

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSO DE RETIFICAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR  
DESTILAÇÃO EM BATELADA: TERMODINÂMICA, MODELAGEM E  
SIMULAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RAFAEL NOLIBOS ALMEIDA

PORTO ALEGRE  
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROCESSO DE RETIFICAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS POR  
DESTILAÇÃO EM BATELADA: TERMODINÂMICA, MODELAGEM E  
SIMULAÇÃO**

RAFAEL NOLIBOS ALMEIDA

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Pesquisa e  
Desenvolvimento de Processos

**Orientador:**

**Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares**

**Coorientador:**

**Prof. Dr. Eduardo Cassel**

**2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Processo de Retificação de Óleos Essenciais por Destilação em Batelada: Termodinâmica, Modelagem e Simulação*, elaborada por Rafael Nolibos Almeida, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Marcelo Farenzena, D. Sc.

---

Prof. Luciane Ferreira Trierweiler, D. Sc.

---

Prof. Rubem Mário Figueiró Vargas, D. Sc.

# Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e à PETROBRAS, pela estrutura física e pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores pela dedicação e apoio, me ajudando em todos os momentos.

À minha família pela confiança, incentivo e apoio incondicional.

## Resumo

A grande dificuldade na simulação de processos envolvendo substâncias naturais é o reduzido número de propriedades termo físicas e dados experimentais disponível na literatura. Devido à diversidade e complexidade das moléculas presentes, o estudo do processamento de compostos naturais ainda é pequeno. Neste trabalho, são investigados modelos para predição de tais propriedades termodinâmicas, fundamentais à modelagem e simulação do processo de destilação em batelada de óleos essenciais. Um método de contribuição de grupos é utilizado para predição da pressão de vapor de substâncias puras (CSGC-PVR), quando dados experimentais não são disponíveis. Em relação ao cálculo do coeficiente de atividade, um modelo totalmente preditivo baseado em química quântica computacional é utilizado (COSMO-SAC). De modo geral, este trabalho tem como objetivo a aplicação de propriedades termodinâmicas preditas em um modelo dinâmico, capaz de descrever o processo de retificação através da destilação em batelada. As simulações foram realizadas no simulador orientado a equações EMSO, a fim de demonstrar a viabilidade do método. Os óleos essenciais de *Eucalyptus globulus* Labill, *Eucalyptus citriodora* Hook e *Cymbopogon winterianus* Jowitt foram selecionados devido ao potencial econômico de suas frações. Inicialmente, um conjunto de dados experimentais é comparado às simulações para validação do método. Em um segundo momento, as simulações são realizadas para correlacionar as condições operacionais e cortes de destilado para as misturas dadas. Os perfis de composição e a determinação dos cortes majoritários são apresentados. Duas alternativas são avaliadas para obtenção de maior pureza nos cortes; o uso de bateladas de reciclo e o controle da razão de refluxo através de uma ação proporcional. A influência de diferentes configurações de coluna também é avaliada, variando o número de estágios teóricos, regime de refluxo e acúmulo de coluna. Os métodos utilizados se mostram capazes de prever o comportamento do processo de fracionamento e podem ser aplicados a um grande número de óleos essenciais.

**Palavras-chave:** destilação em batelada; óleo essencial; modelagem matemática; simulação; COSMO-SAC.

# Abstract

The great obstacle in simulating processes involving natural products is the small number of thermo-physical properties and experimental data available in the literature. Due to the diversity and complexity of these molecules, studies concerning essential oils processing is still limited. In this work, thermodynamic models are investigated in order to predict such properties, which are requisites to the modelling and simulation of the essential oil batch distillation process. In this work a group contribution method is used to predict the vapor pressure (CSGC-PVR) when experimental data was unavailable. Regarding the activity coefficients, a fully predictive model based on quantum calculations (COSMO-SAC) is used. Moreover, this work also aims the use of those predicted properties in a dynamic model, capable of describing the fractionation process by batch distillation. The simulations were performed in the equation-oriented simulator EMSO, in order to demonstrate the feasibility of the method. Oils of *Eucalyptus globulus* Labill, *Eucalyptus citriodora* Hook and *Cymbopogon winterianus* Jowitt were selected due to their high production and economic potential of its fractions. Initially, a set of experimental data is compared to the simulations in order to validate the method. Then, simulations are performed to relate operational conditions and distillate cuts for the given mixtures. The distillate composition profiles and the determination of the major cuts are presented. Two alternatives are evaluated in order to obtain cuts of higher purity; the use of a recycle batch and a reflux ratio proportional control based on the distillate composition. The influence of different column configurations is also evaluated, varying its number of theoretical stages, reflux ratio regime and column holdup. The methods used are shown able to predict a reasonable behavior for the fractionation process of the essential oils tested and the method can be extended to most of the essential oils.

**Keywords:** batch distillation; essential oil; mathematical modeling; simulation; COSMO-SAC.

# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação e Objetivos.....	1
1.2 Estrutura da Dissertação .....	3
<b>Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Óleos essenciais.....	5
2.1.1 Óleo essencial de eucalipto.....	9
2.2 Relações Termodinâmicas .....	9
2.2.1 Relação de equilíbrio .....	9
2.2.2 Clausius-Clapeyron .....	11
2.2.3 Pressão de vapor .....	13
2.2.4 Coeficiente de atividade .....	16
2.3 Destilação .....	20
2.3.1 Destilação fracionada em batelada .....	21
2.3.2 Estratégias de operação .....	24
2.3.3 Operação da coluna .....	25
2.3.4 Holdup da coluna.....	27
2.3.5 Operações de reciclo.....	28
2.4 Modelagem matemática.....	29
2.5 Análise de composição .....	31
<b>Metodologia.....</b>	<b>32</b>
3.1 Procedimentos experimentais .....	32
3.2 Modelagem .....	36
3.2.1 Modelagem matemática.....	38
3.2.2 Cálculo de pressão de vapor .....	41
3.3 Simulação .....	43
3.3.1 Criação de moléculas e geração de perfis- $\sigma$ .....	44
3.3.2 Inserção de propriedades e simulação dinâmica .....	44
3.3.3 Avaliação de performance .....	45

<b>Resultados .....</b>	<b>47</b>
4.1 Caracterização .....	47
4.2 Pressão de vapor.....	49
4.3 Coeficiente de atividade.....	51
4.3 Destilação.....	54
4.3.1 Validação experimental.....	54
4.3.2 Avaliação de performance .....	57
4.3.3 Avaliação performance da coluna.....	65
<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros .....</b>	<b>71</b>
5.1 Conclusões .....	71
5.2 Sugestões para trabalhos futuros .....	72
<b>Apêndice A.....</b>	<b>74</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>78</b>



## Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Faturamento da indústria de cosméticos no Brasil, por aplicação em US\$ bilhões.  
Fonte: Adaptado de EUROMONITOR INTERNATIONAL, 2014..... 7
- Figura 2.2:** Mercado brasileiro de óleos essenciais em US\$ milhões. Fonte: Adaptado de BCC RESEARCH, 2012. .... 8
- Figura 2.3:** Visualização da superfície gerada pelo método COSMO. À esquerda, com os segmentos de superfície. À direita, apenas a superfície mostrando os gradientes de densidade de carga, conforme a coloração da superfície. Fonte: (KONDOR *et al.*, 2014; NOWAK *et al.*, 2015). .... 18
- Figura 2.4:** Perfis- $\sigma$  para etanol e n-hexano segundo o método COSMO-SAC. Fonte: (JCOSMO)..... 19
- Figura 2.5:** Esquema genérico de destilação fracionada em batelada. .... 22
- Figura 2.6:** Perfil de composição de topo em função do tempo no processo de destilação fracionada em batelada. Fonte: Adaptado de DOMENECH&ENJALBERT, 1981. 23
- Figura 2.7:** Diferentes perfis de composição de topo conforme *holdup* de coluna em função do tempo. Fonte: Adaptado de MUJTABA, 2004..... 28
- Figura 3.1:** Esquema do aparato para destilação fracionada de OEs a vácuo. 1 – balão de três bocas com manta de aquecimento; 2 – coluna recheada; 3 – condensador ligado a banho termostático; 4 – vaso de coleta, 5 – capilar. TT – transmissores de temperatura. .... 35
- Figura 3.2:** Esquema de destilação fracionada em batelada com a simbologia utilizada no modelo. .... 38
- Figura 3.3:** Etapas de implementação e execução para simulação do processo de destilação fracionada de óleos essenciais. .... 43
- Figura 4.1:** Pressão de vapor vs. Temperatura – Isopulegol e  $\alpha$ -pineno. .... 50
- Figura 4.2:** Pressão de vapor vs. Temperatura – Citronelol e  $\beta$ -pineno. .... 50
- Figura 4.3:** Imagens tridimensionais geradas pelo JCOSMO para visualização da distribuição de cargas. Da esquerda para direita -  $\alpha$ -Pineno, Eucaliptol, Isopulegol e Citronelol. 53

<b>Figura 4.4:</b> Perfis- $\sigma$ para $\alpha$ -Pineno e Eucaliptol segundo o método COSMO-SAC. Fonte: (JCOSMO). .....	53
<b>Figura 4.5:</b> Composições de destilado acumulado em cada fração, conforme temperaturas de corte. Sim – Simulado, Exp – Experimental. ....	55
<b>Figura 4.6:</b> Perfil de temperatura de topo de coluna para simulação e validação com óleo essencial de <i>E. Citriodora</i> .(- - Temperatura experimental; —Temperatura simulada). .....	55
<b>Figura 4.7:</b> Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de <i>Cymbopogon winterianus</i> . Linhas contínuas produzidas pelo modelo e dados experimentais de Beneti <i>et al.</i> , (2011) como marcadores. ....	57
<b>Figura 4.8:</b> Perfil de temperatura de topo de coluna para simulação de <i>E. Citriodora</i> e <i>E. globulus</i> nas novas condições. ....	58
<b>Figura 4.9:</b> Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de <i>E. globulus</i> . .....	59
<b>Figura 4.10:</b> Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de <i>E. citriodora</i> . ....	61
<b>Figura 4.11:</b> Composição vs. Tempo – Produto de destilação da fração MC22 em reciclo. ....	62
<b>Figura 4.12:</b> Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de <i>E. Citriodora</i> com uso de controle proporcional. ....	63
<b>Figura 4.13:</b> Fração molar destilado vs. Razão de refluxo – Variação de composição dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol. ....	66
<b>Figura 4.14:</b> Acúmulo de destilado vs. Razão de refluxo – Variação de acúmulo dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol. ....	67
<b>Figura 4.15:</b> Fração molar destilado vs. Número de estágios – Variação de composição dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol. ....	68
<b>Figura 4.16:</b> Acúmulo de destilado vs. Número de estágios – Variação de acúmulo dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol. ....	68
<b>Figura 4.17:</b> Perfil de composição de topo para $\beta$ -pineno no processo de retificação de óleo de <i>E. globulus</i> – diferentes acúmulos de coluna. ....	69
<b>Figura 4.18:</b> Perfil de composição de topo para Eucaliptol no processo de retificação de óleo de <i>E. citriodora</i> – diferentes acúmulos de coluna. ....	70

# Lista de Tabelas

<b>Tabela 4.1:</b> Composição do óleo essencial de <i>E. Citriodora</i> analisado por CG/MS. ....	48
<b>Tabela 4.2:</b> Coeficientes de atividade para os óleos de <i>E. citriodora</i> e <i>E. Globulus</i> . ....	52
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados de composição (fração molar) para frações obtidas experimentalmente e simuladas, com mesmos critérios de corte (temperaturas). ....	54
<b>Tabela 4.4:</b> Composição do óleo essencial do óleo de <i>Cymbopogon winterianus</i> . ....	56
<b>Tabela 4.5:</b> Composições (fração molar) do óleo bruto de <i>E. globulus</i> e dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento. Recuperação em relação à carga inicial do lote. ....	59
<b>Tabela 4.6:</b> Composições (fração molar) do óleo bruto de <i>E. citriodora</i> e dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento. ....	60
<b>Tabela 4.7:</b> Composições (fração molar) dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento do óleo de <i>E. Citriodora</i> sem (Caso 2) e com controle proporcional de refluxo (Subcaso 2). ....	63

# Lista de Símbolos

$\Delta h^{vap}$	entalpia de vaporização	$kJ/mol$
$D$	taxa de destilado	$mol/s$
$D_i^{Ta}$	acúmulo molar do componente $i$ no tanque $Ta$	-
$D_T^{Ta}$	acúmulo molar total no tanque $Ta$	-
$g$	energia livre de Gibbs	$kJ/mol$
$G^E$	energia livre de Gibbs em excesso	$kJ/mol$
$h$	entalpia	$kJ/mol$
$H_{N+1}$	acúmulo molar no condensador	-
$H_p$	acúmulo molar no estágio $p=1,2..N$	-
$k_{Ta}$	chave de acionamento do tanque $Ta$	-
$M$	massa molar	$g/mol$
$N$	número de estágios teóricos	-
$n_i$	número de mols do componente $i$	-
$P$	pressão total do sistema	$kPa$
$P_c$	pressão crítica	$kPa$
$P_c^*$	pressão crítica interna do método CSGC-PRV	$kPa$
$P_i^{sat}$	pressão de vapor (saturação) do componente $i$	$kPa$
$P_r$	pressão reduzida	$kPa$
$P_r^*$	pressão reduzida interna do método CSGC-PRV	-
$P_{vpr}$	pressão de vapor reduzida	-
$Q$	potência fornecida ao refeedor	$W$
$R$	razão de refluxo	-
$s$	entropia	$kJ/molK$
$S$	acúmulo molar no refeedor	-
$T$	temperatura absoluta	$K$
$T_b$	temperatura normal de ebulição	$K$
$T_c$	temperatura crítica	$K$
$T_c^*$	temperatura crítica interna do método CSGC-PRV	$K$
$T_r$	temperatura reduzida	-
$T_r^*$	temperatura reduzida interna do método CSGC-PRV	-
$v$	volume específico	$m^3/mol$
$V$	taxa de vapor	$mol/s$

$x_i$	fração molar do componente $i$ na fase líquida	-
$x_{i,p}$	fração molar do componente $i$ na fase líquida no estágio $p=1,2..N$	-
$x_i^{Ta}$	fração molar do componente $i$ no tanque $Ta$	-
$y_i$	fração molar do componente $i$ na fase vapor	-
$y_{i,p}$	fração molar do componente $i$ na fase vapor no estágio $p=1,2..N$	-

### Letras Gregas

$\gamma_i$	coeficiente de atividade do componente $i$	-
$\varphi_i^\alpha$	coeficiente de fugacidade do componente $i$ na fase $\alpha$	-
$\omega$	fator acêntrico	-

### Siglas

CAGR	<i>Compound Annual Growth Rate</i> (taxa de crescimento anual de setor)
COSMO	<i>Conductor like Screening Model</i>
CSGC	<i>Correspondent States with Group Contribution</i>
EMSO	<i>Environment for Modeling, Simulation, and Optimization</i>
MOPAC	<i>Molecular Orbital Package</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NRTL	<i>Non-random Two Liquid model</i>
OE	Óleo essencial
UFF	<i>Universal Force Field</i> (campo de forças universal)
UNIFAC	<i>Universal Functional-group Activity Coefficients</i>



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação e Objetivos

O estudo sobre óleos essenciais (OEs) se difundiu pela Europa durante o século XVII, em parte por sua crescente comercialização em farmácias. Porém, o primeiro registro de obtenção de óleos essenciais, substâncias voláteis extraídas de plantas, data de mais de mil anos. Especiarias e plantas aromáticas, fonte de OEs, vêm sendo usadas por sua fragrância, sabor e propriedades de conservação desde a antiguidade e a destilação por arraste a vapor foi usada pela primeira vez, como um método de produção de óleos essenciais, no Oriente (Egito, Índia e Pérsia) e aprimorada pelos Árabes durante o século IX (TEISSEIRE, 1994).

Com a atual busca por alternativas a substâncias sintéticas por parte da população, os óleos essenciais e seus constituintes se tornam uma opção devido à sua variada gama de propriedades. Por se tratar de uma mistura complexa, os diversos compostos possuem diferentes propriedades, tornando interessante a obtenção de cada fração na forma enriquecida, gerando um produto de alto valor agregado (BRUNETON, 2001). Porém, devido ao pequeno volume de produção, a destilação contínua não é uma opção viável para o fracionamento de OEs, abrindo caminho para o processo em batelada.

---

O processo de destilação em batelada é possivelmente a tecnologia mais antiga de separação ou purificação de misturas líquidas. Entretanto, com o advento de novas tecnologias, surge uma aparente necessidade, por parte dos engenheiros químicos, de substituir todos os antiquados processos em batelada por modernos processos contínuos (FORBES, 1970). Porém, de maneira surpreendente, constata-se que uma considerável parcela da produção química e uma porção muito maior em valor de mercado ainda é produzida em plantas industriais de regime descontínuo (ZHAO et al., 2016).

Dentre as diferentes abordagens no recente estudo do processo de destilação em batelada destacam-se o desenvolvimento de modelos matemáticos em paralelo com métodos numéricos e a formulação e solução de problemas de otimização dinâmica para o projeto, operação e controle. O regime de destilação em batelada é particularmente adequado para a produção de pequenos volumes, porém com alto valor agregado, tais como fármacos, biopolímeros ou qualquer outro produto de química fina cuja demanda anual pode ser suprimida em apenas alguns dias ou algumas bateladas em uma planta já existente (MUJTABA, 2004). Outra grande vantagem é a possibilidade de uso com diferentes cargas, ou seja, produções sazonais, bastante frequentes dentro da indústria de OEs.

A validação dos modelos desenvolvidos para a simulação de processos de destilação em batelada foi inicialmente baseada em misturas de hidrocarbonetos derivados do petróleo. Posteriormente, foi estendida a misturas de compostos orgânicos presentes na indústria da química fina. Porém, um processo muito pouco investigado é a simulação do processo de fracionamento do óleo essencial a pressões reduzidas. A pressão do sistema deve ser baixa, pois o processo deve ser realizado a temperaturas moderadas, visto que os compostos presentes são termolábeis.

A natureza termofísica pouco conhecida dos constituintes dos OEs é o maior complicador para que ainda não exista referência na literatura tratando da aplicação de conhecimentos de engenharia no processo de fracionamento de OEs. Os modelos matemáticos de descrição do processo em si são bastante precisos, mas por se tratar de substâncias de uso bastante restrito, não são encontrados na literatura dados de equilíbrio para as soluções resultantes. Fato que implica a utilização de métodos de contribuição de grupos, nem sempre adequados a esse tipo de sistema.



---

A otimização do processo se torna interessante visto que a destilação é a operação que demanda grande parcela do custo energético do produto. Para algumas misturas, uma pequena redução no tempo total da batelada corresponde a uma considerável redução nos custos operacionais. Desta maneira, é notável a constante preocupação dos pesquisadores com a otimização operacional das colunas de destilação em batelada (CZERNICKI; PIBOULEAU, 1990; MUJTABA; MACCHIETTO, 1996). Outro fato notável é que uma vez validado o modelo para um óleo em particular, pode-se estender o modelo desenvolvido para outros OEs, desde que conhecida sua composição inicial. Uma vez que o modelo, simples ou rigoroso, descreve de maneira satisfatória o processo, a determinação de uma política de operação ótima passa pelo regime de refluxo adotado.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo validar experimentalmente um modelo matemático para o processo de destilação em batelada para óleos essenciais. As propriedades pertinentes ao cálculo do equilíbrio da mistura a ser separada são obtidos através de modelos preditivos tanto baseados em química computacional como contribuição de grupos e relações da termodinâmica clássica. Em função deste objetivo geral, definiram-se os objetivos específicos descritos a seguir:

1. Implementação de método de contribuição de grupos para cálculo da pressão de vapor. Obtenção dos coeficientes de atividade das misturas através das rotinas já implementadas pelo grupo com base em química computacional (GERBER; SOARES, 2010).
2. Inserção das propriedades preditas no modelo dinâmico para validação do método, com a realização de experimentos e comparação com dados de literatura.
3. Realizar testes com diferentes configurações de coluna para avaliação de condições ótimas de operação.

## **1.2 Estrutura da Dissertação**

No Capítulo 2 serão retomados conceitos básicos de destilação em batelada e óleos essenciais, úteis ao desenvolvimento do trabalho. Além disso será apresentada uma revisão sobre relações termodinâmicas básicas, modelos de coeficiente de atividade preditivos e métodos de obtenção de pressão de vapor para substâncias puras.

O processo de destilação em batelada e sua modelagem são abordados no Capítulo 3. A modelagem termodinâmica, a metodologia da determinação dos regimes de refluxo e a metodologia adotada nos experimentos para validação do modelo também são apresentadas no Capítulo 3.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Inicialmente são apresentados os resultados dos cálculos de pressão de vapor e coeficientes de atividade. Posteriormente, dois casos são utilizados para validação do modelo. Por fim, alternativas são avaliadas para obtenção de maior grau de pureza do produto de destilação.

Finalmente, o trabalho é retomado no Capítulo 5, onde são apresentadas as conclusões obtidas até o momento e sugestões para estudos futuros, com base nas limitações observadas no seu desenvolvimento.

## Capítulo 2

### Fundamentos Teóricos e Revisão Bibliográfica

*Neste capítulo serão inicialmente apresentadas características e informações básicas sobre os óleos essenciais e seus derivados. Em um segundo momento são abordados aspectos relativos ao cálculo do equilíbrio de fases e obtenção de propriedades termodinâmicas, tanto para substâncias puras quanto em mistura (pressão de vapor e coeficiente de atividade). É apresentada também uma revisão sobre a destilação em batelada, desde sua operação até a modelagem matemática do processo. Por fim, é feita uma pequena revisão sobre o método de análise cromatográfica utilizado nos experimentos.*

#### 2.1 Óleos essenciais

Nos primórdios, ao procurar alternativas para seu sustento, o homem se deparou com diversas espécies vegetais com propriedades tóxicas ou medicinais. Indícios do uso de plantas medicinais e tóxicas foram encontrados nas mais antigas civilizações ao redor do mundo (SIMOES, 2001). As pesquisas na área de produtos naturais ainda impressionam pela grande diversidade de produtos em termos estruturais, propriedades físico-químicas e biológicas. Apesar do aumento de estudos nessa área, os dados disponíveis revelam que apenas 15 a 17% das plantas foram estudadas quanto ao seu potencial medicinal (GUERRA; NODARI, 2001).

---

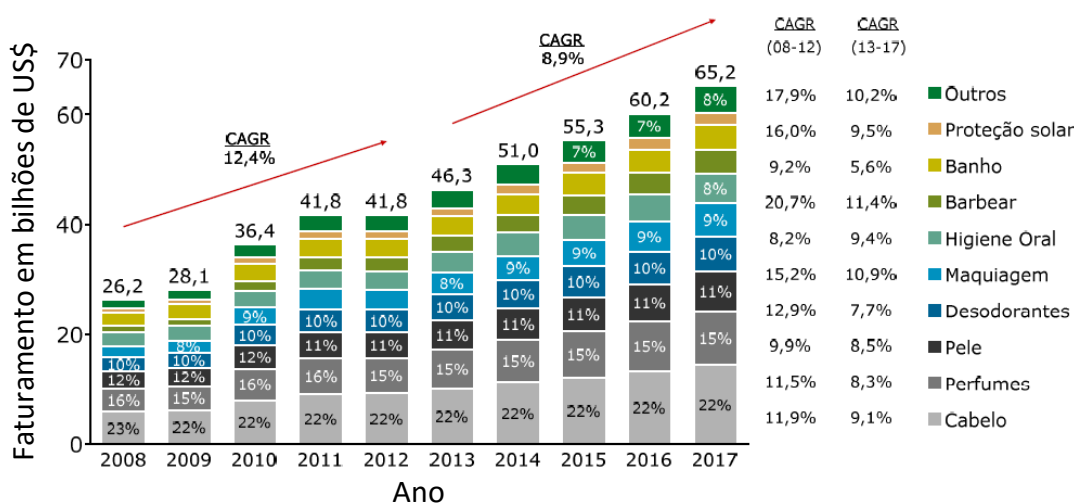
Os óleos essenciais (OEs) são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, geralmente odoríferas e líquidas. Seus principais componentes são terpenóides e fenilpropanóides, substâncias que conferem suas características organolépticas. São extraídos de plantas através das técnicas de arraste a vapor, extração com solvente orgânicos, extração supercrítica ou prensagem. Em água, os óleos voláteis apresentam solubilidade limitada, porém são totalmente solúveis em solventes orgânicos. Uma vez extraídos são normalmente incolores ou amarelados e instáveis na presença de luz e calor, umidade e metais (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

Como produto, podem se apresentar isoladamente ou misturados entre si, retificados, concentrados ou desterpenados. Entende-se por retificados os produtos que tenham sido submetidos a um processo de destilação fracionada para concentrar determinados componentes; por concentrados os que tenham sido parcialmente desterpenados; por desterpenados, aqueles dos quais tenha sido retirada a quase totalidade dos terpenos (BRASIL, 2007).

Os OEs são encontrados em muitas plantas, onde agem como hormônios, reguladores e catalisadores. Também protegem a planta de doenças e de parasitas e atraem insetos que auxiliam na polinização. Estão relacionados com diversas funções necessárias à sobrevivência vegetal, exercendo papel fundamental na defesa contra microrganismos (SIANI *et al.*, 2000), ratificando o fato de que cerca de 60% dos OEs possuem propriedades antifúngicas e 35% exibem propriedades antibacterianas (PALOMBO; SEMPLE, 2001). Nesta linha, a busca de novos produtos naturais que também apresentem atividade antimicrobiana mas com uma menor toxicidade ao hospedeiro, vem crescendo de forma bastante significativa (ANAISSIE, 1992; DE OLIVEIRA LIMA *et al.*, 2006; EDWARDS; FILLER, 1992).

Devido a grande parte dos OEs apresentarem ação antimicrobiana (antibacteriana, antifúngica e antiviral) e capacidade de conservação, os OEs são utilizados nas indústrias de alimentos, de perfumaria e cosméticos, na agricultura e para limpeza sanitária (BAKKALI *et al.*, 2008). São empregados principalmente como aromas, fragrâncias, fixadores de fragrâncias e composições farmacêuticas. Podem ser comercializados na sua forma bruta ou beneficiada, fornecendo substâncias purificadas como o limoneno, citral, citronelal, eugenol, mentol e safrol.

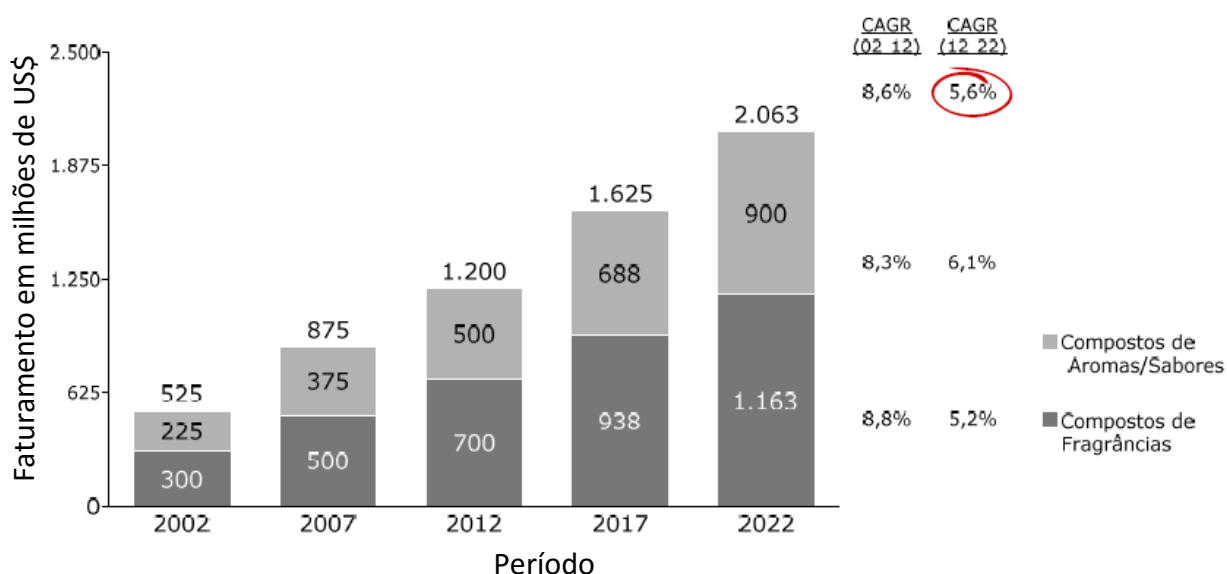
Os OEs são matérias-primas utilizadas na indústria de perfumaria, que ocupa 16% do mercado de cosméticos no Brasil. São também utilizados pela indústria química e de medicamentos. O volume de produção e consumo de OEs no Brasil é, em grande parte, devido ao crescimento e bom rendimento da indústria brasileira de cosméticos, conforme a Figura 2.1, cujo faturamento passou de US\$ 26,2 bilhões em 2008 para US\$ 51,0 bilhões em 2014, com crescimento anual estimado de 8,9% no período 2013-2017, no contra fluxo de toda a economia brasileira (EUROMONITOR, 2014). Os resultados são apresentados em função do CAGR (*Compound Annual Growth Rate*), uma medida útil para comparar as taxas de crescimento de diferentes conjuntos de dados, tais como o crescimento da receita de empresas de um determinado setor.



**Figura 2.1:** Faturamento da indústria de cosméticos no Brasil, por aplicação em US\$ bilhões. Fonte: Adaptado de EUROMONITOR INTERNATIONAL, 2014.

A produção de OEs naturais no Brasil, de forma comercial significativa, teve início a partir do início do século XX, tendo como base o extrativismo de essências nativas, principalmente do Pau Rosa. A partir de 1940, as indústrias do ocidente se viram privadas de suas tradicionais fontes de suprimento em virtude da II Guerra Mundial, gerando uma demanda ao mercado brasileiro. Assim, a produção de OEs no Brasil passou a ser feita de forma mais organizada, com a introdução de outras culturas para obtenção de óleos de menta, laranja, canela, sassafrás, eucalipto, capim-limão, patchouli, e outros, voltada basicamente para o mercado externo. Nas décadas seguintes, contudo, empresas internacionais produtoras de perfumes, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentares passaram a se instalar no país, contribuindo para a solidificação e desenvolvimento do nosso mercado interno.

Segundo dados de 2006, divulgados pela empresa americana de dados e análises do mercado mundial – Euromonitor International – o Brasil é o terceiro maior mercado de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, em relação ao mercado mundial, e o segundo maior mercado em produtos infantis, desodorantes e perfumarias. A Figura 2.2 mostra o crescimento do setor de óleos essenciais no Brasil e a parcela de contribuição dos dois maiores setores consumidores. A indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos apresentou na última década crescimento médio de 10,9%. O mercado de estética vem crescendo a uma taxa de 30% ao ano, em razão da crescente entrada do público masculino. Entretanto, o país produz apenas 3% do óleo essencial que consome, sendo que 60% dos produtos alopáticos e 80% dos homeopáticos são compostos por OEs.



**Figura 2.2:** Mercado brasileiro de óleos essenciais em US\$ milhões. Fonte: Adaptado de BCC RESEARCH, 2012.

O crescente interesse em produtos oriundos de fontes renováveis promove o desenvolvimento de processos sustentáveis de exploração da biodiversidade brasileira. O que confere ao Brasil um lugar de destaque na produção mundial de OEs, ao lado da Índia, China e Indonésia, considerados os quatro grandes produtores mundiais. O Brasil se sobressai na produção mundial de OEs, mas sofre de problemas crônicos como a falta de garantia do padrão de qualidade dos óleos, que podem ser suprimidos a partir da abordagem de processamento utilizado neste trabalho.

---

### **2.1.1 Óleo essencial de eucalipto**

O eucalipto é originário da Austrália e foi trazido ao Brasil em 1855, com o plantio das variedades *globulus* e *citriodora*. Devido à Segunda Guerra Mundial, as importações de citronela para a preparação de fragrâncias foi interrompida e a indústria brasileira começou a utilizar o OE de *Eucalyptus citriodora* como substituto. A produção que se iniciou na década de 40 com a obtenção de 12 toneladas evoluiu para 350 toneladas no começo da década de 90.

O óleo essencial de eucalipto *citriodora* é um líquido amarelo que cheira a limão. Possui como constituinte majoritário o citronelal, variando de 60 a 85% em composição. A indústria emprega extensamente este óleo para a fabricação de produtos de limpeza e repelentes para insetos. Como produtos de retificação, o citronelal é utilizado em perfumaria e na produção de mentol. Possui propriedades antissépticas e bactericidas. Também é responsável pelo odor característico em saunas e piscinas (SILVA; BRITO; SILVA JUNIOR, 2006).

## **2.2 Relações Termodinâmicas**

### **2.2.1 Relação de equilíbrio**

O equilíbrio é uma condição estática em que nenhuma mudança é observada nas propriedades macroscópicas do sistema com o decorrer do tempo. Este fato implica o balanceamento de todos os potenciais e gradientes que podem causar estas alterações. A hipótese de equilíbrio é muitas vezes assumida em cálculos de engenharia gerando resultados bastante satisfatórios, como no caso de um refeedor de uma coluna de destilação, em que é assumido equilíbrio entre a fase líquida e a vapor. Para taxas de vaporização finitas isso se torna uma aproximação, mas não gera erros significativos nos cálculos.

Fisicamente, um sistema isolado, formado por duas fases em contato imediato, eventualmente atinge um estado onde não existe tendência de mudanças dentro do sistema. A temperatura, pressão e composição das fases atinge valores finais e se mantêm fixas. O sistema como um todo se encontra em equilíbrio. Entretanto, no nível microscópico, as condições não são estáticas, a troca de moléculas entre as fases continua existindo, mas com uma taxa média em ambas as direções que anulam a troca total (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

O processo de destilação se baseia também no princípio fundamental do equilíbrio entre as fases vapor e líquida em cada estágio de separação. Deste modo, a determinação das composições de equilíbrio são de suma importância no cálculo e projeto de colunas. A escolha dos modelos depende primeiramente do tipo de abordagem; sistemas a alta pressão requerem o cálculo do equilíbrio através do método  $\varphi_i^v = \varphi_i^l$ , com um extenso desenvolvimento através dos conceitos de isofugacidade e energia livre de Gibbs residual. Nesta abordagem, usualmente o coeficiente de fugacidade é calculado através de equações de estado acopladas a regras de mistura adequadas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

Para sistemas a pressões moderadas, ou à vácuo, pode-se utilizar a lei de Raoult modificada. Esta representa de maneira satisfatória as não idealidades da fase líquida, originadas de interações (principalmente eletrostáticas, dispersão e ligação de hidrogênio) e efeitos de volume entre as moléculas em solução. A fase vapor é considerada como gás ideal, uma vez que a pressões moderadas, a fase vapor não possui densidade suficiente para que os efeitos intermoleculares sejam significativos. A lei de Raoult modificada pode ser vista como uma aproximação do conceito de isofugacidade, mas as expressões envolvidas tornam o cálculo mais simples e por este motivo é preferido ao método  $\varphi - \varphi$ , quando sistemas a pressões moderadas são tratados. A expressão matemática que descreve as hipóteses descritas acima e fornece resultados quantitativos no cálculo do equilíbrio é a seguinte:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.1)$$

onde  $x_i$  e  $y_i$  são as frações molares da substância  $i$  no líquido e no vapor, respectivamente.  $P$  é a pressão do sistema,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  em mistura e  $P_i^{sat}$  é a pressão de vapor (ou saturação) do componente  $i$ .

A lei de Raoult modificada permite o cálculo das composições das fases líquida e vapor com apenas o conhecimento de duas propriedades além da pressão do sistema; a pressão de vapor de uma substância pura, função da temperatura do sistema, e o coeficiente de atividade também função da composição da mistura. Neste trabalho, tanto a primeira propriedade quanto a segunda são obtidas através de métodos preditivos.



### 2.2.2 Clausius-Clapeyron

A mudança de fase a pressão e temperatura constantes resulta em uma alteração abrupta dos valores molares de propriedades termodinâmicas extensivas, para uma substância pura. Uma das relações fundamentais da termodinâmica, que descreve a transição descontínua entre duas fases de matéria de um único componente, ficou conhecida como relação de Clausius-Clapeyron (CLAUSIUS, 1850).

O valor de volume específico ou molar de uma substância na forma de vapor saturado é muito diferente do líquido saturado na mesma  $T$  e  $P$ , assim como a energia interna, entalpia e entropia. Com exceção da energia livre de Gibbs, que para substâncias puras não se modifica em transições de fase como vaporização, fusão ou sublimação, uma vez que é função apenas de temperatura, pressão e composição, conforme as seguintes relações termodinâmicas:

$$g = h - Ts \quad (2.2)$$

$$dg = v dP - s dT \quad (2.3)$$

onde  $g$  é a energia de Gibbs,  $h$  é a entalpia e  $s$  a entropia.

Deste modo, quando uma quantidade infinitesimal de líquido puro é evaporada a  $P$  e  $T$  constantes, a energia livre de Gibbs se mantém constante também ( $dG=0$ ) para as duas fases, coexistindo em equilíbrio. E conforme suas definições para substância pura na equação 2.3, tem-se:

$$dg_l = dg_v \quad (2.4)$$

As deduções para equação de Clausius-Clapeyron são variadas, partindo de princípios diferentes. Uma forma de demonstração é decorrente da igualdade apresentada acima. Segundo a definição de Gibbs para substância pura, o seguinte raciocínio pode ser desenvolvido (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996):

$$g_l = g_v \quad (2.5)$$

$$h_l - Ts_l = h_v - Ts_v \quad (2.6)$$

$$s_v - s_l = (h_v - h_l)/T \quad (2.7)$$

De mesmo modo, na forma diferencial:

$$dg_l = dg_v \quad (2.8)$$

$$v_l dP - s_l dT = v_v dP - s_v dT \quad (2.9)$$

$$\frac{dP}{dT} = (s_v - s_l)/(v_v - v_l) \quad (2.10)$$

$$\frac{dP}{dT} = (h_v - h_l)/T(v_v - v_l) \quad (2.11)$$

A partir desta relação duas considerações devem ser feitas. A primeira decorre do fato de que a variação de volume durante uma mudança de fase (evaporação ou sublimação) é igual ao volume do vapor produzido, o que é uma boa aproximação, visto que, para pressões moderadas, o volume de líquido representa 0,1% do volume do vapor. Por fim, o volume do vapor é calculado a partir do modelo de gás ideal, visto que as pressões são moderadas e tal abordagem é bastante pertinente.

$$v_v = \frac{RT}{P} \quad (2.12)$$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P^{sat} \Delta h^{vap}}{RT^2} \quad (2.13)$$

A integração desta relação leva a várias equações para cálculo de pressão de vapor, dependendo da relação de dependência assumida para a entalpia de vaporização. Para pequenos intervalos de temperatura e distante do ponto crítico pode-se assumir que a entalpia de vaporização é constante (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987). Nesta condição, temos uma relação bastante recorrente para relacionar a energia necessária à transição de fases quando fornecidos os valores de temperatura e pressão:

$$\ln\left(\frac{P_2^{sat}}{P_1^{sat}}\right) = -\frac{\Delta h^{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (2.14)$$

### 2.2.3 Pressão de vapor

A pressão de vapor, ou de saturação, de substâncias puras é uma das propriedades essenciais ao projeto de processos de engenharia química. Fisicamente, representa a pressão externa necessária para que o sistema isolado, em uma dada temperatura se mantenha em equilíbrio termodinâmico e apresentando uma fase líquida e uma vapor. Esta propriedade, também pode ser uma medida da tendência de vaporização de uma substância pura, ou a sua volatilidade (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

A maioria das equações empíricas utilizadas no cálculo da pressão de vapor são baseadas em formas integradas da equação de Clausius, conforme a dependência da entalpia de vaporização com a temperatura, sendo a mais difundida a equação de Antoine (ANTOINE, 1888). Entretanto, as constantes para tais equações devem ser estimadas por correlação dos dados experimentais e possuem seus intervalos de aplicação limitados por estes dados, e portanto cautela deve ser utilizada se houver necessidade de extrapolação.

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.15)$$

Wagner (1973) e Ambrose (1975) utilizaram métodos estatísticos para descrever o comportamento da pressão em função da temperatura reduzida. Novamente, essa abordagem falha quando é necessária a extrapolação da faixa de temperaturas, tendo seus coeficientes sido estimados previamente.

$$\ln P_{vpr} = (a\tau + b\tau^{1,5} + c\tau^{2,5} + d\tau^5)/T_r \quad (2.16)$$

onde  $\tau = 1 - T_r$  e  $T_r = T/T_c$ , sendo  $T_c$  a temperatura crítica.

Outro ponto negativo destes métodos é que apesar da existência de uma grande base de dados experimentais para a maioria dos compostos comuns, ainda é pequena a disponibilidade para compostos mais pesados, levando à necessidade de métodos preditivos para relacionar a pressão de vapor em função da temperatura para estes compostos.

Outra categoria de equações para pressão de vapor são as baseadas na teoria dos estados correspondentes, inicialmente desenvolvidas a partir da equação de Clausius, e de uma relação de linearidade entre o logaritmo de pressão de vapor em relação à temperatura

reduzida, fazendo menção às propriedades críticas. São amplamente utilizadas, porém, requerem o conhecimento das propriedades críticas e fator acêntrico para estimação das propriedades (PITZER *et al.*, 1955). As equações mais populares seguem a expansão de Pitzer (Eq. 2.17), e inúmeras expressões foram sugeridas para o cálculo de  $f^{(0)}$ ,  $f^{(1)}$  e  $f^{(2)}$ , e o recomendado são as expressões propostas por Ambrose e Walton (1989):

$$\ln P_{vpr} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + \omega^2 f^{(2)} \quad (2.17)$$

Onde  $P_{vpr} = P^{sat}/P_c$ , sendo  $P_c$  a pressão crítica.

Entretanto, existem inúmeros compostos que não possuem dados críticos confiáveis, principalmente os de cadeia com mais de 20 carbonos, devido à sua alta instabilidade térmica próximo às condições críticas.

Riedel (1954) propôs uma equação na seguinte forma, seguindo também a ideia de estados correspondentes:

$$\ln P_{vpr} = A + \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + DT_r^6 \quad (2.18)$$

As expressões para determinação das constantes (A, B, C e D) são encontradas no trabalho original e possuem constantes parametrizadas, sendo necessário o conhecimento das propriedades críticas e da temperatura normal de ebulição da substância, ou seja, à pressão ambiente. Uma modificação posterior no cálculo destas constantes foi desenvolvida por Vetere (1991), e é a mais utilizada desde então.

Seguindo outra linha, no que concerne a métodos de contribuição de grupos, o UNIFAC também comporta a estimação de pressão de vapor (JENSEN; FREDENSLUND; RASMUSSEN, 1981) e apresenta valores bastante satisfatórios, entretanto necessita o uso de outras propriedades físicas nem sempre disponíveis (segundo coeficiente do virial e temperatura normal de ebulição), e possui uma formulação não tão trivial.

Diversas alternativas foram avaliadas para obtenção da pressão de vapor através de métodos preditivos. Em 2002, Asher *et al.* desenvolvem um modelo baseado nos termos presentes no método UNIFAC, o que acarreta em uma segunda parametrização com apenas

76 substâncias no conjuntos de dados experimentais, gerando um número bastante reduzido de subgrupos para o método.

Pankow e Asher (2008) propõem o modelo SIMPOL 1, sendo uma adaptação do trabalho anterior, em que o conjunto de dados experimentais é expandido para 272 substâncias, gerando 30 subgrupos. Entretanto, este método também exige o cálculo do termo residual de UNIFAC, além de não possuir todos os grupos necessários quando se tratam de constituintes de óleos essenciais.

Tu (1994) propõe um método de contribuição de grupos que permite o cálculo de pressões de vapor de maneira simples, sem nenhum tipo de entrada além dos grupos funcionais da molécula. Com base na teoria clássica de contribuição de grupos, o logaritmo da pressão de vapor é composto pelo somatório da contribuição de cada grupo, da seguinte forma:

$$\ln(P_{vp}\bar{M}) = \left[ \sum_i a_i + \frac{b_i}{T} - c_i \ln T - d_i T \right] + Q \quad (2.19)$$

Onde  $\bar{M}$  é a massa molar da substância e  $a_i, b_i, c_i, d_i$  são os parâmetros relacionados a cada grupo funcional  $i$ . O termo final da expressão  $Q$  é um termo de correção específico para cada composto e determinado também pela estrutura molecular de cada substância. Nota-se a similaridade no formato com a equação original de Riedel (1954).

A parametrização se deu a partir de uma base de 342 compostos orgânicos com um total de 5359 pontos experimentais, gerando uma classificação de 42 grupos moleculares. Entretanto, o erro percentual absoluto médio é de 5,0%, e durante o desenvolvimento deste trabalho e escolha das substâncias a serem estudadas verificou-se que muitos dos grupos presentes não eram contemplados pelo método.

Um novo método para a estimação de propriedades físicas de componentes puros foi proposto ao combinar a teoria de estados correspondentes com o método de contribuição de grupos (LI *et al.*, 1994). A característica deste método, designado como CSGC (*Corresponding-States with Group Contribution*) é a aplicação de um conceito de propriedades críticas assumidas internamente e determinadas pelo método de contribuição de grupos, sendo aplicadas no método de estados correspondentes.

Desta forma, o novo método combina a simplicidade e precisão do primeiro e a extensa capacidade de estimação do segundo. A escolha deste método frente a outros ainda mais recentes e sofisticados se dá justamente pela simplicidade e adequação às moléculas estudadas. A sua simplicidade é comparável ao método de Riedel, que introduz a teoria de estados correspondentes, com a vantagem do método de contribuição de grupos. E é altamente recomendada para compostos com alto número de carbonos.

A estimação dos parâmetros do método proposto por Li *et al.* conta com 6540 dados experimentais de pressão de vapor de 462 compostos diferentes, gerando 117 parâmetros de grupos funcionais. O erro total médio é de 0,61%. O equacionamento completo do modelo é apresentado no Capítulo 3.

As propriedades físicas passíveis de tratamento pelo método são inúmeras, mas aqui será abordada apenas a pressão de vapor, deste modo o equacionamento será designado como CSGC-PRV, como indicado pelo autor. Este método possui como entrada apenas os grupos funcionais da molécula e a temperatura normal de ebulição. Os autores também indicam o uso deste modelo para compostos de grande cadeia carbônica e polares, de acordo com as moléculas utilizadas neste trabalho. O trabalho original também realiza uma comparação, e o CSGC-PRV apresenta erros menores do que os métodos de Riedel (1954), Vetere (1991) e Gomez-Nieto e Thodos (1977).

#### **2.2.4 Coeficiente de atividade**

Por definição estrita, entende-se o coeficiente de atividade como uma representação da variação da energia livre de Gibbs em excesso, que descreve a diferença entre as energias livre de Gibbs do componente  $i$  quando em solução real em relação a quando se encontra em solução ideal. Desta forma, o seu valor se aproxima de 1 para soluções que se comportem idealmente (HENLEY; SEADER; ROPER, 2011).

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.20)$$

Fisicamente, o coeficiente de atividade é uma propriedade importante na descrição do desvio de comportamento de uma solução em relação ao que é esperado caso as interações presentes nas substâncias puras fossem idênticas às observadas em mistura. Quando em

---

solução real, as moléculas não interagem somente com suas semelhantes, causando alteração no comportamento das propriedades extensivas da mistura. Uma das maneiras de corrigir esses desvios é através do cálculo do coeficiente de atividade (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 1996).

Existe um grande número de modelos já consagrados para o cálculo de  $\gamma_i$ , tais como os modelos de Wilson, Margules, van Laar, NRTL. Entretanto, todos estes modelos necessitam de dados experimentais específicos de cada mistura (combinadas aos pares) para que os seus parâmetros sejam estimados, sem nenhum caráter de predição, apenas de reprodução dos dados obtidos.

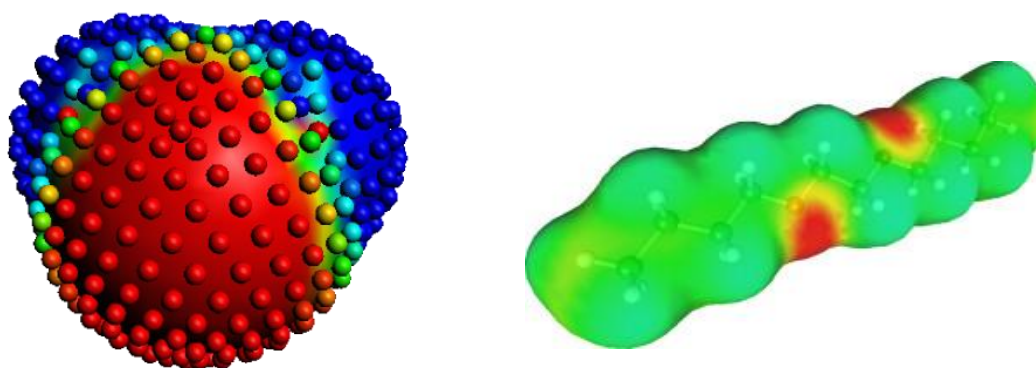
O método mais difundido para a predição de coeficientes de atividade é o método UNIFAC e suas variações (FREDENSLUND, 2012). Apesar da vasta aplicação sem a necessidade direta de dados experimentais, estes métodos necessitam um grande número de dados experimentais para que os parâmetros de interação de cada par de grupos sejam obtidos, assim como, não diferencia compostos isômeros. No caso deste trabalho, as moléculas estudadas apresentam alguns subgrupos que não possuem parâmetros publicados na literatura, como no caso de ligações duplas entre carbonos numa estrutura cíclica e conjugadas à funções oxigenadas. Assim, a aplicação do UNIFAC só seria possível após a obtenção de um grande conjunto de dados experimentais e calibração de parâmetros. Esta é outra desvantagem dos modelos baseados em contribuição de grupos, não possuem um caráter totalmente preditivo.

Como uma possível alternativa aos métodos clássicos de predição baseados em métodos de contribuição de grupo, modelos tipo COSMO, originalmente desenvolvidos por Klamt (1995), tem atraído cada vez mais interesse.

O modelo utiliza as informação de uma teoria chamada COSMO (*Conductor-like Screening Model*), onde uma estrutura molecular com cavidades é construída em torno da molécula e um grande número de cargas de Coulomb é virtualmente colocada sobre sua superfície, simulando um condutor perfeito. A estrutura como um todo é otimizada para que seja alcançado o mínimo de energia do sistema. Isto pode ser realizado através de métodos empíricos, semiempíricos ou cálculos *ab-initio*. Desta forma, a teoria COSMO permite estimar a interação eletrostática da molécula com o solvente.

Na maioria dos casos, os métodos DFT (*Density Function Theory*) de química quântica são empregados, pois representam atualmente um bom resultado quando considerados o esforço computacional e a própria confiabilidade do resultado.

A partir das cargas otimizadas nas cavidades moleculares, uma lista de segmentos de superfície carregada pode ser gerada. A superfície de densidade de carga (SDC) determinada pelo procedimento é bastante precisa, mas ainda é deficiente na descrição do contato entre duas moléculas, visto que uma é capaz apenas de observar a distribuição através de toda a área de contato, sem que haja interações. Assim é necessário que alguma métrica seja estabelecida, como uma distribuição média. A Figura 2.3 mostra duas representações gráficas das SDC criadas, a primeira com esferas representando segmentos discretos de superfície e a segunda representando a superfície como um todo. As diferenças de coloração são representativas no sentido de melhor visualização na distribuição de cargas, sendo as áreas em vermelho e azul onde ocorrem os maiores gradientes de carga.



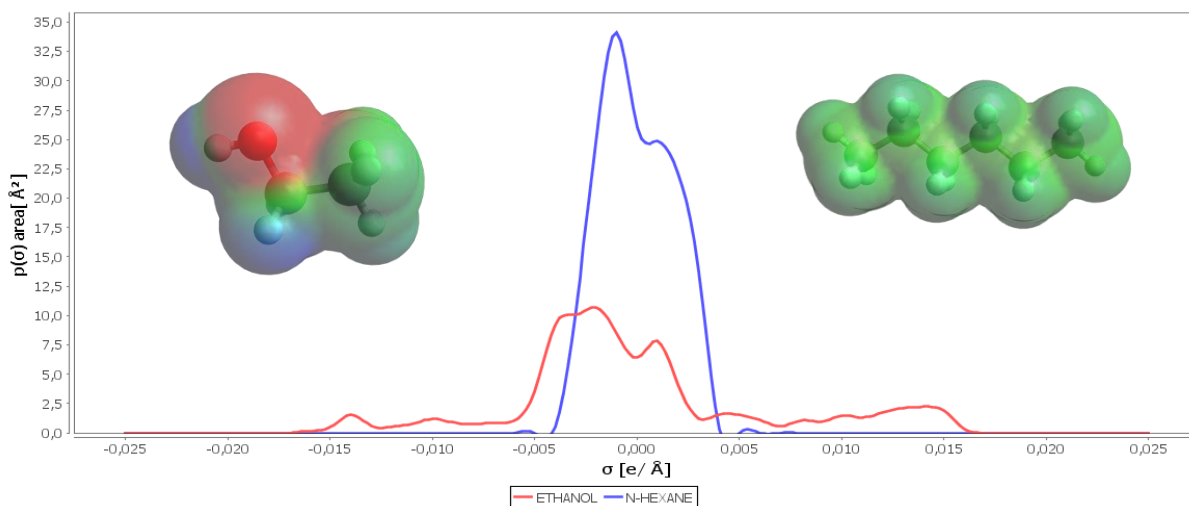
**Figura 2.3:** Visualização da superfície gerada pelo método COSMO. À esquerda, com os segmentos de superfície. À direita, apenas a superfície mostrando os gradientes de densidade de carga, conforme a coloração da superfície. Fonte: (KONDOR *et al.*, 2014; NOWAK *et al.*, 2015).

Com base nesta informação, a diferença de energia eletrostática pode agora ser calculada para cada contato possível entre duas moléculas em um cálculo COSMO-RS (*COSMO for Real Solvents*). Um termo empírico foi adicionado para representar as ligações de hidrogênio. A interação proporciona a interação energética, tanto distribuição de cargas e suas estruturas deveriam ser alteradas quando existe o contato entre as duas moléculas, mas esse efeito é negligenciado, simplificando o procedimento.



Em vez de calcular todos os inúmeros contatos mútuos das representações tridimensionais das moléculas, uma simplificação adicional é introduzida. A partir dos valores de SDC na superfície molecular, é calculada uma distribuição de SDC que representa a probabilidade de encontrar um certo valor de SDC na superfície da cavidade. Em implementações práticas, a distribuição SDC ou perfil- $\sigma$  é representada pelos valores de probabilidade ou áreas de superfície para um número de intervalos discretos de SDC. Neste passo, toda a informação estrutural (posição relativa dos segmentos em relação uns aos outros) é perdida.

A Figura 2.4 apresenta os perfis para o hexano e para o etanol, duas moléculas com estruturas bastante diferentes, sendo a primeira bastante apolar, sem gradientes de carga significativos e o etanol, que possui um grupo hidroxila, gerando uma diferença na distribuição de cargas. No perfil- $\sigma$  do hexano, o pico de probabilidade é bastante acentuado na região central de cargas, porque através de toda a superfície molecular, as cargas nulas são as mais preponderantes. Já para o perfil- $\sigma$  do etanol, existe uma distribuição maior das probabilidades, tanto para valores de carga negativos quanto positivos, representando bem a distribuição de cargas na superfície.



**Figura 2.4:** Perfis- $\sigma$  para etanol e n-hexano segundo o método COSMO-SAC. Fonte: (JCOSMO).

Assume-se agora, que cada segmento pode entrar em contato com o outro segmento e a probabilidade e energia de todos os contatos de segmento em equilíbrio é calculada usando um conjunto consistente de equações. Isto leva a coeficientes de atividade de segmento, tanto no componente puro quanto na mistura. Da mesma maneira que no UNIFAC, o termo residual pode ser calculado pela atividade do segmento (ou grupo funcional). Assim como o termo

combinatorial pode ser obtido através das superfícies geradas e seus volumes, de modo similar ao UNIFAC.

No método UNIFAC, os grupos representam entidades únicas com comportamento químico específico. No COSMO-RS, a molécula é dividida em segmentos que se diferenciam apenas por sua SDC. Os modelos UNIFAC requerem regressão para obtenção dos parâmetros de interação entre os grupos, enquanto no caso de COSMO-RS, interações eletrostáticas empiricamente modificadas e uma contribuição para a ligação de hidrogênio são utilizadas.

Enquanto os métodos COSMO-RS permitem calcular o comportamento de uma mistura real com base apenas nos perfis- $\sigma$  de seus componentes, há também uma grande desvantagem. Diferentemente dos métodos de contribuição de grupo, não é possível forçar o método ajustando um enorme número de parâmetros para descrever a grande quantidade já existente de dados de equilíbrio. Assim, o modelo tem de contar com a suposição de que o complexo comportamento de misturas líquidas pode ser calculado a partir de apenas algumas equações simples e universais, com algumas constantes empíricas. Os cálculos necessários para a utilização do modelo foram implementados em inúmeros pacotes de softwares de química quântica, muitos deles distribuídos gratuitamente.

Em 2002, LIN e SANDLER propuseram uma variação e a chamaram de COSMO-SAC (*COSMO Segment Activity Coefficient*), o que permite o cálculo diretamente dos perfis criados pelo método. Esta é a variação do método utilizada pelo grupo, desde então. Uma descrição bastante detalhada do modelo e de seu equacionamento pode ser encontrada em Gerber e Soares (2010). O método COSMO-SAC está implementado em JCOSMO, desenvolvido por Gerber e Soares, 2010 e está disponível em <http://code.google.com/p/jcosmo>.

## 2.3 Destilação

A destilação é um processo que tem como objetivo básico a separação de dois ou mais líquidos em mistura utilizando o princípio de volatilidade relativa. Quanto maior a diferença entre as volatilidades mais fácil se dá o processo de separação por destilação. Em suma, o processo requer a produção de vapor pelo aquecimento da mistura em um vaso (refervedor) e a sua retirada através de um condensador. Devido às diferenças de volatilidade e temperaturas

de ebulição, o vapor se torna rico em compostos leves e o líquido em compostos pesados (KISTER, 1992).

Dois artifícios são utilizados para que o tempo de contato entre as fases líquida e vapor seja aumentado, assim como a transferência de massa. O primeiro é a utilização de uma coluna, que pode ser de pratos ou recheada, e tem como objetivo aumentar o número de estágios de equilíbrio. Outra opção é quando uma parte do condensado retorna ao vaso e se mistura ao vapor ascendente gerando um refluxo. O processo de destilação pode ser realizado de forma contínua ou em batelada (STICHLMAIR; FAIR, 1998).

No processo de destilação contínua, a mistura líquida a ser separada é continuamente alimentada ao longo da coluna em um ou mais pratos. Dada uma alimentação e condições operacionais fixas, uma vez atingido o estado estacionário, as retiradas de líquido e vapor serão constantes, assim como suas composições.

A destilação contínua é empregada quando grandes quantidades de mistura a ser separada estão disponíveis com uma taxa e composição conhecidas. Este trabalho não lida com este tipo de destilação e maiores detalhes podem ser encontrados em diferentes publicações (HENLEY; SEADER; ROPER, 2011).

### **2.3.1 Destilação fracionada em batelada**

A destilação em batelada é talvez a mais antiga operação de separação de misturas líquidas. Ainda hoje é amplamente utilizada na produção de química fina, bebidas alcoólicas, óleos essenciais, perfumaria, fármacos e cosméticos (SILVESTRE et al., 2016).

Diferente da destilação contínua, na destilação em batelada uma carga líquida da mistura inicial é adicionada à coluna e durante o processo é continuamente vaporizada. O vapor de topo é condensado e removido da coluna. Desta forma, a mistura inicial vai sendo consumida dinamicamente e as composições ao longo da coluna mudam conforme o consumo de cada componente. Alterações de composição alteram o equilíbrio e conseqüentemente a temperatura em cada estágio (MUJTABA, 2004).

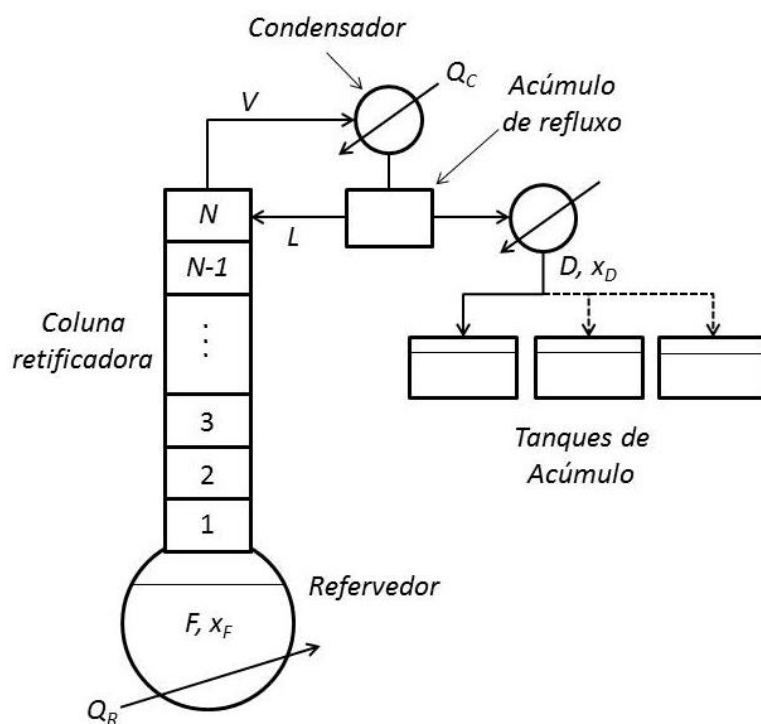
De maneira geral, os processos em batelada requerem mais trabalho, atenção e tempo do que processos contínuos. A cada carga a ser destilada é necessário parar a operação, drenar

e limpar a coluna, o que pode resultar em um acréscimo considerável no tempo total do processo. Assim, a destilação em batelada é frequentemente utilizada quando um produto deve ser manufaturado somente em determinados períodos e quando um número de misturas diferentes necessitam ser separadas em diferentes períodos pela mesma coluna.

Em muitas plantas químicas, as colunas de destilação em batelada são importantes partes destes processos, realizando separações e purificações de pequenos volumes de especialidades químicas de alto valor unitário. Nas indústrias farmacêutica e alimentícia, visto o rigoroso controle de qualidade, é bastante difundido o uso de operações em batelada para controle dos lotes produzidos.

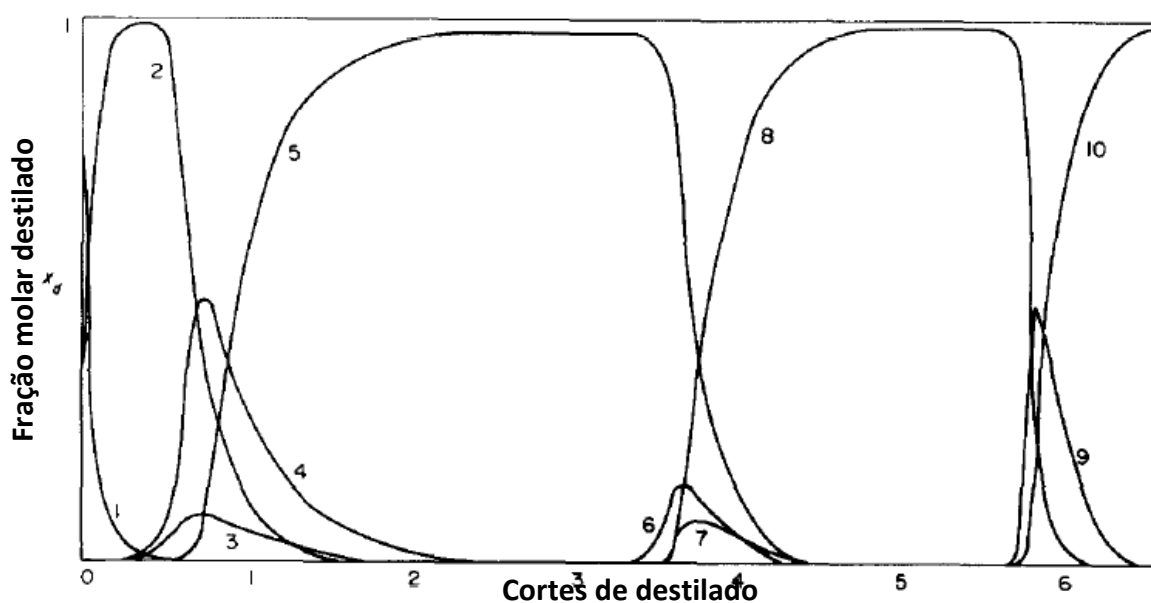
Um esquema é apresentado na Figura 2.5 e a configuração básica de um processo de destilação em batelada possui tradicionalmente os seguintes equipamentos:

- Refervedor - recebe a carga inicial com a mistura a ser separada e fornece calor ao sistema para promover a ebulição.
- Coluna - de pratos ou recheada, é sobreposta ao refervedor e acoplada no topo a um condensador, total ou parcial.
- Acumuladores - série de vasos para a coleta de cada fração de produtos.



**Figura 2.5:** Esquema genérico de destilação fracionada em batelada.

O uso deste tipo de processo tem como objetivo a obtenção de diferentes frações de uma determinada mistura com apenas uma operação unitária, que acaba assim que cada fração de destilado é obtida. A composição de topo varia com o tempo e uma série de “cortes” é feita, tornando o processo dinâmico. Na Figura 2.6, as curvas representam as variações de composição em um processo hipotético, assim como os números correspondem a cortes hipotéticos, segundo a composição de destilado. Algumas das frações obtidas são de interesse (*main-cuts*), enquanto outras são apenas frações intermediárias (*off-cuts*) e que podem ser recicladas em outras bateladas. A fração residual do refeedor pode ou não ser aproveitado como produto.



**Figura 2.6:** Perfil de composição de topo em função do tempo no processo de destilação fracionada em batelada. Fonte: Adaptado de DOMENECH&ENJALBERT, 1981.

A vantagem da destilação em batelada frente à contínua reside no fato de apenas uma coluna suprir a demanda de múltiplas colunas de destilação contínua. Para uma mistura de  $N_c$  componentes, são necessárias  $N_c-1$  colunas contínuas, sem retiradas laterais, para realizar a separação, assim como as possíveis configurações, que crescem exponencialmente com o número de componentes da mistura. De maneira análoga,  $N_c$  componentes podem ser separados por apenas uma coluna em batelada e existe apenas uma configuração possível (com ou sem produtos fora de especificação).

Pelo fato da destilação ser um dos processos que possui uma das maiores demandas energéticas da indústria química, uma redução modesta no tempo total da batelada pode ocasionar uma diminuição considerável nos custos operacionais.

Colunas contínuas são projetadas para operação média de 8000 horas por ano, e cada coluna, ou configuração de colunas, é projetada para trabalhar com uma mistura específica. Entretanto, uma ou mais misturas podem ser separadas em apenas uma coluna em batelada, trabalhando em diferentes períodos, conforme seja a necessidade.

A destilação fracionada a vácuo é um processo de fracionamento apropriado para separar misturas com compostos termolábeis, pois o mesmo opera a baixas temperaturas, evitando, assim, a degradação dos compostos presentes no extrato. A uma pressão reduzida o ponto de ebulição dos compostos diminui em relação ao ponto de ebulição destes à pressão atmosférica. Este tipo de processo de separação é tradicionalmente utilizado para a separação de compostos de elevada massa molar que degradam a temperaturas mais elevadas, por exemplo, a destilação do petróleo. A destilação a vácuo pode então ser utilizada para o fracionamento dos óleos essenciais, pois se considera que os mesmos são misturas de compostos orgânicos com pontos de ebulição diferentes. Este processo tem sido utilizado também para a produção de óleos essenciais sem compostos indesejados como, por exemplo, no óleo essencial de bergamota (*Citrus bergamia*), no qual é indesejada a presença de bergapteno (um composto fototóxico) e, utilizando um processo adaptado de destilação fracionada a vácuo é possível produzir um óleo essencial de bergamota sem bergapteno e com as mesmas características do OE produzido por prensagem a frio (BELSITO *et al.*, 2007).

### **2.3.2 Estratégias de operação**

Uma coluna de destilação em batelada pode seguir diferentes estratégias de operação:

- Taxa constante de vaporização - neste modo, o calor fornecido à mistura aumenta continuamente de forma a manter a taxa de vaporização do refulvador constante.
- Taxa constante de condensação - a quantidade de vapor que chega ao topo da coluna é mantida constante neste modo de operação, Nad e Spiegel, 1987, operaram uma coluna experimental através de um balanço energético no condensador e alterando a razão de refluxo em degraus constantes.
- Taxa constante de destilado - para que a coluna seja operada neste modo é necessário que, para uma razão constante de refluxo, a quantidade de vapor que alcança o condensador também seja constante (BOSTON *et al.*, 1981).

- Taxa de energia constante - a quantidade de calor fornecida ao refeedor é constante, normalmente é setada para o seu valor máximo, sem que haja inundação da coluna (GREAVES *et al.*, 2003).
- Operação cíclica - é caracterizada por dois modos de operação, o primeiro é conduzido com refluxo total, até que se atinja estado estacionário e nenhuma fração de destilado é retirada. Na segunda parte do ciclo, o destilado é retirado, mas não existe refluxo de líquido para a coluna (BARB; HOLLAND, 1967). A dificuldade de controle preciso em colunas laboratoriais favorecem o uso desta estratégia (SØRENSEN; PRENZLER, 1997).

### **2.3.3 Operação da coluna**

A operação de uma coluna de destilação em batelada pode ser descrita em três partes

- Partida
- Produção
- Shutdown

#### **Período de partida**

1. O refeedor é carregado com a mistura a ser processada e calor é fornecido de modo a trazer o líquido até sua temperatura de ebulição.
2. O vapor começa a preencher a coluna, atingindo o condensador.
3. O líquido destilado começa a ser armazenado no tanque de refluxo e uma vez que este seja totalmente cheio, a válvula de refluxo é aberta.
4. Os pratos são preenchidos um após o outro pelo fluxo de líquido descendente até que o refeedor seja alcançado.
5. A coluna agora opera em regime de refluxo total até que seja atingido estado estacionário, que pode ser observado quando os patamares de temperatura dos últimos pratos não variarem mais com o tempo.

Este período pode ter importante impacto no tempo de batelada caso dependendo da carga e da taxa inicial de aquecimento da mistura, o que pode levar a um longo tempo até que se alcance o estado estacionário (LOGSDON; BIEGLER, 1993).

## Período de produção

O início do período de produção se dá com a primeira retirada de destilado da coluna. A sua operação e tempo de duração dependem das especificações de produto ou econômicas. Algumas formas de operação se seguem a partir de então:

- O período de partida acaba quando o grau de pureza do produto é atingido. A retirada de produto começa e a sua composição é mantida constante variando a razão de refluxo até que a quantidade de destilado requerida seja coletada. Este tipo de operação é conhecida como de refluxo variável ou composição constante de destilado. Neste modo, a variação da razão de refluxo garante que o produto permaneça dentro de especificação e quando esta não for mais atingida a coleta da fração é interrompida (KERKHOF; VISSERS, 1978; LOGSDON; BIEGLER, 1993).
- O período de refluxo total é interrompido quando a coluna atinge estado estacionário. A partir de então, o produto é coletado com razão de refluxo constante até que a composição do destilado atinja valores limite mínimos. Este tipo de operação é bastante usual e conhecido como operação a refluxo constante. Por utilizar uma razão de refluxo constante, existe uma variação da composição do destilado, sendo inicialmente mais rico e no seu fim chega a valores abaixo da especificação, desta forma, o controle deve ser mantido sobre o destilado acumulado (GREAVES; MUJTABA; HUSSAIN, 2001).

Estas duas formas são tratadas como operação convencional na literatura (BOSTON *et al.*, 1981). Um terceiro tipo de operação combina os dois descritos acima. Uma política de refluxo é adotada de maneira a satisfazer uma função objetivo (tempo mínimo, máximo de produto, máximo lucro, etc.). Este tipo de operação é comumente chamado de operação ótima (MUJTABA; MACCHIETTO, 1997; SØRENSEN; PRENZLER, 1997).

## Período de shutdown

Ao fim do período de produção, a coluna de destilação em batelada pode ser desligada na sequência;

1. Aquecimento do refeedor é desligado.
2. *Holdup* da coluna é coletado no refeedor e do condensador é misturado ao produto.



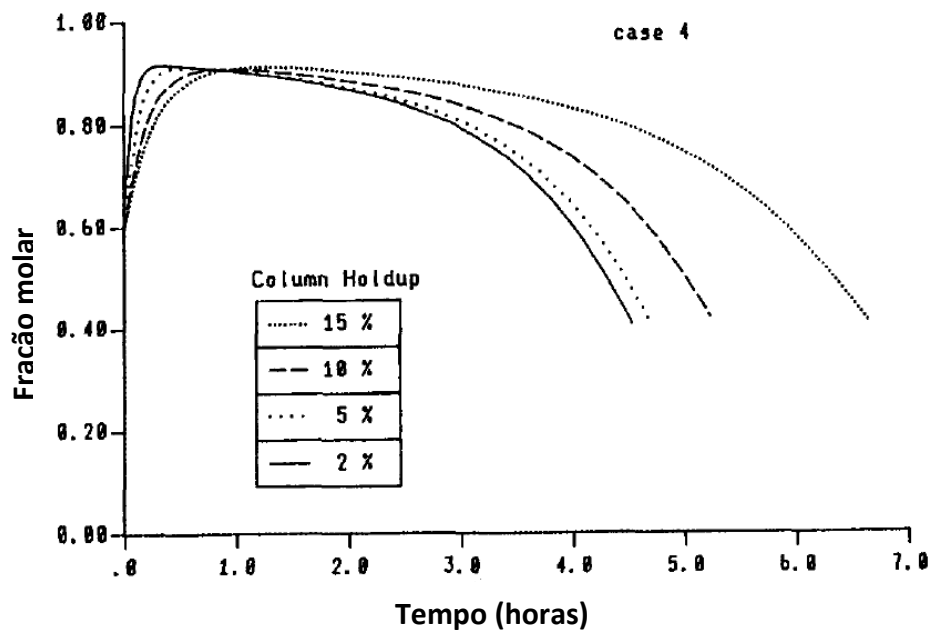
### **2.3.4 Holdup da coluna**

Ao tratar colunas de destilação contínua em estado estacionário, sendo cada prato considerado um estágio de equilíbrio, o *holdup* da coluna, ou seja, o quanto de material se acumula na coluna, não tem efeito na sua modelagem por estarem estabelecidos todos os fluxos no sistema (ROSE, 1985). Entretanto, por se tratar de um processo dinâmico por natureza, o acúmulo de líquido nos pratos afeta os fluxos tanto quanto a resposta dinâmica do sistema na destilação em batelada. Este acúmulo pode trazer efeitos positivos ou negativos, dependendo o problema a ser tratado.

Dois efeitos opostos influenciam a dinâmica da coluna quando a quantidade de material dentro da coluna é considerável comparada com a carga do refeedor. Isto faz que a composição do destilado, sob refluxo constante, varie de maneira diferente daquela caso o acúmulo não fosse considerável.

- Um efeito é causado pela concentração do componente mais leve no acúmulo nos pratos de topo de coluna, reduzindo a fração mais volátil no refeedor e no vapor que deixa o refeedor. Este efeito ocorre particularmente a altas razões de refluxo, quando a concentração do componente mais volátil é baixa, em comparação com aquela do material acumulado. O resultado é a redução na concentração do componente leve no destilado, quando comparada ao caso de ausência de acúmulo.
- O outro efeito considerável é o de inércia, pois o material acumulado impede uma dinâmica mais rápida na mudança das composições, facilitando a separação na ausência de acúmulo. Este efeito é notado a baixas vazões de refluxo e grande acúmulo de material (MUJTABA; MACCHIETTO, 1993).

Segundo Mujtaba (2004), o papel do acúmulo de líquido na coluna é motivo de controvérsia entre diversos estudos. Grande parte deles tratam apenas colunas de destilação em batelada convencionais e misturas binárias. Alguns autores concluíram que, a baixas razões de refluxo, um aumento no acúmulo melhora a separação, mas que isso não influenciaria a altas razões de refluxo.



**Figura 2.7:** Diferentes perfis de composição de topo conforme *holdup* de coluna em função do tempo. Fonte: Adaptado de MUJTABA, 2004.

Converse e Huber (1965) e Mujtaba (2004) mostraram que para uma dada quantidade de destilado e uma pureza, altos acúmulos de líquido aumentam o tempo de batelada, sendo, portanto, prejudiciais. Um efeito pequeno, mas positivo do acúmulo também foi resultado de algumas pesquisas mencionadas por Mujtaba (2004).

Como os dois efeitos ocorrem simultaneamente e mudam de importância durante o curso da destilação, é difícil prever se o efeito do acúmulo será prejudicial ou benéfico. É também difícil prever a grandeza do efeito de retenção.

### 2.3.5 Operações de reciclo

Este tipo de operação é bastante útil quando uma coluna já existente é utilizada e possui menos pratos do que o número ótimo de estágios. A produção e reciclo de *off-cuts* aumenta a performance da coluna e potencialmente reduz o tempo de cada batelada e o rendimento de produtos de valor.

A coleta de frações intermediárias permite que as especificações requeridas de produto sejam alcançadas mais facilmente, ao custo de uma pequena perda de material nos *off-cuts*. Porém o seu reprocessamento em bateladas subsequentes aumenta a sua recuperação. A

---

estratégia mais usual de reciclo é a coleta de todas as frações intermediárias produzidas em apenas um vaso. Após o fim do período de produção de um ciclo todas as frações intermediárias são acrescentadas ao refeedor junto a uma carga de mistura original. Diversas estratégias são propostas por Mujtaba (2004).

## 2.4 Modelagem matemática

A modelagem matemática do processo de destilação de óleos essenciais é um passo inevitável no projeto de plantas industriais com boas condições de operação. Modelos matemáticos são utilizados para simular o processo reduzindo a necessidade de procedimentos experimentais para prever o comportamento do processo de retificação. Portanto, a importância da modelagem matemática no processo de destilação é permitir estratégias alternativas para o cálculo das variáveis de processo (MUJTABA, 2004).

A simulação da operação de colunas de destilação convencionais tem sido alvo de inúmeras pesquisas por mais de meio século com interesse principal em estabelecer um modelo que possua a melhor capacidade de predição de operação. Neste modelo estariam incluídos balanços de massa e energia, modelo hidráulico e propriedades físicas (AMMINUDIN et al., 2001; CIRIC; GU, 1994; WENDT; LI; WOZNY, 2000).

A modelagem da destilação em batelada tem início com o conhecido modelo de Rayleigh (RAYLEIGH, 1902). Com o desenvolvimento de computadores mais poderosos, começou a se discutir de que maneira seriam incluídos o balanço de energia, o efeito de acúmulo na coluna, a hidráulica dos pratos e propriedades físicas mais condizentes. Entretanto, os modelos devem ser simplificados na maioria dos casos, por diferentes motivos; tamanho e complexidade do problema, capacidade dos computadores, disponibilidade de métodos numéricos, e sobretudo, o ganho de precisão na predição do processo não compensa o tempo computacional dispendido.

O modelo de Rayleigh foi o primeiro proposto para a destilação em batelada, e descreve o processo com apenas um estágio de equilíbrio onde uma mistura líquida é carregada no refeedor e o vapor é produzido pelo aquecimento do líquido. O vapor é removido assim que é produzido e nenhuma parte deste vapor é devolvida ao refeedor como

---

refluxo, depois de condensado. Foi o primeiro modelo a ser desenvolvido, mas sua utilidade é bastante restrita, na maioria dos casos, apenas acadêmica.

Outro modelo desenvolvido e de fácil aplicação é baseado na hipótese de que a destilação em batelada pode ser representada por uma série de destilações contínuas de curta duração, utilizando o modelo modificado de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG). O termo de alimentação é adaptado e representa a diferença na carga do refeedor em um curto intervalo de tempo. Primeiramente proposto por Galindez e Fredenslund (1988) e aprimorado por Diwekar e Madhavan (1991) e Sundaram e Evans (1993). Apesar de sua praticidade, as equações deste modelo determinam a composição de destilado sem o cálculo prato a prato e são baseadas em um acúmulo nulo na coluna, além de não representar os fenômenos que ocorrem no interior da coluna.

Os modelos citados acima possuem uma abordagem bastante simples do processo, diferente de uma classe de modelos, chamados de modelos rigorosos. Estes modelos tratam o problema de transferência prato a prato e são formados por um sistema de equações algébrico-diferenciais em que podem ser incluídos ou não o balanço de energia e hidráulica de pratos. Desta forma, os modelos rigorosos são compostos basicamente pelo balanço de massa e as relações de equilíbrio (MUJTABA, 2004).

O uso de modelos rigorosos implica uma tomada de decisão em relação ao tipo de acúmulo que acontece na coluna, visto que este é um parâmetro que aparece dentro de seus equacionamentos. A opção mais realista seria considerar um acúmulo volumétrico constante nos pratos e a partir de relações de massa específica e temperatura, definir o acúmulo molar (MORI *et al.*, 1995). Outra opção é considerar que as variações de densidade do líquido ao longo da coluna não são representativas e o acúmulo molar em cada prato pode ser tomado como constante (MUJTABA; HUSSAIN, 1998).

O modelo utilizado nas simulações do presente trabalho é do tipo algébrico-diferencial, de complexidade intermediária, visto que não possui balanço de energia prato a prato, e já foi validado inúmeras vezes por diversos autores (CHRISTIANSEN *et al.*, 1995; DOMENECH; ENJALBERT, 1981; LUYBEN, 1988). Uma descrição completa do seu equacionamento e suas considerações é apresentada no Capítulo 3.

---

## 2.5 Análise de composição

Para a análise do destilado, neste caso a fração do óleo essencial, o acoplamento do cromatógrafo gasoso (CG) à coluna de destilação é uma prática bastante comum em indústrias de alta tecnologia. Junto ao CG, o espectrômetro de massas (MS) é bastante utilizado neste tipo de análise. A técnica permite obter o espectro de massa de cada componente que percorre a coluna cromatográfica. A análise consiste na obtenção de massa molar e sua estrutura e existem bases de dados com os espectros de massas de muitos componentes (AZEVEDO; BARROS; SERAFINI, 2002).

A cromatografia gasosa consiste numa técnica com uma fase móvel e uma fase estacionária, de modo que a fase móvel é um gás, geralmente He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>. Assim, a fase móvel, ou gás de arraste, transporta as substâncias analisadas através da fase estacionária. A escolha do gás de arraste depende do detector e da eficiência e velocidade de separação desejada. A cromatografia gasosa é utilizada para a separação e análise de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição de até 300°C e que sejam termicamente estáveis (HARRIS, 2010).

Na prática, os componentes da amostra são vaporizados no injetor e seguem à cabeça da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo constante da fase móvel gasosa. No trajeto da amostra pela coluna, a amostra é separada em consequência de sua partição e interação das moléculas entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária sólida (SKOOG, 2004).

Na espectrometria de massas, as moléculas gasosas são ionizadas (geralmente para formarem cátions), aceleradas por um campo elétrico, e então separadas de acordo com as suas massas. O processo de ionização geralmente confere energia suficiente para quebrar a molécula numa variedade de fragmentos. Um espectro de massas é um gráfico que mostra a abundância relativa de cada fragmento que atinge o detector do espectrômetro de massas (HARRIS, 2010) e os mesmos são comparados com os espectros de bibliotecas através do software específico para esta aplicação (ADAMS, 2012). A identificação pode ser feita através da utilização de uma biblioteca de compostos ou através de índices específicos como o índice de retenção (BANDONI; PAULO, 2008; BRUNETON, 2001).

## Capítulo 3

### Metodologia

*Neste capítulo será apresentada a estrutura experimental montada para a obtenção dos pontos experimentais e validação do método desenvolvido. Também é apresentado o equacionamento do método como um todo, desde o modelo para cálculo de pressão de vapor como o sistema de equações algébrico-diferenciais do modelo dinâmico para destilação em batelada. Por fim, as estratégias adotadas nas simulações para determinação de pontos ótimos de operação, variando razão de refluxo, número de pratos e holdup de coluna.*

#### 3.1 Procedimentos experimentais

O trabalho tem como um de seus objetivos a validação de um modelo que descreva de maneira satisfatória processo de destilação fracionada para um grupo bem definido de misturas, os óleos essenciais, com o auxílio de dados experimentais. Para a coleta dos pontos experimentais, uma estrutura foi montada em cooperação com a PUCRS, no Laboratório de Operações Unitárias da Faculdade de Engenharia, onde alguns dos equipamentos necessários já eram disponíveis.

É importante ressaltar que experimentos em escala laboratorial ou piloto geram algumas restrições quando comparadas a simulação do processo. A primeira delas é o fato de não ser possível controlar a composição de destilado com um sistema de análise em linha e assim determinar os diferentes cortes do fracionamento. Uma alternativa é a relação estabelecida pelo equilíbrio termodinâmico que correlaciona a composição e a temperatura, para uma dada pressão. Desta forma, a composição do produto de topo da coluna é inferido através do controle de temperatura.

Devido à fragilidade térmica dos compostos tratados é importante frisar que todos os processos e simulações descritos no trabalho ocorrem a baixa pressão, ou vácuo. De modo a evitar a degradação térmica das substâncias, a pressão máxima de operação da coluna é de 0,2 bar ou 152 mmHg, fazendo com que as temperaturas de operação sejam consideravelmente reduzidas, segundo a relação de temperatura de equilíbrio, pressão de vapor e pressão do sistema.

Os experimentos iniciais visam à determinação de patamares de temperatura experimentais para atestar que os compostos não serão degradados na pressão de operação, determinando uma temperatura máxima no refeedor. Foi então realizado inicialmente um experimento de destilação em escala laboratorial, com volume de 500 mL, em uma coluna recheada e sem regime de refluxo. O objetivo deste experimento é avaliar os patamares de temperatura que o processo de destilação fornece, mesmo que as frações obtidas não alcancem uma pureza desejada. É importante o conhecimento prévio das temperaturas de topo para que sejam definidos os cortes no experimento com refluxo. Uma simulação com valor quase nulo ( $R=1E-10$ ) de refluxo e recriando as condições dos testes em escala laboratorial também tem seus resultados apresentados no próximo capítulo.

A segunda etapa experimental consistia em reproduzir um processo real, com regime de refluxo e coleta contínua de amostra de destilado. Entretanto, a coluna utilizada nos experimentos não foi projetada para tal fim, e possui algumas limitações. Foi realizada uma adaptação em um equipamento já existente e utilizado como coluna piloto de destilação contínua, modelo UOP3CC, Armfield®.

Algumas modificações na sua configuração original como a retirada da linha de alimentação, adição de anéis de Raschig para que o nível de líquido no refeedor não seja

---

inferior ao indicado pelo sensor de nível, visto que a resistência que fornece energia à coluna deve estar sempre submersa. Também devido a um controle de intertravamento do console original, foi necessário fazer um controle externo na resistência de aquecimento do refeedor. A coluna foi desenvolvida para trabalhar com misturas de solventes que possuem ponto de fulgor inferior a 120°C, portanto desliga seu aquecimento quando atingida esta temperatura.

Os testes iniciais acusaram uma grande dificuldade no controle da pressão no conjunto do sistema mesmo com um jogo de válvulas pensado para o propósito, visto que na coleta de amostras o sistema é aberto para a atmosfera e uma quantidade considerável de ar entra na coluna até atingir o refeedor, criando um gradiente de pressão suficiente para danificar a estrutura física do experimento.

Diante das dificuldades, a solução encontrada foi a utilização da primeira coluna, recheada e com volume menor que a de escala piloto. A coluna recheada possui 1,5 metro, possui recheio de limalha de aço e diâmetro de 25 mm. Uma manta de aquecimento sustenta e fornece a energia necessária a um balão que funciona como refeedor, recebendo uma carga inicial de 800mL de óleo essencial. É necessária a inserção de um tubo capilar no balão que atua como refeedor para o controle da ebulição, evitando a criação de bolhas de vapor que possam danificar a estrutura.

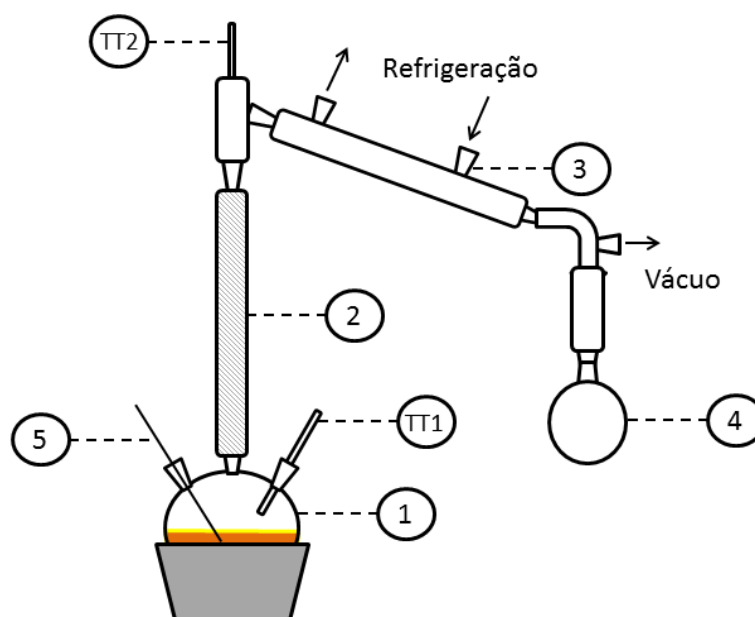
A taxa de vaporização é um parâmetro importante no processo e depende diretamente da potência fornecida ao sistema. Para que a ebulição no refeedor aconteça de forma nucleada e não haja superaquecimento no líquido, um capilar é inserido na parte anterior do tanque e fica aberto para a atmosfera durante o processo, formando pequenas bolhas de ar, favorecendo o fenômeno de ebulição nucleada.

O condensador é alimentado no casco por uma mistura de água e etanol mantida a - 2°C. A potência fornecida ao sistema é constante e no valor de 200 W. O controle de temperatura é realizado por um termopar (Pt-100) no topo da coluna. A saída de vácuo é acoplada ao fim do condensador, garantindo que não haja perda de material. Um sistema de coleta específico foi construído, acoplado ao condensador, uma torneira armazena o destilado em um recipiente e no momento da coleta é aberta para o escoamento do líquido mas com



todo o sistema ainda sob vácuo, evitando assim variações bruscas na pressão do processo. Um esquema do aparato é apresentado na Figura 3.1.

O número de estágios teóricos é imprescindível para as futuras simulações, desta forma, foi pré-determinado pelo grupo de pesquisa com a mistura clássica de etanol e água o número de estágios teóricos da coluna recheada como de 12 estágios, pelo método de Rayleigh para misturas binárias (TORRES, 2010).



**Figura 3.1:** Esquema do aparato para destilação fracionada de OEs a vácuo. 1 – balão de três bocas com manta de aquecimento; 2 – coluna recheada; 3 – condensador ligado a banho termostático; 4 – vaso de coleta, 5 – capilar. TT – transmissores de temperatura.

À primeira vista, pode parecer que a utilização de um número de estágios teóricos em futuras simulações acarreta em um erro na descrição de outros processos. A vantagem de utilizar o conceito de pratos teóricos em relação a pratos reais reside no fato de estágios teóricos já incorporou o conceito de eficiência da coluna, ao contrário de pratos reais, que por questões hidráulicas e de construção não fornecem a troca de massa esperada teoricamente.

O procedimento tem início com o carregamento de 500 mL do óleo essencial no refulvedor juntamente com o capilar e um termopar para monitoração de temperatura. A estrutura é previamente montada, com a coluna, o condensador e sistema de coleta. Um termopar no topo da coluna monitorar a temperatura, associado a um controlador PID, caso

fosse feito um controle da potência fornecida ao sistema, o que não foi utilizado. O sistema de vácuo é acoplado após o condensador, visto que a mistura já se encontra na forma de líquido sub-resfriado, evitando perdas. A potência de 400 W é fornecida ao refervedor até que a mistura entre em ebulição. A potência é ajustada para o valor estabelecido do experimento, 200 W, e a coleta se dá conforme o regime se estabeleça.

Inicialmente, as composições de topo variam rapidamente, portanto é recolhida uma amostra no intervalo de 5 minutos, para a recuperação dos compostos mais leves. Com a estabilidade dos patamares de temperatura, é esperado também que a composição de topo seja mais estável, permitindo que a coleta de amostras se dê no intervalo de 10 minutos. Os OEs utilizados nos procedimentos experimentais foram o de *Eucalyptus citriodora* e *Cymbopogon winterianus*, popularmente conhecidos como eucalipto e citronela. Ambos óleos foram adquiridos comercialmente junto à Destilaria Bauru, São Paulo. Uma vez adquiridos, amostras dos óleos foram analisadas para utilização como ponto de partida das simulações.

Ao fim da batelada, com um tempo total de 3 horas, as amostras são armazenadas em tubos de Eppendorf e refrigerados para evitar a volatilização dos mais leves. As análises são realizadas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG/EM), sendo o equipamento utilizado da marca Agilent Technologies, modelo 7890A CG system, equipado com uma coluna capilar HP-5MS. Foi utilizado como gás de arraste o gás hélio. As análises no espectrômetro de massas foram feitas em um equipamento Agilent Technologies, modelo 5975C VL MSD, operando em 70 eV, e a temperatura da fonte de íons mantida em 150°C. Os compostos são identificados conforme a biblioteca Adams (2007). A quantificação foi realizada através de um detector de ionização de chama (FID) a 280°C.

## 3.2 Modelagem

Por se tratar de uma operação unitária complexa, a destilação é alvo de muitos estudos para a modelagem e simulação de colunas com a maior exatidão possível, considerando todos os fenômenos físicos envolvidos no processo.

Mujtaba (2004) apresenta alguns destes modelos, conforme o Capítulo 2, com diferentes graus de complexidade. O aumento do detalhamento e da exatidão do modelo, também aumentam a complexidade, o número de parâmetros a serem fornecidos e os

---

problemas numéricos de resolução. Os modelos que descrevem a operação de uma coluna de retificação em batelada são inúmeros e variam de acordo com as hipóteses adotadas. A simulação do processo de retificação de uma mistura complexa requer um esforço computacional considerável, dessa forma, a introdução de algumas simplificações permite uma redução no número de equações e variáveis, sem perda significativa de precisão.

Os modelos *short-cut*, aqueles em que a destilação batelada é considerada como uma série de colunas contínuas, foram amplamente empregados para os problemas de destilação em batelada. Eles consistem em correlações diretas entre a composição do refeedor e a composição do destilado, o que elimina a necessidade da modelagem individual dos pratos e reduz o tamanho do modelo significativamente. Esse tipo de modelo foi muito utilizado quando a capacidade de processamento dos computadores era limitada e atualmente estão em desuso.

Uma outra frente de estudo, baseada em balanços diferenciais ao longo da coluna, considera todos os fenômenos físicos e por isso são conhecidos como rigorosos. Além do balanço de massa prato a prato, o balanço energético e a hidrodinâmica de pratos também entram no equacionamento destes modelos. Para sistemas bastante conhecidos, em que o comportamento já é previamente conhecido pela indústria, o desejável é que a reprodutibilidade do modelo seja a melhor possível, utilizando estes modelos, portanto.

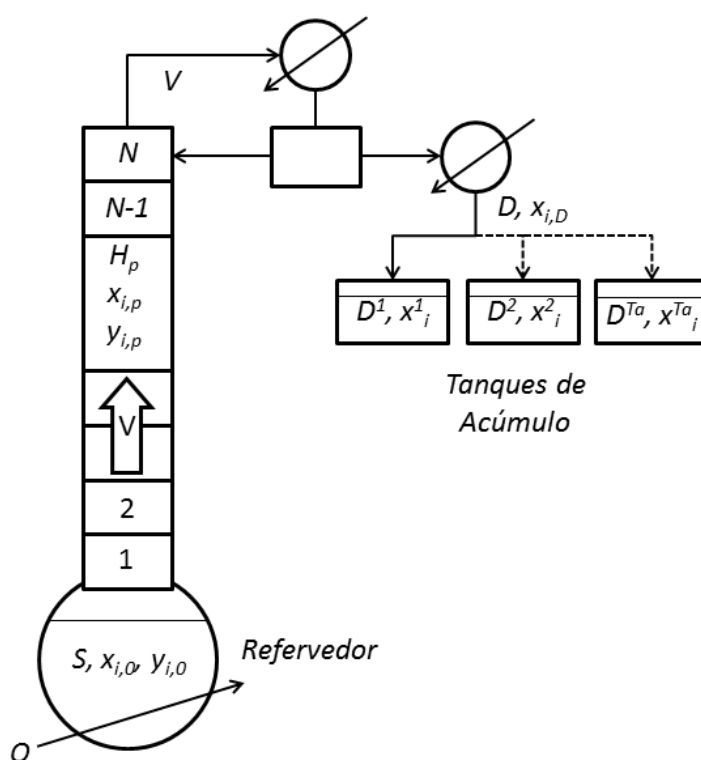
Para um sistema que não possui registro nenhum de investigação, como no caso dos óleos essenciais, a importância fundamental é a determinação das correntes de massa e o comportamento das composições através da coluna. A abordagem de complexidade intermediária neste caso é suficiente para os objetivos traçados.

Muitos estudos, já citados anteriormente, foram estabelecidos em um nível intermediário de sofisticação, utilizando-se de modelos simplificados. Estes modelos são construídos sobre diversas considerações, como acúmulo constante de líquido nos pratos, acúmulo de vapor negligenciável, vazões internas constantes e estágios ideais de equilíbrio. Algumas dessas simplificações podem, no entanto, conduzir a resultados longe da realidade conforme o sistema estudado, e a validação do modelo é então necessária.

Outro complicador para o uso de modelos rigorosos é o de convergência numérica, visto que o simulador em que será implementado o modelo é orientado a equações. Para a maioria dos casos considerados nesse trabalho, o modelo irá gerar um grande número de variáveis, mais de 10 componentes e 12 pratos. Deste modo, optou-se por um modelo de complexidade intermediária mas capaz de descrever o sistema. Sendo assim, para a realização das simulações deste trabalho, o modelo escolhido foi o descrito por Domenech e Enjalbert (1981).

### 3.2.1 Modelagem matemática

O modelo adotado é composto basicamente pelos balanços de massa do sistema e suas relações de equilíbrio e tem como considerações fundamentais o acúmulo molar constante de líquido nos pratos e acúmulo de vapor negligenciável. Isto não é uma simplificação muito grosseira, considerando que a baixas pressões existe uma relação da ordem de mil vezes entre a massa específica do líquido e do vapor. Essas considerações geram vazões internas constantes e acabam com a necessidade de emprego de correlações de hidrodinâmica entre pratos. A taxa de vaporização é determinada em função das entalpias de vaporização e da composição da carga no refeedor.



**Figura 3.2:** Esquema de destilação fracionada em batelada com a simbologia utilizada no modelo.

Mesmo sem o balanço de energia, o perfil de temperatura é calculado como consequência do equilíbrio termodinâmico. Outras importantes considerações são: equilíbrio entre as fases, operação adiabática, mistura perfeita nos pratos, refeedor e condensador; condensação total e sem sub-resfriamento no condensador. Através destas simplificações, chega-se na modelagem matemática do processo (DOMENECH; ENJALBERT, 1981). É importante ressaltar que este modelo já foi validado inúmeras vezes envolvendo diferentes misturas conforme mencionado no Capítulo 2.

Para uma coluna com  $N$  pratos, o balanço para o componente genérico  $i$  no condensador, pode ser escrito:

$$\frac{dx_{i,N+1}}{dt} = \frac{V}{H_{N+1}} (y_{i,N} - x_{i,N+1}) \quad (3.1)$$

onde  $V$  é a taxa de vaporização,  $H_{N+1}$  é o acúmulo molar de líquido no condensador e  $y_i$  e  $x_i$  são as composições de vapor e de líquido, respectivamente.

Para os pratos de  $p=1, 2, \dots, N$  o balanço de massa é dado por:

$$\frac{dx_{i,p}}{dt} = \frac{V}{H_p} [y_{i,p-1} - y_{i,p} + \frac{R}{R+1} (x_{i,p+1} - x_{i,p})] \quad (3.2)$$

onde  $H_p$  é o acúmulo molar de líquido no prato  $p$  e  $R$  é a razão de refluxo. Para o refeedor temos:

$$\frac{dx_{i,0}}{dt} = \frac{V}{S} [x_{i,0} - y_{i,0} + \frac{R}{R+1} (x_{i,1} - x_{i,0})] \quad (3.3)$$

E o balanço total de massa, onde  $S$  é a quantidade de mols do refeedor em cada instante de tempo:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{V}{R+1} \quad (3.4)$$

$$D = \frac{V}{R+1} \quad (3.5)$$

A taxa de vapor  $V$  que percorre a coluna é constante, pois não há acúmulo na fase vapor, e é determinada de acordo com a potência  $Q$  fornecida ao sistema:

$$V = \dot{Q} / \sum_{i=1}^n x_{i,0} \Delta h_i^{vap} \quad (3.6)$$

O modelo ainda incorpora a relação de equilíbrio termodinâmico (Eq. 2.1) e as restrições quanto aos somatórios das composições em cada estágio, tanto na fase vapor quanto no líquido:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.1)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{i,p} = 1 \quad (3.7)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{i,p} = 1 \quad (3.8)$$

Uma particularidade da destilação em batelada é a necessidade de que haja cortes no produto, visto que este muda de composição dinamicamente conforme o processo transcorre. Entretanto, para cada mistura estudada, um critério de corte deve ser adotado, de modo a obter um produto com alto grau de pureza. De maneira geral, a análise imediata de composição do destilado não é possível, mas pode ser inferida pela temperatura de topo de coluna, uma vez que as duas propriedades são intimamente relacionadas. Desta forma, os patamares de temperatura de topo são utilizados para tomada de decisão sobre quando o vaso de acúmulo de destilado deve ser trocado.

A forma encontrada no simulador para que fossem geradas as frações desejadas de destilado foi através de integradores incorporados ao modelo, como segue:

$$\frac{dD_i^{Ta}}{dx} = D \cdot x_{i,N+1} \cdot k_{Ta} \quad (3.9)$$

Onde  $D$  é a taxa de destilado,  $D_i^{Ta}$  é o acúmulo de componente  $i$  no tanque  $Ta$  e  $k_{Ta}$  é a chave de acionamento do tanque. Esta chave é sempre nula, exceto para o caso em que o vaso esteja

coletando a fração desejada. Na rotina implementada, este chaveamento é realizado com uma estrutura *SWITCH CASE*.

A composição e o acúmulo total são calculados com base no acúmulo por componente:

$$x_i^{Ta} = D_i^{Ta} / \sum_{i=1}^n D_i^{Ta} \quad (3.10)$$

$$D_T^{Ta} = \sum_{i=1}^n D_i^{Ta} \quad (3.11)$$

Onde  $x_i^{Ta}$  é a composição do componente  $i$  no tanque  $Ta$  e  $D_T^{Ta}$  é o acúmulo molar total no tanque. Com estes indicadores, a recuperação e composição do corte desejado são visualizados com mais clareza.

As entalpias de vaporização de cada substância são obtidas diretamente através da relação de Clausius válida para pressões moderadas e comportamento da fase vapor como gás ideal, uma vez que a pressão de vapor é conhecida no intervalo de temperatura desejado.

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P^{sat} \Delta h^{vap}}{RT^2} \quad (2.13)$$

### 3.2.2 Cálculo de pressão de vapor

Matematicamente, o método CSGC-PRV se baseia na teoria inicial de Riedel (1954), segundo a sua teoria de estados correspondentes, com referência às propriedades críticas. As modificações propostas por Vetere são apenas no sentido de minimizar o erro, inserindo duas relações lineares com parâmetros ajustáveis ao invés de duas constantes. A diferença básica do modelo proposto por Li *et al.*, (1994), (CSGC-PRV), se dá no cálculo das propriedades críticas, obtidas através de contribuição de grupos e determinadas através das expressões:

$$T_c^* = T_b / \left[ A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta T_i + C_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^3 \right] \quad (3.12)$$

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln(T_b)}{[A_P + B_P \sum_i^M n_i \Delta P_i + C_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^2 + D_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^3]} \quad (3.13)$$

Os parâmetros  $\Delta T_i$  e  $\Delta P_i$  são estimados pelo autor e são apresentados para cada grupo funcional no trabalho original, assim como as constantes  $A_T$ ,  $B_T$ ,  $C_T$  e  $D_T$  e  $A_P$ ,  $B_P$ ,  $C_P$  e  $D_P$ . Assim como no equacionamento seguinte  $B_I$ ,  $C_I$  e  $a$  são constantes para cada grupo de substâncias especificadas no trabalho original.  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição de cada substância.

É necessário frisar que as propriedades críticas são calculadas internamente e somente para utilização dentro do CSGC-PVR, não representando os valores reais de pressão e temperatura críticas. Caso a mistura possua suas propriedades conhecidas, o modelo de Riedel-Vetere pode ser aplicado de maneira direta.

Uma vez calculadas as propriedades críticas, estas podem ser inseridas no equacionamento original de Vetere;

$$\ln P_r^* = A - \frac{B}{T_r^*} + C \ln T_r^* + D T_r^{*6} \quad (3.14)$$

Onde:

$$P_r^* = P/P_c^* \quad (3.15)$$

$$T_r^* = T/T_c^* \quad (3.16)$$

$$T_{br}^* = T_b/T_c^* \quad (3.17)$$

$$A = -35Q \quad (3.18)$$

$$B = -36Q \quad (3.19)$$

$$C = 42Q + \alpha_c \quad (3.20)$$

$$D = -Q \quad (3.21)$$

$$Q = K(a - \alpha_c) \quad (3.22)$$



$$\alpha_c = \frac{aK\psi_b + \ln(P_c^*/101,325)}{K\psi_b - \ln T_{br}^*} \quad (3.23)$$

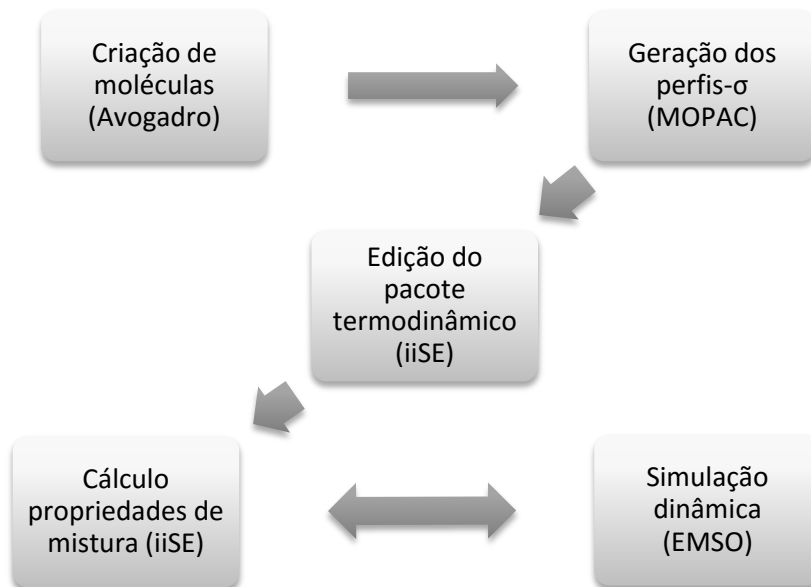
$$K = B_1 + C_1H \quad (3.24)$$

$$H = \frac{T_{br}^* \ln(P_c^*/101,325)}{(1 - T_{br}^*)} \quad (3.25)$$

$$\psi_b = 35 + \frac{36}{T_{br}^*} + 42 \ln T_{br}^* - T_{br}^{*6} \quad (3.26)$$

### 3.3 Simulação

A simulação do processo de destilação fracionada de OEs envolve uma série de etapas que serão apresentadas a seguir, mas que podem ser resumidas graficamente conforme a Figura 3.2. As três primeiras etapas são executadas apenas uma vez para cada substância envolvida, por serem de determinação de propriedades estáticas e função apenas da temperatura. As duas etapas finais acontecem simultaneamente conforme a simulação transcorre de maneira dinâmica, visto que tais propriedades são função da composição no instante de tempo processado.



**Figura 3.3:** Etapas de implementação e execução para simulação do processo de destilação fracionada de óleos essenciais.

### 3.3.1 Criação de moléculas e geração de perfis- $\sigma$

A primeira etapa do presente trabalho consiste na definição da mistura a ser separada e sua caracterização, quais componentes e suas frações. Esta investigação se deu elencando os principais óleos essenciais produzidos no Brasil que apresentam atividade biológica ou já são largamente comercializados. Com estas misturas, um pequeno banco de dados com 40 substâncias bastante recorrentes na composição de OEs foi criado. Estas substâncias estão presentes em inúmeros OEs por serem todas derivados de terpenos.

De posse das substâncias envolvidas, as moléculas foram criadas no *software* Avogadro (HANWELL *et al.*, 2012), um editor molecular de química computacional, onde a molécula é otimizada de forma a atingir seu estado de menor energia pelo campo de forças UFF (*Universal Force Field*) com o algoritmo *Steepest Descent*. Um arquivo com as coordenadas espaciais da molécula otimizada é gerado.

O arquivo com as coordenadas espaciais dos átomos é então convertido pelo pacote semiempírico de química quântica MOPAC (Molecular Orbital PACKage) (STEWART, 1990), que as interpreta criando uma malha correspondente à distribuição de cargas na superfície molecular. Esta distribuição é descrita estatisticamente como um histograma de área em função de densidade de carga, conhecido como  $\sigma$ -profile ou perfis- $\sigma$ , gerado pelo pacote. Foi criado um banco de perfis, constituído pelas moléculas que apresentam alta frequência em óleos essenciais, permitindo assim, o cálculo imediato quando necessário.

### 3.3.2 Inserção de propriedades e simulação dinâmica

A próxima etapa é a inserção das propriedades pertinentes ao cálculo do modelo no pacote termodinâmico utilizado no trabalho. O modelo dinâmico foi implementado no simulador genérico de processos EMSO (SOARES; SECCHI, 2003). EMSO é a sigla para *Environment for Modeling, Simulation and Optimization* e trata-se de um simulador de processos orientado a equações, adequado a simulações dinâmicas. E por este motivo, o EMSO não possui um pacote de propriedades termodinâmicos, sendo necessário comunicação com um pacote exterior.

A solução adotada é a utilização do pacote termodinâmico do simulador de processos industriais iiSE (VRTECH, 2014), onde a criação de substâncias e edição de propriedades acontece de maneira simples. Desta forma, a molécula é criada, suas propriedades são inseridas segundo dois bancos de dados (*NIST* e *GoodScentsCompany*) utilizados neste trabalho. Mas como mencionado antes, a pressão de vapor é uma propriedade raramente disponível para este grupo de compostos, sendo portanto calculado através do método CSGC-PRV e inserido no pacote. O simulador iiSE também possui implementado o pacote JCOSMO, de modo que necessita o carregamento dos perfis- $\sigma$  para que seja realizado o cálculo dos coeficientes de atividade das misturas.

Um *plugin* de comunicação é estabelecido entre os dois programas EMSO-iiSE, fazendo com que as propriedades sejam atualizadas dinamicamente, visto que as propriedades de mistura são função da composição e as propriedades de substância pura são função da temperatura. Desta forma, os perfis- $\sigma$  e os coeficientes relativos à estimação da pressão de vapor, são fornecidos ao iiSE, que por sua vez, retorna os dados de equilíbrio ao simulador EMSO.

No que concerne a resolução do sistema dinâmico, existem alguns algoritmos já implementados no simulador EMSO para a resolução de sistemas algébrico-diferenciais, dentre os quais se destaca o algoritmo DASSL, desenvolvido por Petzold (1982). DASSL é um *solver* numérico de sistemas de equações algébrico-diferenciais implícitos e aplica um método de passos múltiplos com controle de precisão, sendo resolvido por um método modificado de Newton.

### **3.3.3 Avaliação de performance**

Inicialmente, por se tratar de um regime transiente, a destilação em batelada necessita de um tratamento prévio da mistura, ou dos dados de composição, no caso de uma simulação. Visto que é necessário determinar as composições iniciais em cada prato. Usualmente, as condições iniciais são definidas ao se submeter a coluna a um regime de refluxo total, permitindo que o equilíbrio seja estabelecido em toda a coluna. Uma vez atingido o estado estacionário em regime de refluxo total, os valores de composição e temperatura são arquivados e utilizados como ponto de partida da batelada que visa à separação das substâncias constituintes.

Em um segundo momento, com os arquivos de composição inicial ao longo de toda a coluna definidos, pode-se dar início as simulações propriamente ditas. As simulações do processo de retificação de óleos essenciais têm como objetivo principal determinar a recuperação de dado corte e sua pureza. Neste intuito foi determinado inicialmente uma razão de refluxo constante para todos os experimentos, para avaliação do perfil de concentrações do produto de topo, que foi definida de acordo com a recomendação de Mujtaba (2004).

Todas as avaliações iniciais são realizadas com uma coluna de 18 estágios de equilíbrio, *holdup* total de coluna de 5%, razão de refluxo constante igual a 8. A carga inicial de óleo essencial no refeedor é de 10 mols, com uma potência de aquecimento de 200 W. A pressão do sistema é ajustada como 75 mmHg ou 10 kPa. Diferentes condições foram avaliadas também, mas quando utilizadas, são citadas no texto.

Também foram avaliadas as influências de diferentes estratégias de regime de refluxo, constante ou controlada pela composição de destilado. Outra avaliação realizada é a resposta dinâmica da simulação diante diferentes cenários, variações de *holdup* de coluna, número de pratos e o próprio regime de refluxo. Todos estes resultados são apresentados no capítulo seguinte.

## Capítulo 4

### Resultados

*Este capítulo apresenta os resultados obtidos na determinação de propriedades termodinâmicas de substâncias puras e misturas, e inseridas no modelo dinâmico apresentado no Capítulo 3. A primeira parte consiste na verificação das propriedades preditas utilizando dados experimentais disponíveis na literatura. Também é apresentada uma validação do modelo com os resultados dos experimentos realizados em laboratório. Posteriormente, apresentam-se os resultados obtidos na simulação de diferentes casos de interesse, com avaliações de condições de operação.*

#### 4.1 Caracterização

Inicialmente, o trabalho tem como objetivo a validação de um modelo dinâmico que incorpora duas propriedades termodinâmicas obtidas segundo métodos preditivos. Para este fim, é necessário que a mistura a ser tratada tenha sua composição bem definida. A análise dos componentes do óleo cru é indispensável nas futuras simulações do processo.

A Tabela 4.1 apresenta a composição do óleo de *E. citriodora*. A caracterização por CG-MS dificilmente identifica todos os componentes presentes no óleo essencial, dessa forma, os compostos identificados têm sua composição normalizada de forma que seu somatório seja igual à unidade, mas com um total identificado de 96,03% .

A análise se dá através do cálculo do índice de retenção de cada pico no cromatograma e comparação com a biblioteca especial de óleos essenciais (ADAMS, 2012).

**Tabela 4.1:** Composição do óleo essencial de *E. Citriodora* analisado por CG/MS.

Constituinte	Fração molar
Eucaliptol	0,019388
$\alpha$ -pineno	0,006348
Citronelol	0,144623
Citronelal	0,712616
Isopulegol	0,076386
Limoneno	0,004064
$\beta$ -pineno	0,010232
Mirceno	0,002198
E-cariofileno	0,017106
Ocimeno	0,003711
Terpineno	0,003328

Com estas informações são realizadas todas as simulações com o óleo de *E. citriodora*. Mas outros óleos também foram selecionados segundo diferentes critérios, e servem como casos bastante ilustrativos de como o processo de destilação pode produzir diferentes produtos em diferentes configurações operacionais.

As espécies *Eucalyptus citriodora* Hook e *Eucalyptus globulus* Labill foram selecionadas devido a sua grande produção nacional e potencial econômico de suas frações. E por fim *Cymbopogon winterianus* (citronela), que também tem sua modelagem validada a partir dos dados de Beneti *et al.* (2011).

As composições iniciais dos outros OEs são descritas no corpo do texto, conforme sua aparição. Estes óleos não foram analisados para este trabalho, e tem suas composições baseadas em artigos publicados na literatura. Para o *E. Globulus*, a base foi o trabalho de Maciel *et al.*, (2010). Vale frisar que a composição de óleos essenciais varia consideravelmente com diversos efeitos de sazonalidade, e este é mais um motivo pelo qual a simulação pode auxiliar na predição do comportamento da mistura, mesmo que a espécie de planta que produz o óleo seja a mesma.

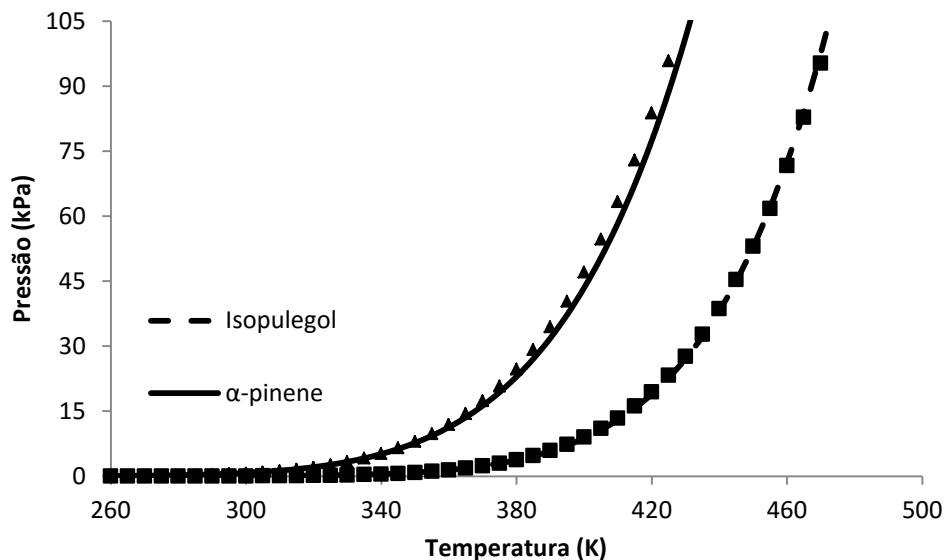
## 4.2 Pressão de vapor

A primeira propriedade estudada no presente trabalho, de posse das substâncias envolvidas, é a pressão de vapor. O método de Li *et al.*, (1994) foi aplicado para obtenção das pressões de vapor em função da temperatura.

Como visto anteriormente, as informações necessárias para o cálculo da pressão de vapor são a estrutura da molécula, com seus grupos funcionais e a temperatura normal de ebulição. Para a última, foram utilizados os dados disponibilizados pelo *National Institute of Standards and Thecnology (NIST)* e pelo banco de dados *The Good Scents Company Information System*. Por se tratar de um tratamento bastante específico, visto que as moléculas são bastante diversificadas quanto às suas estruturas e a sua utilização é bastante restrita, o meio mais rápido de implementação do método foi em planilha eletrônica.

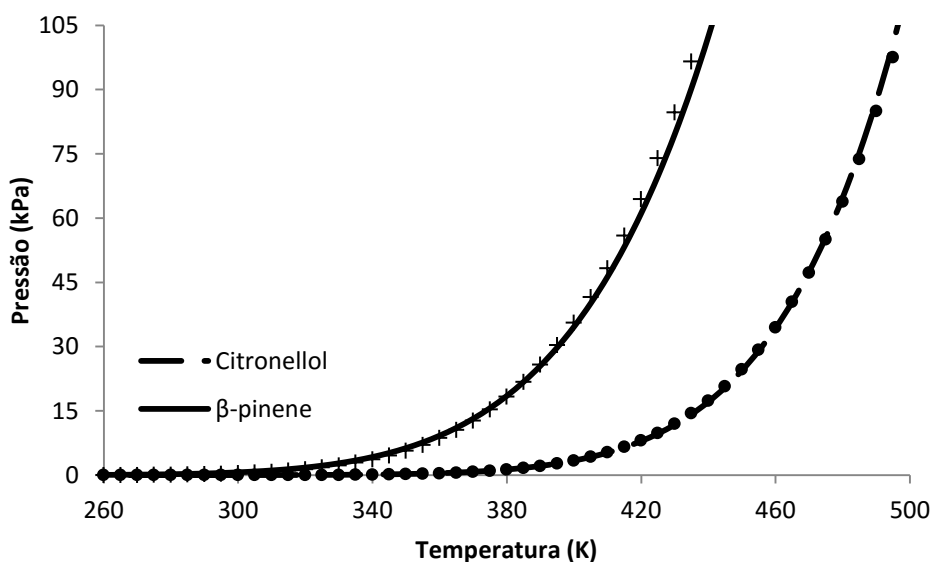
Um segundo passo ainda é necessário para que seja possível a inserção das propriedades no pacote termodinâmico do simulador iiSE. Uma vez que o método utiliza o conceito de propriedades críticas internas e seu equacionamento se dá em função das propriedades reduzidas, é necessário um ajuste dos pontos calculados para um tipo de equação mais usualmente utilizada, como a de Antoine. Este ajuste é necessário pois seria necessária a inserção das propriedades críticas calculadas internamente no simulador.

A pressão de vapor de quatro substâncias, que possuem dados experimentais na literatura, foi comparada com os valores obtidos pelo método preditivo (CSGC-PRV). O objetivo foi demonstrar a capacidade de predição do método. Todos os dados experimentais foram obtidos a partir da base de dados *NIST Standard Reference Database Number 69*, com exceção do isopulegol (KOBÉ *et al.*, 1941). As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as curvas tanto para os dados quanto do modelo CSGC-PRV. As linhas sólidas representam o CSGC-PRV, e mesmo que os dados experimentais sejam fornecidos na forma de correlação do tipo Antoine, aqui eles são apresentados como pontos discretos, para mais fácil visualização.



**Figura 4.1:** Pressão de vapor vs. Temperatura – Isopulegol e  $\alpha$ -pinene.

Com as curvas de pressão de vapor de alguns dos componentes envolvidos é possível observar a correspondência da estimativa obtida através do método com os pontos experimentais. É notável que o método é inteiramente preditivo, ou seja, não possui nenhum ajuste sobre os dados experimentais aqui comparados, e descreve de maneira bastante precisa o comportamento para diferentes substâncias.



**Figura 4.2:** Pressão de vapor vs. Temperatura – Citronellol e  $\beta$ -pinene.



As diferenças entre os dados publicados e os valores preditos a partir do modelo CSGC-PRV chegam ao máximo de 5,39% e erro máximo absoluto de 3,53 kPa, para estas quatro substâncias. Para todos os efeitos, os resultados são bons, tendo em conta a complexidade das moléculas e o fato de que o modelo utiliza apenas a temperatura de ebulição normal e os seus grupos funcionais.

As curvas de pressão de vapor são de grande interesse na concepção de um projeto de destilação, visto que elas mostram uma tendência de pressão de operação da coluna conforme a faixa de temperaturas correspondente. No caso dos óleos essenciais, a temperatura do refeedor é um limitante do processo, visto que para altas temperaturas o óleo é degradado facilmente. Desta forma, é possível estimar uma pressão de operação de no máximo 30 kPa, por exemplo, para que a temperatura não exceda a temperatura de decomposição de 473 K.

É interessante notar também que devido à utilização pressão de vácuo no processo, e como já mencionado anteriormente, a fase vapor se comporta como gás ideal. Assim, a descrição do equilíbrio líquido-vapor pode ser feita com bastante segurança utilizando apenas a pressão de vapor e o coeficiente de atividade. A primeira é uma função da temperatura e do componente puro, ou seja, independente da composição da mistura, seu valor é sempre constante para dada temperatura.

Neste caso portanto, a pressão de vapor é um indicativo de como cada substância se comporta individualmente, e conforme o tipo de mistura, é a propriedade determinante do equilíbrio líquido-vapor (ELV). Uma mistura que se comporte idealmente, por exemplo, terá seu ELV descrito de maneira satisfatória apenas com os dados de pressão de vapor das substâncias puras.

### **4.3 Coeficiente de atividade**

Nesta segunda etapa foram utilizadas as rotinas implementadas anteriormente pelo grupo de pesquisa para o cálculo do coeficiente de atividade de cada componente em mistura. Devido às características das moléculas trabalhadas, o uso do método COSMO-SAC é o que mais se adequa para a descrição desta propriedade, conforme discutido no capítulo anterior.

A destilação em batelada tem como característica ser um processo totalmente dinâmico. Há variações consideráveis de temperatura e composição, para cada prato ao longo do processo, como também para cada instante ao longo da coluna. E por se tratar de uma propriedade que depende tanto da temperatura quanto da composição da mistura, o coeficiente de atividade também é avaliado para cada instante de tempo, em cada estágio do processo.

Desta forma, o *plugin* de comunicação entre o simulador EMSO e o pacote termodinâmico do simulador iiSE realiza essa atualização frequente dos valores de coeficiente de atividade durante a simulação do processo. Este mecanismo de atualização de valores se dá automaticamente, não gerando um registro dos valores intermediários, e de qualquer modo, a apresentação destes seria extremamente maçante.

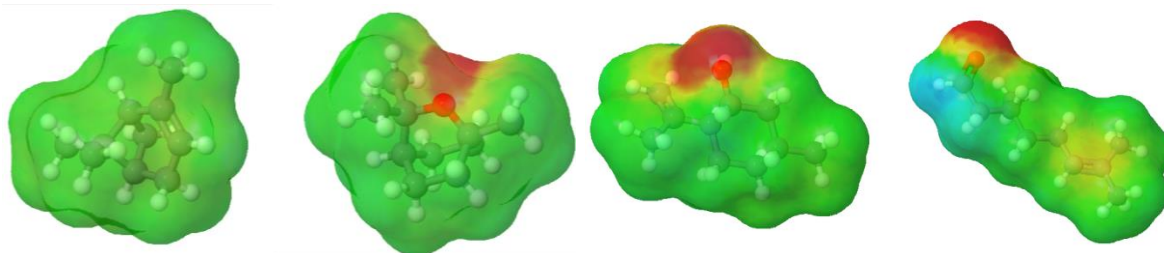
Como forma de demonstração da distribuição de idealidade das misturas trabalhadas, optou-se por apresentar os valores de coeficiente de atividade para apenas uma dada composição. A condição escolhida foi para a composição do óleo bruto e temperatura, 373,15 K. Assim, uma boa medida do grau de não idealidade pode ser tomada. A Tabela 4.2 apresenta estes valores para os componentes do óleo de *E. citriodora* e *E. globulus*.

**Tabela 4.2:** Coeficientes de atividade para os óleos de *E. citriodora* e *E. Globulus*.

Constituintes	Coeficiente de Atividade (373 K)	
	<i>E. citriodora</i>	<i>E. globulus</i>
Eucaliptol	1,133638	1,000364
$\alpha$ -pineno	1,377528	1,034055
O-cimeno	-	0,996010
Citronelol	0,996100	-
Citronelal	1,005737	-
Isopulegol	1,035393	-
Limoneno	1,285024	1,019851
$\beta$ -pineno	1,354939	-
Mirceno	1,286055	-
E-cariofileno	1,586007	-
Ocimeno	1,219479	-
Terpinoleno	1,233669	-

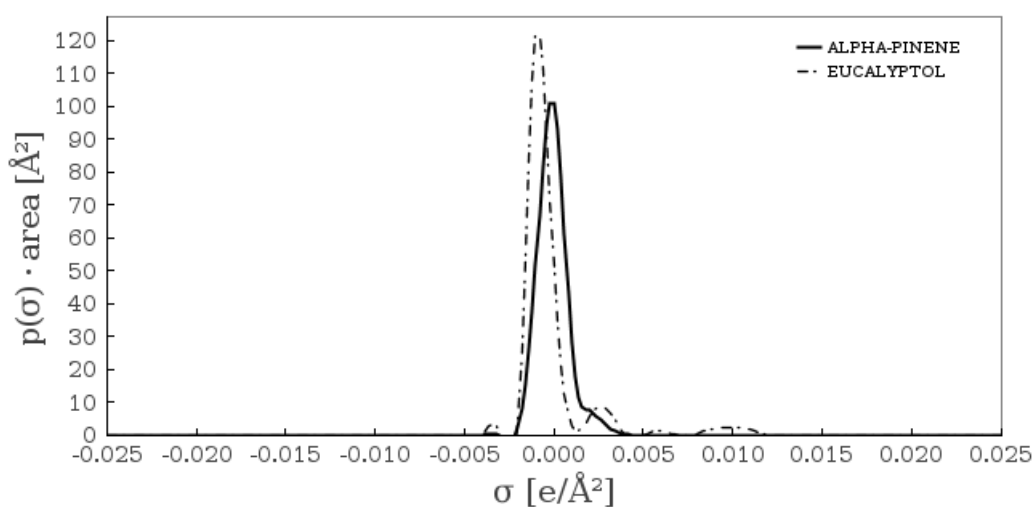
Como o esperado, para uma mistura rica em compostos de bastante semelhantes, quanto a tamanhos de cadeia e funções químicas, os valores dos coeficientes de atividade ficaram bem próximos da unidade. A maioria dos componentes de óleos essenciais são terpenóides, com diferentes tamanhos de cadeia, conferindo diferenças significativas em suas pressões de vapor, mas ainda preservando uma alta afinidade química.

Uma ferramenta que auxilia na visualização das similaridades entre os compostos utilizados é o programa JCOSMO, que permite a visualização da superfície de densidade de carga da molécula, produzida pelo método COSMO. Os principais compostos dos OESs foram selecionados para uma representação na Figura 4.3, com destaque para as áreas onde existem grandes gradientes de carga (diferenças de coloração), gerando possíveis condições de não-idealidades no comportamento da mistura.



**Figura 4.3:** Imagens tridimensionais geradas pelo JCOSMO para visualização da distribuição de cargas. Da esquerda para direita -  $\alpha$ -Pineno, Eucaliptol, Isopulegol e Citronelal.

Os perfis- $\sigma$  de duas moléculas utilizadas no trabalho são apresentados na Figura 4.4. Conforme mencionado, as moléculas presentes em óleos essenciais são derivados de uma classe bastante específica de compostos, os terpenóides, e dessa maneira, apresentam coeficientes de atividade próximos da unidade. De forma semelhante, os perfis de distribuição são bastante similares entre eles, com um pico acentuado na região de cargas neutras e uma pequena probabilidade, no caso do Eucaliptol, de cargas positivamente induzidas na superfície, devido à presença de sua função oxigenada.



**Figura 4.4:** Perfis- $\sigma$  para  $\alpha$ -Pineno e Eucaliptol segundo o método COSMO-SAC. Fonte: (JCOSMO).

## 4.3 Destilação

### 4.3.1 Validação experimental

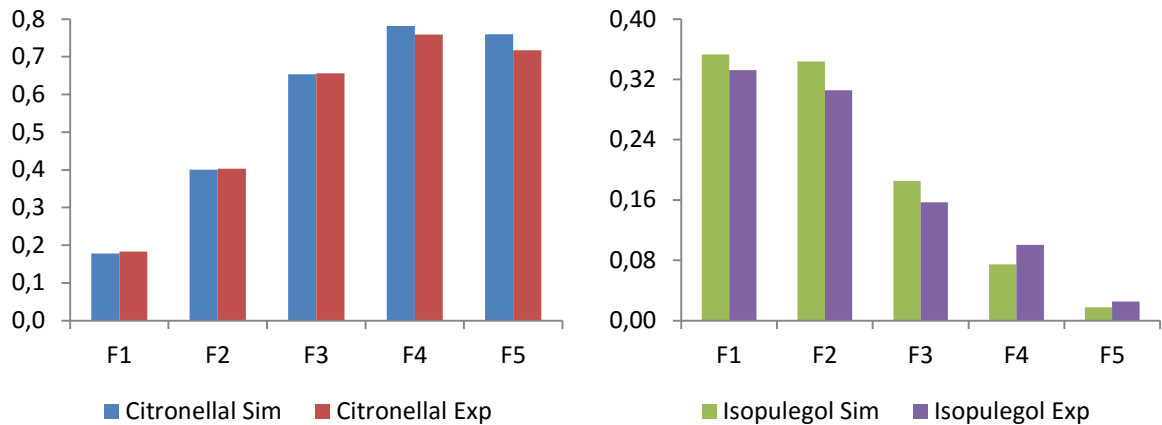
O trabalho tem como objetivo final a validação de um modelo dinâmico para o processo de fracionamento de OEs, juntamente com o cálculo de propriedades termodinâmicas. As duas primeiras etapas consistiram em atestar que as propriedades necessárias para cálculo do equilíbrio termodinâmico sejam obtidas com precisão, para que posteriormente possam ser incluídas no modelo dinâmico que descreve o processo de destilação em batelada de óleos essenciais.

Inicialmente, a ideia de validação se dá com a comparação de dados experimentais, obtidos no Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS, como também se dá através de dados coletados na literatura, onde as condições do processo variam de forma mais significativa.

Os experimentos foram realizados sem um regime de refluxo, no equipamento descrito no capítulo anterior, sendo realizada apenas a coleta de cada fração segundo os patamares de temperatura. De qualquer modo, as frações coletadas são analisadas em CG-MS e comparadas com as simulações nas mesmas condições das experimentais. As composições para cada fração obtida experimentalmente, e as composições simuladas de cada corte são apresentadas na Tabela 4.3, assim como são apresentadas as duas frações de interesse na Figura 4.5, para melhor visualização. São apresentados os valores apenas dos compostos mais significativos. Os cortes são obtidos com base nas temperaturas apresentadas, assim que atingido o valor de temperatura, o destilado é coletado e o vaso de coleta trocado.

**Tabela 4.3:** Resultados de composição (fração molar) para frações obtidas experimentalmente e simuladas, com mesmos critérios de corte (temperaturas).

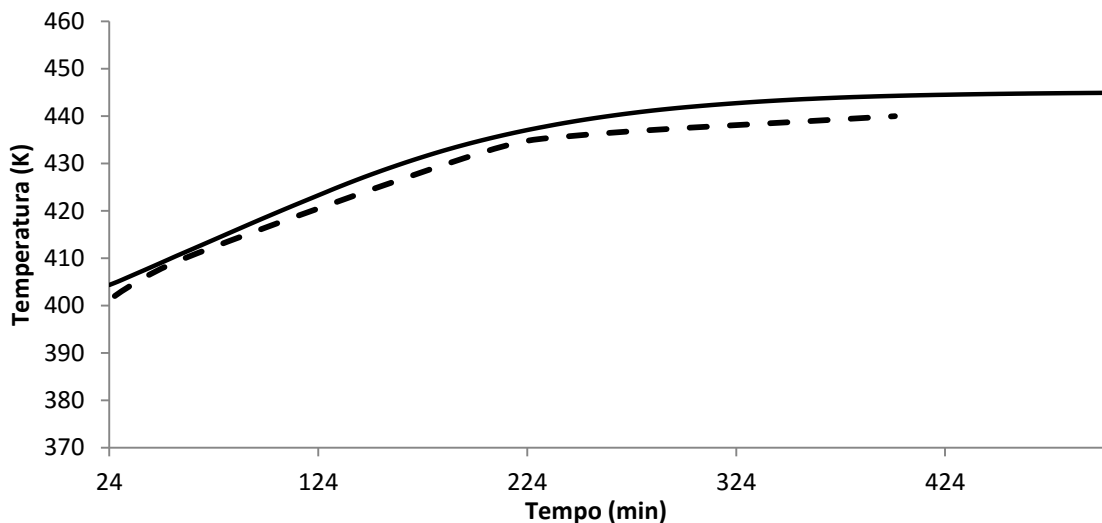
	T (K)	Citronelal		Isopulegol		Citronelol	
		Simulado	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado	Experimental
F1	401	0,17832	0,18331	0,35301	0,33210	0,03902	0,03010
F2	405	0,40031	0,40287	0,34357	0,30540	0,06899	0,06920
F3	410	0,65367	0,65582	0,18537	0,15680	0,10174	0,08570
F4	420	0,78166	0,75896	0,07444	0,10057	0,12222	0,10083
F5	435	0,75980	0,71749	0,01751	0,02514	0,15594	0,12547



**Figura 4.5:** Composições de destilado acumulado em cada fração, conforme temperaturas de corte. Sim – Simulado, Exp – Experimental.

Um segundo indicativo a ser avaliado na comparação entre os dados experimentais e os simulados são os patamares de temperatura, que é a variável relacionada a tomada de decisão quanto à mudança de fração a ser recolhida. A temperatura de topo foi registrada com auxílio do termopar no aparato montado e é apresentada na Figura 4.6 juntamente com o perfil de temperatura simulado. As temperaturas foram coletadas em um intervalo de 5 minutos, por isso a linha tracejada.

É notável que o perfil de temperatura experimental tem uma limite de tempo menor do que a simulação, devido à degradação do óleo, o procedimento experimental tem que ser interrompido mesmo que não tenha se esgotado toda a massa no refulvador, diferentemente da simulação, que é interrompida automaticamente com o refulvador a 10% de sua capacidade inicial.



**Figura 4.6:** Perfil de temperatura de topo de coluna para simulação e validação com óleo essencial de *E. Citriodora*.(- - Temperatura experimental; —Temperatura simulada).

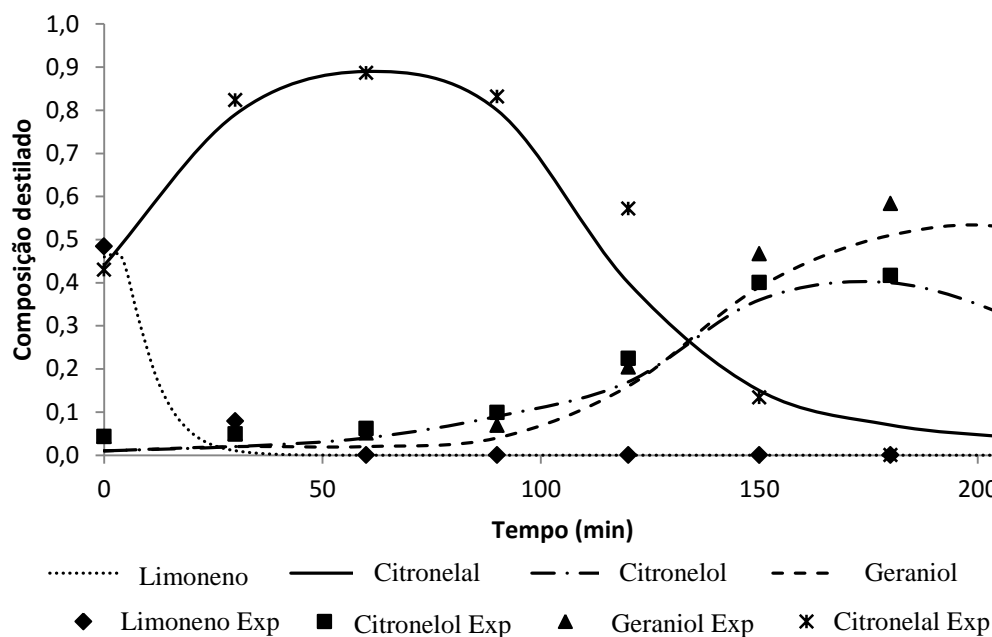
Tanto o perfil de temperatura quanto as composições das frações coletadas dão bom indicativos de que o modelo produz uma ótima aproximação do processo de destilação fracionada de óleos essenciais.

Para um segundo teste, os dados experimentais apresentados por Beneti *et al.*, (2011), são incorporados pelo modelo e uma simulação é realizada para comparação dos dados. Os autores especificam a mistura a ser destilada, óleo de citronela; a razão de refluxo, 5:1; pressão do sistema, 10 mbar ou 10kPa; mas não é especificado o número de estágios assim como o *holdup* de coluna. Deste modo, a estratégia adotada foi a realização de simulação como 12 estágios de equilíbrio e *holdup* padrão de 5%, de modo que a composição do composto majoritário, o Citronelal, tivesse seu perfil perfeitamente desenvolvido. A composição inicial do óleo é apresentada na Tabela 4.4, conforme obtido por Beneti *et al.*, (2011).

**Tabela 4.4:** Composição do óleo essencial do óleo de *Cymbopogon winterianus*.

Constituinte	Fração molar
Germacreno	0,0203796
Elemeno	0,0315593
Limoneno	0,0397112
Citronelal	0,4684989
Citronelol	0,1559334
Acetato de geranila	0,0533364
Geraniol	0,2061255
Linalool	0,0112961
Geranial/citral	0,0131594

A Figura 4.7 mostra o perfil de composições de destilado com as linhas sendo respectivas ao simulado através do modelo e os pontos experimentais obtidos por Beneti. A composição original do óleo possui mais componentes do que os mostrados, mas no trabalho original, apenas estes pontos experimentais são fornecidos. As temperaturas de topo não são fornecidas, impossibilitando a comparação deste segundo critério.



**Figura 4.7:** Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus*. Linhas contínuas produzidas pelo modelo e dados experimentais de Beneti *et al.*, (2011) como marcadores.

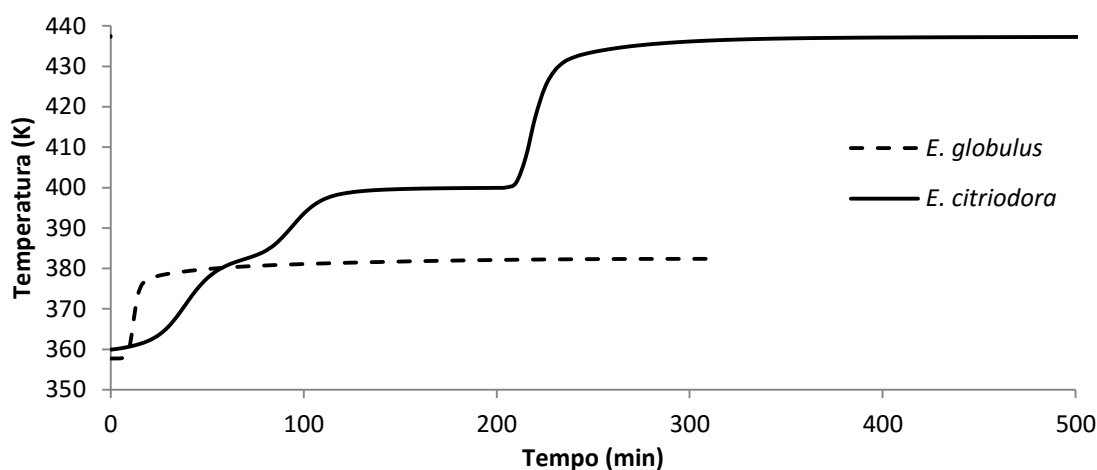
### 4.3.2 Avaliação de performance

É importante notar que a metodologia desenvolvida pode ser estendida para qualquer mistura de óleos essenciais que seja passível de tratamento. Ou seja, que possua composição determinada e que possua interesse em algum componente específico.

Todas as simulações realizadas nesta seção seguem as condições anteriormente mencionadas, conforme a Seção 3.3.3. Uma coluna de 18 estágios de equilíbrio, *holdup* total de coluna de 5%, razão de refluxo constante igual a 8. A carga inicial de óleo essencial no refeedor é de 10 mols, com uma potência de aquecimento de 200 W. A pressão do sistema é ajustada como 75 mmHg ou 10 kPa

Na validação dos testes experimentais, os dados de temperatura de topo eram conhecidos inicialmente, antes da realização das simulações. Entretanto, para essa nova gama de simulações apresentadas nesta seção, os pontos de corte não são conhecidos, uma vez que o sistema nunca foi estudado. Desta forma, o modelo é inicialmente definido sem qualquer tanque de acúmulo acionado e uma batelada completa é simulada a fim de definir os níveis de temperatura e o comportamento da composição de topo.

A temperatura de topo da coluna é o critério adotado para a mudança da chave e por consequência, do tanque de acumulação. Esta chave é acionada pela estrutura *SWITCH CASE*, ela possui valor nulo para todos os vasos, e é acionada de forma sequencial para cada vaso de acúmulo. A Figura 4.8 mostra os níveis de temperatura bem definidos, que são utilizados como um princípio para o fracionamento do óleo.



**Figura 4.8:** Perfil de temperatura de topo de coluna para simulação de *E. Citriodora* e *E. globulus* nas novas condições.

É importante salientar que o perfil de temperatura é obtido somente através do equilíbrio estabelecido em cada estágio. Uma vez definidos cada nível correspondente a cada corte, a simulação é realizada novamente com os acionamentos dos tanques de coleta.

## Caso 1

O primeiro óleo (*E. globulus*) tem uma composição inicial restrita a quatro componentes, e as simulações têm como objetivo avaliar a eficiência do processo quando a mistura possui um componente majoritário, desejado com alta pureza. A Tabela 4.5 mostra os resultados para a simulação do processo com óleo de *E. globulus*, no qual, dois cortes principais (*main-cuts*, MC) e dois cortes de reciclo (*off-cuts*, OC) são obtidos. A recuperação dos cortes MC11 e MC12 em relação à carga inicial do refeedor é de 2,84% e 34,46%, respectivamente. As duas outras frações possuem composições variáveis e sem a presença de uma substância majoritária, mas que do ponto de vista industrial, podem ser tratadas em bateladas de reciclo posteriores. As frações principais são ricas em  $\alpha$ -pineno (98,82%) e Eucaliptol (98,89%).

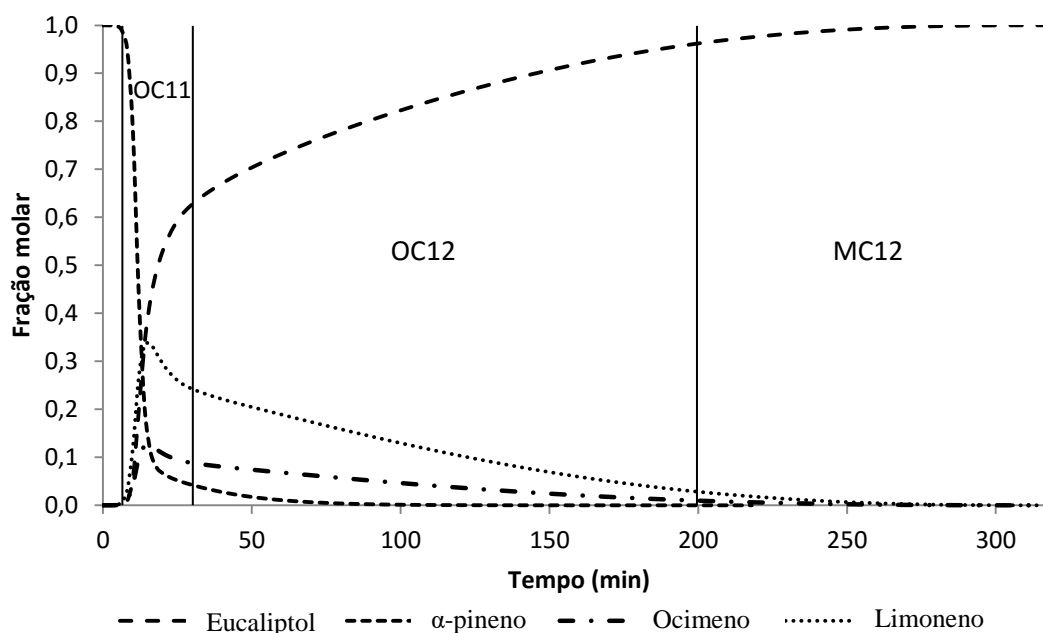


A Figura 4.9 apresenta a evolução da composição do destilado ao longo do tempo de batelada para o óleo de *E. Globulus*, notando-se o paralelo entre o perfil de composição de topo com os patamares de temperatura previamente estabelecidos (Figura 4.8).

**Tabela 4.5:** Composições (fração molar) do óleo bruto de *E. globulus* e dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento. Recuperação em relação à carga inicial do lote.

Constituintes	Inicial	MC11	OC11	OC12	MC12
$\alpha$ -pineno	0,04186	0,98818	0,22373	0,00631	-
Eucaliptol	0,84626	0,00187	0,40276	0,82795	0,98894
O-cimeno	0,02956	0,00249	0,10019	0,04374	0,00279
Limoneno	0,08232	0,00747	0,27333	0,12200	0,00827
Recuperação	-	2,84%	5,48%	55,56%	34,46%

No caso específico deste óleo, Limoneno e Eucaliptol competem de maneira igual, o que impossibilita uma maior pureza no corte MC12. Os quatro cortes são representados por barras verticais, sendo que o primeiro corresponde ao corte MC11. As duas frações intermediárias tem potencial para reciclo.



**Figura 4.9:** Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de *E. globulus*.

Uma pureza de 98,89% de Eucaliptol pode parecer inicialmente baixa, visto que muitos produtos da indústria química trabalham com altos graus de pureza. Neste caso, dependendo do destino do produto, esta pureza já é suficiente, como no caso da indústria de produtos de limpeza e aromatizadores. Caso o produto fosse destinado à indústria alimentícia, as exigências são bem maiores e as frações obtidas necessitariam passar por outro processo de

destilação, como é muito usual na indústria química em geral, a associação de colunas de destilação. A vantagem neste caso é a flexibilidade do processo em batelada, que utiliza apenas uma coluna para diversas misturas.

## Caso 2

O segundo teste é com um óleo já utilizado anteriormente, mas com as novas condições de processo. O óleo de *E. citriodora* é uma mistura muito mais complexa, apresenta 11 componentes conforme análise cromatográfica, sendo que a simulação do processo produz dois *main-cuts* e outros quatro *off-cuts*. Essa simulação tem como objetivo mostrar que mesmo uma mistura com um grande número de componentes pode apresentar frações purificadas que possuam valor agregado para o mercado. A Tabela 4.6 mostra a composição para todas as frações.

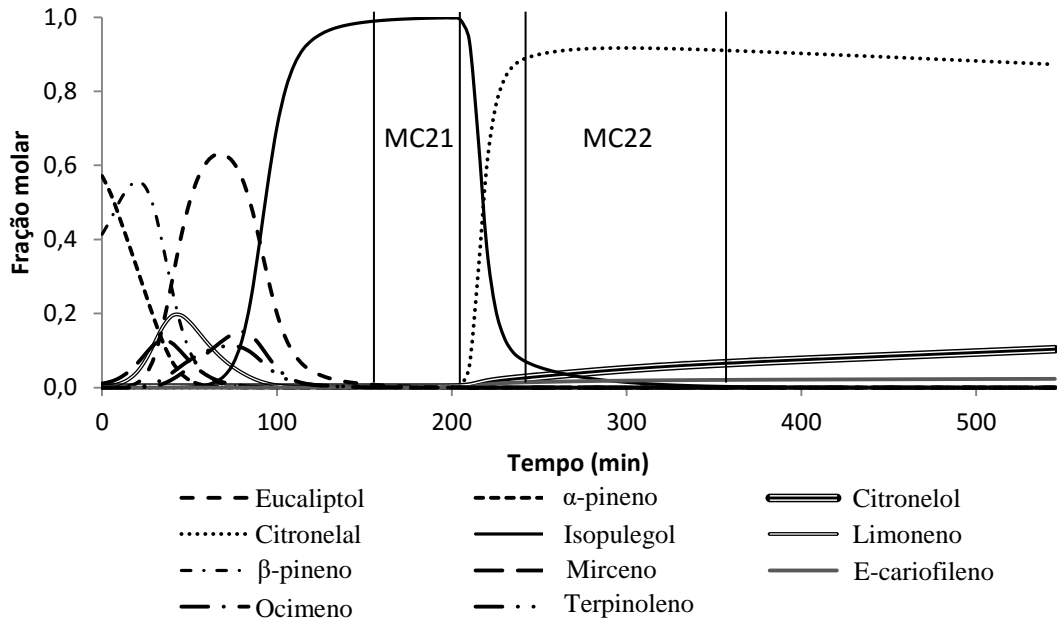
**Tabela 4.6:** Composições (fração molar) do óleo bruto de *E. citriodora* e dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento.

Constituintes	Inicial	OC21	MC21	OC22	MC22	OC23	OC24
Isopulegol	0,07639	0,32861	0,99216	0,43620	0,01140	-	-
Citronelal	0,71262	-	0,00152	0,54190	0,90035	0,84448	0,77254
$\alpha$ -pineno	0,00635	0,09557	-	-	-	-	-
Citronelol	0,14462	-	0,00016	0,01306	0,06773	0,13103	0,20949
Eucaliptol	0,01939	0,24381	0,00444	0,00039	0,00001	-	-
Limoneno	0,00406	0,05755	0,00011	0,00001	-	-	-
$\beta$ -pineno	0,01023	0,15391	-	-	-	-	-
Mirceno	0,00220	0,03269	-	-	-	-	-
E-cariofileno	0,01711	-	0,00007	0,00829	0,02050	0,02449	0,01797
Ocimeno	0,00371	0,04632	0,00053	0,00004	-	-	-
Terpinoleno	0,00333	0,04153	0,00101	0,00012	-	-	-
Recuperação	-	9,05%	4,26%	1,35%	18,55%	16,27%	48,79%

O primeiro corte obtido representa uma recuperação de 4,26% do óleo inicial com uma pureza de 99,22% em isopulegol, o qual poderia ser diretamente colocado no mercado. O outro *main-cut*, com pureza de 90,03% em citronelal e recuperação de 18,55%, ainda não é um produto comercializável e deve ser redirecionado para uma nova batelada. Esta é uma estratégia útil e frequentemente utilizada a fim de se obter um composto de alta pureza.

Os *off-cuts* 21 e 22 podem ser reutilizados em uma única batelada de reciclo, para a produção de eucaliptol e isopulegol. Os dois restantes (OC23 e OC24) poderiam ser adicionados ao óleo original em uma próxima batelada, uma vez que têm uma composição muito semelhante a do óleo essencial bruto.

A comparação entre a Figura 4.10 e Figura 4.8 mostra claramente a relação entre as temperaturas de equilíbrio no topo de coluna com o perfil de destilado, os dois patamares correspondem exatamente aos cortes de maior pureza. O MC22 não atinge valores mais elevados de pureza devido a uma forte concorrência entre o Citronelal e Citronelol, que têm estrutura quase idênticas, diferindo apenas por suas funções oxigenadas. O perfil de composição na Figura 4.9 destaca unicamente os dois cortes principais.



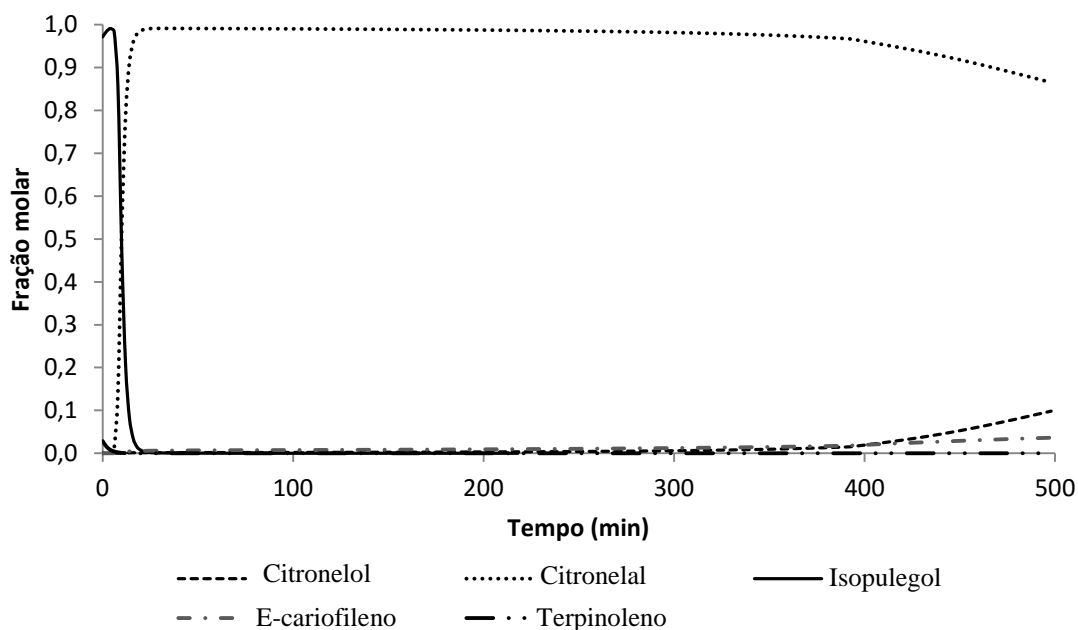
**Figura 4.10:** Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de *E. citriodora*.

### Subcaso 1

Como mencionado anteriormente, uma batelada de reciclo é uma estratégia recorrente na obtenção de substâncias que correspondam às exigências do mercado. Partindo da avaliação realizada no estudo de Caso 2, é definida uma estratégia para melhor rendimento do processo. Assim, o MC22, que tem 90,03% de pureza em Citronelal, é submetido a um novo processo de destilação, com a mesma configuração da coluna; 18 pratos, 5% de *holdup* de coluna e razão de refluxo interna igual a 8. O perfil de destilado desta nova batelada é mostrado na Figura 4.11, que produz uma fração de 98,53% em citronelal, recuperando 53,09% da alimentação desta batelada de reciclo.

Existem várias estratégias para melhorar a pureza e a quantidade de cada fração destilada. A primeira alternativa é variar a configuração da coluna, tal como o número de estágios de equilíbrio; variar a razão de refluxo do sistema, que pode ser constante ou

controlada por uma variável externa. Entretanto, a primeira solução exige a utilização de outra coluna, diminuindo a flexibilidade do processo. Outra solução, utilizando uma única coluna já existente é o reciclo de frações, como mostrado anteriormente.

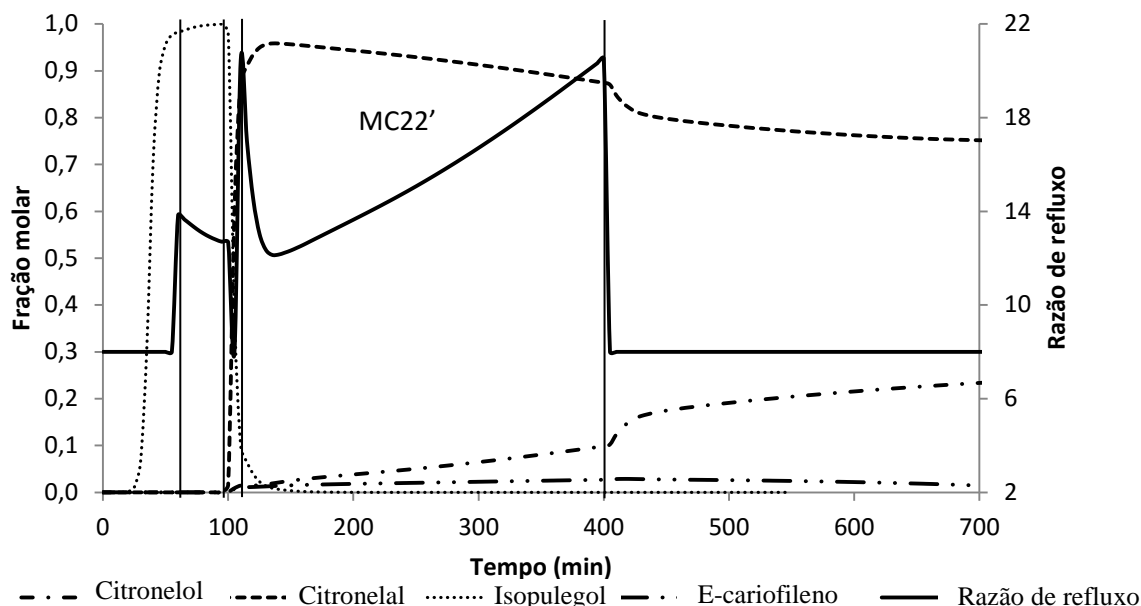


**Figura 4.11:** Composição vs. Tempo – Produto de destilação da fração MC22 em reciclo.

## Subcaso 2

Uma segunda alternativa que se apresenta para aumento de pureza dos cortes obtidos no Caso 2, com possível execução no mesmo equipamento de destilação, é o controle da razão de refluxo através de uma ação proporcional à composição. Ao invés de uma razão de refluxo constante, a variável é mantida constante para todos os *off-cuts*, mas é controlada durante a coleta de frações de interesse. Industrialmente, os processos de destilação em batelada usam deste artifício de maneira recorrente.

No que diz respeito às simulações, o controle produz um valor de saída que é proporcional ao valor de erro a cada instante, assim a resposta proporcional pode ser ajustada através da multiplicação do erro por um ganho proporcional constante. O *set point* utilizado foi a unidade, e o erro corresponde à diferença entre a composição instantânea e o valor de *set point*. A Figura 4.12 mostra a resposta do perfil de composição de destilado quando o controlador proporcional é utilizado. Apenas os principais constituintes do óleo são mostrados. O ganho do controlador foi setado para que o valor de 100.



**Figura 4.12:** Composição vs. Tempo – Produto de destilação do óleo essencial de *E. Citriodora* com uso de controle proporcional.

Comparando os dois perfis de composição de destilado para o óleo de *E. citriodora* (Figura 4.10 e 4.12), a principal diferença é o tempo de batelada, que teve um aumento de quase 30% quando utilizado o regime de refluxo controlado. Entretanto, as frações de interesse são obtidas até o tempo de 400 min, assim como na batelada sem controle. Uma pureza mais elevada dos componentes majoritários dos *main-cuts* é a razão pela qual essa estratégia pode ser explorada, mas o aumento não é significativo. A Tabela 4.7 compara os resultados de simulação obtidos. MC21' e MC22' denotam as frações obtidas na simulação com controle de razão de refluxo.

**Tabela 4.7:** Composições (fração molar) dos principais cortes obtidos da simulação do processo de fracionamento do óleo de *E. Citriodora* sem (Caso 2) e com controle proporcional de refluxo (Subcaso 2).

Constituintes	MC21	MC22	MC21'	MC22'
Citronelal	0,00152	0,90035	0,00138	0,92550
Isopulegol	0,99216	0,01140	0,99244	0,00416
Recuperação	4,26%	18,55%	4,45%	25,55%

Em termos de massa absoluta, a recuperação de isopulegol é apenas 4,3% maior do que quando utilizada a política de refluxo constante. Por outro lado, a recuperação de massa absoluta de Citronelal tem um aumento de 41,58%, quando comparado com a estratégia de refluxo anterior, mas com um produto de pureza intermediária. De qualquer modo, o fundamental em um projeto industrial é a sua eficiência, e o custo mais significativo para um

processo de destilação em batelada é o seu custo energético, uma função direta do tempo de batelada. Neste caso, o aumento de 30% nos custos não se justificam como uma melhoria proporcional na qualidade do produto, que amortece toda a diferença do custo de produção em seu preço final. E a grande diferença na implementação do sistema de controle de composição em linha, que possui um custo bastante maior do que o simples controle de temperatura através da coluna.

Em uma perspectiva mais ampla, a pressão de vapor dos compostos envolvidos é o fator determinante nas relações de equilíbrio da mistura. Todas as espécies envolvidas são formadas no metabolismo secundário das plantas e são derivados de terpenos, o que confere o mesmo número de carbonos a todas as substâncias. Desta forma, os grupos oxigenados determinam as grandes diferenças de volatilidade observadas no sistema.

No caso do óleo de *E. globulus*,  $\alpha$ -pineno ( $C_{10}H_{16}$ ) não apresenta nenhum grupo oxigenado, diferente do Eucaliptol ( $C_{10}H_{18}O$ ), apesar de apresentarem estruturas carbônicas semelhantes. No caso do óleo de *E. citriodora*, Citronelal ( $C_{10}H_{18}O$ ) e Isopulegol ( $C_{10}H_{18}O$ ) são isômeros de função, sendo o primeiro um aldeído e o segundo um álcool, fato determinante nas interações moleculares e que altera de maneira significativa a pressão de vapor destes compostos. As diferenças de volatilidade podem ser visualizadas traçando um paralelo com o tempo de chegada do composto ao topo da coluna.

Do ponto de vista comercial, os óleos essenciais e seus derivados retificados possuem uma larga gama de aplicações. No sentido de aromaterapia, indústria de fragrâncias, cosméticos e perfumaria, os óleos essenciais são utilizados muito mais por suas propriedades organolépticas, como sabor e odor, do que por suas propriedades ativas. Isto faz com que a pureza requisitada em cada produto desenvolvido varie muito de acordo com a composição e finalidade deste produto. Já para a indústria de alimentos e farmacêutica, onde existe uma ação esperada, no combate a algum agente externo, ou na rota reacional de algum fármaco, a pureza é algo que deve ser conhecido e mantido com certo teor, para que os parâmetros de processo estejam de acordo com o desejado.

Neste sentido, o pequeno número de trabalhos relacionando a composição de cada fração retificada de óleo essencial com a atividade que aquela fração apresenta não permite concluir de antemão qual a pureza desejada para a purificação. Cada caso específico deve ser

analisado para avaliar a sinergia entre os componentes da mistura e como isto se reflete nas propriedades ativas. Por exemplo, o Isopulegol, de forma isolada apresenta propriedade ansiolítica e antidepressiva (SILVA et al., 2007), assim como anticonvulsivante (SILVA et al., 2009a) e de proteção do sistema gástrico (SILVA et al., 2009b). Assim como o Citronelal apresenta inúmeras atividades antimicrobianas (KURITA et al., 1981). Contudo, é necessário frisar que para cada uso, uma avaliação da dose e pureza do retificado deve ser realizada, conforme o objetivo do trabalho, que é a criação de uma ferramenta preditiva para avaliação do comportamento da mistura, conforme a pureza desejada, seja qual for.

### **4.3.3 Avaliação performance da coluna**

Um outro tipo de avaliação, bastante recorrente entre os autores que estudam o processo de destilação em batelada, é o de performance de coluna. Para uma dada mistura, as condições operacionais e estruturais da coluna podem determinar diferentes tipos de produtos, e é necessário que se avalie, no caso de um projeto de fracionamento, uma condição ótima de operação.

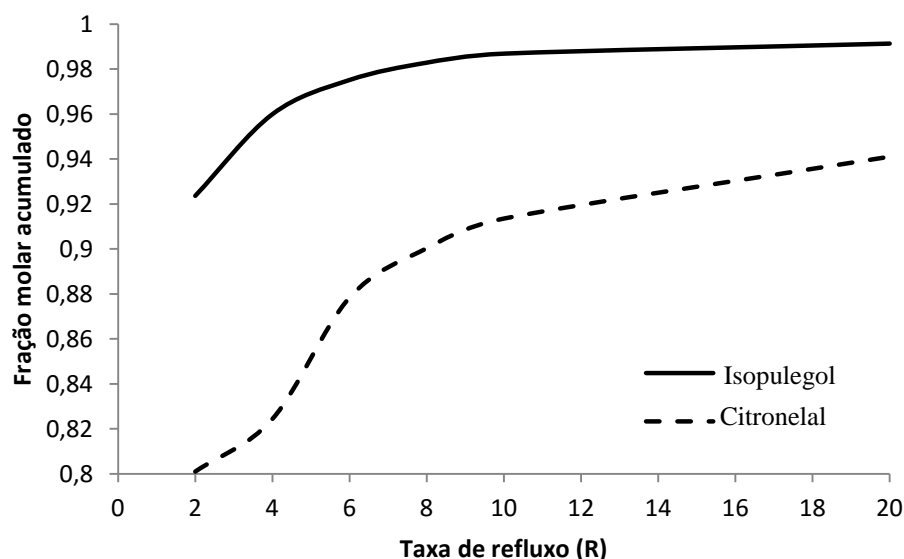
Este tipo de avaliação é o campo mais explorado quando misturas que possuam propriedades físico-químicas bem definidas são estudadas. Uma vez que só as diferentes condições de operação afetam no resultado final do processo, são avaliadas diferentes razões de refluxo, número de pratos na coluna e o *holdup* total de coluna.

A ideia central está baseada na procura de um ponto ótimo em que as condições acima mencionadas forneçam um produto com a especificação desejada, e consumam a menor quantidade possível de energia. A mistura escolhida para avaliação foi a do óleo de *E. citriodora* por possuir duas frações de interesse (Isopulegol e Citronelal), com diferentes valores de pureza. Os testes foram realizados com base no observado na literatura, uma varredura de condições e uma posterior avaliação gráfica dos resultados.

### **Razão de refluxo**

A primeira avaliação é quanto à razão de refluxo, com valores de 2 a 20. Estes valores não são aleatórios, esta é a faixa indicada por Mujtaba (2004) para investigação das condições ótimas. Para este primeiro teste, o número de pratos é constante e igual a 18, o *holdup* de coluna também é constante e no valor de 5%, relativos à carga inicial do refeedor.

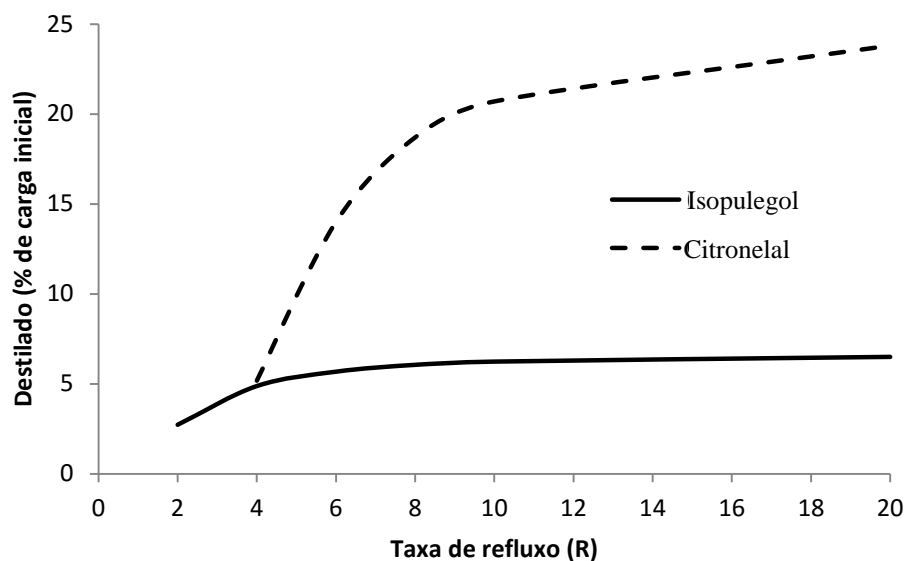
As Figuras 4.13 e 4.14 mostram o desempenho da coluna com a variação da razão de refluxo, quanto à pureza das frações obtidas e quanto à quantidade de destilado em cada corte, respectivamente. É importante frisar que o tempo de batelada, e o custo, é linearmente proporcional à razão de refluxo. Sem dúvida, uma rotina externa de otimização seria o mais indicado para a avaliação mais precisa da performance, mas o método adotado foi o indicado na literatura.



**Figura 4.13:** Fração molar destilado vs. Razão de refluxo – Variação de composição dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol.

As variações de composição das frações possuem uma inflexão considerável no início da curva, justificando uma condição de refluxo intermediária, mas os valores se estabilizam, gerando um patamar quase constante. Interessante notar que a pureza de isopulegol, que é muito acima do Citronelal, atinge um valor praticamente constante, mostrando um esgotamento da condição de equilíbrio, mesmo que a condição operacional force uma troca maior de massa. Já a pureza de Citronelal mantém um regular acréscimo, muito pelo fato de possuir uma margem de crescimento.





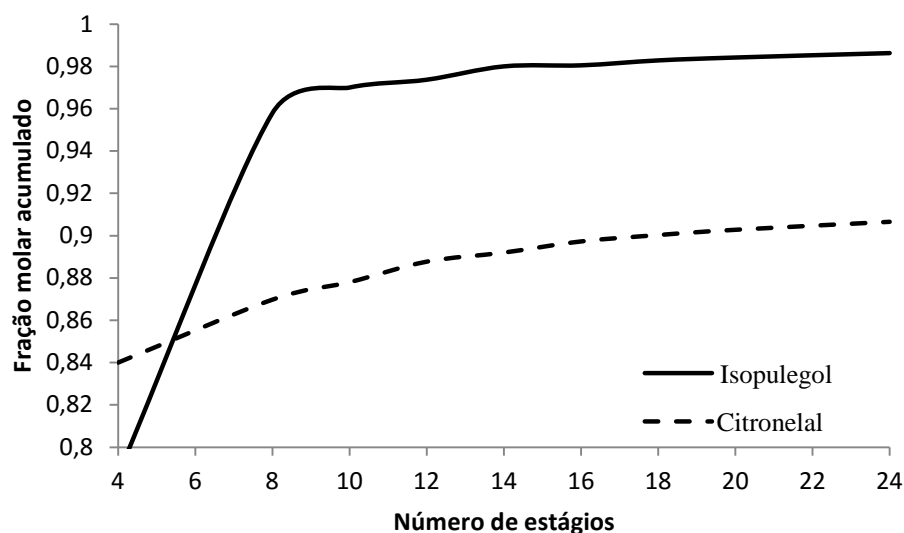
**Figura 4.14:** Acúmulo de destilado vs. Razão de refluxo – Variação de acúmulo dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol.

Analisando as Figuras 4.13 e 4.14 em conjunto, é possível determinar que o valor ótimo de refluxo se encontra entre 10 e 12, levando-se em conta que com uma razão de refluxo de 20, o destilado da fração rica em Citronelol ganha apenas 3% em pureza e outros 3% em volume, para um custo duas vezes maior do que em relação a uma razão de 10.

### **Número de estágios**

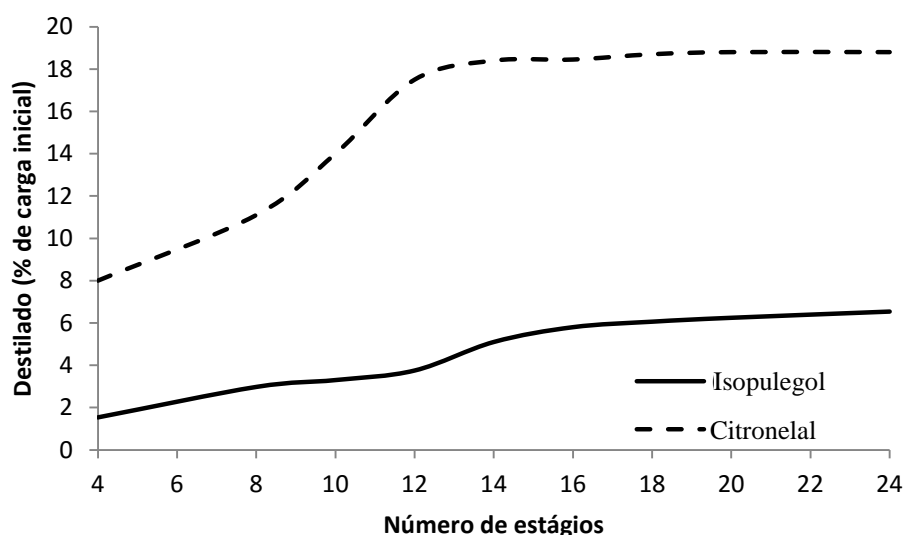
A segunda avaliação é com relação ao número de estágios reais, ou pratos, na coluna. Novamente, uma varredura é realizada com a variação de 4 a 24 pratos. A razão de refluxo é mantida constante e igual a 8, o *holdup* total de coluna também é mantido constante e no valor de 5%. Os critérios de corte são sempre os mesmos, conforme as temperaturas de equilíbrio, determinadas previamente.

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram o desempenho da coluna com a variação do número de pratos, quanto à pureza das frações obtidas e quanto à quantidade de destilado acumulado em cada corte, respectivamente. Diferente da razão de refluxo, o número de pratos não influencia no tempo de batelada, mantendo constante o custo de produção. Entretanto, a questão estrutural é modificada, o custo de implementação é maior, e deve ser levado em conta numa avaliação de projeto.



**Figura 4.15:** Fração molar destilado vs. Número de estágios – Variação de composição dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol.

A variação de composição nas frações mostra uma estabilidade bastante grande para o isopulegol e um constante, mas moderado, crescimento da pureza de Citronelal com o acréscimo de estágios de equilíbrio. Relembrando também que este nível de pureza do Citronelal ainda não é suficiente para sua comercialização, desta forma, o ganho de alguns décimos de pureza não justifica um investimento na estrutura do equipamento.



**Figura 4.16:** Acúmulo de destilado vs. Número de estágios – Variação de acúmulo dos respectivos cortes para Citronelal e isopulegol.

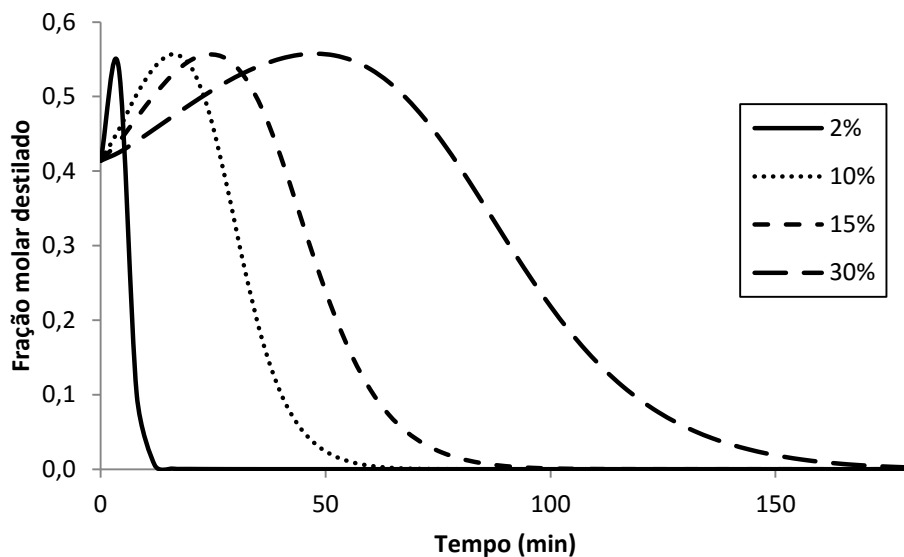
Uma análise em conjunto das Figuras 4.15 e 4.16, mostra que a partir de 14 pratos, o sistema é estável e não possui grandes ganhos, tanto quanto ao volume de destilado quanto à pureza de suas frações. Certamente, esta análise de performance é relativa à coluna, mas leva muito das propriedades das substâncias envolvidas. Portanto, o indicado é que para cada

mistura, seja avaliado um ponto ótimo de operação, caso seja ainda na etapa de projeto ou na avaliação da política de refluxo caso uma coluna já existente deva ser otimizada, visando o processamento de uma mistura diferente.

### **Holdup de coluna**

Por fim, uma última análise é realizada, quanto aos efeitos do acúmulo total de líquido na coluna, ou *holdup* de coluna. Esta avaliação tem como objetivo analisar a influência do acúmulo interno de líquido nos pratos na dinâmica do processo, alterando consideravelmente a resposta de composição de destilado. Com este intuito, foram realizadas simulações com razão de refluxo constante igual a 8, e uma coluna com 18 pratos. A pressão também é mantida em 75 mmHg e uma varredura é feita, variando os níveis de acúmulo na coluna. Os testes foram realizados tanto para o óleo de *E. citriodora* quanto para *E. globulus*.

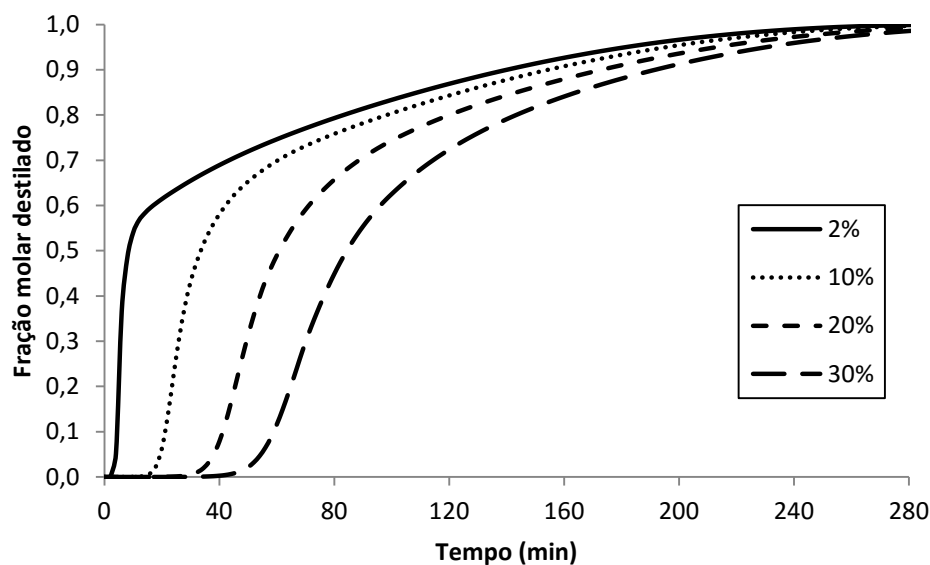
Nas Figuras 4.17 e 4.18 e são mostrados os diferentes perfis gerados conforme a variação do *holdup* de coluna. São destacados os perfis de uma substância em cada óleo para melhor visualização dos efeitos.



**Figura 4.17:** Perfil de composição de topo para β-pineno no processo de retificação de óleo de *E. globulus* – diferentes acúmulos de coluna.

Na Figura 4.17 é apresentado apenas o perfil para o β-pineno, para representação das diferenças de dinâmica, este composto foi escolhido por ser o mais volátil do óleo de *E. globulus*, e representa a dinâmica inicial do processo quando a variação de *holdup* afeta a composição dos compostos mais voláteis. É possível observar que com um *holdup* crescente o tempo de residência é maior, fazendo com que o tempo de troca de massa também seja

maior e os compostos voláteis tenham mais tempo para serem recolhidos no topo da coluna. De maneira figurativa, os compostos mais pesados são presos nos pratos por determinado tempo, permitindo que os mais leves determinem uma maior concentração no produto de topo.



**Figura 4.18:** Perfil de composição de topo para Eucaliptol no processo de retificação de óleo de *E. citriodora* – diferentes acúmulos de coluna.

Para a análise do óleo de *E. globulus*, rico em Eucaliptol, o composto menos volátil da mistura, o efeito observado é o contrário do anterior. De acordo com a Figura 4.18, é notável que para este caso, o acréscimo de *holdup* de coluna é desfavorável para a produção de Eucaliptol, pois sua retirada tem início de forma tardia, retardando o seu acúmulo e diminuindo a quantidade de destilado acumulado em sua fração.

Mujtaba (2004) deixa bem claro que existe muita controvérsia dentro da comunidade científica sobre os efeitos de *holdup* de coluna. Como demonstrado aqui, os efeitos são função da mistura a ser separada e da fração objetivo a ser coletada. O que justifica novamente o uso da simulação do processo para predição de efeitos na etapa de projeto.

## Capítulo 5

# Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

### 5.1 Conclusões

A grande diversidade das misturas que constituem os óleos essenciais exige o conhecimento teórico prévio de seu comportamento, quando submetidas ao processo de destilação. Mesmo para processos já consolidados, a simulação vem como ferramenta auxiliar, visto que a maioria dos óleos essenciais, por se tratar de uma mistura de origem vegetal, varia consideravelmente suas composições para uma mesma espécie de planta.

Neste trabalho, um método preditivo para estimar a pressão de vapor dos constituintes de óleos essenciais foi usado e provou ser confiável quando comparado aos poucos dados experimentais disponíveis na literatura. Para a predição de coeficientes de atividade, o método COSMO-SAC foi utilizado e os valores encontrados se aproximam da unidade, caracterizando uma mistura que se comporta quase idealmente. Além disso, estes métodos foram combinados com sucesso ao modelo dinâmico de destilação em batelada implementado no simulador de processos EMSO.

As simulações apresentadas sobre o processo de destilação fracionada de óleos essenciais expandem o conhecimento já tão bem estabelecido para frações de petróleo para um campo ainda não explorado. A grande maioria da produção científica sobre óleos

essenciais se baseia nas suas diferentes formas de extração e atividades biológicas dos compostos obtidos. Trabalhos visando o processamento destes óleos ainda são raros, e a falta de propriedades termodinâmicas para as suas representações ainda é o maior impeditivo.

Os modelos termodinâmicos preditivos foram aplicados com sucesso a um modelo dinâmico de uma coluna em batelada, gerando resultados consistentes e promissores com relação ao potencial comercial destes produtos. A ideia central é permitir que qualquer óleo essencial seja passível de tratamento no modelo apresentado, fornecendo uma ferramenta que ainda não é utilizada pela indústria do ramo, que se baseia em heurística para desenvolver os seus processos. O ramo de produtos naturais é um dos que mais cresce devido a preocupação quanto a toxicidade em conservantes e aditivos sintéticos nas indústrias alimentícias, cosméticas e de higiene, tornando o desenvolvimento das tecnologias de beneficiamento de produtos naturais inerente a este processo.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Durante a realização deste trabalho, verificou-se que muito pouco foi avaliado em relação ao processo abordado. Ou seja, esta avaliação é uma das primeiras a ser feita, e quando comparada a campos mais consagrados da engenharia química mostra a necessidade de novas investigações. A utilização de métodos preditivos é bastante recorrente e apresentou resultados satisfatórios, porém os modelos dinâmicos utilizados em outras áreas são de maior complexidade, envolvendo propriedades de difícil estimativa, como densidade, viscosidade, entalpias da fase vapor e líquida. Entretanto, dentro das limitações apresentadas e com a ótima resposta obtida, algumas sugestões são realizadas para expansão dos conhecimentos com este modelo de complexidade intermediária.

Com o objetivo de melhorar o que já foi desenvolvido neste trabalho, seguem algumas sugestões:

- Implementar uma rotina de otimização externa para determinação direta dos pontos ótimos de operação da coluna. Desta forma, as análises feitas neste trabalho seriam realizadas de maneira muito mais rápida. Visto que são diversas as variáveis, o trabalho não é trivial, passando pelo melhor algoritmo a ser adotado.

- Incluir a água como componente da mistura, mesmo que em concentrações muito baixas. Como o método de obtenção dos óleos essenciais envolve um processo com vapor de água, e mesmo que a sua solubilidade em óleo seja bastante reduzida, é importante avaliar a influência de um composto com características tão diferentes no processo.
- Por fim, quando as propriedades requeridas estiverem disponíveis, implementar modelos de complexidade superior para descrição completa dos fenômenos.

## **Apêndice A**

### **Método para cálculo de pressão de vapor CSGC-PRV**

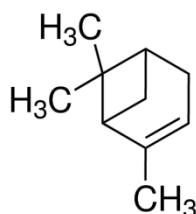
A aplicação do método CSGC-PRV para cálculo da pressão de vapor foi baseada no desenvolvimento apresentado por Li et al., 1994. Neste trabalho, foram calculadas as pressões de vapor para os compostos selecionados e posteriormente foram ajustados parâmetros do tipo Antoine, visto que o equacionamento original relaciona as propriedades reduzidas com propriedades críticas assumidas internamente.

Inicialmente, são apresentados dois exemplos de moléculas presentes no trabalho, com seus grupos e contribuições. Posteriormente, a Tabela A.3 apresenta os valores estimados dos coeficientes tipo Antoine para as moléculas estudadas.



### Exemplo 1. Estimação da pressão de vapor para $\alpha$ -pineno

A estrutura molecular é apresentada a seguir, com  $T_b = 429$  K (NIST).



Os grupos presentes na molécula de  $\alpha$ -pineno, segundo a classificação dos autores, para cálculo de suas contribuições são de 7 tipos, como segue:

**Tabela A.1:** Valores para contribuição de grupos do método CSGC-PRV para  $\alpha$ -pineno.

Número do Grupo	Grupo	$n$	$\Delta T_i$	$\Delta P_i$
11	$-\text{CH}_2\text{-R}$	1	0,010947	0,072988
12	$-\text{CH}<\text{R}$	2	0,008151	0,053985
13	$>\text{C}<\text{R}$	1	-0,001650	0,020581
14	$-\text{CH}_3\text{RC}$	3	0,008656	0,056859
15	$-\text{CH}_2\text{-RC}$	1	0,013122	0,085013
18	$=\text{CH-R}$	1	0,015131	0,105359
19	$=\text{C}<\text{R}$	1	-0,013370	-0,117490

Subscritos – R – carbono em anel não-aromático

RC – carbono substituinte em anel não-aromático

Os valores para todos os grupos parametrizados se encontram disponíveis em Li et al., 1994. Com a aplicação dos valores apresentados na Tabela A.1 nas Equações 3.12 e 3.13, assim como o cálculo de coeficientes internos, apresentados no equacionamento da Seção 3.2.2, é possível obter a curva de pressão de vapor para o  $\alpha$ -pineno em função de sua temperatura.

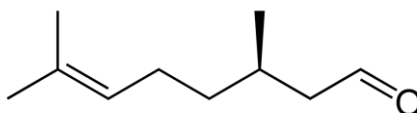
$$T_c^* = T_b / \left[ A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta T_i + C_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^3 \right] \quad (3.12)$$

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln(T_b)}{[A_P + B_P \sum_i^M n_i \Delta P_i + C_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^2 + D_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^3]} \quad (3.13)$$

Após a obtenção da curva, foi realizada uma regressão para cálculo dos coeficientes de Antoine, para inserção desta propriedade no pacote termodinâmico do simulador iiSE.

### Exemplo 2. Estimação da pressão de vapor para citronelal

A estrutura molecular é apresentada a seguir, com  $T_b = 481$  K (NIST).



Os grupos presentes na molécula de citronelal, segundo a classificação dos autores, para cálculo de suas contribuições são de 6 tipos, como segue:

**Tabela A.2:** Valores para contribuição de grupos do método CSGC-PRV para citronelal.

Número do Grupo	Grupo	$n$	$\Delta T_i$	$\Delta P_i$
1	-CH <sub>3</sub>	3	0,012893	0,113050
2	-CH <sub>2</sub> -	3	0,007994	0,029785
3	-CH<	1	0,008154	0,014739
6	=CH-	1	0,020329	0,116558
7	=C<	1	0,008482	-0,023653
41	-CHO	1	0,086849	0,511222

Os valores para todos os grupos parametrizados se encontram disponíveis em Li et al., 1994. Com a aplicação dos valores apresentados na Tabela A.2 nas Equações 3.12 e 3.13, assim como o cálculo de coeficientes internos, apresentados no equacionamento da Seção 3.2.2, é possível obter a curva de pressão de vapor para o citronelal em função de sua temperatura.

$$T_c^* = T_b / \left[ A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta T_i + C_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^3 \right] \quad (3.12)$$

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln(T_b)}{[A_P + B_P \sum_i^M n_i \Delta P_i + C_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^2 + D_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^3]} \quad (3.13)$$

Após a obtenção da curva, foi realizada uma regressão para cálculo dos coeficientes de Antoine, para inserção desta propriedade no pacote termodinâmico do simulador iiSE.

### **Coefficientes do tipo Antoine estimados no trabalho**

$$\ln P^{sat} (kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C}$$

**Tabela A.3:** Valores estimados por contribuição de grupos do método CSGC-PRV.

Composto	A	B	C	$T_b$ (K) <sup>a</sup>
3-careno	15,982	5082,952	0,489	446,5
Acetato de geranila	18,069	6948,609	0,997	513,5
Atractilona	17,766	7313,548	0,490	560,1
Biciclogermacreno	18,595	7513,287	0,498	540
Citral	17,776	6564,868	0,489	501,5
Citronelal	26,919	10740,479	0,487	481
Citronelol	18,906	7079,765	0,995	498
Curzerene	17,467	7082,044	0,489	555
E-cariofileno	17,537	6863,303	0,490	533
Eucaliptol	17,952	5989,631	-0,352	449
Furanodieno	19,145	8327,651	0,489	579
Geraniol	18,921	7187,399	0,995	503,2
Germacreno-B	19,247	8142,290	0,488	560,15
Germacrona	18,276	8139,631	0,497	603
Isopulegol	20,226	7156,414	0,695	471
Limoneno	16,002	5143,156	0,490	451
Linalol	15,854	5216,496	0,998	468,15
Mirceno	16,167	5144,428	0,998	439,2
Ocimeno	18,594	6299,094	0,486	450
Safrol	19,757	7627,724	0,485	504
Selina-1,3,7(11)-trien-8-one	18,367	8144,972	0,489	600,2
Spatulenol	20,743	9081,122	0,490	570
Spatulenol	20,742	9081,121	0,487	569
Ternpinen-4-ol	18,312	6621,573	0,492	482
Terpinoleno	16,432	5419,986	0,486	458
$\alpha$ -humuleno	17,662	5759,834	0,498	441
$\alpha$ -pineno	15,908	4860,374	0,491	429
$\alpha$ -tujeno	16,010	4846,519	0,499	425
$\beta$ -elemeno	18,727	7373,961	0,490	525,2
$\beta$ -pineno	15,487	4779,142	0,491	438,1

<sup>a</sup> The Good Scents Company Information System

---

## Referências Bibliográficas

- ADAMS, R. P. **Identification of essential oils by ion trap mass spectroscopy**. [s.l.] Academic Press, 2012.
- AMBROSE, D.; LAWRENSON, I. J.; SPRAKE, C. H. S. The vapour pressure of naphthalene. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 7, n. 12, p. 1173–1176, 1975.
- AMBROSE, D.; WALTON, J. Vapour pressures up to their critical temperatures of normal alkanes and 1-alkanols. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61, n. 8, p. 1395–1403, 1989.
- AMMINUDIN, K. A. et al. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns: Part 1: Preliminary design and optimization methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 79, n. 7, p. 701–715, 2001.
- ANAISSIE, E. Opportunistic mycoses in the immunocompromised host: experience at a cancer center and review. **Clinical Infectious Diseases**, v. 14, n. Supplement 1, p. S43–S53, 1992.
- ANTOINE, C. Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures. **Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences**, v. 107, p. 681–684, 1888.
- ASHER, W. E. et al. Estimating the vapor pressures of multi-functional oxygen-containing organic compounds using group contribution methods. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 9, p. 1483–1498, mar. 2002.
- AZEVEDO, J. L. DE; BARROS, N. M. DE; SERAFINI, L. A. Biotecnologia: avanços na agricultura e na agroindústria. **Caxias do Sul: EDUCS**, 2002.
- BAKKALI, F. et al. Biological effects of essential oils—a review. **Food and chemical toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446–475, 2008.
- BANDONI, A. L. C.; PAULO, M. **Os recursos vegetais aromáticos no Brasil: seu aproveitamento industrial para a produção de aromas e sabores**. [s.l: s.n.].

---

BARB, D. K.; HOLLAND, C. H. **Batch distillation** Proceedings of the 7th World Petroleum Congress. **Anais...**1967

BELSITO, E. L. et al. Comparison of the volatile constituents in cold-pressed bergamot oil and a volatile oil isolated by vacuum distillation. **J. of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 19, p. 7847–7851, 2007.

BENETI, S. C. et al. Fractionation of citronella (*Cymbopogon winterianus*) essential oil and concentrated orange oil phase by batch vacuum distillation. **Journal of Food Engineering**, v. 102, n. 4, p. 348–354, 2011.

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

BOSTON, J. F. et al. An advanced system for the simulation of batch distillation operation. **Foundations of Computer-Aided Chemical Process Design**, v. 2, p. 203–237, 1981.

BRUNETON, J. **Farmacognosia: fitoquímica, plantas medicinales**. [s.l.: s.n.].

CHRISTIANSEN, A. C. et al. **On the dynamics of batch distillation: a study of parametric sensitivity in ideal binary columns**. [s.l.] American Institute of Chemical Engineers, 1995.

CIRIC, A. R.; GU, D. Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization. **AIChE Journal**, v. 40, n. 9, p. 1479–1487, 1994.

CLAUSIUS, R. Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. **Annalen der Physik**, v. 155, n. 3, p. 368–397, 1850.

CONVERSE, A. O.; HUBER, C. I. Communication. Effect of Holdup on Batch Distillation Optimization. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 4, n. 4, p. 475–477, 1965.

CZERNICKI, M.; PIBOULEAU, L. Optimization of multiple-fraction batch distillation by nonlinear programming. 1990.

DE OLIVEIRA LIMA, I. et al. Atividade antifúngica de óleos essenciais sobre espécies de *Candida*. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 16, n. 2, p. 197–201, 2006.

DIWEKAR, U. M.; MADHAVAN, K. Batch-Dist: a comprehensive package for simulation, design, optimization and optimal control of multicomponent, multifraction batch distillation columns. **Computers & chemical engineering**, v. 15, n. 12, p. 833–842, 1991.

DOMENECH, S.; ENJALBERT, M. Program for simulating batch rectification as a unit operation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 181–184, 1981.

EDWARDS, J. E.; FILLER, S. G. Current strategies for treating invasive candidiasis: emphasis on infections in nonneutropenic patients. **Clinical infectious diseases**, v. 14, n. Supplement 1, p. S106–S113, 1992.

- FORBES, R. J. Short history of the art of distillation. 1970.
- FREDENSLUND, A. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group-contribution method**. [s.l.] Elsevier, 2012.
- GALINDEZ, H.; FREDENSLUND, A. A. Simulation of multicomponent batch distillation processes. **Computers & chemical engineering**, v. 12, n. 4, p. 281–288, 1988.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. DE P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 2010.
- GOMEZ-NIETO, M.; THODOS, G. Generalized treatment for the vapor pressure behavior of polar and hydrogen-bonding compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. 4, p. 445–449, 1977.
- GREAVES, M. A. et al. Neural-network approach to dynamic optimization of batch distillation: application to a middle-vessel column. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 3, p. 393–401, 2003.
- GREAVES, M. A.; MUJTABA, I. M.; HUSSAIN, M. A. Neural networks in a hybrid scheme for optimisation of dynamic processes: Application to batch distillation. **Application of Neural Networks and Other Learning Technologies in Process Engineering**, p. 149, 2001.
- GUERRA, M. P.; NODARI, R. O. Biodiversidade: aspectos biológicos, geográficos, legais e éticos. **SIMÕES, MO et al. Farmacognosia: da planta ao medicamento**, v. 3, p. 15, 2001.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **J. Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.
- HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. [s.l.] Macmillan, 2010.
- HENLEY, E. J.; SEADER, J. D.; ROPER, D. K. **Separation process principles**. [s.l.] Wiley New York, 2011.
- JENSEN, T.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. Pure-component vapor pressures using UNIFAC group contribution. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 20, n. 3, p. 239–246, 1981.
- KERKHOF, L. H. J.; VISSERS, H. J. M. On the profit of optimum control in batch distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. 7, p. 961–970, 1978.
- KISTER, H. Z. **Distillation design**. [s.l.] McGraw-Hill New York, 1992. v. 223
- KLAMT, A. Conductor-like screening model for real solvents: a new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 7, p. 2224–2235, 1995.
- KOBE, K. A. et al. p-Cymene Studies. VI. Vapor Pressure of p-Cymene, Some of Its Derivatives and Related Compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n.

12, p. 3251–3252, 1941.

KONDOR, A. et al. Temperature dependent surface tension estimation using COSMO-RS sigma moments. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2867–2872, 2014.

KURITA, N. et al. Antifungal activity of components of essential oils. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 945–952, 1981.

LI, P. et al. A new Corresponding-States Group-Contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds. **Fluid Phase Equilibria**, v. 101, p. 101–119, out. 1994.

LIN, S.-T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 41, n. 5, p. 899–913, 2002.

LOGSDON, J. S.; BIEGLER, L. T. Accurate determination of optimal reflux policies for the maximum distillate problem in batch distillation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 32, n. 4, p. 692–700, 1993.

LUYBEN, W. L. Multicomponent batch distillation. 1. Ternary systems with slop recycle. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 27, n. 4, p. 642–647, 1988.

MACIEL, M. V et al. Chemical composition of Eucalyptus spp. essential oils and their insecticidal effects on *Lutzomyia longipalpis*. **Veterinary parasitology**, v. 167, n. 1, p. 1–7, 20 jan. 2010.

MORI, H. et al. A Stagewise Algorithm for Multicomponent Multistage Batch Distillation Calculation. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 28, n. 5, p. 576–581, 1995.

MUJTABA, I. M. Batch distillation design and operation. 2004.

MUJTABA, I. M.; HUSSAIN, M. A. Optimal operation of dynamic processes under process-model mismatches: Application to batch distillation. **Computers & chemical engineering**, v. 22, p. S621–S624, 1998.

MUJTABA, I. M.; MACCHIETTO, S. Optimal operation of multicomponent batch distillation—multiperiod formulation and solution. **Computers & chemical engineering**, v. 17, n. 12, p. 1191–1207, 1993.

MUJTABA, I. M.; MACCHIETTO, S. Simultaneous optimization of design and operation of multicomponent batch distillation column—single and multiple separation duties. **Journal of process control**, v. 6, n. 1, p. 27–36, 1996.

MUJTABA, I. M.; MACCHIETTO, S. Efficient optimization of batch distillation with chemical reaction using polynomial curve fitting techniques. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 36, n. 6, p. 2287–2295, 1997.

NAD, M.; SPIEGEL, L. Simulation of batch distillation by computer and comparison with experiment. **The Use of Computers in Chemical Engineering, Sicily, Italy**, p. 737, 1987.

- NOWAK, P. et al. Analytical aspects of achiral and cyclodextrin-mediated capillary electrophoresis of warfarin and its two main derivatives assisted by theoretical modeling. **Journal of Chromatography A**, v. 1377, p. 106–113, 2015.
- PALOMBO, E. A.; SEMPLE, S. J. Antibacterial activity of traditional Australian medicinal plants. **Journal of ethnopharmacology**, v. 77, n. 2, p. 151–157, 2001.
- PANKOW, J. F.; ASHER, W. E. SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, n. 10, p. 2773–2796, 29 maio 2008.
- PETZOLD, L. R. A description of DASSL: A differential/algebraic system solver. **Scientific computing**, v. 1, 1982.
- PITZER, K. S. et al. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, 1955.
- RAYLEIGH, LORD. LIX. On the distillation of binary mixtures. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 4, n. 23, p. 521–537, 1902.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. The properties of gases and liquids. 1987.
- RIEDEL, L. Eine neue universelle Dampfdruckformel Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil I. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 26, n. 2, p. 83–89, 1954.
- ROSE, L. M. **Distillation design in practice**. [s.l.] Elsevier Science Inc., 1985.
- SIANI, A. C. et al. Óleos essenciais: potencial antiinflamatório. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 3, n. 16, p. 38–43, 2000.
- SILVA, P. H. M. DA; BRITO, J. O.; SILVA JUNIOR, F. G. DA. Potential of eleven Eucalyptus species for the production of essential oils. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 1, p. 85–89, 2006.
- SILVA, M. I. G. et al. Central nervous system activity of acute administration of isopulegol in mice. **Pharmacology Biochemistry and Behavior**, v. 88, n. 2, p. 141–147, 2007.
- SILVA, M. I. G. et al. Effects of isopulegol on pentylentetrazol-induced convulsions in mice: possible involvement of GABAergic system and antioxidant activity. **Fitoterapia**, v. 80, n. 8, p. 506–513, 2009a.
- SILVA, M. I. G. et al. Gastroprotective activity of isopulegol on experimentally induced gastric lesions in mice: investigation of possible mechanisms of action. **Naunyn-Schmiedeberg's archives of pharmacology**, v. 380, n. 3, p. 233–245, 2009b.
- SILVESTRE, W. P. et al. Fractionating of green mandarin (*Citrus deliciosa* Tenore) essential oil by vacuum fractional distillation. **Journal of Food Engineering**, jan. 2016.



- SIMOES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. [s.l.] UFRGS; Florianópolis: UFSC, 2001.
- SKOOG, D. A. **Fundamentals of analytical chemistry**. [s.l.] Grupo Editorial Norma, 2004.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. Chemical engineering thermodynamics. **Sat**, v. 18, p. 1–3, 1996.
- SOARES, R. DE P.; SECCHI, A. R. EMSO: A new environment for modelling, simulation and optimisation. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 14, p. 947–952, 2003.
- SØRENSEN, E.; PRENZLER, M. A cyclic operating policy for batch distillation—theory and practice. **Computers & Chemical Engineering**, v. 21, p. S1215–S1220, 1997.
- STEWART, J. J. P. MOPAC: a semiempirical molecular orbital program. **Journal of computer-aided molecular design**, v. 4, n. 1, p. 1–103, 1990.
- STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. **Distillation: principles and practices**. [s.l.] Vch Verlagsgesellschaft Mbh, 1998.
- SUNDARAM, S.; EVANS, L. B. Shortcut procedure for simulating batch distillation operations. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 32, n. 3, p. 511–518, 1993.
- TEISSEIRE, P. J. **Chemistry of fragrant substances**. [s.l.] VCH, 1994.
- TORRES, F. C. Avaliação da atividade carrapaticida das frações dos óleos essenciais de citronela (*Cymbopogon winterianus*), alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e aroeira (*Schinus molle*). 2010.
- TU, C.-H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 99, p. 105–120, ago. 1994.
- VETERE, A. The Riedel Equation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 11, p. 2487–2492, 1991.
- WAGNER, W. New vapour pressure measurements for argon and nitrogen and a new method for establishing rational vapour pressure equations. **Cryogenics**, v. 13, n. 8, p. 470–482, 1973.
- WENDT, M.; LI, P.; WOZNY, G. Batch distillation optimization with a multiple time-scale sequential approach for strong nonlinear processes. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 8, p. 121–126, 2000.
- ZHAO, J. et al. Intermittent feeding batch distillation with liquid exchange between two columns for separation of binary mixtures. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 99, p. 41–50, jan. 2016.