Volumetric properties and viscosities of the ternary system methyl butanoate + n-heptane + 1-chlorooctane and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.202, p.133–152, 2002.

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR. **Exportação 1997 – 2013**. Disponível em: <http://alicesweb2.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em: 12/01/2014.

MOORE, M. Setting **Parameter Values for Parallel Genetic Algorithms Scheduling Tasks on a Cluster**. In: Olariu, S.; Zomaya, A.Y. Handbook of Bioinspired Algorithms and Applications. CRC Press, Cap. 12, p. 12/179–12/192, 2005.

MOREDA, A.C.W.; PEREZ-CAMINO, M.C. Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. **Journal of Chromatography A**, v. 881, p. 131–148, 2000.

MULQUINEY, P.J.; KUCHEL, P.W. **Parameter Estimation**. In: Mulquiney, P.J.; Kuchel, P.W. Modelling Metabolism with Mathematica. CRC Press, Cap. 6, p. 155 – 174, 2003.

NOUGUÉS, J.M. *et al.* Parameter estimation with genetic algorithm in control of fed-batch reactors. **Chemical Engineering and Processing**, v. 41, p. 303–309, 2002.

OLIVEIRA, C.M.; KOSHIMA, C.C.; CAPELLINI, M.C.; CARVALHO, F.H.; ARACAVA, K.K.; GONÇALVES, C.B.; RODRIGUES, C.E.C. Liquid–liquid equilibrium data for the system limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p.233– 238, 2013.

PAIBON, W. *et al.* Comparison and evaluation of volatile oils from three different extraction methods for some Thai fragrant flowers. **International Journal of Cosmetic Science**, v.33, n., p.150–156, 2011.

PINO, J.A.; GARCIA, J.; MARTINEZ, M.A. Comparison of Solvent Extract and Supercritical Carbon Dioxide Extract of Spearmint Leaf. **Journal of Essential Oil Research**, v.11, p. 191-193, 1999.

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. **The properties of gases and liquids**. McGraw-Hill, 5ª Ed., 2004.

RABELO, J. **Viscosidade de compostos e misturas graxas: Determinação experimental e desenvolvimento de uma metodologia de predição**. Tese (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas-SP, 2005.

RAEISSI, S.; DIAZ, S.; ESPINOSA, S.; PETERS, C.J.; BRIGNOLE, E.A. Ethane as an alternative solvent for supercritical extraction of orange peel oils **J. of Supercritical Fluids**, v. 45, p. 306–313, 2008.

REDA, S.Y. *et al.* Caracterização dos óleos das sementes de limão rosa (*Citrus limonia* Osbeck) e limão siciliano (*Citrus limon*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.25. n.4, p.672-676, 2005.

REINECCIUS, G. **Flavoring Material**. In: REINECCIUS, G. Flavor chemistry and technology. CRC Press, 2ª Ed., Cap. 8, p. 203 – 259, 2006.

RENNER, G.; EKÁRT, A. Genetic algorithms in computer aided design. **Computer-Aided Design**, v.35, p. 709–726, 2003.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **J. of Supercritical Fluids**, v. 38, p. 146–166, 2006.

REZENDE, J.C.C.; BORGES, J.A.F. **Ensaio experimental para validação de modelo numerico / computacional de protótipo de ¼ de veículo**. 16º POSMEC. FEMEC/UFU, Uberlândia-MG, 2006.

RODRÍGUEZ, A.; CANOSA, J.; TOJO, J. Dynamic viscosities of the ternary liquid mixture involving CH₃COOCH₃, CH₃OH, and CH₃CH₂CH₂OH at T = 298.15K. **J. Chem. Thermodynamics**, v.30, p.1307-1318, 1998.

RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities of dimethyl carbonate or diethyl carbonate with alkanes at four temperatures. New UNIFAC-VISCO parameters. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 146-151, 2003.

RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol). **Fluid Phase Equilib.**, v. 216, p. 167-174, 2004.

RODRÍGUEZ, A. *et al.* Dynamic viscosities of the ternary liquid mixtures (dimethyl carbonate + methanol + ethanol) and (dimethyl carbonate + methanol + hexane) at several temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, v.38, p.505–519, 2006.

ROMERO, M.D.; DÍEZ, E.; DÍAZ, I. Feasibility of 1,3-butanediol as solvent for limonene and linalool separation. **Chemical Engineering and Processing**, v. 49, p. 1183–1187, 2010.

RUBERTO, G. Analysis of volatile components of *Citrus* fruit essential oil. In: JACKSON, J.F.; LINSKENS, H.F. **Analysis of taste and aroma**. Nova Iorque: Springer, Cap. 7, p. 123 – 157, 2002.

RUBIOLO, P.; SGORBINI, B.; LIBERTO, E.; CORDERO, C.; BICCHI, C. Essential oils and volatiles: sample preparation and analysis. A review. **Flavour Fragr. J.**, v. 25, p.282–290, 2010.

SCHERER, R.; LEMOS, M.F.; LEMOS, M.F.; MARTINELLI, G.C.; MARTINS, J.D.L.; SILVA, A.G. Antioxidant and antibacterial activities and composition of Brazilian spearmint (*Mentha spicata* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 408– 413, 2013.

SHOPOVA, E.G.; VAKLIEVA-BANCHEVA, N.G. BASIC—A genetic algorithm for engineering problems solution. **Computers and Chemical Engineering**, v. 30, p. 1293–1309, 2006.

SINGH, H.P.; KAUR, S.; NEGI, K.; KUMARI, S.; SAINI, V.; BATISH, D.R.; KOHLI, R.K. Assessment of *in vitro* antioxidant activity of essential oil of *Eucalyptus citriodora* (lemon-scented Eucalypt; Myrtaceae) and its major constituents. **LWT - Food Science and Technology**, v.48, p. 237 – 241, 2012.

STUART, G.R.; LOPES, D; OLIVEIRA, J.V. Deterpenation of Brazilian Orange Peel Oil by Vacuum Distillation. **JAOCs**, v. 78, p. 1041-1044, 2001.

TAMURA, K.; LI, X. ; LI, H. Temperature dependence on mutual solubility of binary (methanol + limonene) mixture and (liquid + liquid) equilibria of ternary (methanol + ethanol + limonene) mixture. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 41, p. 564–568, 2009.

TRANCHIDA, P.Q. et al. Analysis of Citrus essential oils: state of the art and future perspectives. A review. **Flavour Fragr. J.**, v. 27, p. 98–123, 2012.

TRENZADO, J.L.; MATOS, J.S.; ALCALDE, R. Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + n-heptane + cyclo-octane ternary system at 283.15 and 313.15 K and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.200, p.295–315, 2002.

TRENZADO, J.L.; MATOS, J.S.; ALCALDE, R. Volumetric properties and viscosities of the methyl butanoate + heptane + 1-octanol ternary system and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v.205, p.171–192, 2003.

VITTI, A.M.S.; BRITO, J.O. **Óleo essencial de eucalipto**. Piracicaba: Instituto de Pesquisas de Estudos Florestais – Esalq / USP. Documentos Florestais, n. 17, 2003.

VUKSANOVIC, J.M.; ZIVKOVIC, E.M.; RADOVIC, I.R.; DJORDJEVIC, B.D.; SERBANOVIC, S.P.; KIJEVCANIN M. Lj. Experimental study and modelling of volumetric

properties, viscosities and refractive indices of binary liquid mixtures benzene + PEG 200/PEG 400 and toluene + PEG 200/PEG 400. **Fluid Phase Equilibria**, v. 345, p. 28– 44, 2013.

YANG, C. S.; LAI, H. X.; LIU, Z. G.; MA, P. S. Density and viscosity of binary mixtures of diethyl carbonate with alcohols at (293.15 to 363.15) K and predictive results by UNIFAC-VISCO group contribution method. **J. Chem. Eng. Data**, v. 51, p. 1345-1351, 2006.

ZHANG, T.; LI, H.; ZHANG, W.; TAMURA, K. Ternary (liquid + liquid) equilibria for β -citronellol in aqueous alcohol at different temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 53, p. 16–22, 2012.

ZIVKOVIC E. M.; KIJEVCANIN M. LJ.; RADOVIC I. R.; SERBANOVIC S. P.; DJORDJEVIC B. D. Viscosity of the binary systems 2-methyl-2-propanol with n-alkanes at T = (303.15, 308.15, 313.15, 318.15 and 323.15) K: Prediction and correlation – New UNIFAC–VISCO interaction parameters. **Fluid Phase Equilib.**, v. 299, p. 191-197, 2010.

ANEXOS

Tabela A1 – Compilação de parâmetros α_{mn} dos grupos presentes na literatura

α_{mn}	CH ₂	CH ₃	CH ₂ Cícl	CH _{AROM}	Cl	C=O	COO	OH	CH ₃ OH	OCOO	OH s	CH _{ClCL}	-CO-	O éter	OH t	O(PO)OO	CH	CH ₂ O	C ₆ H ₅ N
CH ₂	0	66,53	224,9	406,7	60,3	859,5	1172	498,6	-219,7	367,2	1270,6	185,7	573,94	2257	1007	4924,96	386,02	-	1158,54
CH ₃	-709,5	0	-130,7	-119,5	82,41	11,86	-172,4	594,4	-228,7	328,6	4802,35	484,69	-147,7	767	1022	-1320,79	-	319,93 -50,17	1206,8
CH ₂ _{ClCL}	-538,1	187,3	0	8,949	251,4	-125,4	-165,7	694,4	-381,53	214,6	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	-1109,63	*ND	*ND	*ND
CH _{AROM}	-623,7	237,2	50,89	0	177,2	128,4	-49,85	419,3	-88,81	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	-1055,64	*ND	*ND	*ND
Cl	-710,3	375,3	-163,3	-139,8	0	-404,3	-525,4	960,2	-165,4	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
C=O	586,2	21,56	740,6	-117,9	-4,145	0	29,2	221,5	55,52	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
COO	541,6	-44,25	416,2	-36,17	240,5	22,92	0	186,8	69,62	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
OH	-634,5	1209	-138	197,7	195,7	664,1	68,35	0	416,4	105,9	*ND	-175,91	*ND	*ND	*ND	*ND	684,19	-	57,19
CH ₃ OH	-526,1	653,1	751,3	51,31	-140,9	-22,59	-286,2	-23,91	0	-208,1	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	619,36	*ND
OCOO	276,5	-334,4	-1,7	*ND	*ND	*ND	*ND	3237,5	162,2	0	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
OH s	6478,42	-263,12	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	0	-77,02	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
CH _{ClCL}	-625,25	-225,37	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	674,7	*ND	*ND	711,75	0	578,09	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
-CO-	-373,84	-192,37	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	-149,22	0	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
O éter	-	-361,04	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	0	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND
OH t	1167,02 6594,5	510,49	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	0	*ND	*ND	*ND	*ND
O(PO)OO	5582,14	-555,81	-296,93	-411,47	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	0	*ND	*ND	*ND
CH	134,65	-395,88	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	684,26	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	0	-	-462,0
CH ₂ O	-340,25	456,91	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	25,34	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	112,61	695,33 0	*ND
C ₆ H ₅ N	-851,69	203,5734	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	296,119	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	*ND	-673,1	*ND	0

Tabela A2 – Pureza, número de registro (CAS number), massa molar, viscosidade (η) e densidade (ρ) dos componentes puros a 25°C.

Componente	Pureza ^a	CAS number	Massa Molar/ g mol ⁻¹	ρ / kg m ⁻³	η / mPa s
Limoneno	0,9995	5989-27-5	136,23	838,59	0,8599
Linalol	0,9977	78-70-6	154,24	857,28	4,3493
Acetato de Linalina	0,9988	115-95-7	196,29	898,64	2,2912
γ -terpineno	0,9669	99-85-4	136,23	844,90	1,1443
β -pineno	0,9982	18172-67-3	136,23	866,93	1,6162
Citral	0,9967	5392-40-5	152,23	883,42	2,0186
Carvona	0,9975	6485-40-1	150,22	958,79	2,4562
Etanol	0,9981	64-17-5	46,07	785,07	1,1250
Água		7732-18-5	18,02	997,05	0,8904

^a Em fração mássica.

Tabela A3 – Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de bergamota (limoneno + acetato de linalila + linalol + etanol + água) a 25°C.

100 w_{AS}^a	Fase Terpênica (FT)					Fase Solvente (FS)				
	$w^{b,c}$			ρ^d (kg m ⁻³)	η^d (mPa s)	$w^{b,c}$			ρ^d (kg m ⁻³)	η^d (mPa s)
	Limoneno	Acetato de Linalina	Linalol			Limoneno	Acetato de Linalina	Linalol		
0,2849	0,4771	0,3780	0,0000	855,50	1,2439	0,0411	0,0795	0,0000	866,17	2,0572
	0,4332	0,3496	0,0332	854,20	1,3122	0,0440	0,0800	0,0176	867,20	2,0820
	0,3861	0,3163	0,0649	853,25	1,4204	0,0445	0,0753	0,0326	869,39	2,1570
	0,3329	0,2796	0,0957	852,58	1,5472	0,0494	0,0764	0,0487	870,18	2,2324
	0,2927	0,2499	0,1250	852,69	1,6781	0,0443	0,0668	0,0592	873,51	2,2992
0,3085	0,4817	0,3852	0,0000	856,11	1,2333	0,0316	0,0676	0,0000	870,65	2,0815
	0,4380	0,3539	0,0335	854,80	1,3091	0,0334	0,0665	0,0157	871,92	2,1489
	0,3935	0,3236	0,0671	853,82	1,3968	0,0352	0,0633	0,0293	873,48	2,2014
	0,3473	0,2882	0,0989	852,98	1,5134	0,0354	0,0588	0,0413	875,28	2,2856
	0,3027	0,2542	0,1287	852,83	1,6356	0,0326	0,0519	0,0502	878,11	2,3392
0,3357	0,4869	0,4006	0,0000	857,55	1,2489	0,0191	0,0481	0,0000	878,62	2,1625
	0,4420	0,3694	0,0365	855,88	1,2926	0,0206	0,0472	0,0129	879,94	2,2121
	0,4036	0,3361	0,0714	854,86	1,3789	0,0212	0,0435	0,0235	882,09	2,2723
	0,3579	0,3025	0,1048	853,93	1,4865	0,0174	0,0391	0,0325	884,74	2,3149
	0,3172	0,2695	0,1361	853,52	1,6347	0,0186	0,0346	0,0386	887,44	2,3887
	0,2841	0,2499	0,1618	853,51	1,7385	0,0146	0,0283	0,0428	891,26	2,4471
0,4215	0,4522	0,3855	0,0393	857,76	1,2753	0,0081	0,0223	0,0078	895,87	2,3102
	0,4121	0,3558	0,0788	856,62	1,4137	0,0076	0,0199	0,0140	898,47	2,3400
	0,3722	0,3222	0,1155	855,55	1,4435	0,0066	0,0173	0,0185	901,30	2,3708
	0,3349	0,2931	0,1527	854,91	1,5715	0,0046	0,0137	0,0216	904,63	2,4017
	0,2725	0,2374	0,2162	854,40	1,7633	0,0033	0,0083	0,0221	912,44	2,4397

^aFração mássica de água presente no solvente hidroalcolico;

^bFração mássica do solvente (etanol + água) pode ser calculada por diferença.

^cFrações mássicas publicadas por Chiyoda *et al.* (2011).

^dDados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica(η) publicados por Florido *et al.* (2013).

Tabela A4 - Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + etanol + água) a 25°C.

w_{AS}^a	Fase Terpênica (FT)						Fase Solvente (FS)					
	$w^{b,c}$				ρ^d (kg m ⁻³)	η^d (mPa s)	$w^{b,c}$				ρ^d (kg m ⁻³)	η^d (mPa s)
	Limoneno	γ - terpineno	β -pineno	Citral			Limoneno	γ -terpineno	β -pineno	Citral		
0,2378	0,6671	0,1693	0,1285	0,0000	840,14	0,9172	0,0381	0,0092	0,0079	0,0000	848,02	1,7729
	0,6405	0,1605	0,1242	0,0278	841,88	0,9546	0,0457	0,0111	0,0094	0,0188	848,93	1,7736
	0,5897	0,1486	0,1124	0,0736	842,57	0,9891	0,0537	0,0130	0,0107	0,0456	850,03	1,7742
	0,5353	0,1348	0,1026	0,1233	843,52	1,0295	0,0624	0,0152	0,0124	0,0710	850,53	1,7854
	0,4456	0,1130	0,0872	0,1952	845,05	1,1420	0,0720	0,0164	0,0145	0,1140	852,23	1,7959
0,2825	0,6719	0,1708	0,1294	0,0000	841,75	0,9035	0,0231	0,0055	0,0048	0,0000	859,56	1,9277
	0,5844	0,1466	0,1128	0,0932	844,09	0,9903	0,0289	0,0069	0,0059	0,0403	861,18	1,9348
	0,5404	0,1358	0,1037	0,1361	844,92	1,0245	0,0348	0,0084	0,0070	0,0579	861,61	1,9378
	0,4969	0,1252	0,0962	0,1725	845,51	1,0557	0,0386	0,0093	0,0078	0,0732	862,71	1,9422
	0,4102	0,1037	0,0795	0,2458	847,35	1,1629	0,0413	0,0101	0,0082	0,1012	863,93	1,9668
0,3540	0,6740	0,1697	0,1312	0,0000	842,04	0,9144	0,0138	0,0033	0,0029	0,0000	873,11	2,0671
	0,6419	0,1616	0,1250	0,0342	843,08	0,9343	0,0147	0,0035	0,0031	0,0122	873,81	2,0688
	0,6111	0,1537	0,1178	0,0702	844,11	0,9713	0,0170	0,0040	0,0035	0,0242	873,47	2,0566
	0,3645	0,0946	0,0693	0,3072	850,19	1,2250	0,0195	0,0048	0,0038	0,0827	878,47	2,1417
	0,2805	0,0695	0,0547	0,3724	853,28	1,3217	0,0192	0,0046	0,0038	0,0977	881,38	2,1889
0,4025	0,6745	0,1695	0,1300	0,0000	842,42	0,9224	0,0030	0,0007	0,0007	0,0000	888,53	2,2016
	0,6425	0,1623	0,1254	0,0393	843,51	0,9350	0,0080	0,0019	0,0017	0,0090	888,82	2,2118
	0,6071	0,1531	0,1184	0,0797	844,77	0,9731	0,0079	0,0019	0,0016	0,0166	889,43	2,2082
	0,5285	0,1332	0,1032	0,1653	846,99	1,0432	0,0090	0,0021	0,0018	0,0314	890,81	2,2251
	0,3668	0,0919	0,0716	0,3332	849,30	1,1097	0,0076	0,0018	0,0016	0,0496	892,68	2,2438

^aFração mássica de água presente no solvente hidroalcólico;

^bFração mássica do solvente (etanol + água) pode ser calculada por diferença.

^cFrações mássicas publicadas por Koshima *et al.* (2012).

^dDados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica(η) publicados por Florido *et al.* (2013).

Tabela A5 - Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de hortelã (limoneno + carvona + etanol + água) a 25°C.

w_{AS}^a	Fase Terpênica (FT)				Fase Solvente (FS)			
	$w^{b,c}$		ρ^d (kg m ⁻³)	η^d (mPa s)	$w^{b,c}$		ρ^d (kg m ⁻³)	η^d (mPa s)
	Limoneno	Carvona			Limoneno	Carvona		
0,2364	0,9672	0,0000	836,75	0,8594	0,0530	0,0000	847,93	1,7555
	0,9276	0,0262	839,49	0,8681	0,0547	0,0175	850,22	1,7894
	0,8870	0,0548	842,11	0,9110	0,0678	0,0366	851,78	1,7792
	0,8384	0,0871	844,79	0,9213	0,0689	0,0552	853,94	1,7910
	0,7882	0,1197	847,85	0,9600	0,0849	0,0760	855,84	1,7906
	0,7392	0,1527	850,98	0,9924	0,0923	0,0971	858,11	1,7985
	0,7088	0,1693	854,01	1,0546	0,1006	0,1083	860,28	1,8265
0,2904	0,9740	0,0000	837,08	0,8521	0,0346	0,0000	859,65	1,9222
	0,9321	0,0303	840,24	0,8805	0,0430	0,0159	861,26	1,9375
	0,8892	0,0612	843,08	0,8929	0,0447	0,0319	863,12	1,9421
	0,8446	0,0943	846,38	0,9363	0,0483	0,0490	864,54	1,9359
	0,7858	0,1336	849,86	0,9716	0,0521	0,0664	866,39	1,9492
	0,7260	0,1735	853,84	1,0259	0,0588	0,0851	868,62	1,9650
	0,6795	0,2028	857,06	1,0694	0,0603	0,0976	869,93	1,9792
0,3133	0,9774	0,0000	837,35	0,8507	0,0273	0,0000	864,71	1,9772
	0,9345	0,0299	840,57	0,8748	0,0330	0,0141	866,27	1,9876
	0,8424	0,0982	847,09	0,9325	0,0410	0,0456	869,88	1,9936
	0,7900	0,1351	850,48	0,9722	0,0422	0,0602	870,85	2,0017
	0,7365	0,1706	853,91	1,0192	0,0474	0,0763	872,30	2,0149
	0,6796	0,2080	857,70	1,0431	0,0469	0,0904	873,96	2,0328

^aFração mássica de água presente no solvente hidroalcólico;

^bFração mássica do solvente (etanol + água) pode ser calculada por diferença.

^cFrações mássicas publicadas por Oliveira *et al.* (2013).

^dDados de densidade (ρ) e viscosidade dinâmica(η) publicados por Florido *et al.* (2013).

Tabela A6 - Viscosidade dinâmica (η) e densidade (ρ) para o sistema de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água) a 25°C.

w_{AS}^a	Fase Terpênica (FT)				Fase Solvente (FS)			
	$w^{b,c}$		ρ^c (kg m ⁻³)	η^c (mPa s)	$w^{b,c}$		ρ^c (kg m ⁻³)	η^c (mPa s)
	Limoneno	Citronelal			Limoneno	Citronelal		
0,2350	0,9630	0,0000	837,39	0,8571	0,0601	0,0000	847,98	1,7718
	0,9133	0,0316	836,94	0,8872	0,0645	0,0167	849,21	1,8173
	0,8570	0,0662	837,08	0,9508	0,0731	0,0356	850,20	1,8741
	0,8032	0,0961	837,29	0,9686	0,0765	0,0505	850,85	1,9002
	0,7318	0,1311	837,81	1,0490	0,0821	0,0658	852,47	1,9475
	0,6599	0,1637	838,31	1,1354	0,0817	0,0803	853,58	2,0075
	0,5835	0,1958	839,30	1,2534	0,0867	0,0944	855,33	2,0715
0,2644	0,9672	0,0000	837,04	0,8467	0,0399	0,0000	856,74	1,8779
	0,9141	0,0351	837,51	0,8929	0,0413	0,0146	858,06	1,9230
	0,8621	0,0684	837,97	0,9210	0,0483	0,0274	858,76	1,9570
	0,8039	0,1037	838,28	0,9613	0,0494	0,0396	861,96	2,0137
	0,7365	0,1403	838,54	1,0364	0,0526	0,0510	862,16	2,0665
	0,6675	0,1763	839,85	1,1399	0,0515	0,0633	863,45	2,1174
	0,5906	0,2115	840,43	1,2343	0,0511	0,0720	866,01	2,1640
0,3264	0,9727	0,0000	837,45	0,8529	0,0243	0,0000	869,76	2,0379
	0,9216	0,0370	837,85	0,8775	0,0260	0,0104	870,44	2,0561
	0,8662	0,0742	838,42	0,9210	0,0254	0,0191	871,76	2,0933
	0,8046	0,1128	839,09	0,9737	0,0270	0,0288	873,15	2,1589
	0,7393	0,1506	839,38	1,1008	0,0287	0,0366	873,13	2,1770
	0,6727	0,1874	840,46	1,1180	0,0278	0,0425	875,57	2,2188
	0,6027	0,2230	841,31	1,2035	0,0251	0,0460	880,32	2,2738

^aFração mássica de água presente no solvente hidroalcolico;

^bFração mássica do solvente (etanol + água) pode ser calculada por diferença.

^cDados de frações mássicas, densidades (ρ) e viscosidades dinâmicas(η) publicados por Gonçalves *et al.* (2013).