UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CAMILA NARDI PINTO

**Otimização de parâmetros de interação do
modelo UNIFAC-VISCO de misturas de interesse
para a indústria de óleos essenciais**

Pirassununga
2015

CAMILA NARDI PINTO

**Otimização de parâmetros de interação do modelo UNIFAC-VISCO de
misturas de interesse para a indústria de óleos essenciais
(Versão corrigida)**

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 Engenharia de Alimentos.

Área de concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves

Pirassununga
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

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

Pinto, Camila Nardi

P659o Otimização de parâmetros de interação do modelo
UNIFAC-VISCO de misturas de interesse para a
indústria

de óleos essenciais / Camila Nardi Pinto. --
Pirassununga, 2015.

87 f.

Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Alimentos.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de
Alimentos.

Agradecimentos

À Deus pelo dom da vida, pela manutenção da minha saúde e toda força que me foi concedida para realização desse projeto.

À Profa. Dra. Cintia Bernardo Gonçalves, pela orientação desse trabalho, pela doçura e elegância que demonstra em seus atos além da paciência na resolução dos problemas, muito obrigada.

Ao Professor do Instituto Federal de São Paulo – Piracicaba, Mestre Gustavo Voltani von Atzingen, por seu empenho em transferir seus conhecimentos para o melhor desenvolvimento desse trabalho, serei sempre grata.

À minha amiga Magali Adriana von Atzingen por toda sua paciência, conselhos e amizade essenciais nessa etapa da minha vida.

À Profa. Dra. Ana Carolina de Sousa Silva por todas nossas conversas, conselhos, incentivos e exemplo de dedicação ao trabalho.

À Priscila Florido, mestre em Engenharia de Alimentos, pela transmissão dos fundamentos para aplicação dos modelos preditivos de viscosidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos, de extrema importância para o desenvolvimento desse trabalho.

As minhas amigas queridas Paula, Samira, Heloísa, Monique e Lizandra por todo apoio, conselhos, conversas, risadas e carinho.

Aos meus amigos irlandeses Deirdre, Prof. Dermot, Eoghan e Fiachra por todo incentivo mesmo distantes fisicamente.

Ao meu irmão Luiz Henrique e minha cunhada Ivana por todo suporte e apoio concedido.

Ao meu namorado Keni Eduardo Zanoni Nubiato, por toda sua disposição em ajudar, paciência, cumplicidade e amor que me foi concedido, obrigada meu anjo.

Aos meus pais, Luiz e Élide, por todas suas renúncias para que minha vida acadêmica fosse possível e todos os ensinamentos que me foram transmitidos, devo tudo a vocês.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants”

Isaac Newton

Resumo

PINTO, C.N. **Otimização de parâmetros de interação do modelo UNIFAC-VISCO de misturas de interesse para a indústria de óleos essenciais.** 2015. 87f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

A determinação de propriedades físicas dos óleos essenciais é fundamental para sua aplicação na indústria de alimentos e também em projetos de equipamentos. A vasta quantidade de variáveis envolvidas no processo de desterpenação, tais como temperatura, pressão e composição, tornam a utilização de modelos preditivos de viscosidade necessária. Este trabalho teve como objetivo a obtenção de parâmetros para o modelo preditivo de viscosidade UNIFAC-VISCO com aplicação do método de otimização do gradiente descendente, a partir de dados de viscosidade de sistemas modelo que representam as fases que podem ser formadas em processos de desterpenação por extração líquido-líquido dos óleos essenciais de bergamota, limão e hortelã, utilizando como solvente uma mistura de etanol e água, em diferentes composições, a 25°C. O experimento foi dividido em duas configurações; na primeira os parâmetros de interação previamente reportados na literatura foram mantidos fixos; na segunda todos os parâmetros de interação foram ajustados. O modelo e o método de otimização foram implementados em linguagem MATLAB®. O algoritmo de otimização foi executado 10 vezes para cada configuração, partindo de matrizes de parâmetros de interação iniciais diferentes obtidos pelo método de Monte Carlo. Os resultados foram comparados com o estudo realizado por Florido *et al.* (2014), no qual foi utilizado algoritmo genético como método de otimização. A primeira configuração obteve desvio médio relativo (DMR) de 1,366 e a segunda configuração resultou um DMR de 1,042. O método do gradiente descendente apresentou melhor desempenho para a primeira configuração em comparação com o método do algoritmo genético (DMR 1,70). Para a segunda configuração o método do algoritmo genético obteve melhor resultado (DMR 0,68). A capacidade preditiva do modelo UNIFAC-VISCO foi avaliada para o sistema de óleo essencial de eucalipto com os parâmetros determinados, obtendo-se DMR iguais a 17,191 e 3,711, para primeira e segunda configuração, respectivamente. Esses valores de DMR foram maiores do que os encontrados por Florido *et al.* (2014) (3,56 e 1,83 para primeira e segunda configuração, respectivamente). Os parâmetros de maior contribuição para o cálculo do DMR são CH-CH₃ e OH-H₂O para a primeira e segunda configuração, respectivamente. Os parâmetros que envolvem o grupo C não influenciam no valor do DMR, podendo ser excluído de análises futuras.

Palavras-chave: desterpenação, gradiente descendente, métodos de otimização, modelos preditivos, viscosidade.

Abstract

PINTO, C.N. **Optimization of interaction parameters for UNIFAC-VISCO model of mixtures interesting to essential oil industries**. 2015. 87f. M.Sc Dissertation - College of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2015.

The determination of physical properties of essential oils is critical to their application in the food industry and also in equipment design. The large number of variables involved in deterpenation process, such as temperature, pressure and composition, to make use of viscosity predictive models required. This study aimed obtain parameters for the viscosity predictive model UNIFAC-VISCO using gradient descent as optimization method to model systems viscosity data representing the phases that can be formed in deterpenation processes for extraction liquid-liquid of bergamot, lemon and mint essential oils, using aqueous ethanol as solvent in different compositions at 25 ° C. The work was divided in two configurations; in the first one the interaction parameters previously reported in the literature were kept fixed; in the second one all interaction parameters were adjusted. The model and the gradient descent method were implemented in MATLAB language. The optimization algorithm was runned 10 times for each configuration, starting from different arrays of initial interaction parameters obtained by the Monte Carlo method. The results were compared with the study carried out by Florido et al. (2014), which used genetic algorithm as optimization method. The first configuration provided an average deviation (DMR) of 1,366 and the second configuration resulted in a DMR 1,042. The gradient descent method showed better results for the first configuration comparing with the genetic algorithm method (DMR 1.70). On the other hand, for the second configuration the genetic algorithm method had a better result (DMR 0.68). The UNIFAC-VISCO model predictive ability was evaluated for eucalyptus essential oil system using the obtained parameters, providing DMR equal to 17.191 and 3.711, for the first and second configuration, respectively. The parameters determined by genetic algorithm presented lower DMR for the two settings (3.56 and 1.83 to the first and second configuration, respectively). The major parameters for calculating the DMR are CH-CH₃ and OH-H₂O to the first and second configuration, respectively. The parameters involving the C group did not influence the DMR and may be excluded from further analysis.

Keywords: deterpenation, gradient descent, optimization methods, predictive models, viscosity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Identificação de ótimo global e local em duas dimensões	27
Figura 2 – Fluxograma de ações realizadas no processo de otimização.....	36
Figura 3 – Ponto de início da busca pelo ponto ótimo	38
Figura 4 – Ponto ótimo a partir do ponto de início da busca.....	38
Figura 5 – Primeira perturbação da solução.....	38
Figura 6 – Ponto ótimo obtido após a primeira perturbação da solução	39
Figura 7 – Segunda perturbação da solução.....	39
Figura 8 – Ponto ótimo após a segunda perturbação da solução.....	39
Figura 9 – Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4215$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração	45
Figura 10 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4215$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração	45
Figura 11 – Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de bergamota em função da fração mássica de linalol: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\bullet/\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\blacktriangle/\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\blacklozenge/\diamond$) $w_{AS} = 0,4215$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração	46
Figura 12 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de bergamota em função da fração mássica de linalol: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\bullet/\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\blacktriangle/\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\blacklozenge/\diamond$) $w_{AS} = 0,4215$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração	47
Figura 13 - Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema modelo de óleo essencial de limão em função da fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4025$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração.....	49
Figura 14 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema modelo de óleo essencial de limão em função da fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4025$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração.....	49
Figura 15 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de limão em função da fração mássica de citral: ($\blacksquare/\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\bullet/\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\blacktriangle/\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; ($\blacklozenge/\diamond$) $w_{AS} = 0,4025$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração	50

- Figura 16 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de limão em função da fração mássica de citral: (■/□) w_{AS} = 0,2378; (●/○) w_{AS} = 0,2825; (▲/△) w_{AS} = 0,3540; (◆/◇) w_{AS} = 0,4025; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração 50
- Figura 17 - Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema modelo de óleo essencial de hortelã em função da fração mássica da carvona: (□) w_{AS} = 0,2364; (○) w_{AS} = 0,2904; (△) w_{AS} = 0,3133; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração 52
- Figura 18 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema modelo de óleo essencial de hortelã em função da fração mássica da carvona: (□) w_{AS} = 0,2364; (○) w_{AS} = 0,2904; (△) w_{AS} = 0,3133; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração 52
- Figura 19 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de hortelã em função da fração mássica da carvona: (■/□) w_{AS} = 0,2364; (●/○) w_{AS} = 0,2904; (▲/△) w_{AS} = 0,3133; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração 53
- Figura 20 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de hortelã em função da fração mássica da carvona: (■/□) w_{AS} = 0,2364; (●/○) w_{AS} = 0,2904; (▲/△) w_{AS} = 0,3133; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração 53
- Figura 21 - Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema de óleo essencial de eucalipto em função da fração mássica da citronelal: (□) w_{AS} = 0,2350; (○) w_{AS} = 0,2644; (△) w_{AS} = 0,3264; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração 55
- Figura 22 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema de óleo essencial de eucalipto em função da fração mássica da citronelal: (□) w_{AS} = 0,2350; (○) w_{AS} = 0,2644; (△) w_{AS} = 0,3264; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração 55
- Figura 23 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de eucalipto em função da fração mássica da citronelal: (■/□) w_{AS} = 0,2350; (●/○) w_{AS} = 0,2644; (▲/△) w_{AS} = 0,3264; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração 56
- Figura 24 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de eucalipto em função da fração mássica da citronelal: (■/□) w_{AS} = 0,2350; (●/○) w_{AS} = 0,2644; (▲/△) w_{AS} = 0,3264; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração 56

Figura 25 – DMR em função dos dois parâmetros mais significativos para a primeira configuração: $\alpha[6,1] = \text{CH-CH}_3$; $\alpha[6,2] = \text{CH-CH}_2$	59
Figura 26 – DMR em função dos dois parâmetros mais significativos para a segunda configuração: $\alpha[3,8] = \text{OH-H}_2\text{O}$; $\alpha[8,3] = \text{H}_2\text{O-OH}$	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição óleos essenciais	18
Tabela 2 – Parâmetros Q_k e R_k utilizados nesse trabalho.....	21
Tabela 3 – Comparação dos trabalhos disponíveis na literatura relacionados a determinação de parâmetros de interação de grupos	23
Tabela 4 – Algoritmo em português estruturado para métodos descendentes.....	29
Tabela 5 - Algoritmo em português estruturado para o método do gradiente descendente.....	29
Tabela 6 – Divisão e quantificação dos grupos funcionais de interesse nos componentes estudados	31
Tabela 7 –Parâmetros de interação entre os grupos funcionais para o modelo UNIFAC-VISCO	32
Tabela 8 – Desvios médios relativos das viscosidades associados as matrizes iniciais	41
Tabela 9 – Parâmetros de interação de grupos UNIFAC-VISCO para 1° configuração a 25°C.....	42
Tabela 10 - Parâmetros de interação de grupos UNIFAC-VISCO para 2° configuração a 25°C.....	42
Tabela 11 – DMR para as viscosidades dos sistemas de óleos essenciais estudados, a 25°C	43
Tabela 12 - DMR para as viscosidades dos sistemas modelo de óleo de bergamota, a 25°C	47
Tabela 13 - DMR para as viscosidades do sistemas modelo de óleos de limão, a 25°C.....	51
Tabela 14 - DMR para as viscosidades do sistemas modelo de óleos de hortelã, a 25°C	54
Tabela 15 - DMR para as viscosidades dos sistemas de óleos de eucalipto, a 25°C.....	57
Tabela 16 – Diferenças absolutas entre os parâmetros da primeira configuração e os parâmetros de interação de grupos determinados por Chevalier (1988) e Gaston-Bonhomme (1994)	60

LISTA DE SIGLAS

DMR – Desvio médio relativo

FDA - *Food and Drug Administration*

GRAS - *Substances Generally Recognized as Safe*

GC-UNIMOD – *Group-Contribution Thermodynamics-Viscosity Model*

LES – Laboratório de Engenharia de Separações

UNIFAC – *Universal quasichemical Functional-group Activity Coefficients*

MATLAB – MATrix LABoratory

LISTA DE SÍMBOLOS

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	-
Δ^*G^E	Energia livre molar em excesso de ativação para o fluido	J.mol^{-1}
Δ^*G^{EC}	Parcela combinatorial da energia livre molar em excesso	J.mol^{-1}
Δ^*G^{ER}	Parcela residual da energia livre molar em 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	Parâmetro de volume do grupo k	-
Q_k	Parâmetro de área superficial do grupo k	-
X_m	Fração mássica do grupo m	-
ν	Viscosidade cinemática da mistura	mm.s^{-1}
ν_i	Viscosidade cinemática do componente i	mm.s^{-1}
η	Viscosidade dinâmica	Pa.s
ρ	Densidade	g.cm^{-3}
γ_i^*	Coeficiente de atividade do componente i	-
ϕ_i	Fração do volume molecular do componente i	-
θ_i	Fração da área molecular do componente i	-
α	Parâmetro de interação entre grupos	K
ψ	Parâmetro de interação entre grupos dependente da temperatura	

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 ÓLEOS ESSENCIAIS	17
2.2 MODELOS PREDITIVOS PARA CÁLCULOS DE VISCOSIDADE	18
2.2.1 <i>O modelo UNIFAC-VISCO</i>	19
2.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO	22
2.4 OTIMIZAÇÃO	24
2.4.1 <i>Programação para funções não lineares</i>	25
2.4.2 <i>Determinação do ponto ótimo</i>	26
2.4.3 <i>Métodos descendentes</i>	28
3. OBJETIVO	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 BANCO DE DADOS	31
4.2 LINGUAGEM DE PROGRAMAÇÃO	31
4.3 DIVISÃO DO EXPERIMENTO	32
4.4 FUNÇÃO OBJETIVO	32
4.5 TESTES PRELIMINARES	33
4.6 GERAÇÃO DE PONTOS INICIAIS ALEATÓRIOS	33
4.7 OTIMIZAÇÃO	34
4.8 ANÁLISE DE CONTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS NO DESVIO MÉDIO RELATIVO	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 GERAÇÃO DE PONTOS INICIAIS ALEATÓRIOS	41
5.2 OTIMIZAÇÃO	41
5.3 PREDIÇÃO	54
5.4 ANÁLISE DE CONTRIBUIÇÃO DOS PARÂMETROS DE INTERAÇÃO DE GRUPOS NO DESVIO MÉDIO RELATIVO	58
6. CONCLUSÃO	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
APÊNDICES	65
APÊNDICE 1 – ESTRUTURA DO BANCO DE DADOS	66
APÊNDICE 2 – CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA SEGUNDACONFIG.M	67
APÊNDICE 3 - CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA GERADOR.M	72

APÊNDICE 4 - CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA GERADOR_C.M	75
APÊNDICE 5 - CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA CALC_DMR.M	79
APÊNDICE 6 - CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA CALC_DMR_DELTA.M	81
APÊNDICE 7 - CÓDIGO FONTE DO PROGRAMA PRIMEIRACONFIG.M	83

1. Introdução

Problemas de otimização estão presentes no cotidiano, da ação de escolher o melhor caminho de casa para o trabalho à elaboração do orçamento, e a resolução de tais problemas esta ancorada no desenvolvimento de um modelo físico-matemático que represente de maneira fiel a realidade em estudo. Dessa forma, encontrar a solução para o modelo implica em resolver o problema real.

As indústrias de alimentos tem sua produção e rendimento baseados em problemas de otimização, nos quais se busca diminuir os custos da produção e aumentar o lucro. Com a diversificação do mercado, os consumidores buscam por produtos naturais. Dentre essa gama de produtos, têm-se os óleos essenciais que são excelentes substitutos para produtos sintéticos responsáveis por aromas, além de possuírem propriedades funcionais. Os óleos essenciais têm em sua composição hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados, sendo esses últimos os componentes de interesse para a indústria. Sendo assim, os óleos essenciais devem passar pelo processo de desterpenação no qual os hidrocarbonetos terpênicos são separados.

A determinação de propriedades físicas dos óleos essenciais é fundamental para sua aplicação na indústria de alimentos e também no desenvolvimento de novos equipamentos. A vasta quantidade de variáveis envolvidas no processo de desterpenação, tais como temperatura, pressão e composição, tornam a utilização de modelos preditivos de viscosidade necessária.

O modelo preditivo de viscosidade UNIFAC-VISCO esta baseado na teoria da contribuição de grupos, na qual cada componente é interpretado como um agrupamento de grupos funcionais. A aplicação desse modelo depende do conhecimento dos parâmetros de interação de grupos, os quais são obtidos através da correlação do modelo com dados de viscosidade determinados experimentalmente. Encontrar tais parâmetros constitui um problema de otimização, que tem sua solução viabilizada por métodos numéricos.

A escolha de qual método numérico utilizar para encontrar os valores ótimos dos parâmetros de interação de grupos ainda é divergente na área acadêmica, devido a complexidade do problema, quantidade de parâmetros a serem otimizados e a falta de dados experimentais diversificados e consistentes. Frente a essa hipótese, este trabalho foi desenvolvido para determinar 72 parâmetros de interação por meio do gradiente descendente e compará-los com os resultados obtidos por Florido *et al.* (2014) que utilizou algoritmo genético como método de otimização

2. Revisão de literatura

2.1 Óleos essenciais

A exigência do consumidor atual por alimentos saudáveis, saborosos e sustentáveis tornou o mercado de produtos naturais atrativo e amplamente estudado. De acordo com a FDA (2013), os óleos essenciais são classificados como aditivos GRAS, dessa forma podem ser usados como substitutos de compostos artificiais, atendendo as exigências do consumidor (DONSÌ *et al.*, 2014), além de ter seu uso priorizado na indústria de alimentos por apresentarem características como uniformidade e estabilidade (RIBEIRO; SERAVALLI, 2004).

Os óleos essenciais são produtos de origem vegetal, obtidos a partir de folhas, brotos, sementes, flores, galhos, cascas, ervas, madeira, frutas e raízes (BURT, 2004). De acordo com Ribeiro e Seravalli (2004), os óleos essenciais são uma mistura complexa de hidrocarbonetos, alcoóis e compostos carbonílicos. São compostos basicamente por hidrocarbonetos terpênicos e compostos oxigenados, denominados componentes voláteis; e pigmentos e ceras, denominados componentes não voláteis (ARCE *et al.*, 2005). Embora os terpenos sejam, em geral, os componentes mais abundantes na composição dos óleos essenciais, os principais responsáveis pelas características de sabor e aroma são os compostos oxigenados. Além disso, quando em contato com a luz, oxigênio ou sob aquecimento, os terpenos são decompostos produzindo aromas desagradáveis. Portanto, para melhorar a estabilidade do óleo essencial, aumentar sua solubilidade, diminuir os custos de transporte e aumentar o valor agregado ao produto, os componentes terpênicos são removidos pelo processo denominado desterpenação (CHÁFER *et al.*, 2005).

Existem vários métodos para remoção dos compostos terpênicos, entretanto, a extração líquido-líquido mostra-se promissora e vantajosa por minimizar os custos energéticos do processo e poder ser realizada a temperatura ambiente e pressão atmosférica, proporcionando a manutenção das propriedades sensoriais dos óleos (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Dentre os solventes (hexano, cloreto de metileno, acetona, etanol) que podem ser usados na extração líquido-líquido, o etanol se destaca por melhorar as características aromáticas e estabilidade dos componentes dos óleos essenciais, além de reduzir as reações de oxidação (FLORIDO *et al.*, 2014).

As propriedades físicas das fases em equilíbrio no processo de desterpenação por extração líquido-líquido devem ser estudadas e determinadas, pois afetam diretamente a termodinâmica do processo. No entanto, a execução de todos os experimentos nas condições de interesse é inviável devido a grande quantidade de combinações possíveis de

variáveis de processo, tais como pressão, temperatura e composição. Devido a impossibilidade de executar todas as combinações de processo possíveis, destaca-se a importância do uso de modelos para estimar as propriedades físicas das fases em equilíbrio em diferentes condições de processo (FLORIDO, 2014).

É crescente a demanda por estudos e desenvolvimento de ferramentas que possam auxiliar nas etapas de obtenção e processamento de óleos essenciais. Esse crescimento pode ser atribuído à necessidade de produção de óleos essenciais em escala industrial, devido a vasta gama de aplicações nas indústrias farmacêutica (anti-inflamatórios, expectorantes) (SAAD; MULLER; LOBSTEIN, 2013), cosmética (aroma) e alimentícia (nutracêuticos, antibacterianos, aroma) (BURT, 2004).

Neste estudo foram utilizados sistemas modelo de óleos de bergamota, limão, hortelã e eucalipto que tem sua composição descrita na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição óleos essenciais

Óleo essencial	Composição	Composto responsável pelo aroma
Bergamota	limoneno, linalol e acetato de linalila	Linalol
Limão	limoneno, γ -terpineno, β -pineno e citral	Citral
Hortelã	limoneno e carvona	Carvona
Eucalipto	Limoneno e citronelal	Citronelal

2.2 Modelos preditivos para cálculos de viscosidade

O modelo UNIFAC-VISCO (Equação 1), desenvolvido por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.*, (1994), e o modelo GC-UNIMOD (Equação 2), desenvolvido por Cao *et al.* (1993), permitem prever a viscosidade de misturas utilizando o conceito de contribuição de grupos. Assim, os diferentes componentes do sistema são considerados como um agregado de grupos funcionais, o que permite prever dados do equilíbrio de fases para sistemas que não possuem banco de dados experimental (FLORIDO, 2014; KRIP, 1998).

$$\ln(vM) = \sum_i^i x_i \ln(v_i M_i) + \frac{\Delta^* G^E}{RT} \quad (1)$$

$$\ln(v_{mistura}) = \sum_{i=1}^n [\xi_i^C + \xi_i^R] \quad (2)$$

Os dois modelos apresentam parcelas combinatoriais e residuais. O modelo UNIFAC-VISCO será detalhado no item 2.2.1. Para a aplicação destes modelos, é mandatório o conhecimento dos parâmetros de interação entre os vários grupos funcionais presentes nas misturas de interesse. No caso do GC-UNIMOD, todos os parâmetros necessários para prever as viscosidades das misturas envolvidas nos processos de interesse das indústrias de alimentos, química e farmacêutica estão disponíveis na literatura. No entanto, trabalhos anteriores realizados no grupo de pesquisa do LES (Laboratório de Engenharia de Separações, localizado no Departamento de Engenharia de Alimentos da FZEA-USP) constataram que este modelo não proporciona uma predição satisfatória das viscosidades de interesse para o processo de desterpenação de óleos essenciais (GEREMIAS *et al.*, 2010).

Já para o UNIFAC-VISCO, existe uma grande lacuna de parâmetros de interação de grupos, que deve ser preenchida para facilitar a predição das propriedades físicas das misturas de interesse. Com esse propósito, a determinação dos novos parâmetros de interação de grupos e a avaliação da capacidade de predição do modelo UNIFAC-VISCO foram realizados por Florido (2014), por meio de algoritmo genético e desvio médio relativo (DMR), respectivamente.

2.2.1 O modelo UNIFAC-VISCO

O modelo UNIFAC-VISCO (CHEVALIER *et al.*, 1988), apresentado na Equação 1, baseia-se na teoria de Eyring e foi adaptado para viscosidades a partir do modelo UNIFAC previamente descrito por Fredenslund *et al.* (1977). Assim como no modelo UNIFAC, o modelo UNIFAC-VISCO considera que existem dois parâmetros de interação para cada par de grupos (α_{nm} e α_{mn}). O modelo UNIFAC-VISCO não caracteriza isômeros (CHEVALIER *et al.*, 1988).

A energia de ativação em excesso ($\Delta^* G^E$), no modelo UNIFAC-VISCO, é considerada como a soma da parte combinatorial e residual (Equação 3 e 4). A parte combinatorial esta essencialmente baseada nas contribuições devido a diferenças no tamanho e forma das

moléculas pertencentes a mistura. Já a parte residual baseia-se na energia de interação dos grupos que compõem as moléculas da mistura (CHEVALIER et al., 1988).

$$\Delta^*G^E = \Delta^*G^{EC} + \Delta^*G^{ER} \quad (3)$$

De forma mais específica, temos:

$$\Delta^*G^E = RT \sum_i^i x_i \ln \gamma_i^* \quad (4)$$

O coeficiente γ_i^* (Equação 4) é função das partes combinatorial e residual do componente i . A parte combinatorial é definida da mesma maneira para os modelos UNIFAC e UNIFAC-VISCO. Assim, a parte combinatorial γ_i^C é determinada pela Equação 5, em que z representa o número de coordenação, que por convenção utiliza-se $z=10$; θ_i corresponde a fração da área da superfície molecular e ϕ_i corresponde a fração do volume molecular (CHEVALIER et al., 1988).

$$\frac{\Delta^*G^{EC}}{RT} = \sum_i^i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i^i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (5)$$

Os valores de θ_i e ϕ_i podem ser calculados pelas Equações 6 e 7.

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j^j q_j x_j} \quad (6)$$

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j^j r_j x_j} \quad (7)$$

Nas Equações 6 e 7, q_i e r_i representam a área de superfície de van de Waals e o volume do componente i de van der Waals, respectivamente. O índice j também representa os componentes. Esses termos podem ser calculados pela soma da contribuição dos grupos correspondentes, como evidenciado nas Equações 8 e 9, em que k representa o número do grupo na molécula i , Q_k e R_k são constantes que representam a área de superfície e volume dos grupos (CHEVALIER et al., 1988).

$$q_i = \sum_k^k n_k^{(i)} Q_k \quad (8)$$

$$r_i = \sum_k^k n_k^{(i)} R_k \quad (9)$$

Os valores de Q_k e R_k utilizados nesse trabalho foram determinados por Frendenslund e Sorensen (1994) e estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros Q_k e R_k utilizados nesse trabalho

Grupo k	R_k	Q_k
CH ₂	0,6744	0,5400
CH ₃	0,9011	0,8480
C=O	1,4457	1,1800
COO	1,0020	0,8800
OH	1,0000	1,200
CH	0,4469	0,2280
CHO	0,9980	0,9480
H ₂ O	0,9200	1,400
C	0,2195	0

Adaptado de: Frendenslund e Sorensen (1994).

O termo residual pode ser calculado a partir da Equação 10, que difere da forma como é calculada no modelo UNIFAC apenas pelo sinal de menos precedente a expressão.

$$\frac{\Delta^* G^{ER}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (10)$$

Em que γ_i^{*R} pode ser obtida pela soma da contribuição individual de cada grupo k na solução menos a soma da contribuição individual do grupo k do componente i em uma solução referencia contendo apenas moléculas do tipo i , como apresentado na Equação 11 (CHEVALIER et al., 1988).

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k n_k^{(i)} (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*(i)}) \quad (11)$$

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk}^* \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}^*}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}^*} \right] \quad (12)$$

A Equação 12 pode ser aplicada de maneira análoga para o cálculo de $\ln \gamma_k^{*(i)}$.

A fração de área da superfície do grupo θ_m pode ser calculada pelo emprego da Equação 13.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum^n Q_m X_n} \quad (13)$$

O termo X_m é determinado como a fração do grupo e também pode ser calculado por meio da Equação 14.

$$X_m = \frac{\sum^j n_m^{(j)} x_j}{\sum^j \sum^n n_m^{(j)} x_j} \quad (14)$$

O termo ψ_{nm}^* , apresentado na Equação 12, finalmente nos leva aos parâmetros de interesse α_{nm} , e pode ser obtido pela Equação 15.

$$\psi_{nm}^* = e^{\left(-\frac{\alpha_{nm}}{T}\right)} \quad (15)$$

2.3 Determinação dos parâmetros de interação

Desde o desenvolvimento do modelo UNIFAC-VISCO muitos trabalhos buscam determinar os parâmetros de interação dos grupos com o objetivo de facilitar os cálculos de engenharia de processos necessários às indústrias de alimentos, química e farmacêutica. Para encontrar os parâmetros de interação de grupos, vários métodos de otimização podem ser utilizados, como pode ser observado na Tabela 3, na qual estão listados alguns desses trabalhos e sua descrição. Os resultados encontrados pelos autores citados na Tabela 3 divergem, pois cada autor escolheu minimizar uma função objetivo, além de possuírem bancos de dados completamente diferentes.

Tabela 3 – Comparação dos trabalhos disponíveis na literatura relacionados a determinação de parâmetros de interação de grupos

Autores	Método de otimização	Função objetivo	Parâmetros determinados	Sistemas utilizados
Chevalier <i>et al.</i> , 1988	Newton-Raphson	$FO = 100 \frac{\sum_{i=1}^n \frac{ \eta_{calc} - \eta_{exp} }{\eta_{exp}}}{N}$	CH ₂ , CH ₃ , CH _{2cy} , CH _{ar} , Cl, C=O e COO*	sistemas binários de hidrocarbonetos, cetonas, ésteres e alcanos clorados
Gaston- Bonhomme <i>et al.</i> , 1994	Não consta	$FO = 100 \frac{\sum_{i=1}^n \frac{ \eta_{calc} - \eta_{exp} }{\eta_{exp}}}{N}$	CH ₂ , CH ₃ , CH _{2cy} , CH _{ar} , Cl, C=O, COO, OH e CH ₃ OH*	sistemas binários contendo os grupos CH ₂ , CH ₃ , CH _{2cy} , CH _{ar} , Cl, C=O, COO, OH e CH ₃ OH
Kijevcanin <i>et al.</i> , 2013	Técnica de otimização de Marquardt	$FO = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\eta_{exp} - \eta_{cal}}{\eta_{exp}} \right)^2}{N}$	C ₆ H ₅ N-CH ₃ , C ₆ H ₅ N-CH ₂ , C ₆ H ₅ N-OH, C ₆ H ₅ N-CH, CH- CH ₃ , CH-CH ₂ e CH-OH	piridina + 1-propanol, piridina +1,2 propenodiol, piridina +1,3 propenodiol e piridina + glicerol
Bajic <i>et al.</i> , 2013	Técnica de otimização de Marquardt	$FO = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\eta_{exp} - \eta_{cal}}{\eta_{exp}} \right)^2}{N}$	CH ₂ -CH ₃ , CH ₃ -CH, CH ₃ -OH e CH ₃ -COO	butil-lactato + 1-propanol, butil-lactato +1,2 propenodiol, butil-lactato +1,3 propenodiol
Florido <i>et al.</i> , 2014	Algoritmo genético	$FO = 100 \frac{\sum_{i=1}^n \frac{ \eta_{calc} - \eta_{exp} }{\eta_{exp}}}{N}$	CH ₂ , CH ₃ , C=O, COO, OH, CH, CHO, C e H ₂ O*	limoneno + γ-terpineno + β-pineno + citral + água + etanol, limoneno + linalol + acetato de linalila + água + etanol, limoneno + carvona + água + etanol

* Parâmetros compostos pelos grupos citados.

2.4 Otimização

De acordo com Boyd e Vandenberghe (2004) otimizar é escolher, dentre todas as opções possíveis, a melhor forma para executar uma tarefa respeitando suas restrições. Na indústria, a otimização se torna cada vez mais evidente e necessária, como por exemplo, quando é desejável que sejam determinados parâmetros para que a função custo seja a menor possível e a função lucro seja a maior possível.

De maneira geral, problemas de otimização objetivam minimizar ou maximizar (extremar) uma função numérica ou um conjunto de funções numéricas, de uma ou mais variáveis, que estão sujeitas a determinadas restrições (FRITZSCHE, 1978; CONVERSE, 1977). Os problemas de otimização são representados por modelos matematicamente definidos que buscam retratar com fidelidade a realidade física do problema estudado. A determinação do modelo matemático é uma etapa fundamental na resolução de problemas de otimização, pois deve representar adequadamente o problema real (GONÇALVES, 2011; FLETCHER, 1987). A obtenção de resultados coerentes depende fundamentalmente da habilidade na elaboração do modelo matemático, compreensão dos elementos essenciais do problema e senso crítico na interpretação dos resultados (FRITZSCHE, 1978).

A função matemática é uma representação do modelo matemático e esta é denominada função objetivo, sob a qual serão aplicadas regras para maximizar ou minimizar seus valores, satisfazendo suas restrições. Após a determinação da função objetivo, ou seja, a função que será otimizada, o problema é considerado estático durante todo o período de execução do método de otimização. Dessa forma pode-se enunciar simbolicamente o problema como apresentado na Equação 16 (GONÇALVES, 2011).

$$\begin{aligned} & \text{otimizar } f(x) \\ & x \in D \\ & \text{restrito a } f_i(x) \leq d_i, i = 1, \dots, m \end{aligned} \tag{16}$$

A Equação 16 pode ser enunciada como: otimizar (maximizar ou minimizar) a função objetivo $f(x)$ ($f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$), em que x contem as variáveis a serem otimizadas no espaço de busca D , sob as condições de funções de restrição do problema $f(x_1, x_2, \dots, x_m)$ (GONÇALVES, 2011; CONVERSE, 1977). Sumariamente, o problema de otimização matemática possui três pilares essenciais: a função objetivo, a qual será otimizada; o conjunto de variáveis, que determinam o espaço para obtenção da melhor solução; e as funções de restrições que devem ser atendidas (GONÇALVES, 2011).

De acordo com Gonçalves (2011), os problemas de otimização podem ser divididos em duas categorias problemas de maximização e problemas de minimização dependendo do valor estabelecido por x^* , denominado vetor ótimo ou solução do modelo. Dessa forma essa categorização é evidenciada na Equação 17.

$$\begin{aligned} f(x^*) &\leq f(x), \forall x \in D \text{ e } x \text{ possível} \rightarrow \text{problemas de minimização} \\ f(x^*) &\geq f(x), \forall x \in D \text{ e } x \text{ possível} \rightarrow \text{problemas de maximização} \end{aligned} \quad (17)$$

A classe de problemas de otimização, denominados problemas de programação provenientes de problemas práticos da indústria, comércio e setores governamentais tiveram suas soluções viabilizadas com o desenvolvimento dos computadores que permitiram a implementação dos métodos numéricos. Os problemas de programação normalmente não podem ser resolvidos por procedimentos clássicos de cálculo (FRITZSCHE, 1978). Como exemplo tem-se o método de inversão de matrizes para resolução de sistemas de equações que possui algumas desvantagens em sua aplicação prática como tempo de processamento elevado para o cálculo da matriz inversa quando o sistema possui um número elevado de variáveis.

2.4.1 Programação para funções não lineares

Os problemas de otimização podem ser divididos de acordo com as características discreta ou contínua das variáveis a serem otimizadas. A decisão entre Programação Linear ou Programação Não Linear esta baseada na linearidade das funções objetivo e funções de restrição de problemas de otimização contínuos (GONÇALVES, 2011).

Quando a função objetivo apresenta comportamento linear a região viável é convexa e possui um número de vértices finitos, denominados pontos extremos (máximos ou mínimos). Com a limitação do valor ótimo da função objetivo pode-se afirmar que pelo menos um vértice da região viável será ótimo, além de que movendo-se de um vértice para o vértice adjacente, o ponto ótimo será encontrado em um número finito de tentativas. Dessa forma, o algoritmo para execução do método de otimização para funções lineares será finito e com solução exata. Quando a função objetivo apresenta comportamento não linear as propriedades características de funções lineares podem ser violadas. Assim sendo, o algoritmo para execução do método de otimização para funções não lineares não atinge exatamente a solução, mas uma sequência de pontos é gerada e seu limite converge ao ponto ótimo. A condição de término do algoritmo de otimização de funções não lineares é estabelecida quando acredita-se que o ponto encontrado esta suficientemente próximo a solução da função (FRITZSCHE, 1978).

Para a resolução de funções não lineares são desenvolvidos algoritmos iterativos, em que um conjunto de procedimentos é repetido por um número finito de vezes para o cálculo do ponto ótimo. Assim, a partir de um ponto inicial x_0 , um novo ponto x_1 é calculado conforme o conjunto de regras estabelecido; a partir de x_1 , pelo mesmo conjunto de regras, um novo ponto x_2 é obtido e assim sucessivamente até que a condição de término seja alcançada. Os algoritmos iterativos de otimização diferem entre si pelo conjunto de regras que é aplicado nas iterações para que o ponto ótimo seja determinado (FRITZSCHE, 1978).

Outra importante consideração é a possibilidade de diferenciação da função objetivo, pois muitos métodos tradicionais de otimização só podem ser empregados se essa condição for satisfeita (GONÇALVES, 2011).

2.4.2 Determinação do ponto ótimo

O processo de determinação do ponto ótimo é executado com o objetivo de determinar o conjunto de valores para as variáveis, denominado ponto ótimo, que minimizem ou maximizem a função objetivo (CONVERSE, 1977).

Inicialmente é preciso definir de forma clara o que é um ótimo global e um ótimo local. Durante a busca pela solução da função objetivo, por vezes nos deparamos com extremos que podem ser definidos como ótimo locais ou globais.

O ponto ótimo global pode ser definido como o menor ou maior valor da função objetivo em toda a região viável, ou seja, todo o espaço de busca. Os pontos ótimos locais diferem do ótimo global por serem os menores ou maiores valores da função objetivo apenas nas vizinhanças do ponto em estudo. A Figura 1 ilustra a caracterização de ótimo local e ótimo global em duas dimensões (GONÇALVES, 2011).

Na Figura 1, o ponto A é denominado ótimo global da função e o ponto B é um ótimo local. A região evidenciada em preto no eixo x é denominada região de convergência do ponto A, ou seja, se o objetivo é minimizar a função todos os pontos que estiverem compreendidos nesse espaço serão direcionados para o ponto A. De forma análoga, a região evidenciada em vermelho é denominada região de convergência do ponto B (GONÇALVES, 2011).

Figura 1 – Identificação de ótimo global e local em duas dimensões

De acordo com Gonçalves (2011), ótimo local e ótimo global podem ser definidos simbolicamente pelas Equação 18 e 19, respectivamente.

$$\begin{aligned} f(x) &\leq f(y), \forall y \in \text{vizinhança} \rightarrow \text{minimização} \\ f(x) &\geq f(y), \forall y \in \text{vizinhança} \rightarrow \text{maximização} \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} f(x) &\leq f(y), \forall y \in D \rightarrow \text{minimização} \\ f(x) &\geq f(y), \forall y \in D \rightarrow \text{maximização} \end{aligned} \quad (19)$$

Os problemas de otimização podem ser classificados como unimodais ou multimodais. Os problemas unimodais possuem apenas um ótimo local, que também é ótimo global. Entretanto, problemas multimodais possuem vários ótimos locais, o que torna a busca pelo ótimo global mais complexa (GONÇALVES, 2011).

Na execução de algoritmos iterativos para otimização da função objetivo a localização inicial é selecionada arbitrariamente e a cada iteração uma nova localização deve ser determinada. Nesse processo de determinação da nova localização duas questões devem ser consideradas: qual a direção da nova localização em relação a anterior e a distância que será estabelecida entre as duas localizações. Neste contexto, a técnica de maior aplicabilidade é o uso da direção do gradiente da função com distância arbitrária (CONVERSE, 1977).

De acordo com Swokowski (1994), o gradiente da função $f(x,y)$ é a função vetorial expressa na Equação 20.

$$\nabla f(x, y) = f_x(x, y)\hat{i} + f_y(x, y)\hat{j} \quad (20)$$

A Equação 20 pode ser representada na forma diferencial como apresentado na Equação 21.

$$\nabla f(x, y) = i \frac{\partial f}{\partial x} + j \frac{\partial f}{\partial y} \quad (21)$$

Swokowski (1994) evidencia que o máximo da taxa de decréscimo da função $f(x, y)$ em $P(x, y)$ (ponto arbitrário) ocorre na direção de $-\nabla f(x, y)$ e que o máximo da taxa de acréscimo da função $f(x, y)$ em $P(x, y)$ ocorre na direção de $\nabla f(x, y)$.

O vetor gradiente tem grande importância em programação, pois a aplicação deste método parte de um ponto aleatório e pesquisando na direção do gradiente, em geral, resulta no mínimo ou máximo da função objetivo. O próprio gradiente é uma direção (FRITZSCHE, 1978).

Nesta dissertação de mestrado o objetivo foi determinar o mínimo da função objetivo (que será explicitada no item Material e Métodos), sendo assim a partir do próximo tópico serão abordados apenas métodos de minimização de funções, dessa forma os métodos de maximização de funções não serão mais citados.

2.4.3 Métodos descendentes

Segundo, Boyd e Vandenberghe (2004), os métodos descendentes tem o comportamento característico descrito pela Equação 22, exceto quando x^k é ótimo.

$$f(x^{(k+1)}) < f(x^k) \quad (22)$$

Os métodos descentes tem como objetivo encontrar a sequência x^k (Equação 23) que minimize a função objetivo.

$$x^{(k+1)} = x^{(k)} + t^{(k)} \Delta x^{(k)} \quad (23)$$

Na Equação 23, k , $t^{(k)}$ e Δx representam o número de iterações, o tamanho do passo na iteração k e a direção de busca, respectivamente. O tamanho do passo na iteração k deve assumir valores maiores que zero, exceto se $\Delta x^{(k)}$ for ótimo (BOYD; VANDENBERGHE, 2004). A eficiência do método será dada pelo número de iterações necessárias, quanto menor o valor de k , melhor é o método.

Os procedimentos padrão realizados para implementar métodos descendentes estão organizados de maneira sequencial e lógica na Tabela 4. Os diversos métodos descendentes são determinados pelas diferentes formas de serem executados os passos 1 e 2.

Tabela 4 – Algoritmo em português estruturado para métodos descendentes

Algoritmo geral Métodos Descendentes

Início

$x \in \text{dom } f$

Repita

1. Determinar a direção descendente Δx
2. Escolher o tamanho do passo t
3. Atualizar valor de $x \rightarrow x = x + t\Delta x$

Até que o critério de término seja satisfeito

Adaptado de: Boyd e Vandenberghe (2004).

Uma opção, considerada uma escolha natural, para a direção de busca é o negativo do gradiente da função, ou seja, $\Delta x = -\nabla f(x, y)$. A escolha dessa direção caracteriza o método do gradiente descendente, apresentado na Tabela 5 (BOYD; VANDENBERGHE, 2004).

Tabela 5 - Algoritmo em português estruturado para o método do gradiente descendente

Algoritmo método do gradiente descendente

Início

$x \in \text{dom } f$

Repita

1. Calcular delta $x \rightarrow \Delta x = -\nabla f(x, y)$
2. Escolher o tamanho do passo t
3. Atualizar valor de $x \rightarrow x = x + t\Delta x$

Até que o critério de término seja satisfeito

Adaptado de: Boyd e Vandenberghe (2004).

3. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de parâmetros para o modelo UNIFAC-VISCO por meio de um método numérico clássico, a partir de dados de viscosidade de sistemas modelo que representam as fases que podem ser formadas em processos de desterpenação por extração líquido-líquido dos seguintes óleos essenciais: limão (composto majoritariamente por limoneno, γ -terpineno, β -pineno e citral), bergamota (composto majoritariamente por limoneno, linalol e acetato de linalila) e hortelã (composto majoritariamente por limoneno e carvona), utilizando como solvente uma mistura de etanol e água, em diferentes composições, a 25°C.

Para isto, as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- Implementar o modelo UNIFAC-VISCO utilizando o Método do Gradiente Descendente para minimizar a função objetivo;
- Avaliar a capacidade preditiva dos parâmetros obtidos, utilizando como referência sistemas modelo semelhantes às fases formadas na desterpenação do óleo essencial de eucalipto, composto principalmente por limoneno e citrônella;
- Avaliar a relevância de cada um dos parâmetros de interação de grupos para o cálculo do desvio médio relativo global;
- Comparar os parâmetros obtidos no ajuste total de dados e os parâmetros obtidos por Chevalier et al. (1988) e Gaston-Bonhomme et al. (1994);
- Comparar com os resultados obtidos por Florido et al. (2014), que utilizou algoritmo genético para a obtenção dos parâmetros de interação.

4. Material e Métodos

4.1 Banco de dados

O banco de dados utilizado para otimização foi descrito por Florido *et al.* (2014). De forma sintética, o banco de dados possui 122 dados experimentais, proveniente de estudos de equilíbrio de fases para a desterpenação dos óleos de bergamota (CHIYODA *et al.*, 2011), limão (KOSHIMA *et al.*, 2012) e hortelã (OLIVEIRA *et al.*, 2013) realizados pelo LES.

Os grupos funcionais de interesse (Tabela 6) foram determinados conforme proposto por Florido (2014), para que os resultados pudessem ser comparados.

Tabela 6 – Divisão e quantificação dos grupos funcionais de interesse nos componentes estudados

Composto	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

Fonte: Florido (2014).

4.2 Linguagem de programação

O formato do banco de dados (Apêndice 1) e a estrutura do modelo UNIFAC-VISCO, extremamente matricial, foram alguns dos fatores determinantes para a escolha da linguagem MATLAB para o desenvolvimento desta dissertação.

O programa MATLAB permite executar cálculos de engenharia e operar matrizes de forma simples. Essa simplicidade deve ser atribuída ao seu pacote de funções que permite a resolução de problemas técnicos de maneira mais fácil que em outras linguagens de programação como C e Fortran, além de possuir independência de plataforma, pois tem suporte em muitos sistemas computacionais (CHAPMAN, 2009).

4.3 Divisão do experimento

Os parâmetros de interação entre os grupos funcionais (α_{nm}) foram determinados pelo ajuste dos dados de viscosidade experimental publicados por Florido et al. (2014) ao modelo UNIFAC-VISCO. Entretanto, como proposto por Florido et al. (2014) duas configurações de parâmetros foram adotadas. Na primeira configuração os parâmetros determinados por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994) foram mantidos fixos e os demais foram ajustados; na segunda configuração, todos os parâmetros foram ajustados. Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros previamente determinados e publicados por Gaston-Bonhomme *et al.* (1994).

Tabela 7 – Parâmetros de interação entre os grupos funcionais para o modelo UNIFAC-VISCO

α_{nm}	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH
CH ₂	0	66,53	859,5	1172,0	498,6
CH ₃	-709,5	0	11,86	-172,4	594,4
CO	586,2	-21,56	0	29,20	221,5
COO	541,6	-44,25	22,92	0	186,8
OH	-634,5	1209,0	664,1	68,35	0

Fonte: Gaston-Bonhomme et al. (1994)

Os dados experimentais e constantes utilizadas nesta dissertação foram organizados em uma planilha do Excel[®] para facilitar a importação e manipulação dos dados.

4.4 Função objetivo

Para determinar o ponto ótimo, no qual a função objetivo (Equação 24), assumisse o menor valor possível, foi desenvolvido um algoritmo (Apêndice 2) para implementação do método do gradiente descendente (descrito no item 2.4.3).

$$FO = 100 \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\eta_{calc} - \eta_{exp}|}{\eta_{exp}}}{N} \quad (24)$$

Na Equação 24, η_{calc} , η_{exp} e N representam os valores de viscosidade calculada, viscosidade experimental e número total de dados, respectivamente. A função objetivo também é denominada desvio médio relativo, termo utilizado na análise dos resultados.

4.5 Testes preliminares

Inicialmente, a fim de se conhecer o comportamento da função objetivo, foi desenvolvido um algoritmo que percorria a função buscando seus valores mínimos e alterava os valores dos elementos da matriz de parâmetros de interação para atingir o menor valor possível. Esse algoritmo foi executado partindo de diferentes pontos iniciais, sendo seis e quatorze pontos iniciais aleatórios para a primeira e segunda configuração, respectivamente. Nesses ensaios não foi aplicada nenhuma condição de limitação dos valores dos elementos da matriz de parâmetros de interação. Os resultados obtidos desses ensaios foram extremamente relevantes para as etapas posteriores, pois foi possível concluir que a função é mal comportada, ou seja, não possui um comportamento característico que permita inferir com precisão seu ponto ótimo mínimo, além de permitir a identificação da função como multimodal o que significa que a função possui vários mínimos locais.

Após a caracterização da função como mal comportada e multimodal, foi implementado o algoritmo aplicando o método do gradiente descendente (descrito no Item 2.4.3) e seguindo a primeira recomendação de Press et al. (2007) para otimização de funções multimodais, que baseia-se na busca por ótimos locais partindo de diferentes pontos iniciais. O algoritmo foi implementado, sendo em seguida aplicadas as restrições dos valores dos elementos da matriz de parâmetros de interação (valores entre -5000 e 5000). Os métodos de busca com diferentes valores iniciais se repetiam até que o valor da função objetivo não fosse alterado por cem iterações. Foram determinados dez pontos iniciais aleatórios (descritos no item 4.6) para cada configuração. Dessa forma, cada ponto inicial obtinha um ponto ótimo ao final da execução. A definição do melhor ponto ótimo foi baseada nos resultados gerados pela execução do algoritmo a partir de cada ponto inicial, sendo escolhido o ponto que fornecia o menor valor da função objetivo.

Assim, foi identificado que aplicando a primeira recomendação de Press et al. (2007) o ponto ótimo global não estava sendo atingido, ou seja, os pontos ótimos encontrados eram ótimos locais. Sendo assim, um terceiro algoritmo foi desenvolvido. Este novo algoritmo permitia a associação da primeira e segunda recomendação de Press et al. (2007) para resolução de funções multimodais. De acordo com a segunda recomendação de Press et al. (2007), foram feitas perturbações nas soluções encontradas a fim de melhor explorar o espaço de busca. Este algoritmo está descrito detalhadamente nos tópicos subsequentes.

4.6 Geração de pontos iniciais aleatórios

Para que o procedimento de otimização fosse realizado foi preciso partir de um ponto inicial aleatório. Com o objetivo que obter os melhores valores iniciais, diminuir o tempo de

busca pela solução e também conhecer o comportamento da função, foi aplicado o método de Monte Carlo, o qual se baseia em estimar a distribuição estatística de uma função observando amostras aleatórias de sua totalidade (UFPE, 2014).

Foram desenvolvidos dois programas para geração das matrizes iniciais de parâmetros de interação de grupos, que a partir de agora serão denominadas apenas matrizes alfa. O programa *gerador.m* objetivou a geração de matrizes alfa com a aleatorização de todos os parâmetros de interação (Apêndice 3), já o programa *gerador_c.m* (Apêndice 4) gerou matrizes mantendo os parâmetros de interação determinados por Chevalier et al. (1988) e Gaston-Bonhomme et al. (1994) fixos e aleatorizando apenas os demais.

A fim de garantir a repetibilidade desse procedimento, foi fixado o valor da semente da função *rand()* do MATLAB, sendo 17 e 23 para os programas *gerador.m* e *gerador_c.m*, respectivamente. Em cada programa foram geradas 10.000 matrizes, das quais foram selecionadas as 10 matrizes, de cada configuração, que apresentaram os menores valores da função objetivo.

4.7 Otimização

A parte de maior importância para o procedimento de otimização esta descrita no trecho do programa *segundaconfig.m* denominado otimização matriz alfa (Apêndice 2). A Figura 2 representa o fluxograma das ações realizadas no processo de otimização.

Após a importação dos dados experimentais e constantes necessários para o cálculo da função objetivo, o processo de otimização foi iniciado com a determinação do ponto de partida da busca (explicado no item 4.6) e a partir dessa etapa um procedimento iterativo foi estabelecido enquanto a condição de término de ter as matrizes perturbadas por 60 vezes não fosse atingida.

Para execução do algoritmo do gradiente descendente foi necessária a construção de duas funções: *calc_DMR.m* e *calc_DMR_delta.m*. A função *calc_DMR.m* (Apêndice 5) calcula o valor da função objetivo tendo como parâmetro a matriz alfa, ou seja, a matriz que contem os valores dos 81 parâmetros de interação dos grupos funcionais, objeto de estudo deste trabalho. A função *calc_DMR_delta.m* (Apêndice 6) também calcula o valor da função objetivo, mas esta função fornece os valores da função objetivo dos pontos adjacentes ao ponto em estudo (distância $\pm 0,5$), para promover o cálculo da derivada, e tem como parâmetros a matriz alfa e a localização dos pontos adjacentes, sendo um negativo o ponto antecessor (distância $-0,5$) e um positivo o ponto sucessor (distância $+0,5$) ao elemento em da matriz alfa em análise.

Para cada elemento da matriz alfa foi calculada direção de busca a ser seguida. Este cálculo foi efetuado considerando a aproximação linear da função nos pontos adjacentes ao ponto em estudo e assim permitindo obtenção da derivada nesse ponto.

Figura 2 – Fluxograma de ações realizadas no processo de otimização

Após o cálculo da derivada, o elemento da matriz alfa é atualizado seguindo a regra $x = x + t\Delta x$, em que Δx é o gradiente descendente da função no ponto em estudo (descrito no item 2.4.3). Depois da atualização dos parâmetros, os limites para os elementos da matriz alfa foram aplicados, delimitando-os entre -5000 e 5000 para que os parâmetros de interação de grupos tenham significado físico resultando no cálculo do novo valor da função objetivo. O valor do passo t foi determinado com o objetivo de acelerar o processo de otimização, sendo que as taxas correspondentes a todos os elementos da matriz alfa foram inicializadas com o valor de 100 e no caso do valor da função objetivo sofrer um incremento a atualização do elemento da matriz alfa é rejeitada e o valor da taxa para este elemento é dividido por 10. Caso contrário, o valor da taxa para este elemento é multiplicado por 10 (WINANDY et al., 2007).

O procedimento descrito acima foi repetido para cada elemento da matriz alfa até que o valor da função objetivo não fosse alterado significativamente por 100 iterações. Ao final de 100 iterações sem alteração significativa do valor da função objetivo, a matriz alfa encontrada, ponto ótimo que poderia ser local ou global, foi perturbada aleatoriamente com a soma ou subtração de 10% do valor de cada elemento. Dessa forma, o processo de ajuste de elementos da nova matriz alfa recomeçou, sendo que o algoritmo só foi encerrado após a perturbação de 60 matrizes.

Nas Figuras 3 a 8 estão apresentados o procedimento de otimização seguindo as recomendações de Press et al. (2007). A Figura 3 ilustra uma função mal comportada e multimodal, que tem o ponto ótimo local A e o ponto ótimo global B. O processo de busca pelo ponto ótimo que minimize a função está marcado como Início. No processo iterativo de busca pelo ponto ótimo, que acontece por meio da atualização dos elementos da matriz alfa na direção do gradiente da função (descrito no item 4.3.2), o objetivo de encontrar o menor valor possível da função é atingido quando o algoritmo encontra a localização do ponto A (Figura 4). Entretanto, como pode ser observado, o ponto A não é o ponto ótimo global e a fim de melhor explorar o espaço de busca, a solução encontrada é perturbada e o ponto C é agora o novo ponto de partida para a busca do ponto ótimo (Figura 5). No novo processo de busca pode-se observar que partindo do ponto C o algoritmo também encontrará a localização do ponto A como ponto ótimo (Figura 6). Dessa forma a solução é novamente perturbada e o ponto D passa a ser o novo ponto de partida para a busca do ponto ótimo (Figura 7). Como pode ser observado na Figura 8, iniciando a busca do ponto de partida D o algoritmo encontrará a localização do ponto B como ponto ótimo, o qual corresponde ao ponto ótimo global da função.

Figura 3 – Ponto de início da busca pelo ponto ótimo

Figura 4 – Ponto ótimo a partir do ponto de início da busca

Figura 5 – Primeira perturbação da solução

Figura 6 – Ponto ótimo obtido após a primeira perturbação da solução

Figura 7 – Segunda perturbação da solução

Figura 8 – Ponto ótimo após a segunda perturbação da solução

Os resultados foram analisados buscando encontrar valores próximos ao ponto ótimo global, após a execução do programa para os 10 diferentes pontos iniciais, de cada configuração. Caso a proximidade dos pontos não fosse satisfatória o ponto com menor valor da função objetivo foi determinado como ponto ótimo global, para cada configuração.

4.8 Análise de contribuição dos parâmetros de interação de grupos no desvio médio relativo

Para identificação dos parâmetros de interação de grupos que possuem maior contribuição no cálculo de desvio médio relativo global foi desenvolvido um algoritmo que efetua a variação individual dos parâmetros em um intervalo de 2000 pontos com passo de 5 pontos. Em cada ponto o desvio médio global foi calculado e seu valor armazenado em uma variável acumuladora. Sendo assim, ao final de todas as variações o somatório do desvio médio global associado a cada parâmetro foi apresentado e o parâmetro de maior contribuição foi aquele que apresentou maior valor do somatório.

5. Resultados e discussão

5.1 Geração de pontos iniciais aleatórios

Os programas *gerador.m* e *gerador_c.m* foram executados no início da execução desse projeto gerando matrizes aleatórias para a primeira e segunda configuração, respectivamente. Foram selecionadas as 10 matrizes com os menores desvios médios relativos para cada configuração, os resultados estão listados na Tabela 8. Essas matrizes foram utilizadas como as matrizes iniciais no programa de otimização.

Tabela 8 – Desvios médios relativos das viscosidades associados as matrizes iniciais

Primeira configuração		Segunda configuração	
Arquivo Matriz	DMR	Arquivo Matriz	DMR
matriz01_c.mat	44,025	matriz01.mat	50,662
matriz02_c.mat*	46,539	matriz02.mat	66,687
matriz03_c.mat	60,986	matriz03.mat*	69,371
matriz04_c.mat	62,144	matriz04.mat	74,434
matriz05_c.mat	65,348	matriz05.mat	75,761
matriz06_c.mat	65,955	matriz06.mat	77,353
matriz07_c.mat	67,520	matriz07.mat	79,067
matriz08_c.mat	68,081	matriz08.mat	79,870
matriz09_c.mat	70,830	matriz09.mat	80,306
matriz10_c.mat	70,887	matriz10.mat	82,269

*matrizes que forneceram os parâmetros ótimos após procedimento de otimização.

5.2 Otimização

A otimização da função objetivo foi realizada utilizando o método do gradiente descendente. Os valores ótimos dos parâmetros de interação entre grupos (α_{nm}) estão listados nas Tabela 9 e Tabela 10 para a primeira e segunda configuração, respectivamente.

Tabela 9 – Parâmetros de interação de grupos UNIFAC-VISCO para 1º configuração a 25°C

α_{nm}	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH	CH	CHO	C	H ₂ O
CH ₂	0*	66,5*	859,5*	1172,0*	498,6*	-2065,9	-3789,5	-2932,5	-154,3
CH ₃	-709,5*	0*	11,9*	-172,4*	594,4*	-814,7	5000,0	-3645,0	-855,4
CO	586,2*	-21,6*	0*	29,2*	221,5*	415,1	-2354,0	804,0	5000,0
COO	541,6*	-44,2*	22,9*	0*	186,8*	-5000,0	1019,3	2941,1	-1397,6
OH	-634,5*	1209,0*	664,1*	68,3*	0*	5000,0	5000,0	4009,5	557,6
CH	-2373,3	-837,4	-349,8	-2175,2	-475,3	0	-4935,1	-1267,4	107,6
CHO	5000,0	1437,2	4455,0	-1407,4	-376,0	-1407,5	0	-2253,5	32,3
C	-3367,2	2239,4	119,6	-4500,0	2017,9	-176,4	-3019,0	0	-3737,6
H ₂ O	-1747,3	690,3	5000,0	-2020,4	397,9	5000,0	5000,0	-1676,6	0

*Parâmetros de interação publicados por Gaston-Bonhomme(1994).

Tabela 10 - Parâmetros de interação de grupos UNIFAC-VISCO para 2º configuração a 25°C

α_{nm}	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH	CH	CHO	C	H ₂ O
CH ₂	0	-3837,7	-4780,6	5000,0	312,3	-398,5	5000,0	312,5	839,8
CH ₃	-4059,0	0	4999,3	-4975,1	556,6	-2266,0	-4004,7	1354,0	-665,6
CO	-3632,2	4780,3	0	-2,1	-485,9	-2379,4	-973,5	-1793,1	5000,0
COO	-1566,1	4946,7	4455,0	0	-300,8	-4391,3	-3469,8	666,7	-1514,3
OH	-14,9	660,0	5000,0	5000,0	0	2566,5	4999,1	3096,4	-644,5
CH	-1571,4	-2504,8	-3404,5	-2884,8	-513,5	0	4774,8	138,0	-1326,1
CHO	5000,0	-3553,9	-5000,0	1259,8	-450,0	4940,8	0	3662,7	5,9
C	-996,0	2878,7	-3501,4	-1093,7	-4322,7	3657,1	2151,6	0	2508,5
H ₂ O	1447,3	-2325,1	5000,0	5000,0	16,8	5000,0	5000,0	-638,0	0

O valor ótimo dos parâmetros de interação entre grupos (α_{nm}) da primeira configuração foi obtido na execução do programa *primeiraconfig.m* (Apêndice 7) com a matriz alfa inicial de desvio médio relativo igual a 46,539 (matriz02_c.mat). O ponto ótimo foi alcançado na sexta perturbação das matrizes. Já os resultados encontrados para a segunda configuração foram obtidos na execução do programa *segundaconfig.m* com a matriz alfa inicial de desvio médio relativo igual a 69,371 (matriz03.m), no qual o ponto ótimo foi encontrado na perturbação de número 58 das matrizes.

Na Tabela 11 estão listados os desvios médios relativos para as duas configurações desse experimento. A primeira configuração, na qual os parâmetros de interação determinados previamente por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994) são mantidos fixos, resultou em um desvio médio relativo global de 1,366. A segunda configuração, na qual todos os parâmetros de interação são ajustados, resultou em um desvio médio relativo global de 1,042.

Tabela 11 – DMR para as viscosidades dos sistemas de óleos essenciais estudados, a 25°C

Sistema	w_{AS}^a *	1º Configuração		2º Configuração	
		DMR	Intervalo	DMR	Intervalo
Óleo essencial de Bergamota	0,2849	1,114	0,313 – 2,361	1,113	0,000 – 2,859
	0,3085	1,175	0,003 – 2,534	0,827	0,001 – 2,066
	0,3357	1,879	0,002 – 5,734	1,868	0,345 – 4,370
	0,4215	2,771	0,077 – 5,127	1,385	0,000 – 4,724
Óleo essencial de Limão	0,2378	1,338	0,086 – 2,780	0,962	0,000 – 3,488
	0,2825	0,918	0,000 – 2,413	0,907	0,145 – 2,787
	0,3540	0,855	0,000 – 2,445	0,669	0,010 – 2,151
	0,4025	1,338	0,000 – 5,490	1,226	0,020 – 6,488
Óleo essencial de Hortelã	0,2364	1,868	0,171 – 3,420	1,205	0,001 – 3,302
	0,2904	0,808	0,000 – 1,988	0,643	0,000 – 1,475
	0,3133	0,963	0,003 – 2,918	0,659	0,018 – 2,071
DMR Global		1,366		1,042	

* Fração mássica de água no etanol

A segunda configuração do experimento apresentou desvio médio relativo global menor que a primeira configuração, o que era esperado e pode ser justificado pelo ajuste total de parâmetros de interação de grupos aos dados deste experimento. Em contrapartida, os parâmetros da segunda configuração tornam-se restritos a misturas de composição semelhantes as utilizadas na otimização, não proporcionando o caráter genérico que se

esperava para o UNIFAC-VISCO. Entretanto, o desvio médio relativo global da primeira configuração apresentou-se satisfatório comparado com os desvios médios relativos obtido por Chevalier et al.(1988) na determinação dos parâmetros de interação dos grupos CH_2 , CH_3 , CO e COO , que variam de 0,358 a 2,78, na qual foram utilizados sistemas binários simples de hidrocarbonetos, cetonas e ésteres. Considerando a complexidade das misturas dos óleos essenciais utilizados neste experimento, a matriz de parâmetros resultante da otimização da primeira configuração confere uma estimativa inicial satisfatória para suas viscosidades.

No estudo realizado por Florido *et al.* (2014) (no qual foram utilizados os mesmos dados experimentais, mas algoritmo genético como método de otimização) os resultados de desvio médio relativo para a primeira e segunda configuração foram de 1,70 e 0,68, respectivamente. Comparando com os resultados listados na Tabela 11, pode-se observar que os valores ótimos para os parâmetros de interação de grupos obtido nesse experimento, para a primeira configuração, proporcionam desvio médio relativo menor (DMR igual a 1,366) que os determinados por Florido *et al.* (2014) (DMR igual 1,70). Para a segunda configuração, tem-se a situação inversa, os parâmetros determinados por Florido et al. (2014) possuem desvio médio relativo menor (DMR igual a 0,68) que os determinados nesse trabalho (DMR igual a 1,042). As diferenças encontradas nos resultados podem ser atribuídas a implementação do modelo UNIFAC-VISCO e restrições aplicadas a função objetivo por cada autor.

Nas Figura 9 e 10 estão apresentados o comportamento do modelo UNIFAC-VISCO no cálculo das viscosidades das fases ricas em solvente e compostos terpênicos, respectivamente, em função da fração mássica do linalol, para o sistema limoneno + linalol + acetato de linalila + água + etanol. O linalol é o composto responsável pelo aroma característico do óleo de bergamota, além de apresentar maior viscosidade dentre seus componentes.

Figura 9 – Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4215$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 10 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema modelo de óleo essencial de bergamota em função da fração mássica de linalol: ($\square$) $w_{AS} = 0,2849$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,3085$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3357$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4215$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração

Para melhor avaliação do desempenho das duas configurações na Tabela 12 estão apresentados os desvios médios relativos de forma detalhada para o óleo de bergamota e nas Figura 11 e Figura 12 são apresentados os desvios médios das viscosidades dinâmicas (Equação 25) da fase solvente e terpênica, respectivamente.

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{(\eta_{calc} - \eta_{exp})}{\eta_{exp}} \quad (25)$$

Figura 11 – Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de bergamota 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, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Figura 12 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de bergamota 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, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Tabela 12 - DMR para as viscosidades dos sistemas modelo de óleo de bergamota, a 25°C

Sistema óleo de bergamota	w_{AS}^a *	1° Configuração		2° Configuração	
		DMR	Intervalo	DMR	Intervalo
Fase Solvente	0,2849	1,356	0,399 – 2,361	1,490	0,014 – 2,859
	0,3085	1,117	0,003 – 2,534	0,944	0,022 – 2,066
	0,3357	1,892	0,295 – 3,936	1,675	0,345 – 3,672
	0,4215	2,092	0,077 – 5,127	1,878	0,000 – 4,724
DMR(FS)		1,627		1,505	
Fase Terpênica	0,2849	0,872	0,313 – 1,446	0,736	0,000 – 1,511
	0,3085	1,232	0,215 – 2,499	0,711	0,001 – 1,705
	0,3357	1,867	0,002 – 5,734	2,061	0,782 – 4,370
	0,4215	3,450	1,486 – 4,659	0,893	0,084 – 2,268
DMR(FT)		1,856		1,146	
DMR Global		1,742		1,325	

Como pode ser observado nas Figura 9 a Figura 12 a primeira configuração de parâmetros de interação de grupos apresenta maior exatidão para determinação das viscosidades dinâmicas da fase solvente (DMR igual a 1,627), enquanto a segunda configuração apresenta maior exatidão para determinação das viscosidades dinâmicas da fase terpênica (DMR igual a 1,146). De forma geral, considerando a fase solvente e terpênica, as duas configurações de parâmetros apresentam desempenho satisfatório (DMR global igual a 1,742, primeira configuração; DMR global igual a 1,325, segunda configuração) para determinação das viscosidades do sistema modelo de óleo de bergamota.

Na Figura 13 e na Figura 14 estão apresentados o comportamento do modelo UNIFAC-VISCO para o cálculo das viscosidades das fases ricas em solvente e compostos terpênicos, respectivamente, para o sistema modelo de óleo de limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + água + etanol). As viscosidades dinâmicas estão plotadas em função da fração mássica do citral, que é o composto responsável pelo aroma característico do óleo de limão e também apresenta maior viscosidade dentre seus componentes. A fim de detalhar o comportamento das duas configurações, na Tabela 13 estão apresentados os desvios médios relativos para o sistema modelo de óleo de limão e na Figura 15 e Figura 16 são apresentados os desvios médios das viscosidades dinâmicas (Equação 25) da fase solvente e terpênica, respectivamente.

Figura 13 - Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema modelo de óleo essencial de limão em função da fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4025$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 14 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema modelo de óleo essencial de limão em função da fração mássica de citral: ($\square$) $w_{AS} = 0,2378$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2825$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3540$; ($\diamond$) $w_{AS} = 0,4025$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 15 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de limão em função da fração mássica de citral: (■/□) $w_{AS} = 0,2378$; (●/○) $w_{AS} = 0,2825$; (▲/△) $w_{AS} = 0,3540$; (◆/◇) $w_{AS} = 0,4025$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Figura 16 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de limão em função da fração mássica de citral: (■/□) $w_{AS} = 0,2378$; (●/○) $w_{AS} = 0,2825$; (▲/△) $w_{AS} = 0,3540$; (◆/◇) $w_{AS} = 0,4025$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Tabela 13 - DMR para as viscosidades do sistemas modelo de óleos de limão, a 25°C

Sistema óleo de limão	w_{As}^a	1º Configuração		2º Configuração	
		DMR	Intervalo	DMR	Intervalo
	0,2378	1,654	0,353 – 2,778	1,003	0,093 – 2,091
Fase	0,2825	0,688	0,000 – 1,487	0,712	0,164 – 1,555
Solvente	0,3540	0,947	0,211 – 2,445	0,766	0,050 – 2,152
	0,4025	0,389	0,000 – 0,713	0,547	0,000 – 1,230
DMR(FS)		0,919		0,757	
	0,2378	1,022	0,086 – 2,514	0,922	0,000 – 3,488
Fase	0,2825	1,147	0,155 – 2,413	1,101	0,145 – 2,787
Terpênica	0,3540	0,763	0,000 – 1,759	0,573	0,010 – 0,943
	0,4025	2,287	0,070 – 5,490	1,904	0,021 – 6,488
DMR(FT)		1,305		1,125	
DMR Global		1,112		0,941	

Como pode ser observado nas Figura 13 a 16 as duas configurações de parâmetros de interação de grupos apresenta maior exatidão para determinação das viscosidades dinâmicas da fase solvente (DMR igual a 0,919, primeira configuração; DMR igual a 0,757, segunda configuração). Considerando as configurações de parâmetros de maneira global, ambas apresentam desempenho satisfatório (DMR global igual a 1,112, primeira configuração; DMR global igual a 0,941, segunda configuração) para determinação das viscosidades do sistema modelo de óleo de limão.

Também foi estudado o comportamento do modelo UNIFAC-VISCO das fases ricas em solvente e compostos terpênicos para o sistema modelo de óleo de hortelã (limoneno + carvona + água + etanol), (Figura 17 e Figura 18, respectivamente). As viscosidades dinâmicas estão plotadas em função da fração mássica da carvona, que como nas outras análises foi escolhida por ser o composto responsável pelo aroma característico do óleo de hortelã e também por apresentar a maior viscosidade dentre seus componentes. Para um estudo mais aprofundado do comportamento das duas configurações, na Tabela 14 estão detalhados os desvios médios relativos para o sistema modelo de óleo de hortelã e nas Figura 19 e 20 são apresentados os desvios médios das viscosidade dinâmicas (Equação 25) das fases solvente e terpênica, respectivamente.

Figura 17 - Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema modelo de óleo essencial de hortelã em função da fração mássica da carvona: ($\square$) $w_{AS} = 0,2364$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2904$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3133$; (- -) utilizando parâmetros da primeira configuração; (- -) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 18 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema modelo de óleo essencial de hortelã em função da fração mássica da carvona: ($\square$) $w_{AS} = 0,2364$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2904$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3133$; (- -) utilizando parâmetros da primeira configuração; (- -) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 19 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de hortelã em função da fração mássica da carvona: (■/□) $w_{AS} = 0,2364$; (●/○) $w_{AS} = 0,2904$; (▲/△) $w_{AS} = 0,3133$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Figura 20 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de hortelã em função da fração mássica da carvona: (■/□) $w_{AS} = 0,2364$; (●/○) $w_{AS} = 0,2904$; (▲/△) $w_{AS} = 0,3133$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Tabela 14 - DMR para as viscosidades do sistemas modelo de óleos de hortelã, a 25°C

Sistema óleo de hortelã	w_{AS}^a	1º Configuração		2º Configuração	
		DMR	Intervalo	DMR	Intervalo
Fase Solvente	0,2364	2,367	1,151 – 3,420	0,870	0,127 – 1,621
	0,2904	1,045	0,467 – 1,988	0,752	0,000 – 1,476
	0,3133	0,964	0,282 – 2,086	0,681	0,160 – 1,547
DMR(FS)		1,483		0,772	
Fase Terpênica	0,2364	1,370	0,171 – 2,221	1,541	0,000 – 3,302
	0,2904	0,571	0,000 – 1,840	0,535	0,005 – 1,004
	0,3133	0,962	0,003 – 2,918	0,637	0,018 – 2,072
DMR(FT)		0,968		0,918	
DMR Global		1,226		0,845	

Os resultados para o sistema modelo de óleo de hortelã apresentados nas Figura 17 a 20 evidenciam que a primeira configuração de parâmetros de interação de grupos apresenta maior exatidão para determinação das viscosidades dinâmicas da fase terpênica (DMR igual a 0,968), enquanto a segunda configuração proporciona um melhor desempenho na determinação das viscosidades da fase solvente (DMR igual a 0,772). De maneira global, ambas apresentam desempenho satisfatório (DMR global igual a 1,226, primeira configuração; DMR global igual a 0,845, segunda configuração) para determinação das viscosidades do sistema modelo de óleo de hortelã.

5.3 Predição

A capacidade preditiva dos novos parâmetros de interação de grupos foi avaliada utilizando sistemas provenientes do processo de desterpenação do óleo essencial de eucalipto utilizando como solvente etanol hidratado (GONÇALVES *et al.*, 2014). Deve-se ressaltar que esses dados não foram utilizados no processo de otimização. Nas Figura 21 e 22 estão apresentados os comportamento do modelo UNIFAC-VISCO das fases ricas em solvente e compostos terpênicos, respectivamente, para o óleo essencial de eucalipto (limoneno + citronelal + etanol + água). As viscosidades dinâmicas estão plotadas em função da fração mássica do citronelal. Para estudar o comportamento das duas configurações na Tabela 15 estão apresentados os desvios médios relativos para o óleo essencial de eucalipto e nas Figura 23 e Figura 24 são apresentados os desvios médios das viscosidades dinâmicas (Equação 25) da fase solvente e terpênica, respectivamente

Figura 21 - Viscosidade dinâmica da fase solvente para o sistema de óleo essencial de eucalipto em função da fração mássica da citronelal: ($\square$) $w_{AS} = 0,2350$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2644$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3264$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 22 - Viscosidade dinâmica da fase terpênica para o sistema de óleo essencial de eucalipto em função da fração mássica da citronelal: ($\square$) $w_{AS} = 0,2350$; ($\circ$) $w_{AS} = 0,2644$; ($\triangle$) $w_{AS} = 0,3264$; (---) utilizando parâmetros da primeira configuração; (---) utilizando parâmetros da segunda configuração

Figura 23 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase solvente do óleo de eucalipto em função da fração mássica da citronela: $(\blacksquare/\square) w_{AS} = 0,2350$; $(\bullet/\circ) w_{AS} = 0,2644$; $(\blacktriangle/\triangle) w_{AS} = 0,3264$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Figura 24 - Desvios relativos entre as viscosidades dinâmicas calculadas e experimental para a fase terpênica do óleo de eucalipto em função da fração mássica da citronela: $(\blacksquare/\square) w_{AS} = 0,2350$; $(\bullet/\circ) w_{AS} = 0,2644$; $(\blacktriangle/\triangle) w_{AS} = 0,3264$; símbolos sólidos, primeira configuração; símbolos abertos, segunda configuração

Tabela 15 - DMR para as viscosidades dos sistemas de óleos de eucalipto, a 25°C

Sistema óleo de eucalipto	w_{AS}^a	1º Configuração		2º Configuração	
		DMR	Intervalo	DMR	Intervalo
Fase Solvente	0,2350	10,342	1,856 – 16,870	5,343	0,224 – 10,231
	0,2644	7,082	1,367 – 13,819	4,054	0,121 – 8,505
	0,3264	4,976	0,446 – 9,011	3,319	0,499 – 6,189
DMR(FS)		7,467		4,238	
Fase Terpênica	0,2350	25,407	1,294 – 44,351	2,849	0,217 – 9,527
	0,2644	26,547	0,595 – 47,250	2,873	0,169 – 9,466
	0,3264	28,790	0,076 – 49,270	3,829	0,579 – 8,744
DMR(FT)		26,915		3,184	
DMR Global		17,191		3,711	

Os resultados apresentados nas Figura 21 a 24 mostram o comportamento das duas configurações de parâmetros de interação de grupos para a fase solvente e fase terpênica do sistema de óleo de eucalipto. É possível notar que, na primeira configuração, o modelo demonstrou capacidade preditiva relativamente baixa (DMR global igual a 17,191, primeira configuração; DMR global igual a 3,711, segunda configuração), principalmente para a fase terpênica (DMR igual a 26,915). Esse fato pode ser explicado pelo conjunto de parâmetros obtidos na segunda configuração, reajustando os parâmetros da literatura aos dados experimentais que possuíam composição muito semelhantes a do sistema de óleo essencial de eucalipto. Neste sistema, o único componente que não estava presente em nenhuma das misturas utilizadas na otimização, era o citronelal, que possuía os mesmos grupos funcionais do citral (presente no óleo essencial de limão). Já na primeira configuração, foram utilizados os parâmetros fixados obtidos por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994), obtidos por meio da correlação do modelo com as viscosidades experimentais de misturas contendo componentes que não fazem parte da composição do sistema de óleo de eucalipto, o que interfere fortemente no cálculo de desvio médio relativo.

A etapa de predição com dados externos aos utilizados na otimização também foi realizada por Florido *et al.* (2014), a qual apresentou desvios médios relativos de 3,56 e 1,83 para a primeira e segunda configuração, respectivamente. Em ambas configurações os desvios médios relativos encontrados por Florido *et al.* (2014) foram menores que os obtidos nesse trabalho (DMR global igual a 17,191 e 3,711, para primeira e segunda configuração

respectivamente). Entretanto, de acordo com os resultados apresentados na etapa de otimização, acredita-se que os parâmetros de interação de grupos apresentados por Florido *et al.* (2014) para a primeira configuração não atingiram o mínimo global da função objetivo, visto que os determinados pelo método do gradiente descendente apresentaram desvio médio relativo global menor.

Também pode ser observado que os desvios relativos para a predição do sistema de óleo essencial de eucalipto, majoritariamente, são negativos, comportamento não observado para os sistemas modelo de óleo de bergamota (Figura 11 e 12), limão (Figura 15 e 16) e hortelã (Figura 19 e 20). Este mesmo comportamento também foi observado por Florido *et al.* (2014).

5.4 Análise de contribuição dos parâmetros de interação de grupos no desvio médio relativo

Nas Figura 25 e 26 estão apresentados os resultados do estudo de identificação dos parâmetros de interação de grupos que possuem maior contribuição no desvio médio relativo global para cada configuração. É possível inferir que na primeira configuração os parâmetros de maior relevância para o desvio médio global são os relacionados aos pares de grupos CH-CH₃ e CH-CH₂. Para a segunda configuração temos que os parâmetros de maior importância para cálculo do desvio médio relativo global são os relacionados aos pares de grupos OH-H₂O e H₂O-OH. Essa análise corrobora com os resultados apresentados na predição de viscosidades do sistema do óleo essencial de eucalipto, pois como pode-se observar, os parâmetros de maior relevância para o cálculo do desvio médio relativo para a primeira configuração envolvem os grupos CH, CH₂ e CH₃, grupos estes que formam o agrupamento representativo da única molécula do sistema que não estava presente na etapa de otimização, o citronelal. Esse estudo demonstra que a interação entre os grupos identificados como maiores contribuintes do desvio médio global é extremamente importante e encontrar seus valores ótimos tem maior relevância sobre os demais parâmetros, para esse conjunto de dados.

Figura 25 – DMR em função dos dois parâmetros mais significativos para a primeira configuração: $\alpha[6,1] = \text{CH-CH}_3$; $\alpha[6,2] = \text{CH-CH}_2$

Figura 26 – DMR em função dos dois parâmetros mais significativos para a segunda configuração: $\alpha[3,8] = \text{OH-H}_2\text{O}$; $\alpha[8,3] = \text{H}_2\text{O-OH}$

Analisando a matriz de parâmetros de interação de grupos inicial para cada configuração e suas respectivas matrizes de valores ótimos foi possível identificar que todos os parâmetros de interação que envolvem o grupo funcional C não apresentaram nenhuma modificação para ambas. Esse fato demonstra que o grupo funcional C não tem relevância para o cálculo do desvio médio global, sendo assim em estudos futuros esse grupo funcional pode ser excluído, diminuindo o tempo de processamento dos dados.

Na Tabela 16 estão apresentadas as diferenças absolutas entre os parâmetros da primeira configuração e os parâmetros de interação de grupos determinados por Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994). Como pode ser observado, os valores ótimos dos parâmetros diferiram significativamente entre as abordagens, o que pode ser justificado pelo banco de dados utilizado na otimização, enquanto Chevalier *et al.* (1988) e Gaston-Bonhomme *et al.* (1994) utilizaram sistemas binários simples de hidrocarbonetos, cetonas e ésteres; o banco de dados utilizado nesse experimento foi composto de sistemas modelos de óleos essenciais de bergamota (limoneno + linalol + acetato de linalila + água + etanol), limão (limoneno + γ -terpineno + β -pineno + citral + água + etanol) e hortelã (limoneno + carvona + água + etanol), misturas que apresentam maior complexidade.

Tabela 16 – Diferenças absolutas entre os parâmetros da primeira configuração e os parâmetros de interação de grupos determinados por Chevalier (1988) e Gaston-Bonhomme (1994)

α_{nm}	CH ₂	CH ₃	CO	COO	OH
CH ₂	0	3904,3	5640,1	3828,0	186,3
CH ₃	3349,5	0	4987,5	4802,7	37,8
CO	4218,4	4801,9	0	31,3	707,4
COO	2107,7	4991,0	4432,1	0	487,6
OH	619,6	549,0	4335,9	4931,6	0

Entretanto, os parâmetros que possuem a configuração X-OH e os parâmetros CO-COO, OH-CH₂ e OH-CH₃ apresentaram diferenças relativamente pequenas (quando avaliado todas as diferenças), o que pode indicar uma tendência de valores para esses parâmetros independente do banco de dados utilizado. Para verificar essa hipótese seriam necessários mais experimentos com banco de dados constituídos de misturas diversificadas.

6. Conclusão

Neste trabalho as viscosidades dos sistemas modelo para óleos essenciais de bergamota, limão e hortelã foram utilizadas para a obtenção de 72 parâmetros de interação do modelo UNIFAC-VISCO por meio do método de otimização denominado gradiente descendente. No estudo comparativo dos resultados dos diferentes métodos de otimização (gradiente descendente e algoritmo genético) esperava-se encontrar os mesmos resultados, no entanto, isso não ocorreu. Em comparação com o método de otimização do algoritmo genético, o gradiente descendente demonstrou melhor desempenho apenas quando uma abordagem genérica de dados foi utilizada, ou seja, quando parâmetros previamente determinados por outros autores foram mantidos fixos. De forma geral, o método do gradiente descendente apresentou resultados satisfatórios na etapa de otimização.

O processo de otimização demonstrou que os parâmetros de interação que envolvem o grupo C não contribuem para o cálculo do desvio médio relativo, provando que estes parâmetros devem ser removidos de análises futuras. Os parâmetros de interação de maior contribuição para o cálculo do desvio médio relativo foram determinados, sendo CH-CH₃ e OH-H₂O para a primeira e segunda configuração, respectivamente.

A capacidade preditiva dos parâmetros determinados foi avaliada utilizando o sistema de óleo essencial de eucalipto apresentando resultados satisfatórios apenas para a configuração em que todos os parâmetros de interação foram otimizados, evidenciando a necessidade de avaliação do banco de dados utilizado para obtenção de todos os parâmetros já determinados. A simplicidade dos sistemas utilizados no processo de otimização pode diminuir a capacidade preditiva do modelo UNIFAC-VISCO para sistemas complexos. Esse resultado também implica em analisar o modelo UNIFAC-VISCO, pois é necessário avaliar se o mesmo consegue reportar com fidelidade o comportamento real das misturas.

O método do gradiente descendente mostrou-se uma ferramenta útil para resolução de problemas de otimização em engenharia de alimentos, embora possua a desvantagem de demandar um tempo de processamento maior que, por exemplo, o método do algoritmo genético.

7. Referências Bibliográficas

ARCE, A. et al. Citrus essential oil deterpenation by liquid-liquid extraction. **The Canadian Journal of Chemical**, v. 83, p. 366-370, abril 2005.

BAJIC, D. M. et al. Experimental measurements and modelling of volumetric properties, refractive index and viscosity of selected binary systems with butyl lactate at 288.15 - 323.15 K and atmospheric pressure. New UNIFAC-VISCO interaction parameters. **Thermochimica Acta**, v. 562, p. 42-55, 2013.

BOYD, S.; VANDENBERGHE, L. **Convex Optimization**. 1ª. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

BURT, S. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods - a review. **International Journal of Food Microbiology**, v. 94, p. 223-253, março 2004.

CHÁFER, A. et al. Liquid-liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol +water at different temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, p. 72-76, setembro 2005.

CHAPMAN, S. J. **Programação em MATLAB para engenheiros**. 1ª. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2009.

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

CHIYODA, C. et al. 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.

CONVERSE, A. O. **Otimização**. São Paulo: Edart: Ed da Universidade de São Paulo, 1977.

DONSÌ, F. et al. Infusion of essential oils for food stabilization: Unraveling the role of nanoemulsion-based delivery systems on mass transfer and antimicrobial activity. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 22, p. 212-220, fevereiro 2014.

FDA. Food and Drug Administration. **CFR-Code of federal regulations title 21: Part 182-Substances Generally Recognised as Safe**, 2013.

FLETCHER, R. **Practical Methods of Optimization**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley&Sons, 1987.

FLORIDO, P. M. **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**. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Zootecnia (USP). Pirassununga: Dissertação (Mestrado). 2014. Dissertação.

FLORIDO, P. M. et al. Viscosities and densities of systems involved in the deterpenation of essential oils by Liquid-Liquid Extraction: New UNIFAC-VISCO parameters. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 72, p. 152-160, dezembro 2014.

FREDENSLUND, A.; SORENSEN, J. M. Group Contribution Estimation Methods. In: _____ **Models for thermodynamics and phase equilibria calculations**. [S.l.]: SI Sandler, 1994.

FREDENSLUND, et al. Computarized design of multi-component distillation columns using the UNIFAC group contribution method for calculation of activity coefficients. **Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.**, v. 16, p. 450-462, 1977.

FRITZSCHE, H. **Programação não linear**. São Paulo: Edgard Blucher: Ed da Universidade, 1978.

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

GEREMIAS, I. M. et al. **Predição e determinação experimental de viscosidades de sistemas compostos por óleo essencial de limão e solvente etanólico**. COBEQ. [S.l.]: [s.n.]. 2010.

GONÇALVES, A. R. **Otimização em ambientes dinâmicos com variáveis contínuas empregando algoritmos de estimação de distribuição**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas: Dissertação (Mestrado). 2011.

GONÇALVES, D. et al. Deterpenation of eucalyptus essential oil by liquid + liquid extraction: Phase equilibrium and physical properties for model systems at 298,2K. **K. J. Thermodynamics**, Pirassunuga, v. 69, p. 66-72, 2014.

KIJEVCANIN, M. L. et al. Experimental determination and modeling of excess molar volumes, viscosities and refractive indices of binary systems (pyridine + 1-propanol, 1,2-propenodiol, 1,3-propenodiol, and +glycerol). New UNIFAC-VISCO parameters determination. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 56, p. 49-56, 2013.

KOSHIMA, C. C. et al. Fractionation of lemon essential oil by solvent extration: Phase equilibrium for molde systems at T = 298,2 K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 54, p. 316-321, 2012.

KRIP, A. **Equilíbrio de fases em sistemas compostos por triacilgliceróis/ácidos graxos/etanol hidratado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos - Unicamp. Campinas: Dissertação (Mestrado). 1998.

OLIVEIRA, C. M. et al. Liquid-liquid equilibrium data for the system limonene + carvone + ethanol + water at 298.2 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 360, p. 233-238, outubro 2013.

PRESS, W. H. et al. **The art of scientific computing: Numerical Recipes**. 3. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2007.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química dos Alimentos**. São Paulo: Edgar Blucher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004.

SAAD, N. Y.; MULLER, C. D.; LOBSTEIN, A. Major bioactivities and mechanism of action of essential oils and their components. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 28, p. 269-279, maio 2013.

SWOKOWSKI, E. W. **Cálculo com geometria analítica**. 2ª. ed. São Paulo: Makron Books, 1994.

UFPE. Métodos Monte Carlo, 2014. Disponível em: <<http://www.cin.ufpe.br/~rmcrs/ESAP/arquivos/MetodosMonteCarlo.pdf>>. Acesso em: julho 2014.

WINANDY, C. E.; FILHO, E. B.; BENTO, V. L. **Algoritmos para aprendizagem supervisionada - Inteligência Artificial**. São José dos Campos. 2007.

Apêndices

Apêndice 1 – Estrutura do banco de dados

Planilhas Datas - Microsoft Excel

Arquivo

Página Inicial

Inserir

Layout da Página

Fórmulas

Dados

Revisão

Exibição

Suplementos

Calibri

11

A

A

Quebrar Texto Automaticamente

Geral

Formato

Formatação Condicional

Formatar como Tabela

Estilos de Célula

Inserir

Excluir

Formatar

AutoSoma

Preencher

Limpar

Classificar e Filtrar

Localizar e Selecionar

Edição

Área de Trabalho

AK18

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC	AD	AE	AF	AG	AH	AI	AJ	AK	AL			
	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9		vise face Cincinati																														
1											15361	156,23	Limoseao	10254																											
2	0,3827	0,2104	0,0000	0,3031	0,7037	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	Acetato	25436																											
3	0,3183	0,1783	0,0215	0,3470	0,1350	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	Limolol	50734																											
4	0,2557	0,1454	0,0360	0,3882	0,1727	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	Etanol	14300																											
5	0,1938	0,1130	0,0492	0,4115	0,2324	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	Agua	0,8930																											
6	0,1572	0,0331	0,0593	0,4233	0,2671	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	Citral	2,8850																											
7	0,3363	0,2200	0,0000	0,0854	0,0983	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	a-terpin	1,5544																											
8	0,3262	0,1841	0,0222	0,3564	0,1292	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	b-terpin	1,6643																											
9	0,2658	0,1535	0,0409	0,3712	0,1658	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23	Carvona	2,5618																											
10	0,2126	0,1224	0,0535	0,3368	0,1247	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
11	0,1674	0,0375	0,0628	0,4123	0,2600	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
12	0,4208	0,2403	0,0000	0,2546	0,0843	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
13	0,3466	0,2010	0,0253	0,3043	0,1221	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
14	0,2313	0,1684	0,0455	0,3442	0,1506	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
15	0,2331	0,1367	0,0603	0,3765	0,1355	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
16	0,1887	0,1113	0,0715	0,3973	0,2312	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
17	0,1640	0,0362	0,0803	0,4128	0,2471	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
18	0,3012	0,2235	0,0283	0,2687	0,0343	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
19	0,3208	0,1922	0,0542	0,3016	0,1312	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
20	0,2673	0,1606	0,0733	0,3425	0,1564	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
21	0,2252	0,1368	0,0307	0,3644	0,1630	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
22	0,1627	0,0384	0,1140	0,3928	0,2320	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		15361	156,23																													
23	0,6163	0,0000	0,0000	0,0877	0,0210	0,0000	0,1564	0,1187	0,0000		10917																														
24	0,5942	0,0000	0,0000	0,1024	0,0110	0,0227	0,1464	0,1513	0,0000		12533																														
25	0,5053	0,0000	0,0000	0,1771	0,0376	0,0564	0,1273	0,0363	0,0000		11739																														
26	0,4345	0,0000	0,0000	0,2280	0,0552	0,0836	0,1034	0,0833	0,0000		12205																														
27	0,3228	0,0000	0,0000	0,2388	0,1068	0,1265	0,0819	0,0632	0,0000		13514																														
28	0,6311	0,0000	0,0000	0,0714	0,0156	0,0000	0,1604	0,1215	0,0000		10734																														
29	0,5125	0,0000	0,0000	0,1463	0,0385	0,0731	0,1296	0,0389	0,0000		11732																														
30	0,4506	0,0000	0,0000	0,1807	0,0674	0,1016	0,1132	0,0865	0,0000		12125																														
31	0,3392	0,0000	0,0000	0,2340	0,0650	0,1240	0,1006	0,0773	0,0000		12486																														
32	0,2353	0,0000	0,0000	0,2377	0,1156	0,1587	0,0748	0,0573	0,0000		13724																														
33	0,6377	0,0000	0,0000	0,0655	0,0122	0,0000	0,1606	0,1241	0,0000		10859																														
34	0,5391	0,0000	0,0000	0,0821	0,0244	0,0282	0,1469	0,1152	0,0000		11062																														
35	0,5523	0,0000	0,0000	0,1145	0,0301	0,0568	0,1331	0,1066	0,0000		11507																														
36	0,2601	0,0000	0,0000	0,2356	0,1311	0,1362	0,0675	0,0435	0,0000		14409																														
37	0,1783	0,0000	0,0000	0,3472	0,1836	0,2119	0,0442	0,0000	0,0000		15430																														
38	0,6825	0,0000	0,0000	0,0572	0,0366	0,0000	0,1577	0,1210	0,0000		10843																														
39	0,6024	0,0000	0,0000	0,0779	0,0110	0,0337	0,1522	0,1176	0,0000		11085																														
40	0,5553	0,0000	0,0000	0,1018	0,0284	0,0653	0,1402	0,1084	0,0000		11519																														
41	0,4535	0,0000	0,0000	0,1622	0,0440	0,1286	0,1158	0,0897	0,0000		12317																														

Apêndice 2 – Código fonte do programa segundaconfig.m

% Obtenção dos parâmetros alfa (72) pelo método do gradiente descendente
 % este programa utiliza as funções calc_DMR e calc_DMR_delta

```
clear
clc
global dados
dados = 122;
alfa_cubo = zeros(9,9,1000);
passo = 0.1;
iter = 0;
theta = zeros(dados,9);
phi = zeros (dados,9);
presoma = zeros (dados,9);

%% Importacao de dados
tic
% importando dados
% Arquivo para carregar dados - MODELAGEM
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem');
raw = raw(2:end,1:9);
%% Create output variable
global xi
xi = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','K2:K123');

%% Create output variable
global v
v = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','M3:M11');
%% Create output variable
global Mi
Mi= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O3:O11');
%% Create output variable
global vi
vi= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
```

```

clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','N14:N22');

%% Create output variable
global Rk
Rk= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O14:O22');

%% Create output variable
global Qk
Qk= cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','R15:Z23');

%% Create output variable
global nki
nki= cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','AB15:AB23');

%% Create output variable
global ntotal
ntotal= cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%PARAMETROS A SEREM OBTIDOS

%% Cálculo da massa molecular da mistura
%  $M = \sum (x_i \cdot M_i)$ 
global M
M= $x_i \cdot M_i$ ;

%% Calculo do produto  $\ln(v \cdot M)$ 
 $\ln\_vM = \log(v) + \log(M)$ ;

%% Calculo da porção combinatorial da equação
global combinatorial
combinatorial= $x_i \cdot (\log(v_i) + \log(M_i))$ ; % parte da Equação 1

%% Calculo do termo combinatorial da energia livre molar

```

```

qi=nki*Qk; %Equação 8
ri=nki*Rk; %Equação 9
somatheta=xi*qi;
somaphi=xi*ri;

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        theta(j,i)=(qi(i,1)*xi(j,i))/somatheta(j,1); %Equação 6
        phi(j,i)=(ri(i,1)*xi(j,i))/somaphi(j,1); %Equação 7
    end
end

lnphi_xi=log(phi)-log(xi);
lntheta_phi=log(theta)-log(phi);

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        presoma(j,i)=qi(i,1)*xi(j,i)*lntheta_phi(j,i);
    end
end

global residual1
residual1=(diag(xi*lnphi_xi'))+(5*(presoma*ones(9,1))); %Equação 5

%% Otimização matriz alfa
% carrega a matriz alfa a ser testada
arquivo_load = 'matriz03';

load(arquivo_load)
alfa = a;

Ee = zeros(9,9);
Ed = zeros(9,9)

for i =1:9
    for j =1:9
        if(i==j)
            Ee(i,j) = 0;
            Ed(i,j) = 0;
        end
    end
end

% zerar diagonal principal da matriz taxa
taxa =-100*ones(9,9).*(eye(9,9) - 1);
derivada = zeros(9,9);

% Adicionado para calculo do erro

Erro_anterior = 1000;
Erro_minimos = [];
alfa_3d = [];
p = 1;
contador= 1;

```

```

perturbaalfa = zeros(9,9);
b = zeros(9,9);

Erro = mean(calc_DMR(alfa));

while(1)
    for i=1:9
        for j=1:9
            if ( i ~= j )
                Ee(i,j) = mean(calc_DMR_delta(alfa,i,j,-1));
                Ed(i,j) = mean(calc_DMR_delta(alfa,i,j,1));
                alfa1 = alfa;
                derivada(i,j) = ((Ee(i,j) - Ed(i,j))/(2*0.5));
                alfa1(i,j) = alfa1(i,j) + taxa(i,j)* derivada(i,j);

                if ( alfa1(i,j) > 5000 )
                    alfa1(i,j) = 5000;
                elseif ( alfa1(i,j) < -5000 )
                    alfa1(i,j) = -5000;
                end

                Erro1 = mean(calc_DMR( alfa1) );

                if ( Erro > Erro1 )
                    alfa(i,j) = alfa1(i,j);
                    taxa(i,j) = taxa(i,j)*10;
                    if (taxa(i,j)> 10^23)
                        taxa(i,j) = 10^23;
                    end
                else
                    taxa(i,j) = taxa(i,j)/10;
                    if (taxa(i,j)< (1/(10^23)))
                        taxa(i,j) = 1/(10^23);
                    end
                end
            end
        end
    end

    if ( rem(contador,100) == 0 )
        Erro_atual = mean(calc_DMR(alfa));
        if ( abs(Erro_atual - Erro_anterior) < 0.00001 )
            if ( p > 60 )
                [ ~ , posicao_alfa ] = min(Erro_minimos);
                nomearquivo = ['Resultado_' arquivo_load '.mat'];
                save(nomearquivo,'alfa_3d', 'Erro_minimos', 'posicao_alfa');
                break
            end
            p = p + 1;
            Erro_minimos = [Erro_minimos Erro_atual];
            alfa_3d(:, :, p) = alfa;

            perturbaalfa = 0.1*alfa%;
            b = -1 + 2.*randi([0 1],9,9);

```

```
perturbaalfa = b.*perturbaalfa;  
alfa = alfa + perturbaalfa  
taxa = -100*ones(9,9).*(eye(9,9) - 1);  
  
end  
Erro_anterior = Erro_atual;  
end  
  
disp(alfa)  
Erro = mean(calc_DMR(alfa));  
disp(Erro)  
disp(p)  
contador = contador +1;  
end  
toc
```


Apêndice 3 - Código fonte do programa gerador.m

```
% Gerar as 10000 matrizes alfa aleatórias no intervalo de -5000 a 5000
% Ordena-las de forma a encontrar as 10 matrizes com menores erros
clear
clc

global xi
global nki
global v
global Mi
global Rk
global Qk
global ntotal
global combinatorial
global residual1
global vi
global M
global dados

dados = 122;

alfa = zeros(9,9); % inicializa a matriz alfa com zeros
alfa_cubo = zeros(9,9,10000); % inicializa a matriz 3D que ira armazenar todas as
matrizes alfas criadas
erros = zeros(10000,1); % inicializa o vetor que irá armazenar os erros associados a cada
alfa matriz criada
ordena_erros = zeros(10000,1); % inicializa o vetor que irá armazenar os erros
associados a cada alfa matriz criada
posicoes = zeros(10,1); % inicializa a matriz que armazenara as posicoes dos menores
erros

% inicializacao variaveis do modelo UNIFAC-VISCO
theta = zeros(dados,9);
phi = zeros (dados,9);
presoma = zeros (dados,9);

%% Importacao de dados
% Arquivo para carregar dados - MODELAGEM
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem');
raw = raw(2:end,1:9);
%% Create output variable
xi = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','K2:K123');
%% Create output variable
v = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','M3:M11');
```

```

%% Create output variable
Mi = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O3:O11');
%% Create output variable
vi = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','N14:N22');
%% Create output variable
Rk = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O14:O22');
%% Create output variable
Qk = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','R15:Z23');
%% Create output variable
nki = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','AB15:AB23');
%% Create output variable
ntotal = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%PARAMETROS CALCULADOS COM APLICACAO DIRETA DO MODELO
%% Cálculo da massa molecular da mistura
M=xi*Mi;

%% Calculo do produto  $\ln(v \cdot M)$ 
ln_vM=log(v)+log(M);

%% Calculo da porção combinatorial da equação
combinatorial=xi*(log(vi)+log(Mi));

%% Calculo do termo combinatorial da energia livre molar
qi=nki*Qk;
ri=nki*Rk;

somatheta=xi*qi;
somaphi=xi*ri;

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        theta(j,i)=(qi(i,1)*xi(j,i))/somatheta(j,1);
    end
end

```

```

        phi(j,i)=(ri(i,1)*xi(j,i))/somaphi(j,1);
    end
end

lnphi_xi=log(phi)-log(xi);
lntheta_phi=log(theta)-log(phi);

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        presoma(j,i)=qi(i,1)*xi(j,i)*lntheta_phi(j,i);
    end
end

residual1=(diag(xi*lnphi_xi'))+(5*(presoma*ones(9,1)));

%GERAR MATRIZES ALFAS ALEATÓRIAS NO INTERVALO DE -5000 A 5000
rand('state', 17);

for contador=1:10000
    alfa = 10000*rand(9,9) - 5000; % gera valores aleatorios no intervalo
                                   % de -5000 a 5000
    % Zerar diagonal principal
    for i = 1:9
        for j = 1:9
            if (i==j)
                alfa(i,j) = 0;
            end
        end
    end
    alfa_cubo(:,:,contador) = alfa;
    erros(contador,1) = mean(calc_DMR(alfa));
end

% Ordena de forma crescente os erros associados a cada matriz
ordena_erros = sort(erros);
save('erros10000','erros');
save('alfa_cubo10000','alfa_cubo');
save('ordena_erros.mat','ordena_erros');

% Seleciona os 10 menores e acha a posicao no vetor erros
for i=1:10
    posicoes(i) = find(erros==ordena_erros(i));
end

arquivo =
char('matriz01.mat','matriz02.mat','matriz03.mat','matriz04.mat','matriz05.mat','matriz06.mat','
matriz07.mat','matriz08.mat','matriz09.mat','matriz10.mat');

% Encontra as matrizes alfas correspondentes aos menores erros
% Armazena em arquivos .mat
for i=1:10
    ordena_erros(i)
    a = alfa_cubo(:,:,posicoes(i))
    save(arquivo(i,:), 'a');
end

```

Apêndice 4 - Código fonte do programa gerador_c.m

```
% Gerar as 10000 matrizes alfa aleatorias no intervalo de -5000 a 5000
% Ordena-las de forma a encontrar as 10 matrizes com menores erros

clear
clc

global xi
global nki
global v
global Mi
global Rk
global Qk
global ntotal
global combinatorial
global residual1
global vi
global M
global dados

dados = 122;

alfa = zeros(9,9); % inicializa a matriz alfa com zeros
alfa_cubo = zeros(9,9,10000); % inicializa a matriz 3D que ira armazenar todas as
matrizes alfas criadas
erros = zeros(10000,1); % inicializa o vetor que irá armazenar os erros associados a cada
alfa matriz criada
ordena_erros = zeros(10000,1); % inicializa o vetor que irá armazenar os erros
associados a cada alfa matriz criada
posicoes = zeros(10,1); % inicializa a matriz que armazenara as posicoes dos menores
erros

% inicializacao variaveis do modelo UNIFAC-VISCO
theta = zeros(dados,9);
phi = zeros (dados,9);
presoma = zeros (dados,9);

%% Importacao de dados
% Arquivo para carregar dados - MODELAGEM

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem');
raw = raw(2:end,1:9);

%% Create output variable
xi = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','K2:K123');
```

```

%% Create output variable
v = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','M3:M11');

%% Create output variable
Mi = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O3:O11');

%% Create output variable
vi = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','N14:N22');

%% Create output variable
Rk = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O14:O22');

%% Create output variable
Qk = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','R15:Z23');

%% Create output variable
nki = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','AB15:AB23');

```

```

%% Create output variable
ntotal = cell2mat(raw);

%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%%PARAMETROS CALCULADOS COM APLICACAO DIRETA DO MODELO
%% Cálculo da massa molecular da mistura
M=xi*Mi;

%% Calculo do produto ln(v*M)
ln_vM=log(v)+log(M);

%% Calculo da porção combinatorial da equação
combinatorial=xi*(log(vi)+log(Mi));

%% Calculo do termo combinatorial da energia livre molar
qi=nk*Qk;
ri=nk*Rk;

somatheta=xi*qi;
somaphi=xi*ri;

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        theta(j,i)=(qi(i,1)*xi(j,i))/somatheta(j,1);
        phi(j,i)=(ri(i,1)*xi(j,i))/somaphi(j,1);
    end
end

lnphi_xi=log(phi)-log(xi);
lntheta_phi=log(theta)-log(phi);

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        presoma(j,i)=qi(i,1)*xi(j,i)*lntheta_phi(j,i);
    end
end

residual1=(diag(xi*lnphi_xi'))+(5*(presoma*ones(9,1)));

%GERAR MATRIZES ALFAS ALEATÓRIAS NO INTERVALO DE -5000 A 5000
load matriz_gaston
rand('state', 23);
for contador=1:10000
    alfa = 10000*rand(9,9) - 5000; % gera valores aleatorios no intervalo
                                   % de -5000 a 5000
    % Zerar diagonal principal
    for i = 1:9
        for j = 1:9
            if (i==j)
                alfa(i,j) = 0;
            end
        end
    end
end

```

```

        end
    end
    alfa(1:5, 1:5) = mat_gaston; % atribui valores determinados por gaston
    alfa_cubo(:, :, contador) = alfa;
    erros(contador, 1) = mean(calc_DMR(alfa));
end

% Ordena de forma crescente os erros associados a cada matriz
ordena_erros = sort(erros);
save('erros10000', 'erros');
save('alfa_cubo10000', 'alfa_cubo');
save('ordena_erros.mat', 'ordena_erros');

% Seleciona os 10 menores e acha a posicao no vetor erros
for i=1:10
    posicoes(i) = find(erros==ordena_erros(i));
end

arquivo =
char('matriz01_c.mat', 'matriz02_c.mat', 'matriz03_c.mat', 'matriz04_c.mat', 'matriz05_c.mat', 'm
atriz06_c.mat', 'matriz07_c.mat', 'matriz08_c.mat', 'matriz09_c.mat', 'matriz10_c.mat');

% Encontra as matrizes alfas correspondentes aos menores erros
% Armazena em arquivos .mat
for i=1:10
    ordena_erros(i)
    a = alfa_cubo(:, :, posicoes(i))
    save(arquivo(i, :), 'a');
end

```

Apêndice 5 - Código fonte do programa calc_DMR.m

```
function [ erro_m ] = calc_DMR( alfa)

%% Calculo do termo residual da energia livre molar
% Declaração de matrizes que serão utilizadas nos cálculos

% variaveis globais
global xi
global nki
global v
global Mi
global Rk
global Qk
global ntotal
global combinatorial
global residual1
global vi
global M
global dados

% Inicializacao de matrizes
Xm = zeros(dados,9);
thetam = zeros(dados,9);
Ingama = zeros(dados,9);
Xmi = zeros(9,9);
thetami = zeros(9,9);
Ingamai = zeros(9,9);
resultado = zeros(dados,9);
vcalc = zeros(dados,1);
erro_m = zeros(dados,1);

psi=exp(-alfa/298.15); %Equação 15

% Calculos para a solução
numXm=xi*nki;
denXm=xi*ntotal;

for i=1:dados
    Xm(i,:) = numXm(i,:)./denXm(i); %Equação 14
end

denthetam=Xm*Qk;

for i=1:dados
    thetam(i,:) = (Qk(:,1).*(Xm(i,:)))/denthetam(i,1); %Equação 13
end

lnthetapsi_raw = thetam*psi;
lnthetapsi = log(lnthetapsi_raw); %1º termo Equação 12

somathetapsi = (thetam./lnthetapsi_raw)*psi'; %2º termo Equação 12
```



```

for i=1:9
    lngama(:,i) = Qk(i).*(1-lnthetapsi(:,i)-somathetapsi(:,i));
end
% Calculos para componente puro
for i=1:9
    Xmi(i,:) = nki(i,:)./ntotal(i);
end

denthetami=Xmi*Qk;

for i=1:9
    thetami(i,:) = (Qk(:,1).*Xmi(i,:))./denthetami(i,1);
end

lnthetapsii_raw = thetami*psi';
lnthetapsii     = log(lnthetapsii_raw);
somathetapsii   = (thetami./lnthetapsii_raw)*psi;

for i=1:9
    lngamai(:,i) = Qk(i,1).*(1-lnthetapsii(:,i)-somathetapsii(:,i));
end

%% Termo Residual
for m=1:dados,
    for i=1:9,
        resultado(m,i) = (nki(i,:)*(lngama(m,:)-lngamai(i,:)));
    end
end

residual2=-((xi .* resultado)*ones(9,1));

% Calculo do erro
calculado=combinatorial+residual1+residual2;

vcalc = exp(calculado - log(M));
save('visco_01_perturba', 'vcalc');
erro_m = abs(100.*((v - vcalc)./v)); % Equação 24
end

```

Apêndice 6 - Código fonte do programa calc_DMR_delta.m

```

function [ erro_m ] = calc_DMR_delta( alfa,i1,j1,delta)
%% Calculo do termo residual da energia livre molar
% Declaração de matrizes que serão utilizadas nos cálculos
global xi
global nki
global v
global Mi
global Rk
global Qk
global ntotal
global combinatorial
global residual1
global vi
global M
global dados

if delta == 1
    alfa(i1,j1) = alfa(i1,j1) + 0.5;
elseif delta == -1
    alfa(i1,j1) = alfa(i1,j1) - 0.5;
end

Xm = zeros(dados,9);
thetam = zeros(dados,9);
Ingama = zeros(dados,9);
Xmi = zeros(9,9);
thetami = zeros(9,9);
Ingamai = zeros(9,9);
resultado = zeros(dados,9);
vcalc = zeros(dados,1);
erro_m = zeros(dados,1);
psi=exp(-alfa/298.15);

% Calculos para a solução
numXm=xi*nki;
denXm=xi*ntotal;

for i=1:dados
    Xm(i,:) = numXm(i,:)./denXm(i);
end

denthetam=Xm*Qk;

for i=1:dados
    thetam(i,:) = (Qk(:,1).*(Xm(i,:)))/denthetam(i,1);
end

lnthetapsi_raw = thetam*psi;
lnthetapsi = log(lnthetapsi_raw);
somathetapsi = (thetam./lnthetapsi_raw)*psi';

for i=1:9

```

```

    lngama(:,i) = Qk(i).*(1-lnthetapsi(:,i)-somathetapsi(:,i));
end

% Calculos para componente puro
for i=1:9
    Xmi(i,:) = nki(i,:)./ntotal(i);
end

denthetami=Xmi*Qk;

for i=1:9
    thetami(i,:) = (Qk(:,1).*Xmi(i,:))./denthetami(i,1);
end

lnthetapsii_raw = thetami*psi';
lnthetapsii     = log(lnthetapsii_raw);
somathetapsii  = (thetami./lnthetapsii_raw)*psi;

for i=1:9
    lngamai(:,i) = Qk(i,1).*(1-lnthetapsii(:,i)-somathetapsii(:,i));
end

%% Termo Residual
for m=1:dados,
    for i=1:9,
        resultado(m,i) = (nki(i,:)*(lngama(m,:)-lngamai(i,:)));
    end
end

residual2=-((xi .* resultado)*ones(9,1));

% Calculo do erro
calculado=combinatorial+residual1+residual2;
vcalc = exp(calculado - log(M));
erro_m = abs(100.*((v - vcalc)./v));
end

```

Apêndice 7 - Código fonte do programa primeiraconfig.m

% Obtenção dos parâmetros alfa (72) pelo método do gradiente descendente
 % este programa utiliza as funções calc_DMR e calc_DMR_delta

```
clear
clc
global dados
dados = 122;
alfa_cubo = zeros(9,9,1000);
passo = 0.1;
iter = 0;
theta = zeros(dados,9);
phi = zeros (dados,9);
presoma = zeros (dados,9);

%% Importacao de dados
% Arquivo para carregar dados - MODELAGEM
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem');
raw = raw(2:end,1:9);
%% Create output variable
global xi
xi = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','K2:K123');
%% Create output variable
global v
v = cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','M3:M11');
%% Create output variable
global Mi
Mi= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O3:O11');
%% Create output variable
global vi
vi= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','N14:N22');
%% Create output variable
global Rk
Rk= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
```

```

%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','O14:O22');
%% Create output variable
global Qk
Qk= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','R15:Z23');
%% Create output variable
global nki
nki= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;
%% Import the data
[~, ~, raw] = xlsread('Planilhas_Dados.xlsx','Modelagem','AB15:AB23');
%% Create output variable
global ntotal
ntotal= cell2mat(raw);
%% Clear temporary variables
clearvars raw;

%% Cálculo da massa molecular da mistura
% M = Somatorio(xi*Mi)
global M
M=xi*Mi;

%% Calculo do produto ln(v*M)
ln_vM=log(v)+log(M);

%% Calculo da porção combinatorial da equação

global combinatorial
combinatorial=xi*(log(vi)+log(Mi));

%% Calculo do termo combinatorial da energia livre molar

qi=nki*Qk;
ri=nki*Rk;

somatheta=xi*qi;
somaphi=xi*ri;

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        theta(j,i)=(qi(i,1)*xi(j,i))/somatheta(j,1);
        phi(j,i)=(ri(i,1)*xi(j,i))/somaphi(j,1);
    end
end

lnphi_xi=log(phi)-log(xi);
lntheta_phi=log(theta)-log(phi);

```

```

for j=1:dados,
    for i=1:9,
        presoma(j,i)=qi(i,1)*xi(j,i)*lntheta_phi(j,i);
    end
end

global residual1
residual1=(diag(xi*lnphi_xi'))+(5*(presoma*ones(9,1)));

%% Encontra matriz de alfa com menor erro

% carrega a matriz alfa a ser testada
arquivo_load = 'matriz02_c';

load(arquivo_load)

alfa = a;
load matriz_gaston

Ee = zeros(9,9);
Ed = zeros(9,9);

for i = 1:9
    for j = 1:9
        if (i==j)
            Ee(i,j) = 0;
            Ed(i,j) = 0;
        end
    end
end

% zerar diagonal principal da matriz taxa
taxa = -100*ones(9,9).*(eye(9,9) - 1);
derivada = zeros(9,9);

% Adicionado para calculo do erro
Erro_anterior = 1000;
Erro_minimos = [];
alfa_3d = [];
p = 1;
contador= 1;
perturbaalfa = zeros(9,9);
b = zeros(9,9);

Erro = mean(calc_DMR(alfa));

while(1)
    for i=1:9
        for j=1:9
            if ( (i ~= j) && (i>5)) || ((i ~=j)&& (j>5)) )
                Ee(i,j) = mean(calc_DMR_delta(alfa,i,j,-1));
                Ed(i,j) = mean(calc_DMR_delta(alfa,i,j,1));
                alfa1 = alfa;
                derivada(i,j) = ((Ee(i,j) - Ed(i,j))/(2*0.5));
            end
        end
    end
end

```

```

    alfa1(i,j) = alfa1(i,j) + taxa(i,j)* derivada(i,j);

    if ( alfa1(i,j) > 5000 )
        alfa1(i,j) = 5000;
    elseif ( alfa1(i,j) < -5000 )
        alfa1(i,j) = -5000;
    end

    Erro1 = mean(calc_DMR( alfa1 ) );

    if ( Erro > Erro1 )
        alfa(i,j) = alfa1(i,j);
        taxa(i,j) = taxa(i,j)*10;
        if (taxa(i,j)> 10^23)
            taxa(i,j) = 10^23;
        end
    else
        taxa(i,j) = taxa(i,j)/10;
        if (taxa(i,j)< (1/(10^23)))
            taxa(i,j) = 1/(10^23);
        end
    end
end

end
end
end

if ( rem(contador,100) == 0 )
    Erro_atual = mean(calc_DMR(alfa));
    if ( abs(Erro_atual - Erro_anterior) < 0.00001 )
        if ( p > 60 )
            [ ~ , posicao_alfa ] = min(Erro_minimos);
            nomearquivo = ['Resultado_' arquivo_load '.mat'];
            save(nomearquivo,'alfa_3d', 'Erro_minimos', 'posicao_alfa');
            break
        end
        p = p + 1;
        Erro_minimos = [Erro_minimos Erro_atual];
        alfa_3d(:, :, p) = alfa;

        perturbaalfa = 0.1*alfa%;
        b = -1 + 2.*randi([0 1],9,9);
        perturbaalfa = b.*perturbaalfa;
        alfa = alfa + perturbaalfa
        alfa(1:5,1:5) = mat_gaston;
        taxa = -100*ones(9,9).*(eye(9,9) - 1);

    end
    Erro_anterior = Erro_atual;
end

disp(alfa)
Erro = mean(calc_DMR(alfa));

```

```
disp(Erro)
disp(p)
contador = contador +1;
end
```