

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

**PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR E INTENSIDADE
DE ODOR DE MISTURAS CONTENDO FRAGRÂNCIAS COM O
MODELO COSMO-SAC**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VANESSA BARBIERI XAVIER

**PORTO ALEGRE, RS
2020**

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

**PREDIÇÃO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR E INTENSIDADE
DE ODOR DE MISTURAS CONTENDO FRAGRÂNCIAS COM O
MODELO COSMO-SAC**

VANESSA BARBIERI XAVIER

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

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientadores:

Profa. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2020**

Xavier, Vanessa B.

Predição de equilíbrio líquido-vapor e intensidade de odor de misturas contendo fragrâncias com o modelo COSMO-SAC / Vanessa Barbieri Xavier. -- 2020.

102 f.

Orientadores: Profa. Paula Bettio Staudt, D.Sc., Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

COSMO-SAC, fragrâncias, intensidade de odor. I. Staudt, Paula B., orient. Soares, Rafael de P., orient. II. Título.

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 *Predição de equilíbrio líquido-vapor e intensidade de odor de misturas contendo fragrâncias com o modelo COSMO-SAC*, elaborada por Vanessa Barbieri Xavier como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. André Rodrigues Muniz, D.Sc.

Prof. Eduardo Cassel, D.Sc.

Naira Poerner Rodrigues, D.Sc.

"A adversidade desperta em nós capacidades que, em circunstâncias favoráveis, teriam ficado adormecidas". (Horácio)

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para construção desta dissertação.

Aos meus pais que estiveram sempre ao meu lado, dando apoio e suporte.

Aos professores Rafael de Pelegrini Soares e Paula Bettio Staudt pela orientação, auxílio, incentivo e oportunidade de aprendizado.

Aos amigos e colegas do LVPP e da secretaria do PPGEQ, pelo apoio, amizade, convivência, auxílio, horas de descontração e comemorações.

Aos amigos, colegas e professores do PPGEQ pelos novos conhecimentos adquiridos durante a realização do mestrado e pela troca de ideias.

A UFRGS e ao PPGEQ, pelo espaço físico e ensino.

E a CAPES pela bolsa de estudo concedida.

Muito Obrigada!

Resumo

As fragrâncias sempre foram um item importante para o desenvolvimento de produtos. Por exemplo, eles podem ser utilizados para identificar um produto ou melhorar a qualidade do odor. Modelos de coeficientes de atividade baseados em COSMO tornaram-se uma alternativa interessante para a previsão do comportamento de substâncias em misturas. Esses modelos dependem essencialmente de informações de substâncias puras, obtidas através da superfície de cargas induzidas da molécula, conhecidas como perfil- σ . Este estudo se divide em duas partes. Na primeira parte, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binários, ternários e quaternários contendo fragrâncias foram previstos utilizando uma variante do COSMO-SAC. Esta variante leva em consideração múltiplas energias para a descrição de diferentes ligações de hidrogênio (álcool-álcool, álcool-cetona, álcool-éter). Com base nas composições da fase vapor em equilíbrio com o perfume líquido, a intensidade do odor e a característica das misturas de fragrâncias foram calculados usando a Lei Potencial de Stevens para a escala de intensidade de odor e um modelo de componente mais forte para a percepção da qualidade. A intensidade de odor calculada e o caráter das misturas de fragrâncias foram comparados com avaliações experimentais. Os valores calculados no presente trabalho usando o COSMO-SAC também foram comparados com resultados de literatura utilizando UNIFAC. Muito boa concordância entre os dados previstos e medidos foi obtida com o COSMO-SAC. As previsões do modelo foram semelhantes aos resultados do UNIFAC, mas sem o uso de nenhum parâmetro de interação binária. Na segunda parte, curvas de equilíbrio de misturas binárias de compostos com aroma obtidos em dois trabalhos da literatura foram comparados com os resultados do modelo COSMO-SAC. Pode-se observar a partir dos dados experimentais que o comportamento dessas misturas é bem próximo do ideal e o modelo COSMO-SAC faz uma boa predição deste comportamento. Com base nos resultados obtidos neste estudo, mostra-se a possibilidade de usar o COSMO-SAC para prever o ELV em misturas que contêm fragrâncias com parâmetros UNIFAC ausentes.

Palavras-chave: COSMO-SAC, fragrâncias, intensidade de odor.

Abstract

Fragrances have always been an important subject for products development. For instance, they can be used to identify a product or to improve the odor quality. COSMO-based activity coefficient models have become an interesting alternative to the prediction of behavior of substances in mixtures.

These models essentially depend on information from pure substances, obtained through the surface of induced charges of the molecule, known as σ -profile. This study is divided into two parts. In the first part, vapor-liquid equilibria (VLE) of binary, ternary and quaternary systems containing fragrances were predicted using COSMO-SAC. A model variant including multiple energies for describing different hydrogen bonds (alcohol-alcohol, alcohol-ketone, alcohol-ether) was used. Based on equilibrium vapor compositions, odor intensity and character of fragrance mixtures were calculated using Stevens' power law for olfaction intensity scale, and stronger component model was used for quality perception prediction. The calculated odor intensity and character of fragrance mixtures were compared to experimental evaluations. Calculated values in the present work using COSMO-SAC were also compared with UNIFAC results available in the literature. Very good agreement between predicted and measured data was obtained with COSMO-SAC. Model predictions were similar to UNIFAC outcomes, but without using any binary interaction parameter. In the second part, equilibrium data of binary mixtures of aroma compounds obtained from two different works of literature were compared to calculated VLE diagrams with COSMO-SAC model. It can be observed from the experimental data that these mixtures behavior is very close to ideal and COSMO-SAC model results agree with this observation. Based on the results obtained in both parts of the work, this study also shows the possibility to use COSMO-SAC to predict VLE in mixtures that contain fragrances with missing UNIFAC parameters.

Key-words: COSMO-SAC, fragrances, odor intensity.

Sumário

| | |
|--|-------------|
| Lista de Figuras | xv |
| Lista de Tabelas | xvi |
| Lista de Símbolos | xxii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Motivação e Objetivos | 2 |
| 1.2 Estrutura do Trabalho | 3 |
| 2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica | 5 |
| 2.1 Fragrâncias, perfumes e aromas | 5 |
| 2.2 Óleos essenciais | 8 |
| 2.3 Percepção de fragrâncias | 10 |
| 2.3.1 Importância da percepção de fragrâncias | 10 |
| 2.3.2 Análise sensorial | 10 |
| 2.3.3 Previsão da caracterização de fragrâncias | 12 |
| 2.4 Equilíbrio de Fases | 14 |
| 2.5 Fugacidade e Coeficiente de atividade | 15 |
| 2.6 ELV com a Lei de Raoult Modificada | 17 |
| 2.7 Modelos de coeficiente de atividade e aplicações em fragrâncias | 18 |
| 2.7.1 Modelo UNIFAC | 19 |
| 2.7.2 Modelo COSMO-SAC | 21 |
| 3 Metodologia | 27 |
| 3.1 Predição de propriedades | 27 |
| 3.1.1 Sistemas de fragrâncias e propriedades | 27 |
| 3.1.2 Percepção de fragrâncias | 29 |
| 3.1.3 Predição do equilíbrio líquido-vapor | 30 |
| 3.1.4 Predição do coeficiente de atividade e parametrização do modelo COSMO-SAC | 31 |
| 3.1.5 Qualidade da predição | 33 |
| 3.2 Curvas de equilíbrio | 33 |
| 3.2.1 Sistemas binários contendo fragrâncias | 33 |
| 3.2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) | 34 |
| 4 Resultados e Discussão | 37 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.1 | Predição de propriedades | 37 |
| 4.1.1 | Representação das fragrâncias com COSMO-SAC | 37 |
| 4.1.2 | Equilíbrio líquido-vapor | 40 |
| 4.1.3 | Predição do odor | 49 |
| 4.2 | Curvas de Equilíbrio | 54 |
| 4.2.1 | Representação das fragrâncias com COSMO-SAC | 54 |
| 4.2.2 | Equilíbrio líquido-vapor | 56 |
| 5 | Conclusões e Trabalhos futuros | 59 |
| 5.1 | Conclusões | 59 |
| 5.2 | Trabalhos futuros | 60 |
| | Referências Bibliográficas | 61 |
| A | Dados de ELV - Primeira parte | 67 |
| B | Dados de ELV - Segunda parte - Primeiro estudo | 75 |
| C | Dados de ELV - Segunda parte - Segundo estudo | 77 |

Lista de Figuras

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 2.1 | A pirâmide olfativa (LEÃO, 2019). | 6 |
| Figura 2.2 | Representação da molécula <i>n</i> -butanol (C ₄ H ₁₀ O) em termos de seus grupos funcionais básicos. | 20 |
| Figura 2.3 | Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água (esquerda) e acetona (direita). | 22 |
| Figura 2.4 | Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ da molécula de etanol. | 24 |
| Figura 4.1 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ das moléculas que não podem fazer ligação de hidrogênio. | 38 |
| Figura 4.2 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ das moléculas que podem se auto-associar por ligação de hidrogênio. | 39 |
| Figura 4.3 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfil- σ do acetato de linalila. | 40 |
| Figura 4.4 | Desvios absolutos dos resultados de y_i entre os valores experimentais e calculados com COSMO-SAC (símbolos preenchidos) e UNIFAC (TEIXEIRA et al., 2011) (símbolos abertos) para sistemas quaternários (quadrados - FS11, círculos - FS15 e triângulos - FS16). | 47 |
| Figura 4.5 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ (YAO et al., 2019). | 54 |
| Figura 4.6 | Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ (WU et al., 2019). | 55 |
| Figura 4.7 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (YAO et al., 2019) com as previsões do modelo COSMO-SAC. | 56 |
| Figura 4.8 | Comparação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (WU et al., 2019) com as previsões de modelo COSMO-SAC. | 57 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 2.1 | Algumas plantas importantes portadoras de óleo essencial e seus principais componentes. | 9 |
| Tabela 3.1 | Propriedades das fragrâncias estudadas obtidas da literatura (TEIXEIRA et al., 2011): fórmula molecular, massa molecular (M_i), pressão de saturação em 296 K (P_i^{sat}), limite de detecção de odor (ODT - <i>Odor Detection Threshold</i>), e expoente da lei de potência olfativa (k_i). | 28 |
| Tabela 3.2 | Sistemas de fragrâncias binários, ternários, e quaternários estudados. | 29 |
| Tabela 3.3 | Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons. | 32 |
| Tabela 4.1 | Valores de frações molares na fase vapor experimentais e calculadas com COSMO-SAC e UNIFAC para sistemas binários à 296 K. | 41 |
| Tabela 4.2 | Valores de frações molares na fase vapor experimentais e calculadas com COSMO-SAC e UNIFAC para sistemas ternários à 296 K. | 42 |
| Tabela 4.3 | Valores de frações molares na fase vapor experimentais e calculadas com COSMO-SAC e UNIFAC para sistemas quaternários à 296 K. | 43 |
| Tabela 4.4 | Coefficientes de atividade previstos com o modelo COSMO-SAC para compostos com fragrâncias de sistemas binários à 296 K. | 44 |
| Tabela 4.5 | Coefficientes de atividade previstos com o modelo COSMO-SAC para compostos com fragrâncias de sistemas ternários à 296 K. | 45 |
| Tabela 4.6 | Coefficientes de atividade previstos com o modelo COSMO-SAC para compostos com fragrâncias de sistemas quaternários à 296 K. | 46 |
| Tabela 4.7 | Desvio médio absoluto (%) obtido para cada sistema com COSMO-SAC e UNIFAC. | 49 |
| Tabela 4.8 | Caracterização experimental de odor de perfumaria para misturas binárias medidas por cromatografia gasosa/ <i>headspace</i> , em comparação com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC à 296 K. | 50 |
| Tabela 4.9 | Caracterização experimental de odor de perfumaria para misturas ternárias medidas por cromatografia gasosa/ <i>headspace</i> , em comparação com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC à 296 K. | 51 |
| Tabela 4.10 | Caracterização experimental de odor de perfumaria para misturas quaternárias medidas por cromatografia gasosa/ <i>headspace</i> , em comparação com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC à 296 K. | 52 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela A.1 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS1 (TEIXEIRA et al., 2011). | 67 |
| Tabela A.2 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS2 (TEIXEIRA et al., 2011). | 67 |
| Tabela A.3 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS3 (TEIXEIRA et al., 2011). | 68 |
| Tabela A.4 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS4 (TEIXEIRA et al., 2011). | 68 |
| Tabela A.5 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS5 (TEIXEIRA et al., 2011). | 68 |
| Tabela A.6 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS6 (TEIXEIRA et al., 2011). | 69 |
| Tabela A.7 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS7 (TEIXEIRA et al., 2011). | 69 |
| Tabela A.8 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS8 (TEIXEIRA et al., 2011). | 69 |
| Tabela A.9 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS9 (TEIXEIRA et al., 2011). | 70 |
| Tabela A.10 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS10 (TEIXEIRA et al., 2011). | 70 |
| Tabela A.11 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS11 (TEIXEIRA et al., 2011). | 71 |
| Tabela A.12 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS12 (TEIXEIRA et al., 2011). | 72 |
| Tabela A.13 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS13 (TEIXEIRA et al., 2011). | 72 |
| Tabela A.14 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS14 (TEIXEIRA et al., 2011). | 72 |
| Tabela A.15 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS15 (TEIXEIRA et al., 2011). | 73 |
| Tabela A.16 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS16 (TEIXEIRA et al., 2011). | 73 |
| Tabela B.1 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) das misturas binárias: (1) p-cimeno + (-)- β -cariofileno, (2) 3-carene + (-)- β -cariofileno e (3) 3-carene + p-cimeno (YAO et al., 2019). | 76 |
| Tabela C.1 | Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) das misturas binárias: (1) canfeno + (\pm)-limoneno, (2) canfeno + (+)-3-careno e (3) (\pm)-limoneno + (+)-3-careno (WU et al., 2019). | 78 |

Lista de Símbolos

| | | |
|------------------|--|---------------------|
| $\Delta W_{m,n}$ | Energia de interação para o contato entre os segmentos m e n | kJ/mol |
| \hat{f}_i | Fugacidade do componente i na mistura | Pa |
| \hat{f}_i^o | Fugacidade do componente i na mistura em um estado de referência | Pa |
| \bar{G}_i^E | Energia de Gibbs parcial molar de excesso do componente i | J/mol |
| \bar{G}_i | Energia de Gibbs parcial molar do componente i | J/mol |
| a_{eff} | Segmento de área superficial padrão | \AA^2 |
| c_{hb} | Constante de ligação de hidrogênio (HB) | — |
| C_i | Concentração no vapor | massa ou mol/volume |
| E | Valor físico do estímulo ao longo da dimensão de interesse | — |
| E_i^n, E_j^n | Valores absolutos do valor físico do estímulo E de i e j | — |
| $E_{m,n}^{HB}$ | Energia de ligação de hidrogênio entre os segmentos m e n | kJ/mol |
| f_{pol} | Fator de polarização | — |
| G | Energia de Gibbs | J |
| K | Constante escalar arbitrária | — |
| k_i | Expoente da lei de potência olfativa | — |
| m, n | Segmentos de superfície m e n dos modelos tipo COSMO | — |
| M_i | Massa molar | g mol^{-1} |
| n^* | Inclinação da função | — |
| n_i | Número de mols do componente i | mol |
| p_m^s | Probabilidade de encontrar um segmento m em uma mistura s | — |
| P | Pressão | Pa |

| | | |
|-------------|--|-------------------|
| P_{atm} | Pressão atmosférica | Pa |
| P_i^{sat} | Pressão de vapor do componente i | Pa |
| p_m^i | Probabilidade de encontrar um segmento m em líquido puro | — |
| Q^i | Área total superficial da cavidade da molécula i | Å^2 |
| Q_k | Área superficial do subgrupo k | Å^2 |
| Q_m | Área superficial do segmento m | Å^2 |
| Q_m^i | Área superficial do segmento m da molécula i | Å^2 |
| R | Constante dos gases | 8,314 J/mol/K |
| R^* | Magnitude de julgamento da Lei de Stevens | — |
| R_k | Volume do subgrupo k | Å^3 |
| R_i, R_j | Magnitude de julgamento de i e j da Lei de Stevens | — |
| T | Temperatura absoluta | K |
| x_i | Fração molar do componente i na fase líquida | — |
| y_i | Fração molar do componente i na fase vapor | — |
| G^E | Energia de Gibbs de excesso | J |
| DA | Desvio absoluto simples | % |
| DMA | Desvio médio absoluto | % |
| NP | Número de experimentos | — |
| ODT | <i>Odor Detection Threshold</i> ou limite de deteção de odor | g m^{-3} |

Letras Gregas

| | | |
|-----------------------|---|--|
| α' | Constante de desajuste de carga | $35\,750 \text{ kJ } \text{Å}^4 / \text{mol } e^2$ |
| ϵ_0 | Permissividade do vácuo | $2,395 \times 10^{-4} (e^2 \text{ mol}) / (\text{kcal } \text{Å})$ |
| γ_i | Coefficiente de atividade do componente i na mistura | — |
| $\ln \gamma_i^{comb}$ | Log da contribuição combinatorial do coeficiente de atividade | — |
| $\ln \gamma_i^{res}$ | Log da contribuição residual do coeficiente de atividade | — |
| μ_i | Potencial químico do componente i | J/mol |

| | | |
|------------------------------|---|----------------|
| ψ_i | Intensidade de odor | — |
| $\sigma_{acc}, \sigma_{don}$ | Maior e menor valor das densidades de cargas do segmentos m e n | \AA^2 |
| σ_{hb} | Ponto de corte de valor sigma da ligação de hidrogênio | \AA^2 |
| σ_m, σ_n | Densidade de cargas do segmentos m e n | \AA^2 |
| $\ln\Gamma_m^i$ | Log do coeficiente de atividade do segmento m em líquido | — |
| $\ln\Gamma_m^s$ | Log do coeficiente de atividade do segmento m em solução | — |

Sobrescritos

| | |
|------|------------------------------------|
| i | Corresponde ao componente puro i |
| s | Corresponde à solução s |
| calc | Calculado |
| comb | Combinatorial |
| E | Propriedade em excesso |
| exp | Experimental |
| Id | Solução ideal |
| res | Residual |

Subescritos

| | |
|-----|------------|
| i | Componente |
| s | Solução |

Siglas

| | |
|-----------|---|
| COSMO | <i>C</i> Onductor-like Screening <i>M</i> Odel |
| COSMO-RS | <i>C</i> Onductor-like Screening <i>M</i> Odel for <i>R</i> ealistic <i>S</i> olvation |
| COSMO-SAC | <i>C</i> Onductor-like Screening <i>M</i> Odel <i>S</i> egment <i>A</i> ctivity <i>C</i> oefficient |
| ELV | Equilíbrio líquido-vapor |
| UNIFAC | <i>U</i> NIQUAC <i>F</i> unctional group <i>A</i> ctivity <i>C</i> oefficients |

UNIQUAC *UNI*versal *QU*Asi Chemical

Capítulo 1

Introdução

As fragrâncias são utilizadas em uma ampla variedade de produtos de uso diário, tais como formulações de alimentos, bebidas, perfumes, cosméticos, de higiene pessoal, de limpeza, químicos, farmacêuticos e outros (GUPTA et al., 2015; ABEDI et al., 2018; PEREIRA et al., 2019). O objetivo da inclusão de fragrâncias em todas essas diferentes formulações é influenciar os consumidores, seja para aprimorar suas propriedades sensoriais ou simplesmente indicando que o produto é facilmente reconhecível (BRATTOLI et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2013). Os produtos perfumados são resultado de um vasto conhecimento e experiência dos perfumistas e são misturas complexas de muitos ingredientes diferentes. A avaliação do comportamento desses compostos perfumados em misturas é um dos pontos-chave em alguns processos de produção industrial (TEIXEIRA et al., 2013).

A fragrância percebida de qualquer produto consiste em um ou mais compostos voláteis (as vezes centenas) que estão presentes em concentrações acima do limite de sensibilidade (PLUTOWSKA; WARDENCKI, 2008; GONÇALVES et al., 2018). Quando uma fragrância é adicionada a um produto, ela deve ser compatível com todos os outros ingredientes (CETTI et al., 2017). A percepção de compostos voláteis liberados de um produto pelo nariz humano depende da extensão da liberação da matriz do mesmo e das propriedades da fragrância do composto. Há indicações de que apenas uma pequena fração do grande número de compostos voláteis que ocorrem em uma matriz perfumada contribui para a fragrância global (GROSCH, 1994; RUTH, 2001; PLUTOWSKA; WARDENCKI, 2008; GONÇALVES et al., 2018). A experiência mostra que muitos compostos perfumados ativos ocorrem em concentrações muito baixas; portanto, o perfil cromatográfico obtido por qualquer detector “químico” não reflete

necessariamente o perfil de fragrância de um produto (XAVIER, 2011; XAVIER, 2016).

Estudos físico-químicos de bens de consumo são parte essencial do desenvolvimento de novos produtos. De acordo com Teixeira et al. (2011), do ponto de vista da engenharia, é de interesse principal obter um modelo confiável para o processo de percepção de fragrâncias de um produto, para que o efeito olfativo de uma dada formulação possa ser identificado. No caso de liberação de fragrância, é importante estudar o equilíbrio líquido-vapor (ELV) de compostos voláteis (CETTI et al., 2017).

A predição confiável das propriedades termodinâmicas das substâncias em solução é a chave para o projeto e a otimização de muitos processos industriais. Considerando que uma substância pura seria a situação ideal, pode-se dizer que as substâncias na mistura mostram um desvio da idealidade. Na termodinâmica clássica, as não idealidades dos componentes i de uma mistura líquida são normalmente descritas pelo coeficiente de atividade (γ_i) (LIN; SANDLER, 2002).

Atualmente, os modelos preditivos mais bem-sucedidos para cálculos do coeficiente de atividade são métodos de contribuição de grupo, como o UNIFAC original (*Universal Quasi-chemical Functional Activity Coefficient*) (FREDENSLUND et al., 1975) e o UNIFAC modificado (GREENSEMANN; GMEHLING, 2005). Esses métodos são uma extensão do modelo UNIVERsal QUAsi Chemical (UNIQUAC), aproveitando o fato de que a energia livre das moléculas em solução é (em um grau considerável) aditiva (KLAMT, 1995). Apesar dos méritos indiscutíveis desses modelos, eles precisam de grandes conjuntos de dados experimentais para derivação de parâmetros de interação de grupo e sofrem com a incapacidade de distinguir isômeros, além de dificuldades em descrever moléculas com vários grupos funcionais ou quando grupos funcionais aparecem de maneira incomum (SOARES, 2011; GERBER; SOARES, 2013).

1.1 Motivação e Objetivos

Considerando o número de compostos perfumados disponíveis, da ordem de vários milhares, as combinações possíveis de ingredientes para um perfumista são infinitas. Por esse motivo, o desenvolvimento de um produto pode envolver um processo

longo e dispendioso de tentativa e erro para testar a fragrância percebida de centenas de amostras diferentes. Além disso, quando um perfume é incorporado a um produto (*e.g.*, sabão líquido, detergente ou óleo de banho), é comum observar uma variação na composição do *headspace* ao longo do tempo, o que resulta em uma percepção diferente da intensidade e da característica da fragrância. Por esse motivo, as interações moleculares dentro de um produto desempenham um papel importante na evaporação dos ingredientes, especialmente em soluções líquidas (TEIXEIRA et al., 2011).

Modelos de coeficientes de atividade baseados na tecnologia COSMO (KLAMT; SCHÜRMANN, 1993) (CONductor-Screening MOdel-based) tornaram-se uma alternativa interessante para prever o comportamento de substâncias em misturas (STAUDT et al., 2018; FERRARINI et al., 2018), já que podem ser aplicados para espécies cujos grupos funcionais não estão presentes no UNIFAC, ou para as quais sequer existam dados experimentais disponíveis na literatura. No entanto, a aplicação de modelos baseados na metodologia COSMO para prever o ELV de misturas que contêm fragrâncias ainda é escassa. Cetti et al. (2017) usaram o modelo COSMO-RS para avaliar o equilíbrio de fases de líquidos iônicos contendo matérias-primas de perfume, obtendo uma boa concordância entre as informações calculadas e as experimentais. O COSMO-RS se mostrou muito confiável na previsão do equilíbrio líquido-vapor de soluções de matérias-primas para perfumes em novos líquidos iônicos. Este fato abre portas para a previsão e modelagem de novas formulações para novos produtos de consumo, antes de iniciar investigações experimentais detalhadas. Com base neste cenário, os objetivos do trabalho estão focados na predição de propriedades de misturas contendo fragrâncias, a comparação entre os modelos UNIFAC e COSMO-SAC, bem como a construção de curvas de equilíbrio e comparação com dados experimentais.

1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está dividida da seguinte maneira:

Neste capítulo (Capítulo 1) introduziu-se a motivação, a relevância e objetivos do presente trabalho.

No Capítulo 2 serão retomados alguns conceitos básicos de equilíbrio de fases, equilíbrio termodinâmico, fugacidade, coeficiente de atividade, bem como modelos de coeficiente de atividade e suas aplicações em sistemas contendo fragrâncias, necessárias para o desenvolvimento do trabalho.

A metodologia proposta será apresentada no Capítulo 3.

No Capítulo 4 serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos.

Por fim, o trabalho será sumarizado no Capítulo 5 junto com as principais conclusões e propostas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Fragrâncias, perfumes e aromas

Fragrância é um composto químico volátil com uma massa molecular inferior a 300 Da (Daltons) que os humanos percebem através do sistema olfativo (SOWNDHARARAJAN; KIM, 2016). Fragrância vem do latim *fragrantia*, que designa “aroma”, “cheiro”, “odor”, “olor”, “perfume”. Pode-se dizer que a fragrância é um dos elementos que compõem um perfume de uso pessoal. Quando se trata de aromatização ambiental, geralmente é utilizado a palavra fragrância em vez de perfume, ainda que ambas as palavras possuam significados semelhantes (LEÃO, 2019). No processo olfativo, as moléculas perfumadas no ar se ligam aos cílios dos receptores olfativos no epitélio olfativo, localizado na cavidade nasal. Em seguida, os receptores acoplados à proteína de ligação ao nucleotídeo de guanina (proteína G) (GPCR) são ativados e os sinais elétricos são gerados. Posteriormente, os sinais elétricos são transmitidos ao cérebro por neurônios sensoriais olfativos via bulbo olfativo e córtex olfativo superior (SOWNDHARARAJAN; KIM, 2016). A variedade das fragrâncias é imensa e elas podem ser classificadas em suave, doce, cítrico, amadeirado, floral, entre outras (GOMES, 2019).

A palavra perfume é utilizada mais comumente para fragrâncias de uso pessoal. A diluição da sua fórmula aromática em álcool é, em geral, muito menor, portanto mais forte do que a de um aroma ambiental. Neste último, as fórmulas são normalmente mais leves e mais diluídas. Um perfume é uma combinação de notas: substâncias

aromáticas de origem animal, vegetal ou artificial. Geralmente, um perfume contém de 20 % a 40 % de compostos aromáticos dissolvidos em álcool (LEÃO, 2019).

A indústria cosmética e de perfumaria costuma utilizar uma nomenclatura semelhante à da música para se referir ao tempo de volatilização e à intensidade das moléculas. Ambos, tempo e intensidade, desempenham um papel fundamental na classificação aromática. A pirâmide olfativa (Figura 2.1) largamente utilizada pelos especialistas em perfumaria e aromatização, pode ajudar a lembrar as principais notas e a visualizar as etapas da construção de um perfume. Cada uma das fatias da pirâmide corresponde a uma nota aromática. As fragrâncias que se encontram na base, chamadas de notas de fundo ou notas de base, possuem uma velocidade de volatilização mais lenta do que as demais e fazem o perfume durar. Por isso, são empregadas como fixadores na composição de uma fragrância, servindo de apoio às outras duas. Na base, as notas mais pesadas se encontram: as amadeiradas, as doces, as balsâmicas, as musgosas, as almiscaradas, as condimentadas. O sândalo é uma nota de base bastante utilizada. Em geral, as notas de fundo têm duração de oito horas, podendo resistir por mais de um dia.

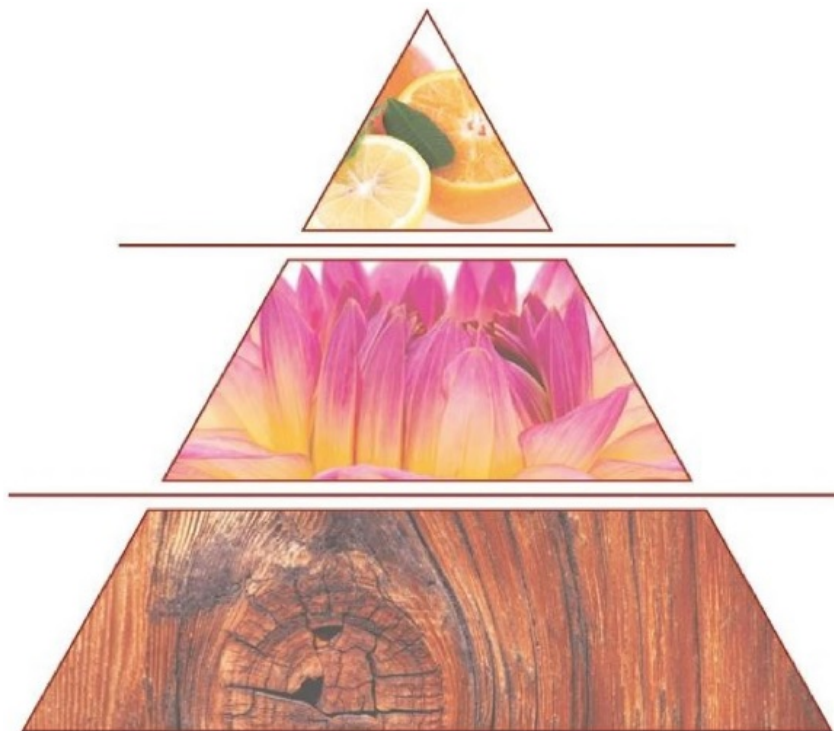


Figura 2.1: A pirâmide olfativa (LEÃO, 2019).

Em seguida, com uma volatilização um pouco menos lenta, encontram-se as notas medianas, ou notas médias. Elas constituem o “coração” do perfume e são percebidas assim que a nota mais alta começa a desaparecer. Entre as notas médias se encontram: as florais, as verdes e as frutadas. Frequentemente são compostas por flores como jasmim, violeta e magnólia. Podem ser sentidas por um período que varia de quinze minutos a oito horas (LEÃO, 2019).

No topo da pirâmide, encontram-se as chamadas notas altas ou notas de cabeça (como as cítricas e as mentoladas), que apresentam a volatilização mais rápida entre todas. Normalmente é o odor dessas notas que se sente inicialmente, o qual dura de poucos minutos a duas horas. Das fragrâncias desse tipo, as mais utilizadas são a de laranja (*Citrus aurantium v. dulcis* e *Citrus aurantium v. amara*), a de limão (*Citrus limon*), a de bergamota (*Citrus bergamia*), a de mandarina (*Citrus nobilis* e *Citrus reticulata*) e a de lavanda (*Lavandula angustifolia*).

Já o termo aroma é utilizado para designar a sensação desencadeada no sistema olfativo na presença de um complexo de substâncias odoríferas que, ao serem percebidas pelo organismo, desencadeiam sensações - prazer e desgosto, entre outras. Em geral, a palavra aroma se aplica mais ao universo dos comestíveis, mas também é utilizada com frequência no marketing olfativo. Normalmente, os aromas dividem-se em duas categorias: os naturais, que encontramos diretamente na natureza, e os artificiais, produzidos em laboratórios e cujas estruturas moleculares foram descritas por cientistas e utilizadas em seguida para aprimorar o sabor ou o odor dos mais diversos produtos (MAPA, 2007; LEÃO, 2019). Entre os aromas artificiais, existem ainda:

- Aromas de transformação: obtidos por uma reação química conhecida como reação de Maillard, com a intenção de reproduzir industrialmente os efeitos e os sabores gerados pelo cozimento. São largamente utilizados em sopas, produtos de carne como hambúrgueres e empanados, molhos, biscoitos e salgadinhos, entre outros (MAPA, 2007; LEÃO, 2019).
- Aromas de fumaça: obtidos pela combustão de madeiras (como o cedro), essenciais para dar o gosto de churrasco em batatas, molhos e salsichas (MAPA, 2007; LEÃO, 2019).

2.2 Óleos essenciais

As fragrâncias são principalmente compostos orgânicos voláteis, com odores característicos e geralmente agradáveis. As moléculas de fragrância são limitadas principalmente a massa molecular de 200 a 300 Da (Daltons), mas dentro desse intervalo, há um vasto número de componentes perfumados e suas estruturas moleculares são altamente variadas. Os materiais de fragrância natural são obtidos principalmente de plantas, resinas, secreção animal e seus metabólitos. Entre os vários componentes perfumados naturais, os óleos essenciais são os principais agentes, que se diz serem uma mistura volátil e complexa altamente concentrada de componentes aromáticos obtidos de diferentes órgãos da planta (SOWNDHARARAJAN; KIM, 2016).

Existem cerca de 17.500 espécies de plantas aromáticas de diferentes famílias angiospérmicas que produzem óleos essenciais, particularmente *Lamiaceae*, *Rutaceae*, *Myrtaceae*, *Zingiberaceae* e *Asteraceae*. Os óleos essenciais contêm aproximadamente 20 a 60 componentes diferentes em várias concentrações. Eles são caracterizados por dois ou três componentes principais em níveis relativamente mais altos (20 % a 70 %) com vários outros componentes secundários. Os componentes dos óleos essenciais são classificados em dois grupos principais (terpenos e compostos aromáticos) com base em sua origem biossintética. Os terpenos são o maior grupo de fragrâncias naturais. A classificação dos terpenos é baseada principalmente no número de unidades de isopreno presentes em sua estrutura. Dependendo do número de unidades C5, os terpenos são classificados em hemiterpenos (C5), monoterpenos (C10), sesquiterpenos (C15) e diterpenos (C20). Com base nos grupos funcionais, os terpenos e outros compostos aromáticos foram classificados em hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, etc. Milhares de terpenos e estruturas aromáticas diferentes ocorrem em ingredientes de perfume, naturais e sintéticos. Nos terpenos, os monoterpenos são as moléculas mais abundantes dos óleos essenciais (cerca de 90 %) com uma grande variedade de estruturas. Geraniol/nerol, linalol, citronelol, citronelal e citral são os terpenos mais importantes e são amplamente utilizados nas indústrias de perfumes (SOWNDHARARAJAN; KIM, 2016). A Tabela 2.1 mostra os nomes de algumas plantas importantes contendo óleo essencial com seus principais componentes bioativos (ALI et al., 2015a; ALI et al., 2015b; PAVELA, 2015).

Tabela 2.1: Algumas plantas importantes portadoras de óleo essencial e seus principais componentes.

| Nome da planta (Nome botânico) | Componentes majoritários |
|--|--|
| Alcaravia (<i>Carum carvi</i>) | carvona, limoneno |
| Alecrim (<i>Rosmarinus officinalis</i>) | cânfora, 1,8-cineol, α -pineno, borneol, canfeno, β -felandreno |
| Bergamota (<i>Citrus bergamia</i>) | limoneno, linalol, acetato de linalila |
| Camomila (<i>Matricaria chamomilla</i>) | α -bisabolol, óxido de bisabolol B, (E) - β -farneseno, óxido de α -bisabolona |
| Canela (<i>Cinnamomum zeylanicum</i>) | cinamaldeído, acetato de cinamilo |
| Capim limão (<i>Cymbopogon citratus</i>) | citral (gerânio), neral, mirceno |
| Eucalipto (<i>Eucalyptus</i> sps.) | 1,8-cineol (eucaliptol), limoneno, aromadendreno |
| Hortelã (<i>Mentha spicata</i>) | carvona, 1,8-cineol, limoneno |
| Hortelã-japonesa (<i>Mentha arvensis</i>) | mentol, mentona, isomentona, acetato de metila |
| Jasmim (<i>Jasminum</i> sps.) | álcool benzílico, linalol, acetato de benzila, jasmim, geraniol |
| Laranja (<i>Citrus aurantium v. dulcis</i>) | limoneno |
| Lavanda (<i>Lavandula angustifolia</i>) | geraniol, linalol, acetato de linalila, β -cariofileno |
| Limão (<i>Citrus limon</i>) | limoneno, β -pineno, γ -terpineno, p-cimeno |
| Manjeriço (<i>Ocimum basilicum</i>) | linalol, α -cadinol, α -bergamoteno, γ -cadineno |
| Menta (<i>Mentha piperita</i>) | menthol, menthone, 1,8-cineole, menthofuran |
| Orégano (<i>Origanum vulgare</i>) | carvacrol, timol, cimeno |
| Palmarosa (<i>Cymbopogon martinii</i>) | geraniol, geranyl acetate, linalol |
| Pinho (<i>Pinus</i> sps.) | α -humuleno, cariofileno, β -pineno, β -cadineno |
| Rosa (<i>Rosa damascena</i>) | citronelol, geraniol, β -pineno, óxido de rosa |
| Sândalo (<i>Santalum album</i>) | α -santalol, β -santalol, β -curcumen-12-ol |
| Tomilho (<i>Thymus vulgaris</i>) | timol, carvacrol, terpineno, cimeno |
| Ylang-ylang (<i>Cananga odorata</i>) | acetato de geranil, benzoato de benzil, eugenol, germacreno D, geraniol |
| Zimbro (<i>Juniperus</i> sps.) | acetato de bornila, sabineno, α -pineno, limoneno |

2.3 Percepção de fragrâncias

2.3.1 Importância da percepção de fragrâncias

As fragrâncias são percebidas a todo momento, exaladas de um perfume, do tempero utilizado no preparo de alimentos, de uma flor, de algo em estado de decomposição, entre outros. Algumas vezes, o aroma nos alerta a termos atenção sobre algo que pode nos causar danos, como por exemplo, o cheiro de um alimento estragado, que além de ter sua cor alterada, exala um odor desagradável (COELHO et al., 2018). As fragrâncias afetam direta e/ou indiretamente as condições psicológicas e fisiológicas dos seres humanos (SOWNDHARARAJAN; KIM, 2016). A fragrância é um componente importante em muitos produtos pessoais, influenciando sua aceitabilidade e, em alguns casos, sua eficácia percebida (DALTON, 2000). Os aromas são altamente potentes em afetar vários domínios do funcionamento psicológico humano, variando de percepção e humor a processos e comportamentos cognitivos. Estudos sugerem que os odores podem ser eficazes mesmo em concentrações abaixo dos níveis conscientes. Por exemplo, os odores “doces” do ambiente aumentam a tolerância à dor, enquanto um perfume detergente comum altera o comportamento de limpeza espontânea (LENOCHOVÁ et al., 2012). O uso de fragrâncias não é um fenômeno recente nem específico dos ambientes culturais ocidentais, pois os registros históricos do Egito antigo (e depois da Grécia e Roma) sugerem que as pessoas geralmente modificam o odor corporal com uma variedade de substâncias odoríferas. Numerosas observações antropológicas também apontam que pessoas de culturas altamente diversas tendem a manipular o odor corporal dessa maneira, sugerindo que o uso de fragrâncias é um fenômeno humano quase universal (LENOCHOVÁ et al., 2012).

2.3.2 Análise sensorial

A análise sensorial visa avaliar a aceitação e qualidade de um determinado produto a partir dos sentidos humanos. Graças aos sentidos percebemos o mundo que nos rodeia. A visão, a audição, o tato, o gosto e o olfato nos permitem receber, selecionar, organizar e interpretar a informação ao nosso redor. Os sentidos do olfato e do gosto

constituem os denominados sentidos químicos, já que resultam da interação direta de certos compostos químicos com nossos sistemas receptores periféricos: o epitélio olfatório localizado no nariz e os botões gustativos que se encontram na língua. Ambos são os mais primitivos dos nossos sistemas sensoriais (ACEÑA MUÑOZ, 2011).

No caso do perfume, o olfato é o principal sentido estimulado, visto que a principal característica de um perfume é o seu odor. O odor, por sua vez, é resultado da conexão entre um estímulo químico e o aparelho olfativo (ISAAC et al., 2012; GOMES, 2019). Em menos de um segundo o ser humano é capaz de detectar inúmeras substâncias presentes no ar, em concentrações tão baixas que nenhuma máquina registraria. Enquanto os equipamentos de análise mais sensíveis detectam, na melhor das hipóteses, concentrações da ordem de *fentogramas/g* ($fg/g - 1fg = 10^{-15}g$), o nariz humano é capaz de detectar com precisão até *atogramas/g* ($ag/g - 1ag = 10^{-18}g$). Na verdade, o ser humano é capaz de detectar aromas em concentrações inferiores a um equipamento de cromatografia gasosa, mas, ao mesmo tempo, só pode distinguir alguns produtos químicos apresentados em uma mistura de centenas de compostos com aromas diferentes (TEIXEIRA et al., 2013). O olfato é o mais antigo e talvez o mais desconhecido entre os sentidos desenvolvidos pelo homem (CORAZZA, 2019). O olfato está ligado à parte do nosso cérebro que controla a memória e as emoções, de forma que, frequentemente, memória, emoção e aroma se encontram inter-relacionados. Isto faz com que ao perceber um determinado estímulo de aroma, nossa mente visualize a situação que associamos com determinado aroma, de maneira que somos capazes de sentir que estamos vivenciando a situação novamente (ACEÑA MUÑOZ, 2011).

O sentido do olfato é mais aguçado do que a qualquer outro sentido. Um exemplo prático para ilustrar este fato é o de comparar as cores e aromas: geralmente, a descrição geral de uma cor é feita por meio da utilização de uma ou duas palavras (no máximo) que muitas vezes se traduz explicitamente a cor que qualquer indivíduo com boa acuidade também descreveria. Já para a descrição de aromas frequentemente isto não é verdade. Quando se tenta descrever o aroma de uma rosa, por exemplo, vão surgir várias palavras, sentimentos, emoções ou memórias do indivíduo. Além disso, pessoas diferentes vão usar diferentes adjetivos ou classes para caracterizar o perfume de uma rosa. Isto está relacionado com a variabilidade interpessoal e a complexidade do sistema olfativo humano (TEIXEIRA et al., 2013).

Dentre os fatores que influenciam na análise sensorial estão presentes além do avaliador sensorial, o local onde é realizada a análise sensorial. Para a realização da análise sensorial é preciso adequar o laboratório e/ou local às necessidades de cada avaliação e esse laboratório deve ser constituído por uma sala reservada ao analista, uma sala de preparo das amostras e a área reservada às análises propriamente ditas. A localização do laboratório de análise sensorial deve ser de fácil acesso, com entrada independente. A área reservada às análises deve ser constituída por cabines individuais. As cabines individuais devem ser providas de ventilação, sem odores que possam interferir na avaliação do painel. A temperatura deve ser controlada (PLUTOWSKA; WARDENCKI, 2008; ISAAC et al., 2012).

A qualidade dos resultados obtidos também depende da capacidade dos avaliadores. Os participantes das análises sensoriais em cosméticos, também denominados painelistas por participarem de painel sensorial, podem ser treinados, podem ser indivíduos que utilizam frequentemente produtos semelhantes, como, também, serem consumidores, em potencial, daquele produto a ser testado. Em qualquer situação, o painalista deve ter interesse em participar do painel, não ser fumante, apresentar boa saúde, boa memória e facilidade de comunicação e estar familiarizado com os termos a serem usados. Alguns fatores podem influenciar os resultados e devem ser considerados na decisão do analista, tais como a escolha dos painelistas - adaptação, motivação em participar, idade e sexo (ISAAC et al., 2012).

2.3.3 Previsão da caracterização de fragrâncias

A fim de prever a caracterização de uma fragrância em misturas, é necessário um modelo de intensidade de odor para calcular a magnitude percebida desses odores na composição do vapor que se forma sobre um perfume. Existem diversas pesquisas que apresentam a aplicação de métodos escalares na psicofísica e percepção. Estes procedimentos escalares, produzem uma função-potência que relaciona julgamentos perceptivos com a magnitude física dos estímulos, em uma ampla variedade de modalidades perceptivas.

Como um grande número de pesquisas foi conduzido ou inspirado por S. S. Stevens, ela é denominada de Lei de Stevens, ou ainda de Lei Potencial de Stevens

(SILVA; MACEDO, 1982). A relação entre a magnitude subjetiva e magnitude física obedece à Lei Potencial de Stevens, na forma

$$R^* = KE^{n^*} \quad (2.1)$$

onde R^* é a magnitude de julgamento subjetivo, E é o correspondente valor físico do estímulo ao longo da dimensão de interesse, K é uma constante escalar de proporcionalidade e n^* é a inclinação da função quando projetada em coordenadas log-log e é uma constante característica da dimensão particular que está sendo mensurada. Em outras palavras, esta função descreve uma situação onde há um aumento geométrico na escala subjetiva ou psicológica. O expoente reflete o índice de aumento relativo ao longo das duas escalas. De forma que razões iguais entre os estímulos produzem razões iguais entre as respostas. Isto é, se

$$Ri = KEi^{n^*} \quad (2.2)$$

e

$$Rj = KEj^{n^*} \quad (2.3)$$

então

$$\frac{Ri}{Rj} = \left(\frac{Ei}{Ej} \right)^{n^*} \quad (2.4)$$

isto sem considerar os valores absolutos de Ei e Ej , pois o que importa é que a razão entre os estímulos permaneça igual e, por consequência, o mesmo acontece com a razão entre as respostas. Em outras palavras, razões físicas iguais são também psicologicamente iguais (SILVA; MACEDO, 1982).

Neste trabalho foi utilizado o equacionamento apresentado por Stevens (1957) e Teixeira et al. (2011), assumindo o conceito de ODT (*Odor detection threshold* ou limite de detecção de odor) e a Lei Potencial de Stevens. O ODT representa, em termos simples, a concentração mínima de um odor na fase de vapor que pode ser identificada ou reconhecida pelo nariz humano (TEIXEIRA et al., 2013). A Lei Potencial de Stevens é uma relação entre a magnitude de um estímulo físico e a intensidade/força de sua percepção das pessoas. A Lei Potencial de Stevens estabelece que a sensação (ψ_i) é proporcional ao estímulo gerado elevado a um expoente (k_i) (STEVENS, 1957), definido como:

$$\psi_i = \left(\frac{C_i}{ODT_i} \right)^{k_i} \quad (2.5)$$

onde o subscrito i refere-se a um determinado odor e ψ_i , C_i , ODT_i e k_i são sua intensidade de odor, concentração no vapor, limite de detecção de odor e expoente da lei de potência olfativa, respectivamente.

C_i e ODT_i devem ter a mesma unidade (massa ou mol por volume). ODT_i e k_i podem ser obtidos na literatura aberta a partir de compilações de centenas de espécies odorantes (GEMERT, 2003; DEVOS et al., 2002). A Equação 2.5 relaciona a intensidade do odor de um determinado componente à sua concentração na fase de vapor, que pode ser medida por métodos analíticos. No entanto, quando mais componentes estão presentes na fase de vapor, a percepção dessa mistura será uma mistura de odorantes. A percepção de uma mistura de odorantes é um processo complexo, longe de ser completamente compreendido. Em uma mistura de N odorantes, aquele com a maior intensidade de odor é o mais fortemente percebido, conforme expresso matematicamente por (TEIXEIRA et al., 2011):

$$\psi_{\max} = \max(\psi_i), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.6)$$

e é utilizado neste trabalho para levar em conta o caráter de odor das misturas. Combinando as Equações 2.5 e 2.6, o odor dominante em uma mistura pode ser encontrado na composição da fase de vapor. E para prever a composição do vapor acima de um perfume líquido de composição conhecida, um problema de equilíbrio de fases deve ser resolvido.

2.4 Equilíbrio de Fases

Para que duas ou mais fases ($\alpha, \beta, \dots, \pi$) estejam em equilíbrio, dois critérios devem ser respeitados: não deve haver gradientes de temperatura (T) (equilíbrio térmico) e também nenhuma diferença de pressão (P) deve ser observada (equilíbrio mecânico) no sistema (KORETSKY, 2013):

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (2.7)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (2.8)$$

No entanto, para que o equilíbrio termodinâmico ocorra, é necessário que o equilíbrio químico também seja alcançado, ou seja, o potencial químico de um compo-

nente i (μ_i) em uma fase deve ser igual ao potencial químico desse mesmo componente em todas as outras fases presentes no sistema.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (2.9)$$

Apesar de μ_i ser uma propriedade abstrata, diferenças de potencial químico são a força motriz para a transferência de massa. Por definição, o potencial químico equivale à energia de Gibbs parcial molar (\bar{G}_i) e pode ser escrito em função das variáveis usualmente medidas: temperatura (T), pressão (P) e número de mols de cada componente (n_i):

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} = \bar{G}_i \quad (2.10)$$

2.5 Fugacidade e Coeficiente de atividade

O potencial químico não é usualmente utilizado de forma direta nos cálculos de equilíbrio de fases por apresentar inconveniências matemáticas. Quanto uma substância se encontra muito diluída em uma fase, ou quando a pressão do sistema se aproxima de zero, o potencial químico tende a menos infinito. Assim, é utilizada uma mudança de variável para descrever o critério de equilíbrio químico através da definição de fugacidade.

Lewis (1901) propôs uma nova propriedade termodinâmica, conhecida como fugacidade, a qual possui unidade de pressão, e está definida da seguinte forma:

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^o} \right) \quad (2.11)$$

onde \hat{f}_i é a fugacidade do componente i quando em mistura, \hat{f}_i^o representa essa mesma propriedade em um estado de referência e R é a constante universal dos gases.

A partir da definição da Equação 2.11, o critério de equilíbrio químico escrito na forma da Equação 2.9, pode ser reescrito em termos da fugacidade, conforme a expressão:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (2.12)$$

Para equacionar a fugacidade de substâncias em uma mistura, é necessário arbitrar uma condição como estado de referência (notado por o). Por conveniência, é usual determinar esse estado tanto como o de um gás ideal (em conjunto com equações de estado) ou como de uma solução ideal (Id) (para modelos de Gibbs em excesso). Utilizando uma solução ideal como referência, a Equação 2.11 é reescrita na forma:

$$\overline{G}_i^E = \overline{G}_i - \overline{G}_i^{Id} = \mu_i - \mu_i^{Id} \equiv RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \right) \quad (2.13)$$

onde \overline{G}_i^E corresponde à energia de Gibbs parcial molar em excesso do componente i , que é a diferença da energia de Gibbs de uma substância na mistura em seu estado real e aquele valor quando a espécie está em uma solução ideal.

O quociente de fugacidades da Equação 2.13, que é a relação entre a fugacidade do componente i em mistura e essa mesma propriedade quando é feita a consideração de solução ideal, é definido como coeficiente de atividade (γ_i):

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{Id}} \quad (2.14)$$

O coeficiente de atividade de uma substância em uma mistura é um número que está relacionado com a intensidade das interações entre os componentes e o efeito da estrutura, e é uma medida da não idealidade das substâncias no líquido. Quando γ_i se aproxima de 1,0 diz-se que tal componente sente pouco a presença das demais substâncias. Em outras palavras, ele interage na mistura como se estivesse puro.

Sabendo que a fugacidade de uma substância em uma solução ideal é a sua fugacidade quando pura (f_i) ponderada pela sua composição na mistura, o coeficiente de atividade pode ser reescrito como:

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.15)$$

e conseqüentemente:

$$\hat{f}_i = x_i \gamma_i f_i \quad (2.16)$$

Para obter expressões para o γ_i , são utilizados modelos de energia de Gibbs em excesso. As expressões do coeficiente de atividade são obtidas pela seguinte relação:

$$\overline{G}_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq i} \equiv RT \ln(\gamma_i) \quad (2.17)$$

2.6 ELV com a Lei de Raoult Modificada

Um sistema isolado, constituído de fases líquida e vapor em contato direto, após um certo tempo atinge um estado final no qual não há tendência para ocorrerem mudanças em seu interior. A temperatura, a pressão e a composição das fases atingem valores finais que a partir daí permanecem fixos. O sistema está em equilíbrio. No entanto, no nível microscópico, as condições não são estáticas. As moléculas que constituem uma fase em um dado instante não são as mesmas que mais tarde ocuparão essa mesma fase. Moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e passam para a outra fase. Contudo, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nas duas direções, não havendo então transferência líquida de matéria entre as fases. O equilíbrio líquido-vapor (ELV) é o estado de coexistência das fases líquida e vapor (SMITH et al., 2007).

No ELV, para encontrar as temperaturas, as pressões e as composições de fases em equilíbrio através de cálculos, são utilizados modelos. Dentre os mais simples está a Lei de Raoult. A Lei de Raoult tem duas principais hipóteses: a fase vapor é um gás ideal e a fase líquida é uma solução ideal. A primeira hipótese significa que a lei de Raoult pode ser usada somente em pressões baixas a moderadas. A segunda implica que ela pode ter validade aproximada somente quando as espécies que compõem o sistema são quimicamente similares. Assim como o gás ideal serve como padrão em relação ao qual o comportamento de gás real pode ser comparado, a solução líquida ideal representa um padrão em relação ao qual o comportamento de soluções reais pode ser comparado. O comportamento de solução ideal é frequentemente aproximado por fases líquidas nas quais as espécies moleculares não são tão diferentes em tamanho e são de mesma natureza química. A expressão matemática que reflete as duas hipóteses listadas e que, conseqüentemente, fornece a expressão quantitativa para a lei de Raoult é (SMITH et al., 2007):

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.18)$$

na qual x_i é uma fração molar na fase líquida, y_i é uma fração molar na fase vapor e P_i^{sat} é a pressão de vapor da espécie i pura na temperatura do sistema. O produto $y_i P$ no lado esquerdo da Equação 2.18 é conhecido como a pressão parcial da espécie i . O modelo simples para o ELV representado pela Equação 2.18 fornece uma descrição

realística do comportamento real de uma classe de sistemas relativamente pequena.

Todavia, ela é útil para mostrar cálculos do ELV em sua forma mais simples, e também serve como um padrão de comparação para sistemas mais complexos. Uma limitação da Lei de Raoult é que ela somente pode ser aplicada para espécies com pressão de vapor conhecida, e isso requer que a espécie seja “subcrítica”, isto é, esteja em uma temperatura abaixo de sua temperatura crítica. Uma característica importante e útil da lei de Raoult é que ela é válida para qualquer espécie presente com uma fração molar aproximando-se da unidade, garantindo-se somente que a fase vapor seja um gás ideal. A similaridade química das espécies constituintes não é aqui uma necessidade (SMITH et al., 2007).

Para pressões baixas e moderadas, uma equação para o ELV mais realista é obtida quando se leva em conta os desvios da idealidade de soluções na fase líquida. A lei de Raoult modificada é obtida quando γ_i , o coeficiente de atividade, é inserido na lei de Raoult (SMITH et al., 2007):

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.19)$$

Em um ELV, quando a fase líquida e a temperatura são conhecidas, se deseja determinar a composição do vapor e a pressão do sistema. Como $\sum_i y_i = 1$, a Equação 2.19 pode ser somada para todas as espécies, fornecendo o cálculo de pressão do ponto de bolha:

$$P = \sum_i x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.20)$$

Sendo a pressão determinada pela Equação 2.20, a composição do vapor pode ser calculado por:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (2.21)$$

2.7 Modelos de γ_i e suas aplicações em sistemas contendo fragrâncias

Nessa seção serão abordados dois modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade: um deles já utilizado para prever o ELV em sistemas contendo fragrâncias (UNIFAC) e outro recentemente proposto para tal função (COSMO-SAC).

2.7.1 Modelo UNIFAC

O modelo UNIFAC (*Universal Quasi-chemical Functional Activity Coefficient*), proposto por Fredenslund et al. (1975), é um modelo de coeficiente de atividade derivado do modelo UNIQUAC. O UNIFAC e o UNIQUAC são modelos termodinâmicos baseados na teoria da composição local, que sustenta que o ambiente local de uma molécula em solução pode ser usado para calcular as probabilidades de configurações moleculares na solução como um todo. Enquanto o UNIQUAC exige parâmetros para cada composto em solução e parâmetros de interação para cada par de compostos, o UNIFAC estima esses parâmetros como funções do número de ocorrências de várias subestruturas moleculares ou grupos em uma molécula. Isso significa que o UNIFAC pode ser aplicado para estimar coeficientes de atividade para sistemas arbitrários, desde que todos os grupos sejam definidos e exista um parâmetro de interação para cada par de grupos na composição.

O modelo UNIFAC é o mais popular no cálculo de interações em misturas, incluindo misturas com fragrâncias (TEIXEIRA et al., 2011; CETTI et al., 2017) e é utilizável para uma vasta quantidade de misturas exibindo desvios positivos ou negativos da lei de Raoult. Ele admite que o coeficiente de atividade do componente i de uma mistura líquida resulta de duas contribuições: uma contribuição combinatorial (destinada a explicar efeitos entrópicos devido a diferenças na forma e tamanho molecular) e uma contribuição residual (destinada a explicar as interações dos grupos na mistura):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.22)$$

A contribuição combinatorial, $\ln \gamma_i^{\text{comb}}$, diz respeito às diferenças de tamanho e de forma das moléculas, sendo calculada a partir de propriedades das substâncias puras. A contribuição residual, $\ln \gamma_i^{\text{res}}$, que resulta das forças intermoleculares, depende das áreas dos grupos que constituem as moléculas e das interações entre eles, sendo determinada a partir de propriedades das misturas. O método UNIFAC supõe que a mistura líquida é uma solução das unidades estruturais (denominadas grupos e subgrupos) que constituem as moléculas em vez de a considerar como uma mistura das próprias moléculas. As propriedades dos subgrupos, que estão tabeladas (POLING et al., 2001), são: um parâmetro de volume, R_k , e um parâmetros de área, Q_k , com os

quais se determinam as contribuições combinatoriais, $\ln \gamma_i^{\text{comb}}$. Além disto é preciso dispor, ainda, dos parâmetros de interação binária entre subgrupos m e k , valores que se encontram também tabelados e com os quais se calculam as contribuições residuais, $\ln \gamma_i^{\text{res}}$. Sempre que uma molécula particular possa ser decomposta em mais do que um conjunto de subgrupos, deve considerar-se o conjunto a que corresponda o menor número de subgrupos diferentes.

O conceito de contribuição de grupos parte do princípio de que cada molécula é formada por diferentes partes, ou grupos. Cada grupo separadamente não pode representar uma molécula, exceto em poucos casos em que a molécula inteira é considerada um segmento por questões técnicas, como por exemplo a água (H_2O) e o metanol (CH_3OH), que são moléculas muito pequenas para serem divididas em diferentes grupos. Entretanto, um conjunto relativamente pequeno de grupos combinados da forma certa pode representar um grande número de moléculas. Para melhor exemplificar podemos utilizar a molécula de *n*-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) mostrada na Figura 2.2.

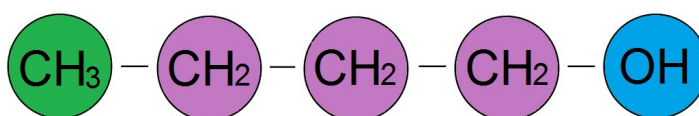


Figura 2.2: Representação da molécula *n*-butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) em termos de seus grupos funcionais básicos.

Nesta molécula temos os grupos CH_2 e OH , e os subgrupos CH_3 , CH_2 e OH . A grande vantagem deste tipo de representação é que uma vez que os parâmetros de cada grupo foram determinados, este conjunto de parâmetros pode ser utilizado para todas as substâncias que o contém, mesmo que dados específicos da substância não tenham sido utilizados na estimação dos parâmetros. Mesmo com a simplicidade da contribuição de grupos, temos uma teoria poderosa permitindo que se possa representar com a mesma parametrização moléculas com comportamento completamente diferente, como por exemplo: *n*-butano e *n*-butanol, que compartilham o mesmo grupo CH_2 (KEHIAIAN, 1983). Sendo assim, uma mistura de diferentes moléculas é considerada como uma mistura desses pequenos grupos funcionais e a interação se dá entre esses grupos.

Dados experimentais de propriedades termodinâmicas são necessários para o ajuste dos parâmetros de interação de cada par desses grupos funcionais. Entretanto, uma vez determinados, eles podem ser utilizados para o cálculo do coeficiente de atividade de qualquer outra espécie constituída pelos mesmos grupos.

Apesar dos méritos indiscutíveis desses modelos, modelos de contribuição de grupos possuem algumas limitações. Eles precisam de grandes conjuntos de dados experimentais para derivação de parâmetros de interação de grupo e sofrem com a incapacidade de distinguir isômeros, além de dificuldades em descrever moléculas com vários grupos funcionais ou quando grupos funcionais aparecem de maneira incomum (SOARES, 2011; GERBER; SOARES, 2013).

Existem diversos trabalhos na literatura envolvendo fragrâncias e cálculos de equilíbrio líquido-vapor com o modelo UNIFAC (MATA et al., 2005; MATA; RODRIGUES, 2006; GOMES et al., 2008; TEIXEIRA et al., 2009a; TEIXEIRA et al., 2009b; TEIXEIRA et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2014; COSTA et al., 2015; COSTA et al., 2017; PEREIRA et al., 2019). Um deles, o de Teixeira et al. (2011), avaliou quatro modelos termodinâmicos de contribuição de grupos para o cálculo do ELV e intensidade de odor de sistemas binários, ternários e quaternários. Os autores concluíram que o UNIFAC original é um modelo adequado para prever composições no *headspace* e odor de misturas de fragrâncias, apresentando um desempenho um pouco melhor que os modelos ASOG (TOCHIGI et al., 1990), UNIFAC Dortmund (JAKOB et al., 2006) e A-UNIFAC (FERREIRA et al., 2005).

2.7.2 Modelo COSMO-SAC

Os modelos de atividade baseados na metodologia COSMO (*COnductor-like Screening MOdel*) (KLAMT; SCHÜÜRMAN, 1993) foram desenvolvidos como alternativa aos modelos clássicos de coeficiente de atividade. O modelo COSMO-SAC proposto por Lin e Sandler (2002) é uma modificação do modelo COSMO-RS (KLAMT, 1995). O modelo COSMO-SAC é considerado quase totalmente preditivo, já que apenas alguns parâmetros globais são ajustados, ou seja, os mesmos são válidos para todas as espécies e devem independender de dados experimentais específicos.

Os modelos tipo COSMO se baseiam na solvatação das moléculas em um condutor perfeito, para então predizer o comportamento dessa molécula em uma mistura. A informação básica necessária para a obtenção do γ_i de uma molécula é a blindagem que ela sofre quando dentro de um condutor. Só foi possível obter essa informação com o surgimento da técnica COSMO, proposta por Klamt e Schüürmann (1993). Quando uma molécula é colocada dentro de uma cavidade em um condutor perfeito, o campo elétrico deve ser nulo e, para que essa condição ser satisfeita, uma carga induzida surge na superfície dessa cavidade de modo a anular a carga induzida pela molécula naquela região. Uma representação tridimensional dessa blindagem pode ser obtida após os cálculos COSMO e estão exemplificados na Figura 2.3 para as moléculas de água e acetona.

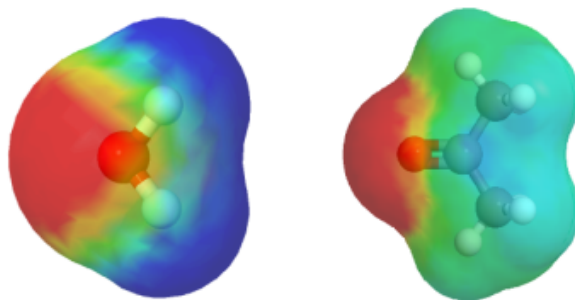


Figura 2.3: Cargas superficiais induzidas para as moléculas de água (esquerda) e acetona (direita).

As regiões avermelhadas representam cargas induzidas positivas (pois o oxigênio, de alta eletronegatividade, atrai cargas positivas na superfície da sua cavidade). Regiões azuladas representam cargas negativas induzidas e regiões esverdeadas, cargas neutras. A obtenção da blindagem em torno da molécula precisa de uma otimização da estrutura da molécula, que normalmente é feita por um pacote computacional que encontra a estrutura molecular de menor energia.

Os modelos baseados na tecnologia COSMO, de maneira muito semelhante ao UNIQUAC, consideram o coeficiente de atividade como resultado da soma das contribuições combinatorial e residual (LIN; SANDLER, 2002; SOARES, 2011):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2.23)$$

No modelo COSMO-SAC, a contribuição combinatorial é dada pela fórmula de

Staverman-Guggenheim, conforme descrito por Lin e Sandler (2002). Embora a contribuição combinatorial seja bem conhecida, a contribuição residual é mais complexa. A contribuição residual é calculada como a diferença entre a energia livre para restaurar a carga em torno da molécula de soluto na solução, s , e para restaurar a carga em um líquido puro, i :

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_{m \in i} \frac{Q_m^i}{a_{eff}} (\ln \Gamma_m^s - \ln \Gamma_m^i) \quad (2.24)$$

onde a_{eff} é a área de superfície do segmento padrão, que é igual para todas as moléculas e é um dos parâmetros universais do modelo; $\ln \Gamma_m^s$ é o logaritmo do coeficiente de atividade de um segmento m da superfície da molécula em solução e $\ln \Gamma_m^i$ em líquido puro, dados pela equação de "auto-consistência":

$$\ln \Gamma_m^s = - \ln \left[\sum_{n \in s} p_n^s \Gamma_n^s e^{-\frac{\Delta W_{m,n}}{RT}} \right] \quad (2.25)$$

$$\ln \Gamma_m^i = - \ln \left[\sum_{n \in i} p_n^i \Gamma_n^i e^{-\frac{\Delta W_{m,n}}{RT}} \right] \quad (2.26)$$

A probabilidade de encontrar um segmento m em uma mistura s (perfil- σ da mistura) é:

$$p_m^s = \frac{x_i Q_m^i}{\sum_j x_j Q_j^j} \quad (2.27)$$

e a probabilidade de encontrar um segmento m em um líquido puro i (perfil- σ do composto puro) é:

$$p_m^i = \frac{Q_m^i}{Q^i} \quad (2.28)$$

onde Q_m^i é a área da superfície do segmento m da molécula i ; e $Q^i = \sum_{m \in i} Q_m^i$ é a área total da superfície da cavidade da molécula i .

Finalmente, a energia de interação para cada contato entre os segmentos m e n pode ser calculada sob diferentes premissas. Utilizando a formulação de Lin e Sandler (2002), é calculado em função das cargas do segmento σ_m e σ_n :

$$\Delta W_{m,n} = \left(\frac{\alpha'}{2} \right) (\sigma_m - \sigma_n)^2 + c_{hb} \max [0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \times \min [0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (2.29)$$

$$\alpha' = f_{pol} \left(\frac{0,3a_{eff}^{\frac{3}{2}}}{\epsilon_0} \right) \quad (2.30)$$

onde α' é a constante de desajuste de energia; $\epsilon_0 = 2,395 \times 10^{-4} (e^2 \text{ mol})/(\text{kcal } \text{Å})$ é a permissividade do vácuo; f_{pol} é o fator de polarização; c_{hb} é a energia de ligação de hidrogênio (HB); σ_{hb} é o ponto de corte de valor sigma da ligação de hidrogênio; σ_{acc} e σ_{don} são o maior e o menor valores de σ_m e σ_n .

O cálculo real dos coeficientes de atividade é realizado resolvendo uma vez a Equação 2.25 para cada composto puro e a Equação 2.26 para a mistura. A probabilidade p_m^i é representada através de gráficos chamados *perfil- σ* . O perfil- σ de uma molécula é uma representação bidimensional da distribuição de cargas induzidas na sua superfície. No eixo das abscissas são mostradas densidades de carga σ , que normalmente variam entre -0,02 e +0,02 $e/\text{Å}^2$ e no eixo das ordenadas é mostrado a área da molécula que possui aquela densidade de carga. A integral sob essa curva fornece a carga total da molécula. O perfil- σ é a distribuição da densidade da carga de blindagem da superfície molecular e é único para cada molécula (FINGERHUT et al., 2017).

A Figura 2.4 mostra a relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ da molécula de etanol. A direita da Figura 2.4, é mostrado em um gráfico de pizza a quantidade de cada região: cargas positivas (vermelho), negativas (azul) e neutras (verde). E a parte que sobressai do gráfico de pizza mostra as regiões onde há a possibilidade de ligações de hidrogênio. Pode-se notar que as regiões de carga positiva

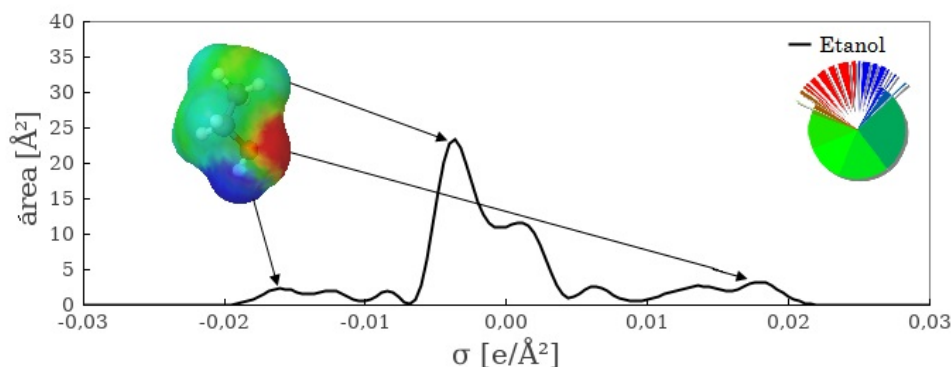


Figura 2.4: Relação entre a superfície de cargas induzidas e o perfil- σ da molécula de etanol.

induzida são representadas pelos picos na região de densidade de carga positiva. O etanol apresenta um pico na região negativa, decorrente de seu hidrogênio ligado ao oxigênio (hidroxila - OH), e apresenta um pico na região neutra, proveniente da cadeia

de carbonos em sua molécula.

O modelo COSMO-SAC se assemelha ao UNIFAC no sentido que ambos discretizam a molécula na etapa anterior ao cálculo do γ_i . Enquanto o UNIFAC divide a molécula em grupos funcionais e calcula a interação entre esses grupos através de dados experimentais, o COSMO-SAC discretiza a molécula em segmentos de carga e calcula a interação entre esses segmentos com teorias de termodinâmica estatística e mecânica quântica, o que dá ao modelo seu forte caráter preditivo. Em algumas situações, a necessidade de prever o comportamento de misturas é tão grande que modelos baseados na teoria COSMO já são implementados em simuladores de processos, mesmo que existam limitações na acurácia das predições quando comparadas com dados experimentais (LIN; SANDLER, 2002). Na busca contínua por melhorias e aprimoramentos, muitas modificações são continuamente propostas na literatura (XIONG et al., 2014; WANG et al., 2015; CHANG et al., 2018; SCHNEIDER et al., 2018; LIANG et al., 2019; SOARES et al., 2019; OLIVEIRA; SOARES, 2019; BALADÃO et al., 2019).

Capítulo 3

Metodologia

Este estudo se divide em duas partes. Na primeira parte (Seção 3.1) o ELV de sistemas binários, ternários e quaternários contendo fragrâncias foi calculado usando uma variante do modelo COSMO-SAC que leva em consideração diferentes energias de ligação de hidrogênio (álcool-álcool, álcool-cetona, álcool-éter). Com base nas composições de vapor preditas, a intensidade do odor e as características das misturas de fragrâncias foram calculados usando a Lei Potencial de Stevens para a escala de intensidade de odor e um modelo de componente mais forte para a percepção da qualidade. A intensidade de odor calculada e o caráter das misturas de fragrâncias foram comparados com avaliações experimentais. Os valores calculados no presente trabalho usando o COSMO-SAC também foram comparados com os resultados do UNIFAC disponíveis na literatura (TEIXEIRA et al., 2011). Na segunda parte (Seção 3.2), dados de equilíbrio de misturas binárias de compostos com aroma obtidos em dois trabalhos da literatura (YAO et al., 2019; WU et al., 2019) foram utilizados para o cálculo de curvas de equilíbrio com o modelo COSMO-SAC e então comparados com dados experimentais.

3.1 Predição de propriedades

3.1.1 Sistemas de fragrâncias e propriedades

Segundo Teixeira et al. (2011), a seleção de espécies fragrantes obedece à formulação e composição típica de produtos de perfumaria. As notas de topo dos sistemas

estudados foram o limoneno ou α -pineno, as notas do meio foram o geraniol ou linalol, e a nota de base foi a vanilina (TEIXEIRA et al., 2011). Nesta primeira parte do estudo, as predições do COSMO-SAC para o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e intensidade de odor de sistemas binários, ternários e quaternários são comparadas com dados experimentais da literatura (TEIXEIRA et al., 2011) e com predições do UNIFAC. As moléculas estudadas foram: limoneno (CAS no. 5989-27-5), α -pineno (CAS no. 7785-26-4), linalol (CAS no. 78-70-6), geraniol (CAS no. 106-24-1), etanol (CAS no. 64-17-5), acetato de linalila (CAS no. 115-95-7) e vanilina (CAS no. 121-33-5).

As propriedades destas espécies são apresentadas na Tabela 3.1 enquanto os sistemas (misturas) calculados estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Propriedades das fragrâncias estudadas obtidas da literatura (TEIXEIRA et al., 2011): fórmula molecular, massa molecular (M_i), pressão de saturação em 296 K (P_i^{sat}), limite de detecção de odor (ODT - *Odor Detection Threshold*), e expoente da lei de potência olfativa (k_i).

| Fragrância | Fórmula | M_i (g.mol ⁻¹) | P_i^{sat} (Pa) | ODT(g.m ⁻³) | k_i |
|-------------------------------|--|------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|
| limoneno (Lim) | C ₁₀ H ₁₆ | 136,2 | 196 | 6,84 x 10 ⁻⁴ | 0,37 |
| α -pineno (Pin) | C ₁₀ H ₁₆ | 136,2 | 513 | 5,44 x 10 ⁻⁴ | 0,49 |
| linalol (LOH) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154,3 | 22,1 | 1,26 x 10 ⁻⁵ | 0,35 |
| geraniol (Ger) | C ₁₀ H ₁₈ O | 154,3 | 4,0 | 1,63 x 10 ⁻⁵ | 0,36 |
| etanol (EtOH) | C ₂ H ₆ O | 46,0 | 7050 | 1,21 x 10 ⁻¹ | 0,58 |
| acetato de linalila (Lin.ac.) | C ₁₂ H ₂₀ O ₂ | 196,3 | 14,8 | 2,65 x 10 ⁻⁴ | 0,35 |
| vanilina (Van) | C ₈ H ₈ O ₃ | 152,2 | 0,0244 | 8,35 x 10 ⁻⁸ | 0,31 |

Os dados de ELV para os sistemas listados na Tabela 3.2 também foram computados pelo Teixeira et al. (2011) usando quatro modelos termodinâmicos. Os autores concluíram que o UNIFAC original é um modelo adequado para prever composições no *headspace* e odor de misturas de fragrâncias, apresentando um desempenho um pouco melhor que o ASOG (TOCHIGI et al., 1990), UNIFAC Dortmund (JAKOB et al., 2006) e A-UNIFAC (FERREIRA et al., 2005).

Tabela 3.2: Sistemas de fragrâncias binários, ternários, e quaternários estudados.

| | Componentes |
|------|---|
| FS1 | α -pineno + linalol |
| FS2 | limoneno + linalol |
| FS3 | α -pineno + limoneno |
| FS4 | α -pineno + limoneno + linalol |
| FS5 | α -pineno + geraniol |
| FS6 | α -pineno + limoneno + geraniol |
| FS7 | α -pineno + linalol + geraniol |
| FS8 | linalol + geraniol |
| FS9 | limoneno + geraniol |
| FS10 | limoneno + linalol + geraniol |
| FS11 | α -pineno + limoneno + linalol + geraniol |
| FS12 | α -pineno + acetato de linalila |
| FS13 | limoneno + acetato de linalila |
| FS14 | α -pineno + limoneno + acetato de linalila |
| FS15 | limoneno + linalol + geraniol + etanol |
| FS16 | limoneno + geraniol + vanilina + etanol |

3.1.2 Percepção de fragrâncias

Como citado anteriormente, neste trabalho, o conceito de ODT (*Odor detection threshold* ou limite de detecção de odor) e a Lei Potencial de Stevens foram assumidos. A Lei Potencial de Stevens é definida conforme:

$$\psi_i = \left(\frac{C_i}{\text{ODT}_i} \right)^{k_i}$$

onde o subscrito i refere-se a um determinado odor e ψ_i , C_i , ODT_i e k_i são sua intensidade de odor, concentração no vapor, limite de detecção de odor e expoente da lei de potência olfativa, respectivamente.

Assumindo que a fase de vapor é um gás ideal, a concentração na fase de vapor C_i pode ser calculada por:

$$C_i = \frac{Py_iM_i}{RT} \quad (3.1)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase de vapor; P é pressão total do sistema; M_i é a massa molecular do componente i ; R é constante universal dos gases; e T é a temperatura absoluta. Para prever a composição do vapor acima de um perfume líquido de composição conhecida, um problema de equilíbrio de fases deve ser resolvido.

3.1.3 Predição do equilíbrio líquido-vapor

Assumindo que o equilíbrio acontece em baixa pressão (atmosférica), as frações molares do líquido e vapor podem ser relacionadas pela lei de Raoult Modificada (PRAUSNITZ, 1999):

$$Py_i = x_i\gamma_iP_i^{\text{sat}} \quad (3.2)$$

onde y_i e x_i são as frações molares do componente i nas fases de vapor e líquida, respectivamente; P é a pressão total; P_i^{sat} é a pressão de vapor do componente i ; e γ_i é o coeficiente de atividade de i na fase líquida, calculado usando uma ampla variedade de modelos termodinâmicos.

Conforme sugerido por Teixeira et al. (2011), um cálculo de *flash* foi realizado para calcular as composições de vapor em equilíbrio com perfume líquido. Os valores computados foram comparados com as composições medidas experimentalmente de odorantes na fase de vapor por cromatografia gasosa no *headspace* (HS-GC).

Um procedimento iterativo de equilíbrio de fases descrito por Teixeira et al. (2011) foi reproduzido em uma etapa inicial deste trabalho. Esse procedimento foi utilizado para explicar a variação da composição líquida na medida em que parte do perfume vaporiza. Após a reprodução destes cálculos foi observado que para nenhum dos sistemas investigados a composição no líquido variou, logo, foi admitido que a variação da composição líquida devido à vaporização parcial é desprezível. Assim, cálculos simples de ponto de bolha foram realizados assumindo uma composição líquida constante e essas frações molares foram usadas para avaliar os coeficientes de atividade com o modelo COSMO-SAC, a pressão total e y_i com as seguintes expressões:

$$P = P_{\text{atm}} + \sum_{i=1}^n x_i\gamma_iP_i^{\text{sat}} \quad (3.3)$$

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (3.4)$$

onde P_{atm} é a pressão atmosférica, incluída assumindo que o ar presente no *headspace* é insolúvel no líquido.

Finalmente, combinando as equações 2.5, 3.1 e 3.4, a intensidade de odor das espécies i pode ser calculada da seguinte forma:

$$\psi_i = \left(\frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} M_i}{\text{ODT}_i RT} \right)^{k_i} \quad (3.5)$$

É importante destacar que as variáveis da Equação 3.5 envolvem condições experimentais (temperatura T e frações molares x_i provenientes da formulação do produto); propriedades físico-químicas dos componentes utilizados na formulação do perfume (pressão de vapor, P_i^{sat} , massa molecular, M_i , limite de detecção de odor, ODT_i e expoente da lei de potência olfativa, k_i); e coeficiente de atividade de cada componente na fase líquida (γ_i). Todas essas variáveis são conhecidas antecipadamente para uma dada formulação, exceto os coeficientes de atividade, que devem ser calculados a partir de dados experimentais ou previstos utilizando modelos adequados. É evidente que, para resultados preliminares, as previsões dos coeficientes de atividade podem fornecer informações suficientes e podem ser usadas *a priori* para fornecer estimativas de formulações de perfume (ou seja, na etapa de pré-formulação), reduzindo experimentos de tentativa e erro no desenvolvimento de produtos perfumados (TEIXEIRA et al., 2011).

3.1.4 Predição do coeficiente de atividade e parametrização do modelo COSMO-SAC

O modelo COSMO-SAC não precisa de parâmetros específicos de interação entre as moléculas em mistura. Entretanto, ainda é necessário estimar alguns parâmetros universais, válidos para qualquer solução.

A maioria desses parâmetros são utilizados no cálculo da energia de interação entre dois segmentos de carga, como já apresentado na Equação 2.29 do Capítulo 2,

sendo $\alpha' = f_{pol}0,3a_{eff}^{3/2}/\epsilon_0$ o desajuste de carga. O parâmetro f_{pol} corresponde ao fator de polarização, estimado previamente em 0,909. O termo a_{eff} corresponde à área efetiva dos segmentos, calculada como sendo uma esfera com um raio efetivo r_{eff} , estimado em 1,157 Å.

$E_{m,n}^{HB}$ é o termo relacionado com a formação de ligações de hidrogênio:

$$E_{m,n}^{HB} = c_{HB} \max[0, \sigma_{acc} - \sigma_{HB}] \min[0, \sigma_{don} + \sigma_{HB}] \quad (3.6)$$

onde σ_{acc} e σ_{don} são o maior e menor valores de σ_m e σ_n ; σ_{HB} é o valor de corte da ligação de hidrogênio; e c_{HB} é a constante de ligação de hidrogênio.

Neste trabalho foi utilizada a parametrização GMHB1808, disponível gratuitamente em <<https://github.com/lvpp/sigma>> (SOARES et al., 2017). Esta estimacão foi feita considerando que a constante de ligação de hidrogênio pode assumir diferentes valores, dependendo de quem são os doadores e aceptores de elétrons, conforme mostra a Tabela 3.3. Por fim, o valor de corte da ligação de hidrogênio, σ_{HB} , foi estimado em $0,0077 e^{-2}$. Tais parâmetros foram obtidos utilizando dados de coeficiente de atividade em diluição infinita, e não incluem nenhuma das misturas estudadas no presente trabalho.

Tabela 3.3: Constante de ligação de hidrogênio para diferentes doadores e aceptores de elétrons.

| Parâmetro | Doador H | Aceptor H | Valor (kcalmol ⁻¹ Å ⁴ e ⁻²) |
|-----------|----------|--------------------------------------|---|
| HB | água | água | 15020,48 |
| cHB2 | água | ligado ao H | 14171,02 |
| cHB3 | água | não-ligado ao H (ex. acetona) | 9327,21 |
| cHB7 | água | ligado a mais de 2 átomos (ex. éter) | 4642,64 |
| cHB4 | não-água | água | 14171,02 |
| cHB5 | não-água | ligado ao H | 14171,02 |
| cHB6 | não-água | não-ligado ao H (ex. acetona) | 6866,67 |
| cHB8 | não-água | ligado a mais de 2 átomos (ex. éter) | 14171,02 |

O método para o cálculo COSMO para obtenção da superfície de cargas induzidas foi realizado conforme proposto por Ferrarini et al. (2018) e está disponível no mesmo repositório *github*.

3.1.5 Qualidade da predição

Uma comparação quantitativa entre os valores calculados e experimentais da composição do vapor foi realizada em termos do desvio médio absoluto (DMA) para cada sistema:

$$\text{DMA (\%)} = \frac{100}{\text{NP}} \sum_{i=1}^{\text{NP}} |y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}}| \quad (3.7)$$

onde NP representa o número de pontos de dados experimentais e os sobrescritos *exp* e *calc* representam frações molares de vapor experimentais e calculadas, respectivamente. Para cada ponto de dados experimentais em misturas quaternárias, também foi avaliado o desvio absoluto simples (DA) para possibilitar a identificação de diferenças na previsão do COSMO-SAC em relação aos diferentes ingredientes fragrantes.

3.2 Curvas de equilíbrio

Nesta segunda parte do estudo, a qualidade da predição do modelo COSMO-SAC para o cálculo do coeficiente de atividade de misturas com fragrâncias também foi feita através do cálculo de curvas de equilíbrio e comparação com dados experimentais. Foram utilizados dados experimentais dos estudos de Yao et al. (2019) e Wu et al. (2019). Os cálculos para a obtenção de curvas de equilíbrio de fase foram implementados em uma rotina computacional em JAVA e os coeficientes de atividade foram obtidos com o pacote JCOSMO, desenvolvido por Gerber e Soares (2010) e mantido no grupo de pesquisa LVPP.

3.2.1 Sistemas binários contendo fragrâncias

Foram utilizados dados experimentais de ELV de sistemas binários contendo fragrâncias de dois estudos.

- No primeiro estudo (YAO et al., 2019), as moléculas utilizadas foram o p-cimeno (CAS no. 99-87-6), o (-)- β -cariofileno (CAS no. 87-44-5) e o 3-careno (CAS no. 13466-78-9), distribuídos em três sistemas binários: p-cimeno + (-)- β -cariofileno,

3-careno + (-)- β -cariofileno e 3-careno + p-cimeno. A faixa de temperatura utilizada foi de 444,44 a 528,78 K a 101,33 kPa (1,01 bar). As composições dessas misturas foram avaliadas por cromatografia gasosa. Os dados experimentais são apresentados na Tabela B.1 do Apêndice B.

- No segundo estudo (WU et al., 2019), as moléculas utilizadas foram o canfeno (CAS no. 79-92-5), o (+)-3-careno (CAS no. 498-15-7) e o (\pm)-limoneno (CAS no. 138-86-3), distribuídos em três sistemas binários: canfeno + (\pm)-limoneno, canfeno + (+)-3-careno e (\pm)-limoneno + (+)-3-careno. A faixa de temperatura utilizada foi de 357,01 a 432,16 K a 101,33 kPa (1,01 bar). As composições dessas misturas foram avaliadas por cromatografia gasosa. Os dados experimentais são apresentados na Tabela C.1 do Apêndice C.

3.2.2 Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) é estabelecido quando a temperatura e pressão de ambas as fases é idêntica e adicionalmente, quando a fugacidade de cada um dos componentes da mistura é igual em ambas as fases:

$$\hat{f}_i^L(T, P, x) = \hat{f}_i^V(T, P, y) \quad (3.8)$$

Como todos os experimentos de ELV para misturas foram realizados em baixas pressões, a fase vapor pode ser considerada como um gás ideal. As não-idealidades da fase líquida foram computadas pelo modelo COSMO-SAC e, assim, a Equação 3.8 se torna a Lei de Raoult Modificada:

$$Py_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.9)$$

Experimentos de ELV podem ser conduzidos sob temperatura constante ou sob pressão constante. Em experimentos isotérmicos, é medida a pressão de bolha da solução. Nos isobáricos, é encontrada a temperatura de bolha para uma determinada composição. Nesses casos, a relação da pressão total do sistema com a temperatura do equilíbrio se encontra na variável P_i^{sat} , que pode ser determinada pela Equação de Antoine:

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (3.10)$$

a pressão de saturação é dada em bar e a temperatura em Kelvin. Os parâmetros A , B e C de cada componente i foram calculados com dados coletados da literatura com o auxílio do software NIST ThermoData Engine (FRENKEL et al., 2005).

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados resultados das duas partes deste estudo. Na primeira parte (Seção 4.1) são apresentados resultados referentes aos dados obtidos na literatura por Teixeira et al. (2011) de propriedades de sistemas contendo fragrâncias. E na segunda parte (Seção 4.2) são apresentados resultados referentes às curvas de ELV em comparação com os dados obtidos na literatura por Yao et al. (2019) e Wu et al. (2019).

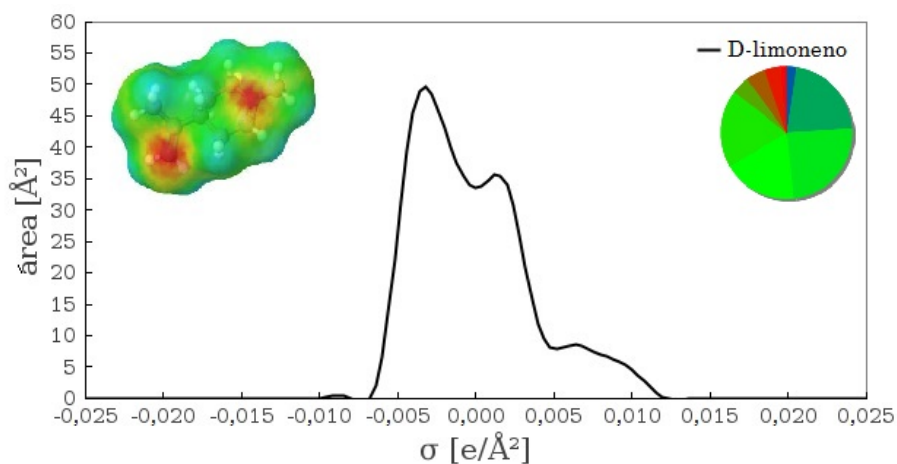
4.1 Predição de propriedades

4.1.1 Representação das fragrâncias com COSMO-SAC

O primeiro passo para a obtenção dos coeficientes de atividade com o modelo COSMO-SAC é encontrar uma estrutura otimizada de menor energia possível das moléculas presentes na mistura e após calcular a sua superfície de cargas induzidas com a tecnologia COSMO. Neste trabalho, o procedimento para obter os perfis- σ para as fragrâncias estudadas foi o mesmo descrito por Ferrarini et al. (2018) usando o software GAMESS (WANG et al., 2009).

Todos os perfis resultantes foram depositados no banco de dados aberto do LVPP em <<https://github.com/lvpp/sigma>>. Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, os perfis- σ , bem como as superfícies de cargas induzidas tridimensional do D-limoneno, α -pineno, linalol, geraniol, acetato de linalila e vanilina, são mostrados. A direita de cada perfil- σ

destas figuras, é mostrado em um gráfico de pizza a quantidade de cada região: cargas positivas (vermelho), negativas (azul) e neutras (verde). Nestes gráficos de pizza, a parte que sobressai indica as regiões onde há a possibilidade de ligações de hidrogênio.



(a) D-limoneno

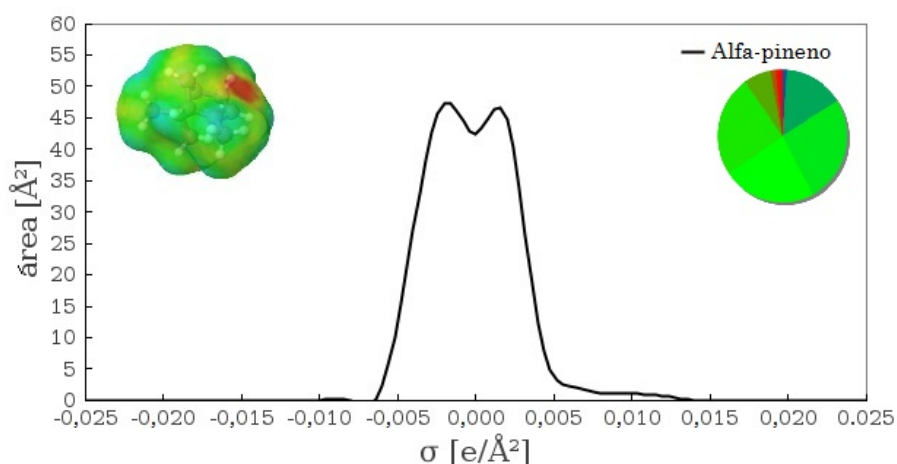
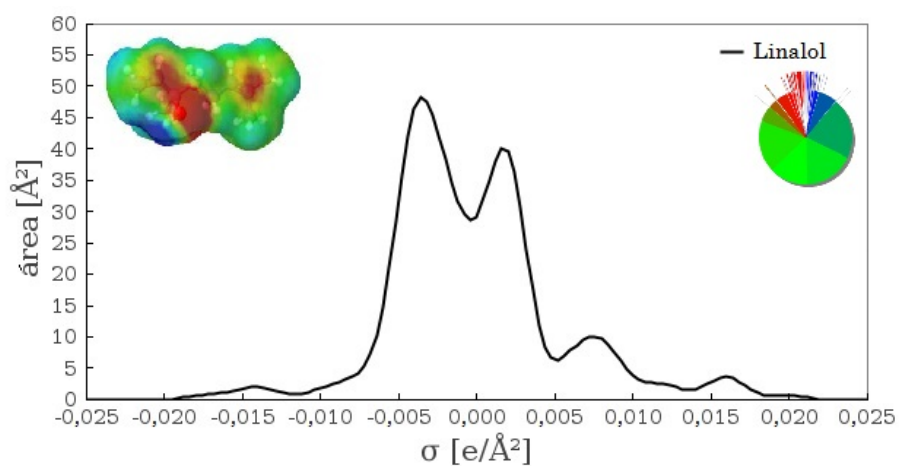
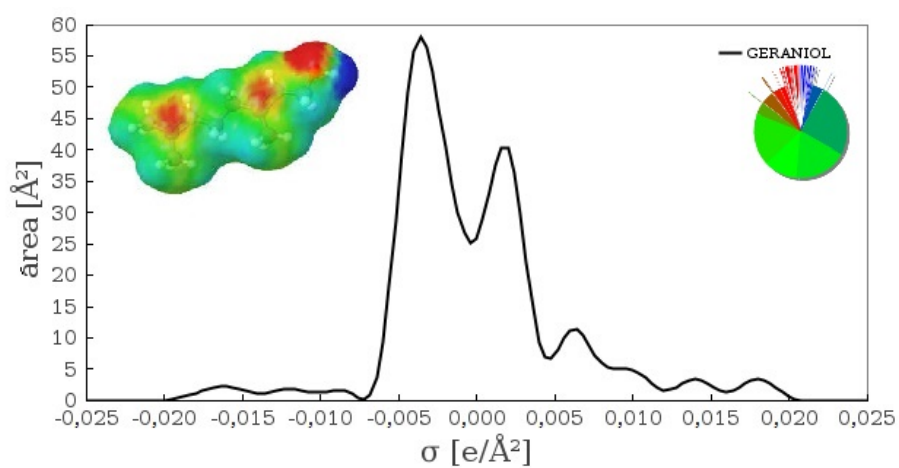
(b) α -pineno

Figura 4.1: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ das moléculas que não podem fazer ligação de hidrogênio.

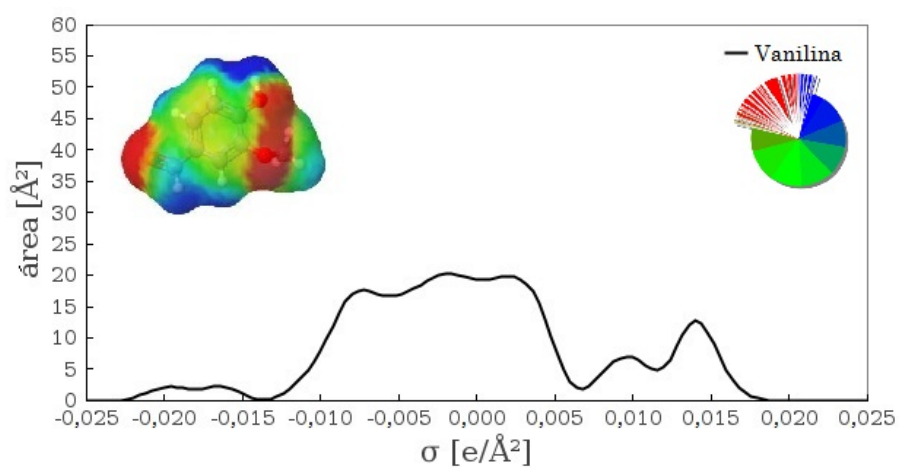
Como pode ser visto na Figura 4.1, o D-limoneno e o α -pineno são compostos principalmente apolares e não podem participar em ligações de hidrogênio. Esses compostos têm densidades aparentes de carga superficial distribuídas principalmente em torno de zero. As ligações covalentes duplas acabam induzindo cargas positivas, vistas como caudas em seus perfis- σ no lado positivo.



(a) linalol

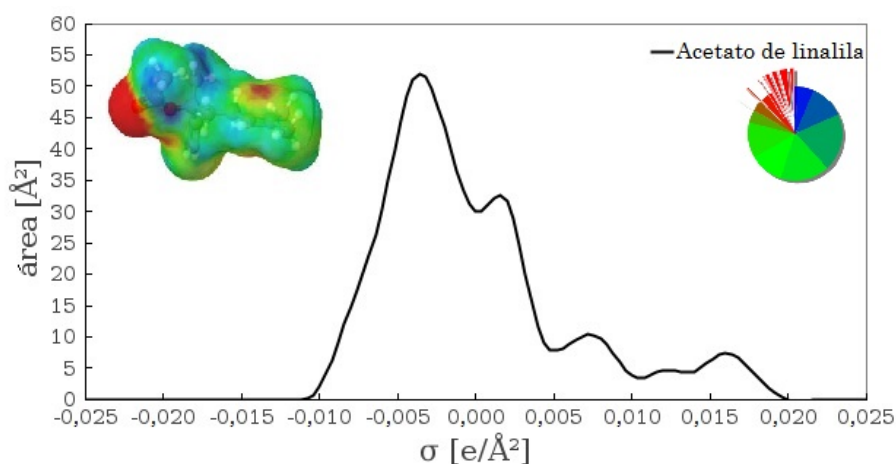


(b) geraniol



(c) vanilina

Figura 4.2: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis- σ das moléculas que podem se auto-associar por ligação de hidrogênio.



(a) acetato de linalila

Figura 4.3: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfil- σ do acetato de linalila.

A partir de Figura 4.2 pode-se ver que o linalol e geraniol são álcoois com estruturas semelhantes e possuem superfície polar. Por causa dos grupos hidroxila, eles possuem doador e receptor de ligação de hidrogênio. A vanilina é um composto altamente polar devido à presença de grupos aldeído, hidroxil e éter. As moléculas de linalol, geraniol e vanilina têm sítios de ligação de hidrogênio doador e receptor, sendo capazes de interagir com outras moléculas polares, além de se auto-associarem. O acetato de linalila, apresentado na Figura 4.3, tem uma área de densidade de carga induzida mais positiva que o linalol e o geraniol. Ele não pode se auto-associar, sendo capaz de aceitar apenas ligações de hidrogênio.

4.1.2 Equilíbrio líquido-vapor

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias, ternárias e quaternárias, presentes nas Tabelas A.1-A.16 do Apêndice A foram obtidos na literatura a partir de Teixeira et al. (2011). Os resultados experimentais e calculados para composições molares em fase de vapor de sistemas binários, ternários e quaternários estão listados nas Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 respectivamente. Os valores de y_i obtidos experimentalmente e usando a Equação 3.4 foram normalizados ignorando a quantidade de ar no sistema.

Tabela 4.1: Valores de frações molares na fase vapor experimentais e calculadas com COSMO-SAC e UNIFAC para sistemas binários à 296 K.

| Componente | | | Experimental* | | COSMO-SAC | | UNIFAC* | |
|------------|-----|----------|---------------|--------|-----------|--------|---------|--------|
| 1 | 2 | | y_1 | y_2 | y_1 | y_2 | y_1 | y_2 |
| FS1 | Pin | LOH | 0,0201 | 0,9800 | 0,0206 | 0,9794 | 0,0199 | 0,9801 |
| | | | 0,0529 | 0,9470 | 0,0412 | 0,9588 | 0,0404 | 0,9596 |
| | | | 0,1030 | 0,8970 | 0,0690 | 0,9310 | 0,0699 | 0,9301 |
| FS2 | Lim | LOH | 0,9430 | 0,0567 | 0,9558 | 0,0442 | 0,9537 | 0,0463 |
| | | | 0,8490 | 0,1510 | 0,8923 | 0,1077 | 0,8958 | 0,1042 |
| | | | 0,7460 | 0,2540 | 0,8216 | 0,1784 | 0,8278 | 0,1722 |
| FS3 | Pin | Lim | 0,0966 | 0,9030 | 0,0966 | 0,9034 | 0,0966 | 0,9034 |
| | | | 0,2930 | 0,7070 | 0,3024 | 0,6976 | 0,3016 | 0,6984 |
| | | | 0,5260 | 0,4740 | 0,5440 | 0,4560 | 0,5432 | 0,4568 |
| FS5 | Pin | Ger | 0,9980 | 0,0024 | 0,9958 | 0,0042 | 0,9964 | 0,0036 |
| | | | 0,9950 | 0,0053 | 0,9931 | 0,0069 | 0,9926 | 0,0074 |
| | | | 0,9890 | 0,0114 | 0,9864 | 0,0136 | 0,9837 | 0,0163 |
| FS8 | LOH | Ger | 0,9400 | 0,0599 | 0,9500 | 0,0500 | 0,9512 | 0,0488 |
| | | | 0,7610 | 0,2390 | 0,7628 | 0,2372 | 0,7605 | 0,2395 |
| | | | 0,5730 | 0,4270 | 0,5819 | 0,4181 | 0,5755 | 0,4245 |
| FS9 | Lim | Ger | 0,9720 | 0,0279 | 0,9905 | 0,0095 | 0,9914 | 0,0086 |
| | | | 0,9700 | 0,0305 | 0,9808 | 0,0192 | 0,9794 | 0,0206 |
| | | | 0,9430 | 0,0570 | 0,9565 | 0,0435 | 0,9509 | 0,0461 |
| FS12 | Pin | Lin. ac. | 0,9900 | 0,0103 | 0,9879 | 0,0121 | 0,9925 | 0,0075 |
| | | | 0,9490 | 0,0511 | 0,9761 | 0,0239 | 0,9738 | 0,0262 |
| | | | 0,7220 | 0,1050 | 0,9502 | 0,0498 | 0,9334 | 0,0666 |
| FS13 | Lim | Lin. ac. | 0,9530 | 0,0465 | 0,9755 | 0,0245 | 0,9812 | 0,0188 |
| | | | 0,8300 | 0,1700 | 0,9306 | 0,0694 | 0,9262 | 0,0738 |
| | | | 0,6960 | 0,3040 | 0,8756 | 0,1244 | 0,8521 | 0,1479 |

* Teixeira et al. (2011); Lim=Limoneno; LOH=linalol; Pin= α -Pineno;
Ger=Geraniol; EtOH=Etanol; Lin.ac.=Acetato de linalila; Van=Vanilina
 y =fração molar na fase vapor

Tabela 4.2: Valores de frações molares na fase vapor experimentais e calculadas com COSMO-SAC e UNIFAC para sistemas ternários à 296 K.

| Componente | | | | Experimental* | | | COSMO-SAC | | | UNIFAC* | | |
|------------|-----|-----|----------|---------------|--------|--------|-----------|--------|--------|---------|--------|--------|
| 1 | 2 | 3 | | y_1 | y_2 | y_3 | y_1 | y_2 | y_3 | y_1 | y_2 | y_3 |
| FS4 | Pin | Lim | LOH | 0,2200 | 0,0840 | 0,6960 | 0,2289 | 0,0606 | 0,7050 | 0,2413 | 0,0657 | 0,6930 |
| | | | | 0,2950 | 0,0321 | 0,6730 | 0,3198 | 0,0264 | 0,6538 | 0,3024 | 0,0286 | 0,6689 |
| | | | | 0,0559 | 0,0114 | 0,9330 | 0,0572 | 0,0115 | 0,9312 | 0,0573 | 0,0123 | 0,9304 |
| | | | | 0,7500 | 0,0208 | 0,2290 | 0,7694 | 0,0187 | 0,2119 | 0,7695 | 0,0204 | 0,2101 |
| FS6 | Pin | Lim | Ger | 0,2110 | 0,7790 | 0,0147 | 0,2167 | 0,7708 | 0,0125 | 0,2276 | 0,7582 | 0,0143 |
| | | | | 0,3550 | 0,6400 | 0,0046 | 0,3535 | 0,6401 | 0,0064 | 0,3558 | 0,6382 | 0,0060 |
| | | | | 0,0630 | 0,9350 | 0,0022 | 0,0620 | 0,9345 | 0,0035 | 0,0622 | 0,9352 | 0,0026 |
| | | | | 0,8330 | 0,1620 | 0,0059 | 0,8451 | 0,1493 | 0,0056 | 0,8469 | 0,1490 | 0,0041 |
| FS7 | Pin | LOH | Ger | 0,0169 | 0,9680 | 0,0147 | 0,0162 | 0,9721 | 0,0117 | 0,0190 | 0,9676 | 0,0134 |
| | | | | 0,0353 | 0,9600 | 0,0046 | 0,0307 | 0,9664 | 0,0029 | 0,0321 | 0,9651 | 0,0028 |
| | | | | 0,0132 | 0,9850 | 0,0022 | 0,0129 | 0,9853 | 0,0018 | 0,0135 | 0,9852 | 0,0013 |
| | | | | 0,1640 | 0,8300 | 0,0059 | 0,1624 | 0,8349 | 0,0028 | 0,1718 | 0,8254 | 0,0028 |
| FS10 | Lim | LOH | Ger | 0,8960 | 0,0578 | 0,0461 | 0,9167 | 0,0446 | 0,0386 | 0,9088 | 0,0490 | 0,0422 |
| | | | | 0,8850 | 0,1060 | 0,0097 | 0,9190 | 0,0719 | 0,0091 | 0,9169 | 0,0746 | 0,0085 |
| | | | | 0,9660 | 0,0300 | 0,0038 | 0,9710 | 0,0255 | 0,0036 | 0,9683 | 0,0290 | 0,0027 |
| | | | | 0,4730 | 0,5130 | 0,0135 | 0,6327 | 0,3619 | 0,0054 | 0,6397 | 0,3553 | 0,0050 |
| FS14 | Pin | Lim | Lin. ac. | 0,1950 | 0,7160 | 0,0888 | 0,2011 | 0,7575 | 0,0414 | 0,2206 | 0,7291 | 0,0503 |
| | | | | 0,3100 | 0,6730 | 0,0168 | 0,3028 | 0,6812 | 0,0160 | 0,3162 | 0,6721 | 0,0117 |
| | | | | 0,0528 | 0,9450 | 0,0027 | 0,0520 | 0,9430 | 0,0050 | 0,0527 | 0,9448 | 0,0024 |
| | | | | 0,7540 | 0,2390 | 0,0063 | 0,7641 | 0,2291 | 0,0069 | 0,7695 | 0,2263 | 0,0042 |

* Teixeira et al. (2011); Lim=Limoneno; LOH=linalol; Pin= α -Pineno; Ger=Geraniol; EtOH=Etanol;

Lin.ac.=Acetato de linalila; Van=Vanilina; y =fração molar na fase vapor

Tabela 4.3: Valores de frações molares na fase vapor experimentais e calculadas com COSMO-SAC e UNIFAC para sistemas quaternários à 296 K.

| | Componente | | | | Experimental* | | | | COSMO-SAC | | | | UNIFAC* | | | |
|--------|------------|--------|--------|--------|---------------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | y_1 | y_2 | y_3 | y_4 | y_1 | y_2 | y_3 | y_4 | y_1 | y_2 | y_3 | y_4 |
| FS11 | Pin | Lim | LOH | Ger | 0,2500 | 0,1330 | 0,6010 | 0,0150 | 0,2862 | 0,0916 | 0,6183 | 0,0101 | 0,3012 | 0,0984 | 0,5900 | 0,0104 |
| | | | | | 0,3360 | 0,0423 | 0,6090 | 0,0129 | 0,3556 | 0,0264 | 0,6134 | 0,0118 | 0,3700 | 0,0296 | 0,5878 | 0,0126 |
| | | | | | 0,4400 | 0,0156 | 0,5210 | 0,0239 | 0,4688 | 0,0129 | 0,5072 | 0,0227 | 0,4838 | 0,0149 | 0,4756 | 0,0257 |
| | | | | | 0,7040 | 0,0079 | 0,2790 | 0,0089 | 0,7114 | 0,0068 | 0,2753 | 0,0090 | 0,7157 | 0,0081 | 0,2675 | 0,0088 |
| | | | | | 0,1390 | 0,0141 | 0,8440 | 0,0030 | 0,1363 | 0,0119 | 0,8514 | 0,0030 | 0,1373 | 0,0130 | 0,8473 | 0,0025 |
| | | | | | 0,3920 | 0,0061 | 0,5930 | 0,0091 | 0,3980 | 0,0052 | 0,5924 | 0,0106 | 0,4090 | 0,0060 | 0,5738 | 0,0112 |
| FS15 | Lim | LOH | Ger | EtOH | 0,0477 | 0,0045 | 0,0011 | 0,9470 | 0,0255 | 0,0017 | 0,0004 | 0,9725 | 0,0211 | 0,0014 | 0,0003 | 0,9771 |
| | | | | | 0,0507 | 0,0020 | 0,0017 | 0,9460 | 0,0277 | 0,0009 | 0,0006 | 0,9708 | 0,0218 | 0,0007 | 0,0005 | 0,9770 |
| | | | | | 0,0765 | 0,0027 | 0,0026 | 0,9180 | 0,0419 | 0,0012 | 0,0009 | 0,9561 | 0,0322 | 0,0009 | 0,0007 | 0,9660 |
| | | | | | 0,0498 | 0,0019 | 0,0013 | 0,9470 | 0,0272 | 0,0007 | 0,0004 | 0,9717 | 0,0217 | 0,0006 | 0,0004 | 0,9773 |
| | | | | | 0,0644 | 0,0061 | 0,0004 | 0,9290 | 0,0275 | 0,0013 | 0,0001 | 0,9711 | 0,0241 | 0,0011 | 0,0001 | 0,9746 |
| | | | | | 0,0268 | 0,0027 | 0,0009 | 0,9700 | 0,0110 | 0,0007 | 0,0002 | 0,9880 | 0,0097 | 0,0006 | 0,0002 | 0,9894 |
| | | | | | 0,0671 | 0,0032 | 0,0011 | 0,9290 | 0,0290 | 0,0008 | 0,0003 | 0,9699 | 0,0241 | 0,0007 | 0,0002 | 0,9750 |
| | | | | | 0,0911 | 0,0034 | 0,0005 | 0,9050 | 0,0372 | 0,0007 | 0,0001 | 0,9619 | 0,0312 | 0,0006 | 0,0001 | 0,9681 |
| FS16 | Lim | Ger | Van | EtOH | 0,0121 | 0,0004 | 0,9880 | 0,0000 | 0,0055 | 0,0002 | 0,9943 | 0,0000 | 0,0055 | 0,0002 | 0,9943 | 0,0000 |
| | | | | | 0,0149 | 0,0004 | 0,9850 | 0,0000 | 0,0070 | 0,0002 | 0,9928 | 0,0000 | 0,0068 | 0,0002 | 0,9930 | 0,0000 |
| | | | | | 0,0066 | 0,0007 | 0,9930 | 0,0000 | 0,0037 | 0,0007 | 0,9956 | 0,0000 | 0,0030 | 0,0006 | 0,9964 | 0,0000 |
| | | | | | 0,0784 | 0,0014 | 0,9200 | 0,0000 | 0,0399 | 0,0001 | 0,9600 | 0,0000 | 0,0350 | 0,0001 | 0,9649 | 0,0000 |
| | | | | | 0,0652 | 0,0016 | 0,9330 | 0,0000 | 0,0332 | 0,0002 | 0,9667 | 0,0000 | 0,0301 | 0,0001 | 0,9698 | 0,0000 |
| | | | | | 0,0883 | 0,0019 | 0,9100 | 0,0000 | 0,0529 | 0,0003 | 0,9468 | 0,0000 | 0,0437 | 0,0002 | 0,9560 | 0,0000 |
| 0,0820 | 0,0181 | 0,9000 | 0,0000 | 0,0601 | 0,0019 | 0,9380 | 0,0000 | 0,0443 | 0,0016 | 0,9541 | 0,0000 | | | | | |

* Teixeira et al. (2011); Lim=Limoneno; LOH=linalol; Pin= α -Pino; Ger=Geraniol; EtOH=Etanol; Lin.ac.=Acetato de linalila; Van=Vanilina; y =fração molar na fase vapor

As Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 listam coeficientes de atividade previstos para ingredientes de fragrâncias obtidos com o COSMO-SAC. A coluna No. apresenta o número de cada experimento.

Tabela 4.4: Coeficientes de atividade previstos com o modelo COSMO-SAC para compostos com fragrâncias de sistemas binários à 296 K.

| Sistema | No. | COSMO-SAC | | | | | | |
|---------|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| | | γ_{Lim} | γ_{LOH} | γ_{Pin} | γ_{Ger} | γ_{EtOH} | $\gamma_{\text{Lin.ac.}}$ | γ_{Van} |
| 1 | 1 | - | 2,12 | 1,12 | - | - | - | - |
| 1 | 2 | - | 1,14 | 1,61 | - | - | - | - |
| 1 | 3 | - | 1,04 | 1,95 | - | - | - | - |
| 2 | 4 | 1,08 | 1,80 | - | - | - | - | - |
| 2 | 5 | 1,43 | 1,11 | - | - | - | - | - |
| 2 | 6 | 1,65 | 1,03 | - | - | - | - | - |
| 3 | 7 | 1,04 | - | 1,00 | - | - | - | - |
| 3 | 8 | 1,01 | - | 1,02 | - | - | - | - |
| 3 | 9 | 1,00 | - | 1,04 | - | - | - | - |
| 5 | 14 | - | - | 1,15 | 2,64 | - | - | - |
| 5 | 15 | - | - | 1,81 | 1,17 | - | - | - |
| 5 | 16 | - | - | 2,41 | 1,03 | - | - | - |
| 8 | 25 | - | 1,00 | - | 1,03 | - | - | - |
| 8 | 26 | - | 1,02 | - | 1,01 | - | - | - |
| 8 | 27 | - | 1,03 | - | 1,00 | - | - | - |
| 9 | 28 | 1,12 | - | - | 2,28 | - | - | - |
| 9 | 29 | 1,63 | - | - | 1,14 | - | - | - |
| 9 | 30 | 2,11 | - | - | 1,02 | - | - | - |
| 12 | 41 | - | - | 1,05 | - | - | 2,62 | - |
| 12 | 42 | - | - | 1,45 | - | - | 1,24 | - |
| 12 | 43 | - | - | 1,87 | - | - | 1,05 | - |
| 13 | 44 | 1,04 | - | - | - | - | 1,67 | - |
| 13 | 45 | 1,26 | - | - | - | - | 1,13 | - |
| 13 | 46 | 1,45 | - | - | - | - | 1,03 | - |

Tabela 4.5: Coeficientes de atividade previstos com o modelo COSMO-SAC para compostos com fragrâncias de sistemas ternários à 296 K.

| Sistema | No. | COSMO-SAC | | | | | | |
|---------|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| | | γ_{Lim} | γ_{LOH} | γ_{Pin} | γ_{Ger} | γ_{EtOH} | $\gamma_{\text{Lin.ac.}}$ | γ_{Van} |
| 4 | 10 | 1,47 | 1,09 | 1,74 | - | - | - | - |
| 4 | 11 | 1,08 | 1,85 | 1,18 | - | - | - | - |
| 4 | 12 | 1,04 | 3,80 | 1,02 | - | - | - | - |
| 4 | 13 | 1,01 | 2,92 | 1,09 | - | - | - | - |
| 6 | 17 | 1,82 | - | 2,12 | 1,07 | - | - | - |
| 6 | 18 | 1,16 | - | 1,26 | 2,03 | - | - | - |
| 6 | 19 | 1,06 | - | 1,05 | 4,83 | - | - | - |
| 6 | 20 | 1,02 | - | 1,11 | 4,35 | - | - | - |
| 7 | 21 | - | 1,02 | 2,36 | 1,03 | - | - | - |
| 7 | 22 | - | 1,08 | 1,79 | 1,20 | - | - | - |
| 7 | 23 | - | 1,94 | 1,15 | 2,73 | - | - | - |
| 7 | 24 | - | 1,00 | 2,36 | 1,06 | - | - | - |
| 10 | 31 | 2,07 | 1,01 | - | 1,02 | - | - | - |
| 10 | 32 | 1,56 | 1,05 | - | 1,19 | - | - | - |
| 10 | 33 | 1,08 | 1,82 | - | 2,73 | - | - | - |
| 10 | 34 | 1,92 | 1,00 | - | 1,06 | - | - | - |
| 14 | 47 | 1,29 | - | 1,70 | - | - | 1,10 | - |
| 14 | 48 | 1,02 | - | 1,14 | - | - | 1,90 | - |
| 14 | 49 | 1,03 | - | 1,01 | - | - | 3,72 | - |
| 14 | 50 | 1,00 | - | 1,08 | - | - | 2,32 | - |

Tabela 4.6: Coeficientes de atividade previstos com o modelo COSMO-SAC para compostos com fragrâncias de sistemas quaternários à 296 K.

| Sistema | No. | COSMO-SAC | | | | | | |
|---------|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|
| | | γ_{Lim} | γ_{LOH} | γ_{Pin} | γ_{Ger} | γ_{EtOH} | $\gamma_{\text{Lin.ac.}}$ | γ_{Van} |
| 11 | 35 | 1,88 | 1,01 | 2,28 | 1,06 | - | - | - |
| 11 | 36 | 1,77 | 1,02 | 2,10 | 1,09 | - | - | - |
| 11 | 37 | 2,00 | 1,01 | 2,38 | 1,03 | - | - | - |
| 11 | 38 | 1,27 | 1,27 | 1,44 | 1,58 | - | - | - |
| 11 | 39 | 1,14 | 1,62 | 1,23 | 2,18 | - | - | - |
| 11 | 40 | 1,58 | 1,07 | 1,82 | 1,18 | - | - | - |
| 15 | 51 | 2,72 | 1,00 | - | 0,95 | 1,14 | - | - |
| 15 | 52 | 2,78 | 1,02 | - | 0,96 | 1,11 | - | - |
| 15 | 53 | 2,42 | 1,01 | - | 0,98 | 1,17 | - | - |
| 15 | 54 | 2,84 | 1,01 | - | 0,94 | 1,12 | - | - |
| 15 | 55 | 2,62 | 0,96 | - | 0,91 | 1,21 | - | - |
| 15 | 56 | 3,95 | 1,07 | - | 0,94 | 1,03 | - | - |
| 15 | 57 | 2,71 | 0,98 | - | 0,93 | 1,17 | - | - |
| 15 | 58 | 2,04 | 0,95 | - | 0,95 | 1,43 | - | - |
| 16 | 59 | 6,18 | - | - | 1,05 | 0,96 | - | 0,76 |
| 16 | 60 | 5,82 | - | - | 1,04 | 0,96 | - | 0,79 |
| 16 | 61 | 4,21 | - | - | 1,02 | 0,95 | - | 1,00 |
| 16 | 62 | 2,57 | - | - | 0,89 | 1,23 | - | 1,33 |
| 16 | 63 | 3,48 | - | - | 0,90 | 1,08 | - | 1,02 |
| 16 | 64 | 1,65 | - | - | 1,09 | 1,74 | - | 2,66 |
| 16 | 65 | 2,46 | - | - | 0,99 | 1,11 | - | 1,54 |

Como pode ser visto na Tabela 4.1 (binários) e Tabela 4.2 (ternários), desvios semelhantes entre os valores experimentais e calculados foram obtidos usando o COSMO-SAC e o UNIFAC original (resultados de Teixeira et al. (2011)). Os maiores desvios encontrados para as misturas binárias foram nos sistemas F12 e F13, onde o acetato de linalila estava presente. Para esses casos, os resultados do COSMO-SAC e

UNIFAC desviam-se dos dados experimentais de maneira semelhante, sempre subestimando a composição do acetato de linalila na fase de vapor.

Em relação aos sistemas ternários, o maior desvio encontrado foi no sistema FS10 (limoneno, linalol e geraniol) para o caso de uma mistura constituída essencialmente por linalol. Nesse caso, o coeficiente de atividade do linalol deve estar próximo da unidade e positivo para o limoneno. Como pode ser visto na Tabela 4.5, essa tendência é bem prevista pelo COSMO-SAC, no entanto, as observações experimentais indicam que esse desvio positivo deve ser ainda maior.

Na Figura 4.4, desvios absolutos (DA) para todos os sistemas quaternários são mostrados. Como pode ser visto na Figura 4.4, os desvios do COSMO-SAC são sempre menores que 6 % e esse modelo tem um desempenho um pouco melhor que o UNIFAC. Os maiores desvios são em composições menores que 0,1 e maiores que 0,9.

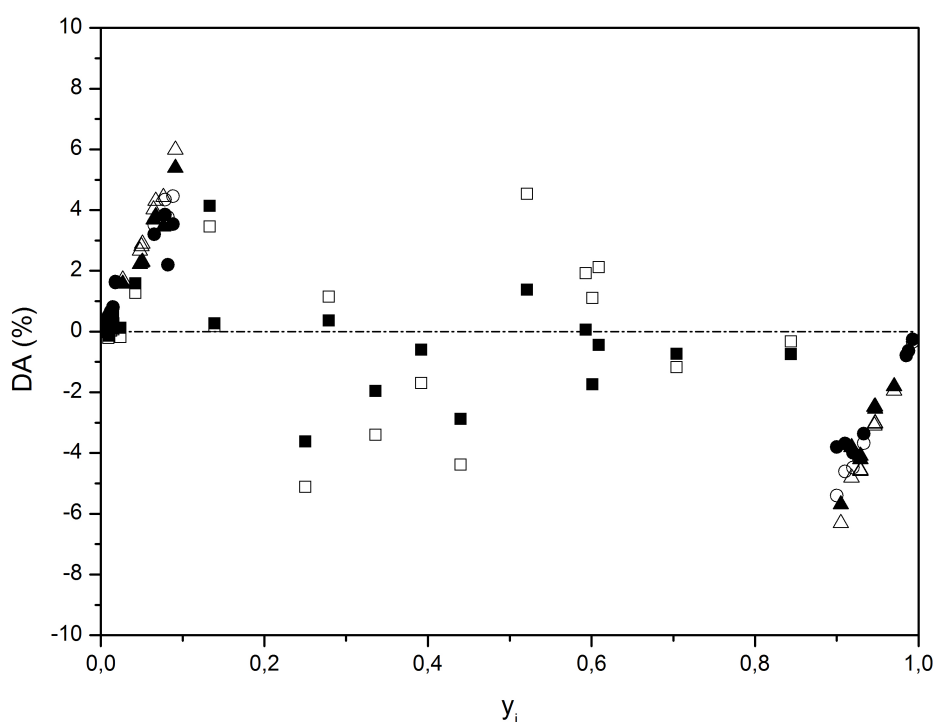


Figura 4.4: Desvios absolutos dos resultados de y_i entre os valores experimentais e calculados com COSMO-SAC (símbolos preenchidos) e UNIFAC (TEIXEIRA et al., 2011) (símbolos abertos) para sistemas quaternários (quadrados - FS11, círculos - FS15 e triângulos - FS16).

No sistema FS11, os maiores desvios foram para α -pineno. No sistema FS15, os maiores desvios foram para limoneno e etanol. No sistema FS16, os maiores desvios foram para limoneno e vanilina. Em geral, para sistemas contendo etanol, foram observados maiores desvios para limoneno, linalol e geraniol quando comparados a outros sistemas. Esse resultado pode ser explicado por dificuldades em representar fortes interações com o etanol devido à formação de ligações de hidrogênio, mesmo com a abordagem para múltiplas energias de ligação de hidrogênio utilizada. Vale lembrar, mais uma vez, que os dados experimentais utilizados para a estimação dos parâmetros listados na Tabela 3.3 não contém as misturas estudadas neste trabalho. Considerando todos os sistemas, os desvios médios relativos são quase os mesmos comparando a variante de COSMO-SAC utilizada e o UNIFAC original.

Como pode ser visto nas Tabelas Tabela 4.4, Tabela 4.5 e Tabela 4.6, a maioria dos coeficientes de atividade previstos não desviam muito da idealidade. Isso pode ser explicado pelo fato de que várias misturas contêm componentes com estrutura semelhante, levando a coeficientes de atividade próximos à unidade (por exemplo, mistura binária geraniol-linalol). Como esperado, fortes desvios positivos foram previstos para casos em que compostos menos polares (por exemplo o limoneno) estão em mistura com compostos mais polarizados (por exemplo o geraniol e o etanol) como no sistema 16 da Tabela 4.3.

Para avaliar o desempenho geral dos modelos estudados, o desvio médio absoluto (DMA) de cada sistema, considerando todas as espécies, também foi calculado e está listado na Tabela 4.7.

Como pode ser visto, os desvios do COSMO-SAC e UNIFAC foram muito semelhantes para as misturas investigadas. No entanto, o modelo COSMO-SAC não depende de parâmetros binários e pode ser usado para prever misturas para as quais o UNIFAC não possui parâmetros de interação binária disponíveis.

Como tendência geral, é possível ver que a presença de etanol tem um grande impacto nos coeficientes de atividade dos componentes: aumentando o valor do limoneno e diminuindo o linalol e o geraniol. Esse comportamento foi bem capturado pelo COSMO-SAC pela contribuição eletrostática, juntamente com as energias de ligação do hidrogênio. Resultados semelhantes foram obtidos por Teixeira et al. (2011) usando o

Tabela 4.7: Desvio médio absoluto (%) obtido para cada sistema com COSMO-SAC e UNIFAC.

| | COSMO-SAC | <i>UNIFAC*</i> |
|------|------------------|----------------|
| FS1 | 1,54 | 1,53 |
| FS2 | 4,38 | 4,64 |
| FS3 | 0,92 | 0,87 |
| FS4 | 1,06 | 0,84 |
| FS5 | 0,20 | 0,29 |
| FS6 | 0,40 | 0,60 |
| FS7 | 0,26 | 0,26 |
| FS8 | 0,69 | 0,47 |
| FS9 | 1,43 | 1,23 |
| FS10 | 3,66 | 3,56 |
| FS11 | 0,92 | 1,37 |
| FS12 | 5,69 | 5,08 |
| FS13 | 10,08 | 9,34 |
| FS14 | 1,14 | 1,00 |
| FS15 | 1,70 | 1,96 |
| FS16 | 1,18 | 1,43 |

* Teixeira et al. (2011)

UNIFAC, mas contando com parâmetros de interação binária da contribuição do grupo ajustados com dados experimentais.

4.1.3 Predição do odor

Seguindo a Lei Potencial de Stevens, apresentada na Equação 2.5, a intensidade do odor de cada ingrediente fragrante em cada mistura pode ser calculada a partir da concentração da fase vapor medida por HS-CG (TEIXEIRA et al., 2011). Essas intensidades de odor podem ser comparadas com as previstas pela Equação 3.5 usando diferentes modelos de coeficientes de atividade.

Nas Tabelas 4.8, 4.9 e 4.10, o caráter experimental de odor das misturas, medido por cromatografia gasosa/*headspace* são comparados com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC. A Tabela 4.8 apresenta resultados para sistemas binários, a Tabela 4.9 apresenta resultados para sistemas ternários e a Tabela 4.10 apresenta resultados para sistemas quaternários.

Tabela 4.8: Caracterização experimental de odor de perfumaria para misturas binárias medidas por cromatografia gasosa/*headspace*, em comparação com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC à 296 K.

| S | No. | Exp.* | ψ - COSMO-SAC | | | | | | | ψ - UNIFAC* | | | | | | | | |
|----|-----|---------|--------------------|-----|-----|-----|-----|------|---------|------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|---------|-----|
| | | | ψ_{\max} | Lim | LOH | Pin | Ger | EtOH | Lin.ac. | Van | ψ_{\max} | Lim | LOH | Pin | Ger | EtOH | Lin.ac. | Van |
| 1 | 1 | Pin | - | 43 | 193 | - | - | - | - | Pin | - | 43 | 195 | - | - | - | - | Pin |
| 1 | 2 | Pin | - | 50 | 168 | - | - | - | - | Pin | - | 50 | 169 | - | - | - | - | Pin |
| 1 | 3 | Pin | - | 54 | 146 | - | - | - | - | Pin | - | 53 | 139 | - | - | - | - | Pin |
| 2 | 4 | LOH | 34 | 40 | - | - | - | - | - | LOH | 34 | 41 | - | - | - | - | - | LOH |
| 2 | 5 | LOH | 30 | 50 | - | - | - | - | - | LOH | 30 | 50 | - | - | - | - | - | LOH |
| 2 | 6 | LOH | 26 | 53 | - | - | - | - | - | LOH | 26 | 53 | - | - | - | - | - | LOH |
| 3 | 7 | Pin | 20 | - | 183 | - | - | - | - | Pin | 20 | - | 183 | - | - | - | - | Pin |
| 3 | 8 | Pin | 29 | - | 143 | - | - | - | - | Pin | 29 | - | 142 | - | - | - | - | Pin |
| 3 | 9 | Pin | 21 | - | 103 | - | - | - | - | Pin | 32 | - | 103 | - | - | - | - | Pin |
| 5 | 14 | Pin | - | - | 198 | 25 | - | - | - | Pin | - | - | 195 | 24 | - | - | - | Pin |
| 5 | 15 | Pin | - | - | 180 | 28 | - | - | - | Pin | - | - | 170 | 28 | - | - | - | Pin |
| 5 | 16 | Pin | - | - | 141 | 30 | - | - | - | Pin | - | - | 129 | 30 | - | - | - | Pin |
| 8 | 25 | LOH | - | 53 | - | 19 | - | - | - | LOH | - | 53 | - | 19 | - | - | - | LOH |
| 8 | 26 | LOH | - | 41 | - | 27 | - | - | - | LOH | - | 41 | - | 27 | - | - | - | LOH |
| 8 | 27 | LOH | - | 33 | - | 30 | - | - | - | LOH | - | 33 | - | 30 | - | - | - | LOH |
| 9 | 28 | Lim | 35 | - | - | 24 | - | - | - | Lim | 34 | - | - | 23 | - | - | - | Lim |
| 9 | 29 | Lim/Ger | 31 | - | - | 28 | - | - | - | Lim | 30 | - | - | 28 | - | - | - | Lim |
| 9 | 30 | Ger | 25 | - | - | 30 | - | - | - | Ger | 24 | - | - | 30 | - | - | - | Ger |
| 12 | 41 | Pin | - | - | 194 | - | - | 14 | - | Pin | - | - | 192 | - | - | 11 | - | Pin |
| 12 | 42 | Pin | - | - | 176 | - | - | 16 | - | Pin | - | - | 159 | - | - | 15 | - | Pin |
| 12 | 43 | Pin | - | - | 149 | - | - | 19 | - | Pin | - | - | 126 | - | - | 17 | - | Pin |
| 13 | 44 | Lim | 34 | - | - | - | - | 12 | - | Lim | 34 | - | - | - | - | 11 | - | Lim |
| 13 | 45 | Lim | 30 | - | - | - | - | 16 | - | Lim | 28 | - | - | - | - | 15 | - | Lim |
| 13 | 46 | Lim | 25 | - | - | - | - | 17 | - | Lim | 24 | - | - | - | - | 17 | - | Lim |

ψ_{\max} =Intensidade de odor máxima; Lim=Limoneno; LOH=linalol; Pin= α -Pinenol; Ger=Geraniol; EtOH=Etanol; Lin.ac.=Acetato de linalila; Van=Vanilina; * Teixeira et al. (2011)

Tabela 4.9: Caracterização experimental de odor de perfumaria para misturas ternárias medidas por cromatografia gasosa/*headspace*, em comparação com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC à 296 K.

| S | No. | Exp.* | ψ - COSMO-SAC | | | | | | | ψ - UNIFAC* | | | | | | | | |
|----|-----|---------|--------------------|-----|-----|-----|-----|------|---------|------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|------|---------|-----|
| | | | ψ_{\max} | Lim | LOH | Pin | Ger | EtOH | Lin.ac. | Van | ψ_{\max} | Lim | LOH | Pin | Ger | EtOH | Lin.ac. | Van |
| 4 | 10 | Pin | 22 | 51 | 117 | - | - | - | - | Pin | 22 | 51 | 116 | - | - | - | - | Pin |
| 4 | 11 | Pin | 27 | 42 | 132 | - | - | - | - | Pin | 27 | 42 | 132 | - | - | - | - | Pin |
| 4 | 12 | Pin | 17 | 35 | 187 | - | - | - | - | Pin | 17 | 36 | 187 | - | - | - | - | Pin |
| 4 | 13 | Pin | 34 | 32 | 63 | - | - | - | - | Pin | 34 | 33 | 63 | - | - | - | - | Pin |
| 6 | 17 | Pin | 22 | - | 123 | 29 | - | - | - | Pin | 21 | - | 114 | 29 | - | - | - | Pin |
| 6 | 18 | Pin | 29 | - | 127 | 25 | - | - | - | Pin | 28 | - | 123 | 24 | - | - | - | Pin |
| 6 | 19 | Pin | 17 | - | 189 | 23 | - | - | - | Pin | 17 | - | 185 | 21 | - | - | - | Pin |
| 6 | 20 | Pin | 34 | - | 52 | 21 | - | - | - | Pin | 34 | - | 52 | 18 | - | - | - | Pin |
| 7 | 21 | Pin | - | 31 | 137 | 28 | - | - | - | Pin | - | 30 | 126 | 28 | - | - | - | Pin |
| 7 | 22 | Pin | - | 45 | 164 | 19 | - | - | - | Pin | - | 43 | 161 | 19 | - | - | - | Pin |
| 7 | 23 | Pin | - | 37 | 194 | 18 | - | - | - | Pin | - | 36 | 194 | 16 | - | - | - | Pin |
| 7 | 24 | Pin | - | 55 | 90 | 13 | - | - | - | Pin | - | 53 | 87 | 13 | - | - | - | Pin |
| 10 | 31 | LOH | 24 | 31 | - | 30 | - | - | - | LOH | 23 | 30 | - | 28 | - | - | - | LOH |
| 10 | 32 | LOH | 29 | 42 | - | 20 | - | - | - | LOH | 29 | 43 | - | 20 | - | - | - | LOH |
| 10 | 33 | LOH/Lim | 34 | 34 | - | 17 | - | - | - | LOH/Lim | 34 | 35 | - | 15 | - | - | - | LOH |
| 10 | 34 | LOH | 18 | 55 | - | 12 | - | - | - | LOH | 19 | 55 | - | 12 | - | - | - | LOH |
| 14 | 47 | Pin | 21 | - | 123 | - | - | 16 | - | Pin | 20 | - | 107 | - | - | 16 | - | Pin |
| 14 | 48 | Pin | 27 | - | 132 | - | - | 13 | - | Pin | 27 | - | 128 | - | - | 11 | - | Pin |
| 14 | 49 | Pin | 16 | - | 189 | - | - | 10 | - | Pin | 16 | - | 189 | - | - | 8 | - | Pin |
| 14 | 50 | Pin | 34 | - | 66 | - | - | 9 | - | Pin | 34 | - | 66 | - | - | 7 | - | Pin |

ψ_{\max} =Intensidade de odor máxima; Lim=Limoneno; LOH=linalol; Pin= α -Pineno; Ger=Geraniol
EtOH=Etanol; Lin.ac.=Acetato de linalila; Van=Vanilina; * Teixeira et al. (2011)

Tabela 4.10: Caracterização experimental de odor de perfumaria para misturas quaternárias medidas por cromatografia gasosa/*headspace*, em comparação com os valores previstos obtidos usando COSMO-SAC e UNIFAC à 296 K.

| S | No. | Exp.* | ψ - COSMO-SAC | | | | | | | | ψ - UNIFAC* | | | | | | | |
|----|-----|-------|--------------------|-----|-----|-----|-----|------|---------|----------|------------------|-----|-----|-----|-----|------|---------|------|
| | | | ψ_{\max} | Lim | LOH | Pin | Ger | EtOH | Lin.ac. | Van | ψ_{\max} | Lim | LOH | Pin | Ger | EtOH | Lin.ac. | Van |
| 11 | 35 | Pin | 19 | 47 | 82 | 21 | - | - | - | Pin | 19 | 47 | 78 | 21 | - | - | - | Pin |
| 11 | 36 | Pin | 24 | 34 | 97 | 26 | - | - | - | Pin | 23 | 34 | 91 | 25 | - | - | - | Pin |
| 11 | 37 | Pin | 23 | 24 | 74 | 29 | - | - | - | Pin | 22 | 24 | 68 | 29 | - | - | - | Pin |
| 11 | 38 | Pin | 32 | 22 | 69 | 24 | - | - | - | Pin | 31 | 23 | 67 | 24 | - | - | - | Pin |
| 11 | 39 | Pin | 22 | 33 | 163 | 20 | - | - | - | Pin | 22 | 34 | 162 | 19 | - | - | - | Pin |
| 11 | 40 | Pin | 27 | 21 | 106 | 27 | - | - | - | Pin | 26 | 21 | 100 | 26 | - | - | - | Pin |
| 15 | 51 | EtOH | 25 | 34 | - | 20 | 34 | - | - | LOH/EtOH | 25 | 34 | - | 20 | 37 | - | - | EtOH |
| 15 | 52 | EtOH | 25 | 26 | - | 23 | 33 | - | - | EtOH | 24 | 26 | - | 23 | 36 | - | - | EtOH |
| 15 | 53 | EtOH | 26 | 27 | - | 24 | 28 | - | - | EtOH | 26 | 26 | - | 24 | 31 | - | - | EtOH |
| 15 | 54 | EtOH | 26 | 26 | - | 22 | 36 | - | - | EtOH | 26 | 26 | - | 22 | 39 | - | - | EtOH |
| 15 | 55 | LOH | 29 | 35 | - | 14 | 40 | - | - | EtOH | 28 | 34 | - | 15 | 43 | - | - | EtOH |
| 15 | 56 | EtOH | 21 | 29 | - | 19 | 42 | - | - | EtOH | 21 | 29 | - | 19 | 45 | - | - | EtOH |
| 15 | 57 | EtOH | 28 | 29 | - | 19 | 38 | - | - | EtOH | 28 | 28 | - | 19 | 41 | - | - | EtOH |
| 15 | 58 | EtOH | 32 | 28 | - | 16 | 40 | - | - | EtOH | 32 | 28 | - | 16 | 43 | - | - | EtOH |
| 16 | 59 | EtOH | 17 | - | - | 19 | 44 | - | 9 | EtOH | 17 | - | - | 20 | 46 | - | 10 | EtOH |
| 16 | 60 | EtOH | 18 | - | - | 20 | 44 | - | 9 | EtOH | 18 | - | - | 21 | 45 | - | 10 | EtOH |
| 16 | 61 | EtOH | 12 | - | - | 25 | 35 | - | 9 | EtOH | 12 | - | - | 25 | 38 | - | 10 | EtOH |
| 16 | 62 | Lim | 34 | - | - | 16 | 41 | - | 10 | EtOH | 33 | - | - | 16 | 44 | - | 11 | EtOH |
| 16 | 63 | EtOH | 32 | - | - | 17 | 42 | - | 9 | EtOH | 32 | - | - | 17 | 45 | - | 11 | EtOH |
| 16 | 64 | Lim | 34 | - | - | 18 | 36 | - | 10 | EtOH | 33 | - | - | 18 | 39 | - | 12 | EtOH |
| 16 | 65 | Ger | 26 | - | - | 27 | 21 | - | 7 | Ger | 25 | - | - | 27 | 24 | - | 8 | Ger |

ψ_{\max} =Intensidade de odor máxima; Lim=Limoneno; LOH=linalol; Pin= α -Pino; Ger=Geraniol; EtOH=Etanol; Lin.ac.=Acetato de linalila; Van=Vanilina; * Teixeira et al. (2011)

Os resultados obtidos com o COSMO-SAC mostraram concordância muito boa com o odor dominante medido experimentalmente. Para sistemas binários (Tabela 4.8) e ternários (Tabela 4.9), o modelo mostrou concordância perfeita com os odores dominantes obtidos pelas composições no vapor experimentais. Houve dois casos em que dois odores diferentes foram considerados dominantes (Tabela 4.8 - experimento nº 29 e Tabela 4.9 - experimento nº 33). No primeiro caso, o COSMO-SAC e o UNIFAC previram o mesmo odor dominante (limoneno), enquanto que, de acordo com o experimento, um par de fragrâncias foi obtido (linalol e limoneno). No segundo caso, o COSMO-SAC previu que dois odores são igualmente dominantes (linalol e limoneno), de acordo com a observação experimental. Para este caso, o UNIFAC previu o linalol

como o dominante, mas com um valor muito próximo do limoneno.

Pode-se observar que para alguns casos o componente que tem o valor de ψ_i máximo apresenta uma pequena diferença entre seu valor e o de outro componente. Se identifica essa condição nos sistemas binários nos experimentos 4, 27, 29 e 30 (Tabela 4.8), e nos sistemas ternários nos experimentos 31 e 33 (Tabela 4.9). Na prática essa pequena diferença de valores é fortemente percebida pelo nariz humano, o que mostra mais uma vez a boa concordância do modelo com os dados experimentais.

Para sistemas quaternários (Tabela 4.10), a concordância entre o modelo e os valores experimentais foi novamente muito boa. No experimento 51, o COSMO-SAC previu dois odores dominantes, enquanto a observação experimental indicou apenas um. Nos experimentos 55, 62 e 64, tanto o COSMO-SAC quanto o UNIFAC previram o etanol como o odor dominante, em vez daquele percebido experimentalmente. Para todos esses casos, o odor dominante de acordo com o experimento foi detectado como o segundo mais importante de acordo com os modelos. É observado também que foram obtidos valores de ψ_i bem próximos entre os componentes, como no caso do experimento 53.

A maioria das incompatibilidades observadas com o COSMO-SAC foi para misturas quaternárias com etanol. O mesmo foi observado para o UNIFAC original. De acordo com Teixeira et al. (2011), para esses casos, a predição da intensidade de odor dominante geralmente indica uma percepção mais forte do etanol, embora, do ponto de vista da perfumaria, o etanol seja um solvente que evapore rapidamente e, portanto, não se espera que seja percebido sensorialmente e experimentalmente por cromatografia em fase gasosa. No entanto, as previsões são realizadas no tempo zero para condições de equilíbrio (sem considerar os efeitos de difusão ou convecção).

4.2 Curvas de Equilíbrio

4.2.1 Representação das fragrâncias com COSMO-SAC

O procedimento para obter os perfis- σ para as fragrâncias estudadas (diferentes das anteriormente listadas) foi o mesmo descrito por Ferrarini et al. (2018) usando o software GAMESS (WANG et al., 2009). Todos os perfis resultantes foram depositados no banco de dados aberto do LVPP disponível em <https://github.com/lvpp/sigma>. Na Figura 4.5, os perfis- σ , bem como as densidades aparentes de carga superficial tridimensional do (-)- β -cariofileno, p-cimeno e 3-careno, são mostrados.

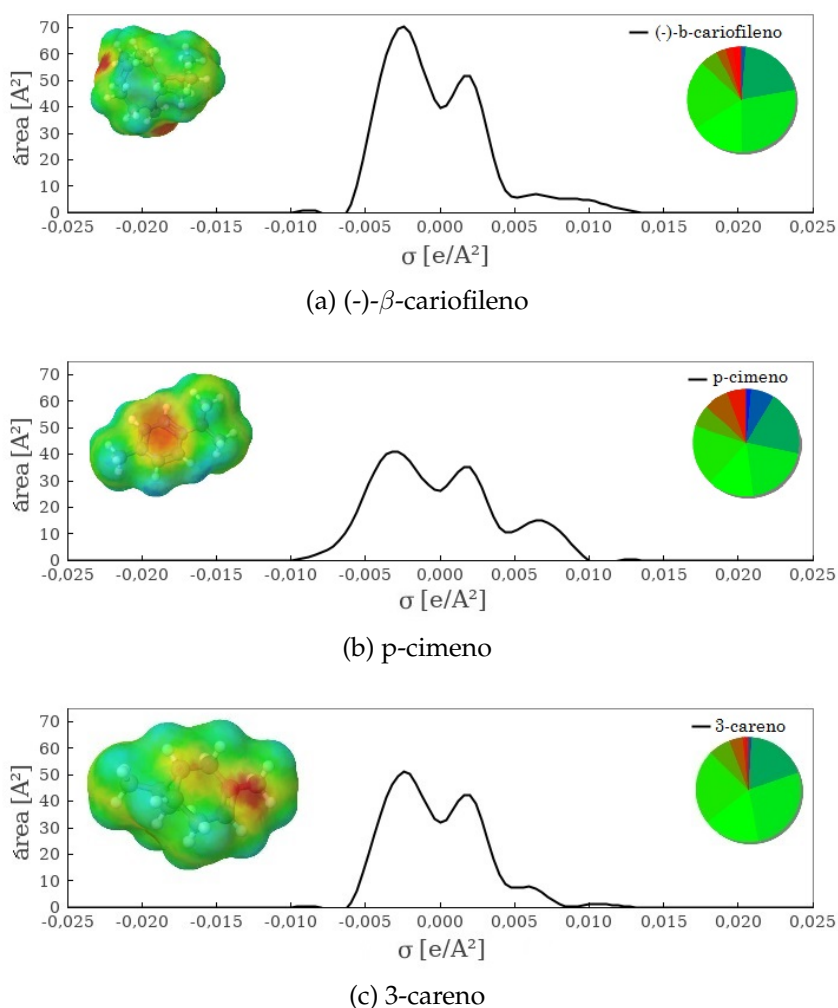


Figura 4.5: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ (YAO et al., 2019).

Na Figura 4.6, os perfis σ , bem como as densidades aparentes de carga superficial tridimensional do canfeno, (+)-3-careno e (\pm)-limoneno, são mostrados. A direita

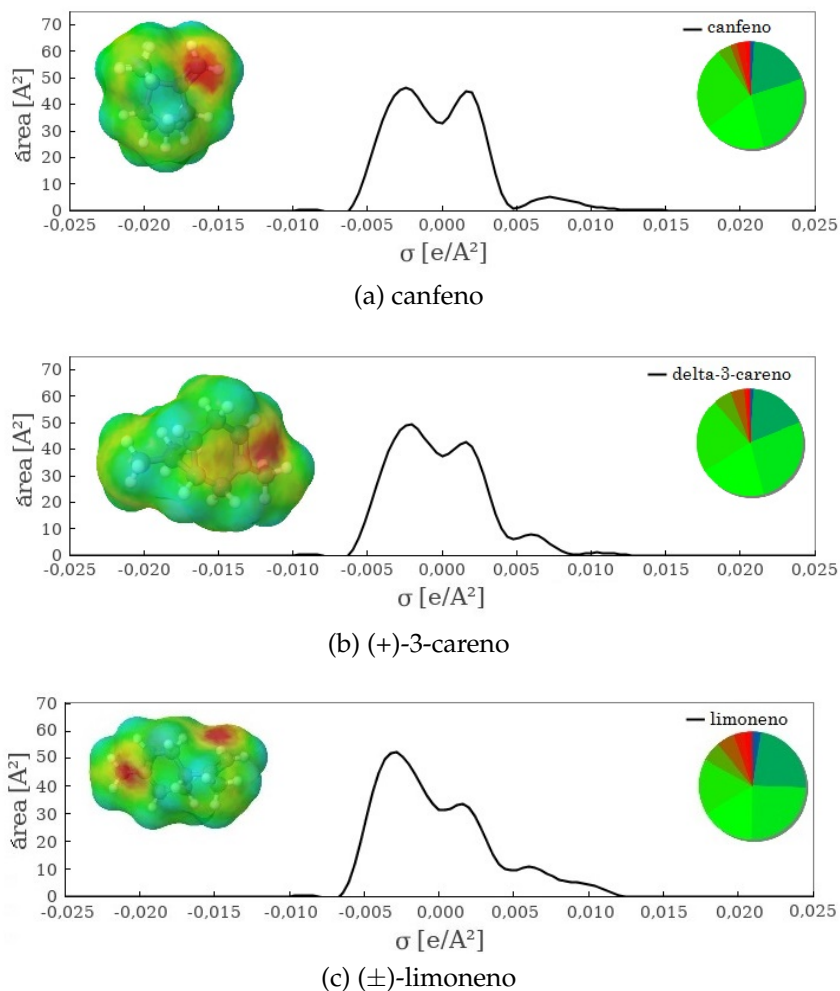
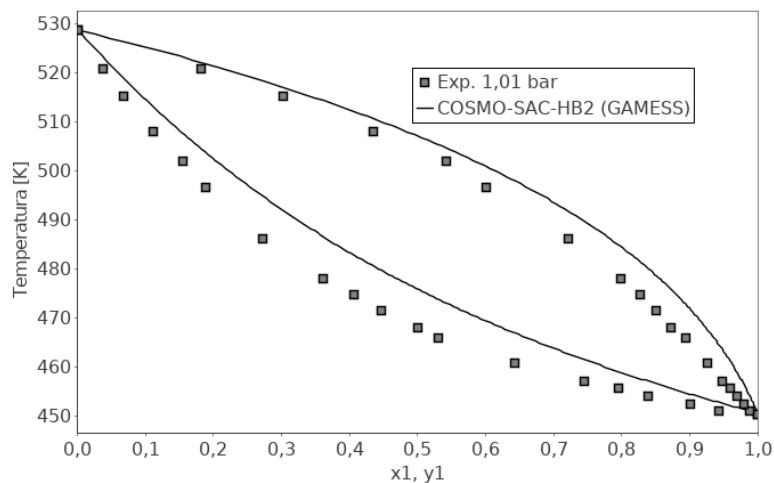


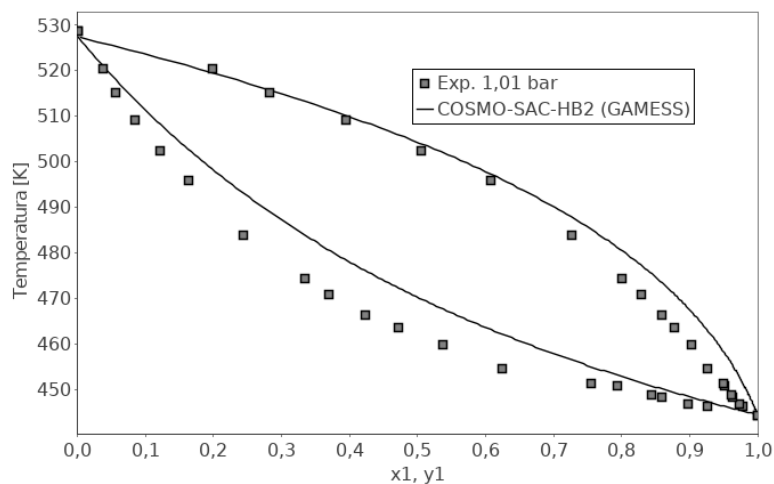
Figura 4.6: Densidades aparentes de carga superficial tridimensionais e perfis σ (WU et al., 2019).

de cada perfil- σ da Figura 4.5 e da Figura 4.6, é mostrado em um gráfico de pizza a quantidade de cada região: cargas positivas (vermelho), negativas (azul) e neutras (verde). E a parte que sobressai do gráfico de pizza mostra as regiões onde há a possibilidade de ligações de hidrogênio. Como pode ser visto na Figura 4.5 e na Figura 4.6, (-)- β -cariofileno, p-cimeno, 3-careno, canfeno, (+)-3-careno e (\pm)-limoneno têm densidades aparentes de carga superficial distribuídas principalmente em torno de zero e não podem se ligar ao hidrogênio.

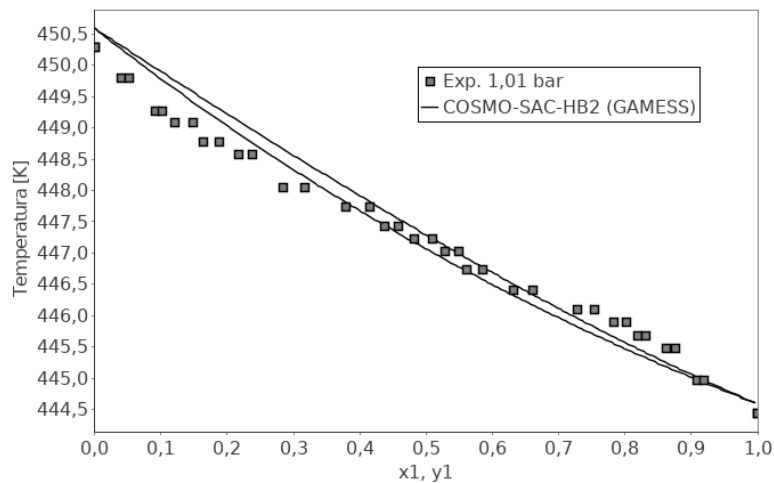
4.2.2 Equilíbrio líquido-vapor



(a) p-cimeno(1)/(-)-β-cariofileno(2)

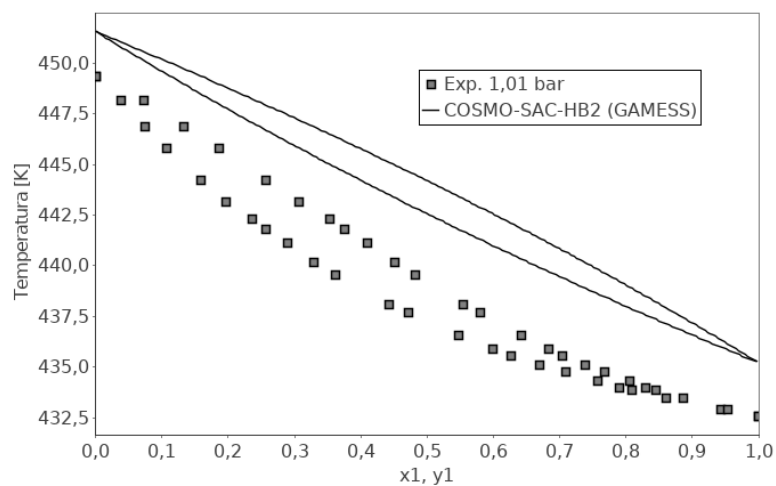


(b) 3-careno(1)/(-)-β-cariofileno(2)

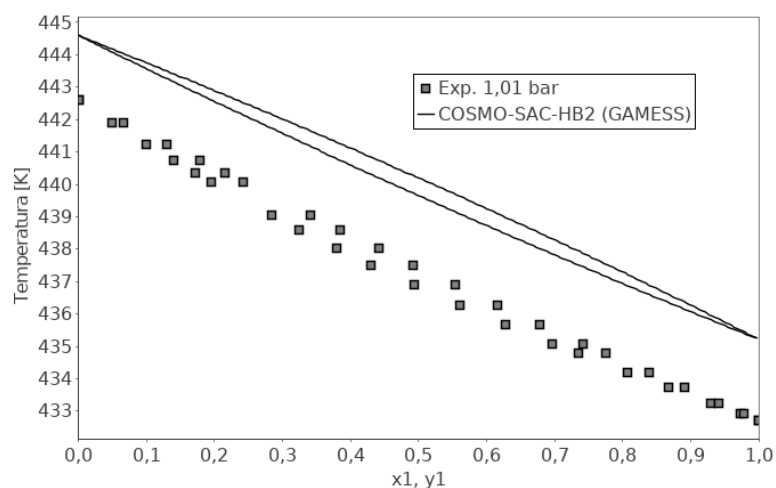


(c) 3-careno(1)/p-cimeno(2)

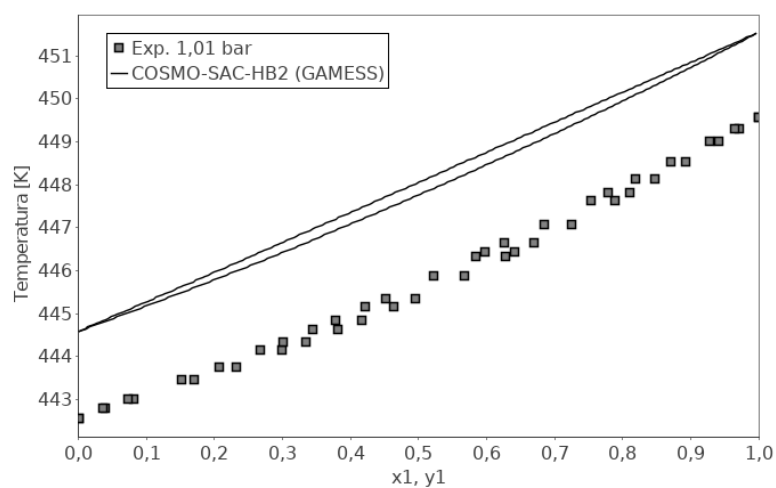
Figura 4.7: Comparação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (YAO et al., 2019) com as previsões do modelo COSMO-SAC.



(a) Canfeno(1)/(±)-limoneno(2)



(b) Canfeno(1)/(+)-3-careno(2)



(c) (±)-limoneno(1)/(+)-3-careno(2)

Figura 4.8: Comparação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias (WU et al., 2019) com as previsões de modelo COSMO-SAC.

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias, presentes nas tabelas Tabela B.1 do Apêndice B e Tabela C.1 do Apêndice C, obtidos na literatura a partir dos estudos de Yao et al. (2019) e Wu et al. (2019), respectivamente, foram comparados com as predições do modelo COSMO-SAC. Estes resultados são apresentados na Figura 4.7 (YAO et al., 2019) e na Figura 4.8 (WU et al., 2019).

Pode-se observar a partir dos dados experimentais dos dois trabalhos que o comportamento dessas misturas é bem próximo do ideal e o modelo COSMO-SAC faz uma boa predição. Isso se deve ao fato das moléculas apresentarem similaridade em suas estruturas e não apresentarem a possibilidade de ligações de hidrogênio. Na Figura 4.8 pode-se observar que houve uma pequena diferença na temperatura predita mesmo para as substâncias puras, com uma diferença de aproximadamente 2 graus. Isto indica uma inconsistência dos dados com as correlações de pressão de saturação utilizadas, ou ainda que os experimentos tenham sido, na verdade, executados em uma pressão levemente diferente da atmosférica, diferentemente do reportado.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos futuros

5.1 Conclusões

O equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binários, ternários e quaternários contendo fragrâncias foi calculado usando uma variante COSMO-SAC, incluindo várias energias de ligação de hidrogênio. A composição do vapor e a caracterização de odor das misturas de fragrâncias foram previstos e comparados com dados experimentais medidos por cromatografia gasosa.

As previsões do COSMO-SAC mostraram uma concordância quase perfeita com dados experimentais para o caráter de uma variedade de misturas (binárias, ternárias e quaternárias). Esses resultados são muito semelhantes (e ligeiramente superiores) aos obtidos anteriormente na literatura usando o UNIFAC (TEIXEIRA et al., 2011).

A boa concordância observada na maioria dos casos pode indicar que ensaios experimentais repetitivos e dispendiosos de tentativa e erro podem ser reduzidos na formulação de perfumes usando previsões do COSMO-SAC. Além disso, este estudo também mostra a possibilidade de usar o COSMO-SAC para prever o ELV em misturas que contêm fragrâncias com parâmetros UNIFAC ausentes. Estes resultados foram publicados na literatura (XAVIER et al., 2020).

Dados experimentais de ELV de outros dois trabalhos também foram comparados com as predições do modelo COSMO-SAC, envolvendo as substâncias: (-)- β -cariofileno, p-cimeno, 3-careno, canfeno, (+)-3-careno e (\pm)-limoneno. Para estes casos, pôde-se observar a partir dos dados que o comportamento dessas misturas é bem

próximo do ideal e o modelo COSMO-SAC apresentou uma boa concordância.

Outra informação relevante se observa com relação aos componentes utilizados nos três estudos que serviram como fonte de dados experimentais. Alguns componentes, tais como o limoneno, apresentam isômeros. O componente limoneno do estudo desenvolvido por Teixeira et al. (2011) não é o mesmo isômero do estudo desenvolvido por Wu et al. (2019). O modelo COSMO-SAC apresentou vantagem em relação ao modelo UNIFAC, já que pode distinguir entre isômeros.

5.2 Trabalhos futuros

Com relação a trabalhos futuros poderiam ser propostas novas misturas de componentes com fragrâncias. Outra possibilidade seria avaliar o comportamento de misturas onde não existem grupos do UNIFAC e com líquidos iônicos. Isso abre as portas para a previsão e modelagem de novas formulações para novos produtos de consumo, antes de iniciar investigações experimentais detalhadas.

Referências Bibliográficas

- ABEDI, G.; TALEBPOUR, Z.; JAMECHENARBOO, F. The survey of analytical methods for sample preparation and analysis of fragrances in cosmetics and personal care products. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Elsevier Ltd, p. 41–59, 2018.
- ACEÑA MUÑOZ, L. *Aplicación de la cromatografía de gases-olfatometría en la caracterización del aroma del vinagre de vino, de los pistachos y del aceite de oliva*. [S.l.: s.n.], 2011. 329 p.
- ALI, B.; AL-WABEL, N. A.; SHAMS, S.; AHAMAD, A.; KHAN, S. A.; ANWAR, F. Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, Elsevier (Singapore) Pte Ltd, v. 5, n. 8, p. 601–611, 2015.
- ALI, B.; AL-WABEL, N. A.; SHAMS, S.; AHAMAD, A.; KHAN, S. A.; ANWAR, F. Essential oils used in aromatherapy: A systemic review. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, Elsevier (Singapore) Pte Ltd, v. 5, n. 8, p. 601–611, 2015.
- BALADÃO, L. F.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. d. P. Functional-Segment Activity Coefficient Equation of State: F-SAC-Phi. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 36, p. 16934–16944, 2019.
- BRATTOLI, M.; GENNARO, G. de; PINTO, V. de; LOIOTILE, A. D.; LOVASCIO, S.; PENZA, M. Odour detection methods: Olfactometry and chemical sensors. *Sensors*, v. 11, n. 5, p. 5290–5322, 2011.
- CETTI, J.; EIKE, D.; VALLANA, F. M. F.; GUNARATNE, H. Q.; HOLLAND, L. A.; PUGA, A. V.; SEDDON, K. R.; TODINI, O. Modeling the Vapor-Liquid Equilibria of Ionic Liquids Containing Perfume Raw Materials. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 62, p. 2787–2798, 2017.
- CHANG, C. K.; CHEN, W. L.; WU, D. T.; LIN, S. T. Improved Directional Hydrogen Bonding Interactions for the Prediction of Activity Coefficients with COSMO-SAC. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 57, n. 32, p. 11229–11238, 2018.
- COELHO, M. M. P.; MOREIRA, M. D.; AFONSO, A. F. A ciência nos perfumes: atribuindo significados a Química Orgânica através da história da temática. *História da Ciência e Ensino: construindo interfaces*, v. 17, p. 109, 2018.

- CORAZZA, S. *Aromacologia: uma ciência de muitos cheiros*. [S.l.]: Editora Senac São Paulo, 2019.
- COSTA, P.; TEIXEIRA, M. A.; LIÈVRE, Y.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Modeling Fragrance Components Release from a Simplified Matrix Used in Toiletries and Household Products. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 46, p. 11720–11731, 2015.
- COSTA, P.; TEIXEIRA, M. A.; MESTRE, G.; CARNEIRO, L.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Predicting Vapor-Phase Concentrations for the Assessment of the Odor Perception of Fragrance Chemicals Diluted in Mineral Oil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 30, p. 8767–8777, 2017.
- DALTON, P. Fragrance perception: From the nose to the brain. *Journal of Cosmetic Science*, v. 51, n. 2, p. 141–151, 2000.
- DEVOS, M.; ROUAULT, J.; LAFFORT, P. *Standardized olfactory power law exponents*. [S.l.]: Editions Universitaires-Science, 2002.
- FERRARINI, F.; FLÔRES, G. B.; MUNIZ, A. R.; SOARES, R. P. de. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. *AIChE Journal*, v. 64, n. 9, p. 3443–3455, 2018.
- FERREIRA, O.; MACEDO, E.; BOTTINI, S. Extension of the A-UNIFAC model to mixtures of cross- and self-associating compounds. *Fluid Phase Equilibria*, v. 227, n. 2, p. 165–176, 2005.
- FINGERHUT, R.; CHEN, W.-L.; SCHEDEMANN, A.; CORDES, W.; RAREY, J.; HSIEH, C.-M.; VRABEC, J.; LIN, S.-T. Comprehensive Assessment of COSMO-SAC Models for Predictions of Fluid-Phase Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 35, p. 9868–9884, 2017.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1086–1099, 1975.
- FRENKEL, M.; CHIRICO, R. D.; DIKY, V.; YAN, X.; DONG, Q.; MUZNY, C. ThermoData Engine (TDE): Software Implementation of the Dynamic Data Evaluation Concept. *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 45, n. 4, p. 816–838, 2005.
- GEMERT, L. van. *Compilations of Odour Threshold Values in Air, Water and Other Media*. [S.l.]: Boelens Aroma Chemical Information Service, 2003.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. D. 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.
- GERBER, R. P.; SOARES, R. P. Assessing the reliability of predictive activity coefficient models for molecules consisting of several functional groups. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 1, p. 1–11, 2013.

- GOMES, G. H. M. Monografia (Bacharel em Engenharia Química), *Produção e análise sensorial de perfume artesanal a partir de matérias-primas vegetais como a damiana, cravo da índia e laranja*. 2019. 58 p.
- GOMES, P. B.; MATA, V. G.; RODRIGUES, A. E. Experimental validation of perfumery ternary diagram methodology. *AIChE Journal*, 2008.
- GONÇALVES, D.; COSTA, P.; BEJAR, C. L.; BOCQUET, A.; RODRIGUES, C. E. C.; RODRIGUES, A. E. Air Diffusion of Aroma-Active Components from Crude Citrus Essential Oils and Their Extract Phases Obtained by Solvent Extraction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 16, p. 5670–5679, 2018.
- GREENSEMANN, H.; GMEHLING, J. Performance of a Conductor-Like Screening Model for Real Solvents Model in Comparison to Classical Group Contribution Methods. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 5, p. 1610–1624, 2005.
- GROSCHE, W. Determination of Potent Odourants in Foods by Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA) and Calculation of Odour Activity Values (OAVs). *Flavour and Fragrance Journal*, v. 9, n. 4, p. 147–158, 1994.
- GUPTA, C.; PRAKASH, D.; GUPTA, S. A Biotechnological Approach to Microbial Based Perfumes and Flavours. *Journal of Microbiology & Experimentation*, v. 2, p. 1–8, 2015.
- ISAAC, V.; CHIARI, B. G.; MAGNANI, C.; CORRÊA, M. A. Análise sensorial como ferramenta útil no desenvolvimento de cosméticos. *Revista de Ciências Farmacéuticas Básica e Aplicada*, v. 33, n. 4, p. 479–488, 2012.
- JAKOB, A.; GREENSEMANN, H.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Further Development of Modified UNIFAC (Dortmund): Revision and Extension 6. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 45, n. 23, p. 7924–7933, 2006.
- KEHIAIAN, H. Group contribution methods for liquid mixtures: A critical review. *Fluid Phase Equilibria*, v. 13, p. 243–252, 1983.
- 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.
- KLAMT, A.; SCHÜRMANN, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, p. 799–805, 1993.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and chemical thermodynamics*. 2. ed. [S.l.]: Wiley, 2013. 704 p.
- LEÃO, F. *Marketing olfativo: guia para aromatização de ambientes*. [S.l.]: Editora Senac São Paulo, 2019.
- LENOCHOVÁ, P.; VOHNOUTOVÁ, P.; ROBERTS, S. C.; OBERZAUCHER, E.; GRAMMER, K.; HAVLÍČEK, J. Psychology of fragrance use: Perception of individual odor and perfume blends reveals a mechanism for idiosyncratic effects on fragrance choice. *PLoS ONE*, v. 7, n. 3, p. 1–10, 2012.

- LEWIS, G. N. The Law of Physico-Chemical Change. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, v. 37, n. 3, p. 49, 1901.
- LIANG, H. H.; LI, J. Y.; WANG, L. H.; LIN, S. T.; HSIEH, C. M. Improvement to PR+COSMOSAC EOS for Predicting the Vapor Pressure of Nonelectrolyte Organic Solids and Liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 58, n. 12, p. 5030–5040, 2019.
- 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.
- MAPA. Resolução RDC nº 5, de 15 de janeiro de 2007. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*, v. 2007, p. ANEXO, 2007.
- MATA, V. G.; GOMES, P. B.; RODRIGUES, A. E. Engineering perfumes. *AIChE Journal*, v. 51, n. 10, p. 2834–2852, 2005.
- MATA, V. G.; RODRIGUES, A. E. A new methodology for the definition of odor zones in perfumery ternary diagrams. *AIChE Journal*, v. 52, n. 8, p. 2938–2948, 2006.
- OLIVEIRA, N. C.; SOARES, R. d. P. *Correlation of vapor-liquid equilibrium data of amines in organic and aqueous mixtures with the F-SAC model*. 2019.
- PAVELA, R. Essential oils for the development of eco-friendly mosquito larvicides: A review. *Industrial Crops and Products*, Elsevier B.V., v. 76, p. 174–187, 2015.
- PEREIRA, J.; COSTA, P.; LOUREIRO, J. M.; RODRIGUES, A. E. Modelling diffusion of fragrances: A radial perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 97, n. 1, p. 351–360, 2019.
- PLUTOWSKA, B.; WARDENCKI, W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages – A review. *Food Chemistry*, v. 107, n. 1, p. 449–463, 2008.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. [S.l.]: McGraw-Hill, 2001.
- PRAUSNITZ, J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Third. [S.l.]: Prentice-Hall, 1999.
- RUTH, S. M. van. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review. *Biomolecular Engineering*, v. 17, n. 4-5, p. 121–128, 2001.
- SCHNEIDER, R.; GERBER, R.; SOARES, R. d. P. Extension of the f-sac model to ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, Elsevier, v. 477, p. 87–97, 2018.
- SILVA, J. A. da; MACEDO, L. de. A função-potência na percepção: significado e procedimentos de cálculo do expoente. *Arquivos Brasileiros de Psicologia*, v. 34, n. 4, p. 27–45, 1982.

- SMITH, J.; NESS, H. V.; ABBOTT, M. *Introdução a termodinâmica da engenharia química*. [S.l.]: LTC, 2007.
- SOARES, R. D. P. The combinatorial term for COSMO-based activity coefficient models. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p. 3060–3063, 2011.
- SOARES, R. D. P.; BALADÃO, L. F.; STAUDT, P. B. A pairwise surface contact equation of state: COSMO-SAC-Phi. *Fluid Phase Equilibria*, v. 488, n. 1, p. 13–26, 2019.
- SOARES, R. de P.; FLÔRES, G. B.; XAVIER, V. B.; PELISSER, E. N.; FERRARINI, F.; STAUDT, P. B. *lvpp/sigma: LVPP sigma-profile database (18.07)*. Zenodo, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.3613786>>.
- SOWNDHARARAJAN, K.; KIM, S. Influence of fragrances on human psychophysiological activity: With special reference to human electroencephalographic response. *Scientia Pharmaceutica*, v. 84, n. 4, p. 724–751, 2016.
- STAUDT, P. B.; SIMÕES, R. L.; JACQUES, L.; CARDOZO, N. S.; SOARES, R. d. P. Predicting phase equilibrium for polymer solutions using COSMO-SAC. *Fluid Phase Equilibria*, p. 75–84, 2018.
- STEVENS, S. S. On the psychophysical law. *Psychological Review*, v. 64, n. 3, p. 153–181, 1957.
- TEIXEIRA, M.; RODRÍGUEZ, O.; GOMES, P.; MATA, V.; RODRIGUES, A. E. *Perfume Engineering: Design, Performance & Classification*. [S.l.]: Elsevier, 2013. 160 p.
- TEIXEIRA, M. A.; BARRAULT, L.; RODRÍGUEZ, O.; CARVALHO, C. C.; RODRIGUES, A. E. Perfumery radar 2.0: A step toward fragrance design and classification. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; MATA, V. G.; RODRIGUES, A. E. Perfumery quaternary diagrams for engineering perfumes. *AIChE Journal*, 2009.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; MATA, V. G.; RODRIGUES, A. E. The diffusion of perfume mixtures and the odor performance. *Chemical Engineering Science*, 2009.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; MOTA, F. L.; MACEDO, E. A.; RODRIGUES, A. E. Evaluation of Group-Contribution Methods To Predict VLE and Odor Intensity of Fragrances. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 15, p. 9390–9402, 2011.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; RODRIGUES, A. E.; SELWAY, R. L.; RIVEROLL, M.; CHIEFFI, A. Prediction model for the odor intensity of fragrance mixtures: A valuable tool for perfumed product design. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013.
- TOCHIGI, K.; TIEGS, D.; GMEHLING, J.; KOJIMA, K. Determination of new ASOG parameters. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 23, n. 4, p. 453–463, 1990.

- WANG, L. H.; HSIEH, C. M.; LIN, S. T. Improved Prediction of Vapor Pressure for Pure Liquids and Solids from the PR+COSMOSAC Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 41, p. 10115–10125, 2015.
- WANG, S.; LIN, S.-T.; WATANASIRI, S.; CHEN, C.-C. Use of GAMESS/COSMO program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. *Fluid Phase Equilibria*, v. 276, n. 1, p. 37–45, 2009.
- WU, J.; WANG, L.; CHEN, X.; WEI, X.; LIANG, J.; TONG, Z. Measurement and correlation of isobaric vapor–liquid equilibrium for camphene, (+)-3-carene, and (±)-limonene systems. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 64, 2019.
- XAVIER, V. B. *Investigação sobre compostos voláteis de espécies de Baccharis nativas do Rio Grande do Sul*. 104 p. Tese (Dissertação de mestrado.) — Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil., 2011.
- XAVIER, V. B. *Análise cromatográfica/olfatométrica do potencial aromático de extratos naturais livres e incorporados a materiais pela impregnação supercrítica*. 160 p. Tese (Tese de doutorado.) — Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil., 2016.
- XAVIER, V. B.; STAUDT, P. B.; SOARES, R. D. P. Predicting VLE and Odor Intensity of Mixtures Containing Fragrances with COSMO-SAC. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society, v. 59, p. 2145–2154, 2020.
- XIONG, R.; SANDLER, S. I.; BURNETT, R. I. An improvement to COSMO-SAC for predicting thermodynamic properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 19, p. 8265–8278, 2014.
- YAO, G.; WANG, L.; CHEN, X.; LIAO, D.; WEI, X.; LIANG, J.; TONG, Z. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibrium data for binary and ternary systems composed of (-)- β -caryophyllene, p-cymene and 3-carene at 101.33 kPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Elsevier Ltd, v. 128, p. 215–224, 2019.

Apêndice A

Dados de ELV - Primeira parte

Neste apêndice estão apresentados os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) obtidos na literatura por Teixeira et al. (2011).

Tabela A.1: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS1 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{LOH} | x_{Pin} | y_{LOH} | y_{Pin} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 | $2,04 \times 10^{-1}$ | $7,96 \times 10^{-1}$ | $2,01 \times 10^{-2}$ | $9,80 \times 10^{-1}$ |
| 2 | $5,84 \times 10^{-1}$ | $4,16 \times 10^{-1}$ | $5,29 \times 10^{-2}$ | $9,47 \times 10^{-1}$ |
| 3 | $7,64 \times 10^{-1}$ | $2,36 \times 10^{-1}$ | $1,03 \times 10^{-1}$ | $8,97 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.2: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS2 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{LOH} | y_{Lim} | y_{LOH} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 4 | $8,02 \times 10^{-1}$ | $1,98 \times 10^{-1}$ | $9,43 \times 10^{-1}$ | $5,67 \times 10^{-2}$ |
| 5 | $4,21 \times 10^{-1}$ | $5,79 \times 10^{-1}$ | $8,49 \times 10^{-1}$ | $1,51 \times 10^{-1}$ |
| 6 | $2,45 \times 10^{-1}$ | $7,55 \times 10^{-1}$ | $7,46 \times 10^{-1}$ | $2,54 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.3: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS3 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{Pin} | y_{Lim} | y_{Pin} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 7 | $2,12 \times 10^{-1}$ | $7,88 \times 10^{-1}$ | $9,66 \times 10^{-2}$ | $9,03 \times 10^{-1}$ |
| 8 | $5,33 \times 10^{-1}$ | $4,67 \times 10^{-1}$ | $2,93 \times 10^{-1}$ | $7,07 \times 10^{-1}$ |
| 9 | $7,64 \times 10^{-1}$ | $2,36 \times 10^{-1}$ | $5,26 \times 10^{-1}$ | $4,74 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.4: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS4 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{LOH} | x_{Pin} | y_{Lim} | y_{LOH} | y_{Pin} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 10 | $1,83 \times 10^{-1}$ | $6,34 \times 10^{-1}$ | $1,82 \times 10^{-1}$ | $2,20 \times 10^{-1}$ | $8,40 \times 10^{-2}$ | $6,96 \times 10^{-1}$ |
| 11 | $4,38 \times 10^{-1}$ | $2,14 \times 10^{-1}$ | $3,48 \times 10^{-1}$ | $2,95 \times 10^{-1}$ | $3,21 \times 10^{-2}$ | $6,73 \times 10^{-1}$ |
| 12 | $1,28 \times 10^{-1}$ | $6,25 \times 10^{-2}$ | $8,09 \times 10^{-1}$ | $5,59 \times 10^{-2}$ | $1,14 \times 10^{-2}$ | $9,33 \times 10^{-1}$ |
| 13 | $8,53 \times 10^{-1}$ | $6,38 \times 10^{-2}$ | $8,32 \times 10^{-2}$ | $7,50 \times 10^{-1}$ | $2,08 \times 10^{-2}$ | $2,29 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.5: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS5 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Pin} | x_{Ger} | y_{Pin} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 14 | $8,08 \times 10^{-1}$ | $1,92 \times 10^{-1}$ | $9,98 \times 10^{-1}$ | $2,44 \times 10^{-3}$ |
| 15 | $4,22 \times 10^{-1}$ | $5,78 \times 10^{-1}$ | $9,95 \times 10^{-1}$ | $5,31 \times 10^{-3}$ |
| 16 | $1,94 \times 10^{-1}$ | $8,06 \times 10^{-1}$ | $9,89 \times 10^{-1}$ | $1,14 \times 10^{-2}$ |

Tabela A.6: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS6 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{Pin} | x_{Ger} | y_{Lim} | y_{Pin} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 17 | $1,44 \times 10^{-1}$ | $1,68 \times 10^{-1}$ | $6,88 \times 10^{-1}$ | $2,11 \times 10^{-1}$ | $7,79 \times 10^{-1}$ | $1,47 \times 10^{-2}$ |
| 18 | $4,67 \times 10^{-1}$ | $2,96 \times 10^{-1}$ | $2,37 \times 10^{-1}$ | $3,55 \times 10^{-1}$ | $6,40 \times 10^{-1}$ | $4,59 \times 10^{-3}$ |
| 19 | $1,35 \times 10^{-1}$ | $7,83 \times 10^{-1}$ | $8,22 \times 10^{-2}$ | $6,30 \times 10^{-2}$ | $9,35 \times 10^{-1}$ | $2,18 \times 10^{-3}$ |
| 20 | $8,78 \times 10^{-1}$ | $5,47 \times 10^{-2}$ | $6,70 \times 10^{-2}$ | $8,33 \times 10^{-1}$ | $1,62 \times 10^{-1}$ | $5,90 \times 10^{-3}$ |

Tabela A.7: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS7 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{LOH} | x_{Pin} | x_{Ger} | y_{LOH} | y_{Pin} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 21 | $1,66 \times 10^{-1}$ | $1,85 \times 10^{-1}$ | $6,49 \times 10^{-1}$ | $1,69 \times 10^{-2}$ | $9,68 \times 10^{-1}$ | $1,47 \times 10^{-2}$ |
| 22 | $4,37 \times 10^{-1}$ | $3,57 \times 10^{-1}$ | $2,06 \times 10^{-1}$ | $3,53 \times 10^{-2}$ | $9,60 \times 10^{-1}$ | $4,59 \times 10^{-3}$ |
| 23 | $1,41 \times 10^{-1}$ | $7,84 \times 10^{-1}$ | $7,51 \times 10^{-2}$ | $1,32 \times 10^{-2}$ | $9,85 \times 10^{-1}$ | $2,18 \times 10^{-3}$ |
| 24 | $8,45 \times 10^{-1}$ | $7,95 \times 10^{-2}$ | $7,53 \times 10^{-2}$ | $1,64 \times 10^{-1}$ | $8,30 \times 10^{-1}$ | $5,90 \times 10^{-3}$ |

Tabela A.8: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS8 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{LOH} | x_{Ger} | y_{LOH} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 25 | $7,79 \times 10^{-1}$ | $2,21 \times 10^{-1}$ | $9,40 \times 10^{-1}$ | $5,99 \times 10^{-2}$ |
| 26 | $3,65 \times 10^{-1}$ | $6,35 \times 10^{-1}$ | $7,61 \times 10^{-1}$ | $2,39 \times 10^{-1}$ |
| 27 | $1,97 \times 10^{-1}$ | $8,03 \times 10^{-1}$ | $5,73 \times 10^{-1}$ | $4,27 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.9: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS9 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{Ger} | y_{Lim} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 28 | $8,13 \times 10^{-1}$ | $1,87 \times 10^{-1}$ | $9,72 \times 10^{-1}$ | $2,79 \times 10^{-2}$ |
| 29 | $4,23 \times 10^{-1}$ | $5,77 \times 10^{-1}$ | $9,70 \times 10^{-1}$ | $3,05 \times 10^{-1}$ |
| 30 | $1,78 \times 10^{-1}$ | $8,22 \times 10^{-1}$ | $9,43 \times 10^{-1}$ | $5,70 \times 10^{-2}$ |

Tabela A.10: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS10 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{LOH} | x_{Ger} | y_{Lim} | y_{LOH} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 31 | $1,65 \times 10^{-1}$ | $1,46 \times 10^{-1}$ | $6,88 \times 10^{-1}$ | $8,96 \times 10^{-1}$ | $5,78 \times 10^{-2}$ | $4,61 \times 10^{-2}$ |
| 32 | $3,75 \times 10^{-1}$ | $3,86 \times 10^{-1}$ | $2,39 \times 10^{-1}$ | $8,85 \times 10^{-2}$ | $1,60 \times 10^{-1}$ | $9,73 \times 10^{-3}$ |
| 33 | $8,27 \times 10^{-1}$ | $1,14 \times 10^{-1}$ | $5,88 \times 10^{-2}$ | $9,66 \times 10^{-1}$ | $3,00 \times 10^{-2}$ | $3,80 \times 10^{-3}$ |
| 34 | $8,73 \times 10^{-2}$ | $8,47 \times 10^{-1}$ | $6,54 \times 10^{-2}$ | $4,73 \times 10^{-1}$ | $5,13 \times 10^{-1}$ | $1,35 \times 10^{-2}$ |

Tabela A.11: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS11 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{LOH} | x_{Pin} | x_{Ger} | y_{Lim} | y_{LOH} | y_{Pin} | y_{Ger} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 35 | $9,95 \times 10^{-2}$ | $5,28 \times 10^{-1}$ | $6,72 \times 10^{-2}$ | $3,06 \times 10^{-1}$ | $2,50 \times 10^{-1}$ | $1,33 \times 10^{-1}$ | $6,01 \times 10^{-1}$ | $1,50 \times 10^{-2}$ |
| 36 | $1,87 \times 10^{-1}$ | $2,13 \times 10^{-1}$ | $1,03 \times 10^{-1}$ | $4,97 \times 10^{-1}$ | $3,36 \times 10^{-1}$ | $4,23 \times 10^{-2}$ | $6,09 \times 10^{-1}$ | $1,29 \times 10^{-2}$ |
| 37 | $1,56 \times 10^{-1}$ | $7,51 \times 10^{-2}$ | $5,30 \times 10^{-2}$ | $7,16 \times 10^{-1}$ | $4,40 \times 10^{-1}$ | $1,56 \times 10^{-2}$ | $5,21 \times 10^{-1}$ | $2,39 \times 10^{-2}$ |
| 38 | $5,84 \times 10^{-1}$ | $4,93 \times 10^{-2}$ | $7,53 \times 10^{-2}$ | $2,92 \times 10^{-1}$ | $7,04 \times 10^{-1}$ | $7,86 \times 10^{-3}$ | $2,79 \times 10^{-1}$ | $8,89 \times 10^{-3}$ |
| 39 | $2,31 \times 10^{-1}$ | $1,26 \times 10^{-1}$ | $5,13 \times 10^{-1}$ | $1,30 \times 10^{-1}$ | $1,39 \times 10^{-1}$ | $1,41 \times 10^{-2}$ | $8,44 \times 10^{-1}$ | $3,04 \times 10^{-3}$ |
| 40 | $2,94 \times 10^{-1}$ | $5,05 \times 10^{-2}$ | $1,43 \times 10^{-1}$ | $5,13 \times 10^{-1}$ | $3,92 \times 10^{-1}$ | $6,13 \times 10^{-3}$ | $5,93 \times 10^{-1}$ | $9,13 \times 10^{-3}$ |

Tabela A.12: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS12 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Pin} | $x_{Lin,ac}$ | y_{Pin} | $y_{Lin,ac}$ |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 41 | $8,54 \times 10^{-1}$ | $1,46 \times 10^{-1}$ | $9,90 \times 10^{-1}$ | $1,03 \times 10^{-2}$ |
| 42 | $5,02 \times 10^{-1}$ | $4,98 \times 10^{-1}$ | $9,49 \times 10^{-1}$ | $5,11 \times 10^{-2}$ |
| 43 | $2,78 \times 10^{-1}$ | $7,22 \times 10^{-1}$ | $8,95 \times 10^{-1}$ | $1,05 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.13: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS13 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | $x_{Lin,ac}$ | y_{Lim} | $y_{Lin,ac}$ |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 44 | $8,29 \times 10^{-1}$ | $1,71 \times 10^{-1}$ | $9,53 \times 10^{-1}$ | $4,65 \times 10^{-2}$ |
| 45 | $4,75 \times 10^{-1}$ | $5,25 \times 10^{-1}$ | $8,30 \times 10^{-1}$ | $1,70 \times 10^{-1}$ |
| 46 | $2,75 \times 10^{-1}$ | $7,25 \times 10^{-1}$ | $6,96 \times 10^{-1}$ | $3,04 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.14: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS14 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{Pin} | $x_{Lin,ac}$ | y_{Lim} | y_{Pin} | $y_{Lin,ac}$ |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 47 | $1,89 \times 10^{-1}$ | $2,07 \times 10^{-1}$ | $6,04 \times 10^{-1}$ | $1,95 \times 10^{-1}$ | $7,16 \times 10^{-1}$ | $8,88 \times 10^{-2}$ |
| 48 | $4,67 \times 10^{-1}$ | $3,58 \times 10^{-1}$ | $1,75 \times 10^{-1}$ | $3,10 \times 10^{-1}$ | $6,73 \times 10^{-1}$ | $1,68 \times 10^{-2}$ |
| 49 | $1,19 \times 10^{-1}$ | $8,39 \times 10^{-1}$ | $4,22 \times 10^{-2}$ | $5,28 \times 10^{-2}$ | $9,45 \times 10^{-1}$ | $2,70 \times 10^{-3}$ |
| 50 | $8,64 \times 10^{-1}$ | $9,16 \times 10^{-2}$ | $4,44 \times 10^{-2}$ | $7,54 \times 10^{-1}$ | $2,39 \times 10^{-1}$ | $6,25 \times 10^{-3}$ |

Tabela A.15: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS15 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{LOH} | x_{Ger} | x_{EtOH} | y_{Lim} | y_{LOH} | y_{Ger} | y_{EtOH} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 51 | $1,41 \times 10^{-1}$ | $2,24 \times 10^{-1}$ | $2,77 \times 10^{-1}$ | $3,58 \times 10^{-1}$ | $4,77 \times 10^{-2}$ | $4,45 \times 10^{-3}$ | $1,09 \times 10^{-3}$ | $9,47 \times 10^{-1}$ |
| 52 | $1,38 \times 10^{-1}$ | $1,04 \times 10^{-1}$ | $4,20 \times 10^{-1}$ | $3,37 \times 10^{-1}$ | $5,07 \times 10^{-2}$ | $2,01 \times 10^{-3}$ | $1,73 \times 10^{-3}$ | $9,46 \times 10^{-1}$ |
| 53 | $1,82 \times 10^{-1}$ | $1,08 \times 10^{-1}$ | $4,70 \times 10^{-1}$ | $2,40 \times 10^{-1}$ | $7,65 \times 10^{-2}$ | $2,68 \times 10^{-3}$ | $2,59 \times 10^{-3}$ | $9,18 \times 10^{-1}$ |
| 54 | $1,53 \times 10^{-1}$ | $1,00 \times 10^{-1}$ | $3,61 \times 10^{-1}$ | $3,86 \times 10^{-1}$ | $4,98 \times 10^{-2}$ | $1,89 \times 10^{-3}$ | $1,31 \times 10^{-3}$ | $9,47 \times 10^{-1}$ |
| 55 | $2,06 \times 10^{-1}$ | $2,36 \times 10^{-1}$ | $1,19 \times 10^{-1}$ | $4,39 \times 10^{-1}$ | $6,44 \times 10^{-2}$ | $6,05 \times 10^{-3}$ | $3,82 \times 10^{-4}$ | $9,29 \times 10^{-1}$ |
| 56 | $5,99 \times 10^{-2}$ | $1,28 \times 10^{-1}$ | $2,42 \times 10^{-1}$ | $5,70 \times 10^{-1}$ | $2,68 \times 10^{-2}$ | $2,67 \times 10^{-3}$ | $8,81 \times 10^{-4}$ | $9,70 \times 10^{-1}$ |
| 57 | $1,91 \times 10^{-1}$ | $1,35 \times 10^{-1}$ | $2,62 \times 10^{-1}$ | $4,12 \times 10^{-1}$ | $6,71 \times 10^{-2}$ | $3,24 \times 10^{-3}$ | $1,07 \times 10^{-3}$ | $9,29 \times 10^{-1}$ |
| 58 | $3,61 \times 10^{-1}$ | $1,27 \times 10^{-1}$ | $1,42 \times 10^{-1}$ | $3,70 \times 10^{-1}$ | $9,11 \times 10^{-2}$ | $3,38 \times 10^{-3}$ | $5,09 \times 10^{-4}$ | $9,05 \times 10^{-1}$ |

Tabela A.16: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema FS16 (TEIXEIRA et al., 2011).

| No. | x_{Lim} | x_{Ger} | x_{EtOH} | x_{Van} | y_{Lim} | y_{Ger} | y_{EtOH} | y_{Van} |
|-----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 59 | $2,03 \times 10^{-2}$ | $2,27 \times 10^{-1}$ | $6,63 \times 10^{-1}$ | $9,03 \times 10^{-2}$ | $1,21 \times 10^{-2}$ | $3,90 \times 10^{-4}$ | $9,88 \times 10^{-1}$ | $6,53 \times 10^{-7}$ |
| 60 | $2,67 \times 10^{-2}$ | $2,47 \times 10^{-1}$ | $6,39 \times 10^{-1}$ | $8,71 \times 10^{-2}$ | $1,49 \times 10^{-2}$ | $3,84 \times 10^{-4}$ | $9,85 \times 10^{-1}$ | $2,67 \times 10^{-7}$ |
| 61 | $1,33 \times 10^{-2}$ | $4,93 \times 10^{-1}$ | $4,35 \times 10^{-1}$ | $5,92 \times 10^{-2}$ | $6,63 \times 10^{-3}$ | $7,43 \times 10^{-4}$ | $9,93 \times 10^{-1}$ | $4,90 \times 10^{-7}$ |
| 62 | $3,27 \times 10^{-1}$ | $1,56 \times 10^{-1}$ | $4,56 \times 10^{-1}$ | $6,21 \times 10^{-2}$ | $7,84 \times 10^{-2}$ | $1,38 \times 10^{-3}$ | $9,20 \times 10^{-1}$ | $7,28 \times 10^{-7}$ |
| 63 | $2,06 \times 10^{-1}$ | $1,84 \times 10^{-1}$ | $5,37 \times 10^{-1}$ | $7,31 \times 10^{-2}$ | $6,52 \times 10^{-2}$ | $1,61 \times 10^{-3}$ | $9,33 \times 10^{-1}$ | $9,17 \times 10^{-7}$ |
| 64 | $5,27 \times 10^{-1}$ | $1,90 \times 10^{-1}$ | $2,48 \times 10^{-1}$ | $3,38 \times 10^{-2}$ | $8,83 \times 10^{-2}$ | $1,93 \times 10^{-3}$ | $9,10 \times 10^{-1}$ | $1,28 \times 10^{-6}$ |
| 65 | $1,66 \times 10^{-1}$ | $6,53 \times 10^{-1}$ | $1,60 \times 10^{-1}$ | $2,17 \times 10^{-2}$ | $8,20 \times 10^{-2}$ | $1,81 \times 10^{-2}$ | $9,00 \times 10^{-1}$ | $3,94 \times 10^{-6}$ |

Apêndice B

Dados de ELV - Segunda parte - Primeiro estudo

Neste apêndice estão apresentados os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) das misturas binárias: (1) p-cimeno + (-)- β -cariofileno, (2) 3-carene + (-)- β -cariofileno e (3) 3-carene + p-cimeno obtidos na literatura por Yao et al. (2019).

Tabela B.1: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) das misturas binárias: (1) p-cimeno + (-)- β -cariofileno, (2) 3-carene + (-)- β -cariofileno e (3) 3-carene + p-cimeno (YAO et al., 2019).

| No. | T_1 (K) | x_1 | y_1 | T_2 (K) | x_2 | y_2 | T_3 (K) | x_3 | y_3 |
|-----|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| 1 | 528,78 | 0,0000 | 0,0000 | 528,78 | 0,0000 | 0,0000 | 450,28 | 0,0000 | 0,0000 |
| 2 | 520,85 | 0,0381 | 0,1825 | 520,39 | 0,0367 | 0,1978 | 449,79 | 0,0407 | 0,0514 |
| 3 | 515,34 | 0,0672 | 0,3032 | 515,31 | 0,0560 | 0,2822 | 449,27 | 0,0915 | 0,1027 |
| 4 | 508,06 | 0,1110 | 0,4355 | 509,23 | 0,0837 | 0,3952 | 449,08 | 0,1211 | 0,1487 |
| 5 | 502,06 | 0,1554 | 0,5426 | 502,54 | 0,1215 | 0,5054 | 448,77 | 0,1649 | 0,1889 |
| 6 | 496,53 | 0,1886 | 0,6003 | 496,05 | 0,1639 | 0,6077 | 448,57 | 0,2177 | 0,2387 |
| 7 | 486,17 | 0,2729 | 0,7224 | 484,06 | 0,2446 | 0,7266 | 448,05 | 0,2844 | 0,3165 |
| 8 | 477,93 | 0,3618 | 0,7995 | 474,33 | 0,3340 | 0,8004 | 447,74 | 0,3795 | 0,4149 |
| 9 | 474,71 | 0,4072 | 0,8279 | 470,92 | 0,3689 | 0,8298 | 447,43 | 0,4368 | 0,4590 |
| 10 | 471,51 | 0,4466 | 0,8514 | 466,51 | 0,4233 | 0,8588 | 447,23 | 0,4826 | 0,5102 |
| 11 | 468,02 | 0,5003 | 0,8730 | 463,62 | 0,4721 | 0,8782 | 447,03 | 0,5287 | 0,5499 |
| 12 | 465,85 | 0,5310 | 0,8938 | 460,02 | 0,5369 | 0,9024 | 446,73 | 0,5608 | 0,5855 |
| 13 | 460,80 | 0,6423 | 0,9266 | 454,72 | 0,6238 | 0,9267 | 446,41 | 0,6327 | 0,6608 |
| 14 | 456,98 | 0,7455 | 0,9481 | 451,42 | 0,7556 | 0,9501 | 446,10 | 0,7280 | 0,7534 |
| 15 | 455,65 | 0,7954 | 0,9594 | 451,01 | 0,7942 | 0,9520 | 445,89 | 0,7840 | 0,8015 |
| 16 | 453,90 | 0,8391 | 0,9695 | 448,85 | 0,8439 | 0,9611 | 445,68 | 0,8191 | 0,8309 |
| 17 | 452,36 | 0,9006 | 0,9807 | 448,44 | 0,8585 | 0,9636 | 445,48 | 0,8625 | 0,8754 |
| 18 | 451,02 | 0,9436 | 0,9883 | 446,90 | 0,8970 | 0,9724 | 444,96 | 0,9092 | 0,9187 |
| 19 | 450,28 | 1,0000 | 1,0000 | 446,32 | 0,9254 | 0,9777 | 444,44 | 1,0000 | 1,0000 |
| 20 | - | - | - | 444,44 | 1,0000 | 1,0000 | - | - | - |

Apêndice C

Dados de ELV - Segunda parte - Segundo estudo

Neste apêndice estão apresentados os dados experimentais de ELV das misturas binárias: (1) canfeno + (\pm)-limoneno, (2) canfeno + (+)-3-careno e (3) (\pm)-limoneno + (+)-3-careno obtidos na literatura por Wu et al. (2019).

Tabela C.1: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) das misturas binárias: (1) canfeno + (\pm)-limoneno, (2) canfeno + (+)-3-careno e (3) (\pm)-limoneno + (+)-3-careno (WU et al., 2019).

| No. | T_1 (K) | x_1 | y_1 | T_2 (K) | x_2 | y_2 | T_3 (K) | x_3 | y_3 |
|-----|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| 1 | 449,33 | 0,0000 | 0,0000 | 442,62 | 0,0000 | 0,0000 | 442,56 | 0,0000 | 0,0000 |
| 2 | 448,15 | 0,0380 | 0,0730 | 441,90 | 0,0491 | 0,0661 | 442,79 | 0,0395 | 0,0351 |
| 3 | 446,89 | 0,0740 | 0,1339 | 441,24 | 0,0988 | 0,1290 | 443,01 | 0,0815 | 0,0725 |
| 4 | 445,81 | 0,1073 | 0,1856 | 440,73 | 0,1402 | 0,1783 | 443,45 | 0,1704 | 0,1518 |
| 5 | 444,23 | 0,1583 | 0,2573 | 440,34 | 0,1721 | 0,2160 | 443,75 | 0,2312 | 0,2065 |
| 6 | 443,14 | 0,1973 | 0,3071 | 440,06 | 0,1951 | 0,2425 | 444,15 | 0,2986 | 0,2678 |
| 7 | 442,28 | 0,2368 | 0,3536 | 439,04 | 0,2841 | 0,3413 | 444,35 | 0,3338 | 0,3009 |
| 8 | 441,81 | 0,2565 | 0,3758 | 438,61 | 0,3241 | 0,3838 | 444,63 | 0,3819 | 0,3447 |
| 9 | 441,10 | 0,2891 | 0,4096 | 438,02 | 0,3804 | 0,4419 | 444,85 | 0,4168 | 0,3775 |
| 10 | 440,15 | 0,3290 | 0,4510 | 437,52 | 0,4299 | 0,4917 | 445,15 | 0,4633 | 0,4216 |
| 11 | 439,53 | 0,3612 | 0,4819 | 436,90 | 0,4934 | 0,5537 | 445,35 | 0,4948 | 0,4519 |
| 12 | 438,08 | 0,4419 | 0,5546 | 436,28 | 0,5600 | 0,6167 | 445,88 | 0,5670 | 0,5227 |
| 13 | 437,70 | 0,4728 | 0,5810 | 435,69 | 0,6271 | 0,6788 | 446,33 | 0,6279 | 0,5839 |
| 14 | 436,55 | 0,5472 | 0,6427 | 435,09 | 0,6970 | 0,7416 | 446,43 | 0,6420 | 0,5983 |
| 15 | 435,89 | 0,5991 | 0,6833 | 434,78 | 0,7347 | 0,7751 | 446,65 | 0,6693 | 0,6264 |
| 16 | 435,58 | 0,6269 | 0,7041 | 434,19 | 0,8079 | 0,8388 | 447,08 | 0,7249 | 0,6848 |
| 17 | 435,13 | 0,6703 | 0,7383 | 433,72 | 0,8681 | 0,8902 | 447,63 | 0,7880 | 0,7530 |
| 18 | 434,78 | 0,7086 | 0,7674 | 433,25 | 0,9299 | 0,9420 | 447,82 | 0,8112 | 0,7787 |
| 19 | 434,30 | 0,7582 | 0,8055 | 432,92 | 0,9733 | 0,9780 | 448,15 | 0,8467 | 0,8185 |
| 20 | 433,99 | 0,7895 | 0,8299 | 432,72 | 1,0000 | 1,0000 | 448,55 | 0,8920 | 0,8705 |
| 21 | 433,89 | 0,8096 | 0,8454 | - | - | - | 449,01 | 0,9405 | 0,9276 |
| 22 | 433,45 | 0,8613 | 0,8868 | - | - | - | 449,32 | 0,9711 | 0,9645 |
| 23 | 432,89 | 0,9425 | 0,9528 | - | - | - | 449,57 | 1,0000 | 1,0000 |
| 24 | 432,58 | 1,0000 | 1,0000 | - | - | - | - | - | - |