

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

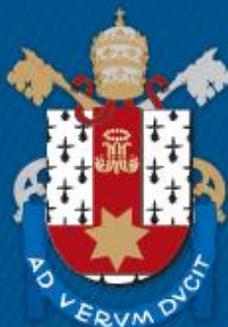
VICTOR HUGO SILVA RODRIGUES

**DESTILAÇÃO FRACIONADA EM BATELADA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA:  
EXPERIMENTOS, MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO**

Porto Alegre

2020

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



**DESTILAÇÃO FRACIONADA EM BATELADA DO ÓLEO ESSENCIAL  
DE CRAVO-DA-ÍNDIA: EXPERIMENTOS, MODELAGEM  
TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO**

**VICTOR HUGO SILVA RODRIGUES**  
ENGENHEIRO QUÍMICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**  
**Março, 2020**

## Ficha Catalográfica

R696d Rodrigues, Victor Hugo Silva

Destilação fracionada em batelada do óleo essencial de cravo-da-índia : experimentos, modelagem termodinâmica e simulação / Victor Hugo Silva Rodrigues . – 2020.

109 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Cassel.

1. Fracionamento. 2. Pressão de Vapor. 3. Coeficiente de Atividade.  
4. Equilíbrio de Fases. I. Cassel, Eduardo. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



## **DESTILAÇÃO FRACIONADA EM BATELADA DO ÓLEO ESSENCIAL DE CRAVO-DA-ÍNDIA: EXPERIMENTOS, MODELAGEM TERMODINÂMICA E SIMULAÇÃO**

**CANDIDATO: VICTOR HUGO SILVA RODRIGUES**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

**DR. EDUARDO CASSEL - ORIENTADOR**

### **BANCA EXAMINADORA**

**DRA. PAULA BETTIO STAUDT - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA -  
UFRGS**

**DRA. ALINE MACHADO LUCAS - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS**

**DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT - DO PGETEMA - PUCRS**

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

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, meus maiores exemplos e inspirações, e a todos aqueles que acreditaram em mim de alguma forma. Família, obrigado.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a todos os meus familiares, que sempre me deram forças e me incentivaram a acreditar em mim e no meu potencial.

Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado, mesmo quando estive distante.

Ao orientador Prof. Dr. Eduardo Cassel pelo apoio irrefutável e a confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Operações Unitárias (LOPE) da PUCRS pelo convívio diário, paciência, amizade e companheirismo nos momentos de necessidade e nervosismo, em especial ao Rafael Nolibos, Júlia Scopel, Arthur Cavassa, Caroline Finkler, Alexandre Timm, Aline Lucas e Guilherme Evaldt. Juntos podemos fazer coisas incríveis.

À CNPq pelo apoio financeiro durante a execução da pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>6</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>7</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
3.1. Óleos Essenciais.....	22
3.1.1. Óleo Essencial de Cravo-da-Índia .....	24
<b>3.2. Destilação .....</b>	<b>26</b>
3.2.1. Destilação em batelada.....	26
3.2.2. Destilação Fracionada a Vácuo .....	27
3.2.3. <i>Holdup</i> da coluna .....	28
3.2.4. Número de pratos teóricos.....	29
3.2.5. Análise de composição / CG/EM.....	29
<b>3.3. Equilíbrio de Fases.....</b>	<b>30</b>
3.3.1. Pressão de Vapor .....	32
3.3.2. Coeficiente de atividade.....	34
3.3.3. Determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor .....	36
<b>3.4. Simulação da destilação em batelada .....</b>	<b>38</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>40</b>
4.1. Curvas de pressão de vapor .....	40
4.2. Dados de equilíbrio líquido-vapor .....	43
4.3. Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor .....	47

4.3.1. Teste de consistência termodinâmica .....	49
<b>4.4. COSMO-SAC .....</b>	<b>50</b>
<b>4.5. Montagem estrutural da coluna de destilação.....</b>	<b>51</b>
<b>4.6. Obtenção dos parâmetros da coluna .....</b>	<b>55</b>
<b>4.7. Simulação .....</b>	<b>56</b>
<b>4.8. Fracionamento do óleo essencial .....</b>	<b>56</b>
<b>4.9. Análise dos compostos – CG/EM e CG/FID .....</b>	<b>57</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>5.1. Pressão de vapor dos componentes puros .....</b>	<b>59</b>
<b>5.2. Equilíbrio líquido-vapor .....</b>	<b>63</b>
5.2.1. Modelagem .....	65
5.2.2. Teste de consistência termodinâmica .....	69
5.2.3. COSMO-SAC.....	69
<b>5.3. Parâmetros da coluna .....</b>	<b>74</b>
<b>5.4. Composição do óleo essencial .....</b>	<b>74</b>
<b>5.5. Simulação .....</b>	<b>76</b>
<b>5.6. Fracionamento experimental do óleo essencial.....</b>	<b>80</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>86</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>88</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>99</b>
<b>APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O EUGENOL .....</b>	<b>100</b>
<b>APÊNDICE B – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O B-CARIOFILENO.....</b>	<b>101</b>
<b>APÊNDICE C – GRUPOS FUNCIONAIS DAS MOLÉCULAS DE EUGENOL E B-CARIOFILENO UTILIZADOS NO MÉTODO CSGC-PVR.....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE D – RESÍDUO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO MOLAR DO VAPOR DE EUGENOL EM 5 KPA.....</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE E – RESÍDUO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO MOLAR DO VAPOR DE EUGENOL EM 10 KPA.....</b>	<b>104</b>
<b>APÊNDICE F – RESÍDUO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO MOLAR DO VAPOR DE EUGENOL EM 20 KPA.....</b>	<b>105</b>

**APÊNDICE G – TABELA DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EXPERIMENTAIS E  
CALCULADOS PELOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A MISTURA BINÁRIA  
EUGENOL (1) / B-CARIOFILENO (2) A 5 KPA. ....106**

**APÊNDICE H – TABELA DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EXPERIMENTAIS E  
CALCULADOS PELOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A MISTURA BINÁRIA  
EUGENOL (1) / B-CARIOFILENO (2) A 10 KPA. ....107**

**APÊNDICE I – TABELA DOS COEFICIENTES DE ATIVIDADE EXPERIMENTAIS E  
CALCULADOS PELOS MODELOS TERMODINÂMICOS PARA A MISTURA BINÁRIA  
EUGENOL (1) / B-CARIOFILENO (2) A 20 KPA. ....108**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Estrutura química. a) eugenol, b) $\beta$ -cariofileno. Adaptado de Silva et al. (2010).....	24
Figura 3.2. Esquema genérico de destilação fracionada em batelada. Adaptado de Rossa (2019).....	27
Figura 3.3. Esquema genérico de um Ebuliômetro Fischer, modelo 602 (de Lima, 2007) .....	37
Figura 4.1. Ebuliômetro Fischer com banho termostatzado. ....	43
Figura 4.2. Esquema do ebuliômetro Fischer 602 (Oliveira, 2003). ....	44
Figura 4.3. (a) Coluna de destilação fracionada em batelada. (b) Coluna de destilação fracionada em batelada (representação esquemática) (Rossa, 2019). ...	52
Figura 4.4. Vidraria projetada para realizar a função de tanque de acúmulo, conectando a coluna de destilação com o condensador e direcionando o destilado para a válvula solenoide (Rossa, 2019). ....	53
Figura 4.5. Sistema de coleta. (a) vidraria de duas pontas (b) sistema de válvulas para alívio da pressão. Adaptado de Rossa (2019).....	54
Figura 5.1. Resultado da análise por TG-DTA do padrão de eugenol.....	59
Figura 5.2. Resultado da análise por TG-DTA do padrão de $\beta$ -cariofileno.....	60
Figura 5.3. Curva da pressão de vapor <i>versus</i> temperatura para o eugenol. ....	61
Figura 5.4. Curva da pressão de vapor <i>versus</i> temperatura para o $\beta$ -cariofileno.....	61
Figura 5.5. Curva da pressão de vapor <i>versus</i> temperatura para o eugenol – dois métodos.....	62
Figura 5.6. Curva da pressão de vapor <i>versus</i> temperatura para o $\beta$ -cariofileno - dois métodos.....	62
Figura 5.7 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2) à pressão de 5,0 kPa. ....	65
Figura 5.8 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2) à pressão de 10,0 kPa.....	66

- Figura 5.9 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) à pressão de 20,0 kPa.....67
- Figura 5.10. Imagens tridimensionais geradas pelo JCOSMO (Gerber e Soares, 2010) para visualização da distribuição de cagas. Da esquerda para direita, eugenol e  $\beta$ -cariofileno. ....70
- Figura 5.11. Perfil- $\sigma$  para eugenol e  $\beta$ -cariofileno segundo o método COSMO-SAC. Fonte: (JCOSMO, Gerber e Soares, 2010). ....70
- Figura 5.12. Equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), à pressão constante de 5,0 kPa. ....71
- Figura 5.13. Equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), à pressão constante de 10,0 kPa. ....72
- Figura 5.14. Equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), à pressão constante de 20,0 kPa. ....73
- Figura 5.15. Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia analisado por CG/EM. ....75
- Figura 5.16. Perfil de composição molar do destilado na simulação. (—) eugenol – Simulação 1; (—)  $\beta$ -cariofileno – Simulação 1; (.....) eugenol – Simulação 2; (.....)  $\beta$ -cariofileno – Simulação 2. ....78
- Figura 5.17. Perfil de composição do destilado na simulação para diferentes razões de refluxo. Em preto, valores de composição molar para o eugenol, e em vermelho, valores de composição molar para o  $\beta$ -cariofileno. ....79
- Figura 5.18. Nova estrutura da coluna de destilação em batelada.....81
- Figura 5.19. Composições molares de destilado da mistura eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2).....84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Dados do compostos eugenol e $\beta$ -cariofileno. Fonte: NIST (2019) .....	24
Tabela 5.1. Constantes da equação de Antoine estendida para os componentes puros e limites de temperatura .....	60
Tabela 5.2. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebulliômetro Fischer para a mistura binária eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2) a 5,0 kPa .....	63
Tabela 5.3. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebulliômetro Fischer para a mistura binária eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2) a 10,0 kPa .....	64
Tabela 5.4. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebulliômetro Fischer para a mistura binária eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2) a 20,0 kPa .....	64
Tabela 5.5. Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e desvios de temperatura e composição molar do vapor para a mistura eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2). .....	68
Tabela 5.6. Resultados dos testes de área e teste de pontos de consistência termodinâmica dos dados experimentais para o sistema eugenol (1) / $\beta$ -cariofileno (2) .....	69
Tabela 5.7. Resultados da análise por CG/EM do óleo essencial de cravo-da-índia. ....	76
Tabela 5.8. Dados da coluna de destilação, composição inicial da alimentação, pressão de operação, parâmetros do equipamento obtidos experimentalmente e modelo de coeficiente de atividade da mistura utilizados na simulação da destilação fracionada em batelada. ....	77
Tabela 5.9. Composições molares eugenol e $\beta$ -cariofileno nas amostras de destilado obtidas experimentalmente por destilação fracionada em batelada operando a 5,0 kPa usando razão de refluxo .....	82
Tabela 5.10. Composições molares de eugenol e $\beta$ -cariofileno nas amostras de destilado obtidas experimentalmente por destilação fracionada em batelada operando a 5,0 kPa fazendo coletas de 10 min .....	83
Tabela 5.11. Comparação entre as composições molares percentuais de destilado para cada fração obtida experimentalmente e na simulação. ....	83

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_{ij}$	Parâmetro ajustável dos modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC	
$A$	Coeficiente da equação de Antoine estendida A	
$A_{ij}$	Parâmetro de interação do modelo Wilson	
$b_{ij}$	Parâmetro ajustável do modelo NRTL, Wilson e UNIQUAC	K
$B$	Coeficiente da equação de Antoine estendida B	
$C$	Coeficiente da equação de Antoine estendida C	
$D$	Coeficiente da equação de Antoine estendida D	
$dm/dt$	Variação de massa com tempo	g/min
$E$	Coeficiente da equação de Antoine estendida E	
$F$	Coeficiente da equação de Antoine estendida F	
$F_{obj}$	Função objetivo da regressão linear	
$G$	Coeficiente da equação de Antoine estendida G	
$G^E$	Energia de Gibbs em excesso	
$K$	Constante da equação de Langmuir	$\text{Pa}\cdot\text{kg}^{-0,5}\cdot\text{mol}^{-0,5}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-0,5}$
$MM$	Massa molar	g/mol
$n$	Número de moles da solução	
$n_i$	Número de moles do componente i	
$p^{sat}$	Pressão de saturação (ou vapor)	kPa
$P_c^*$	Pressão crítica do modelo CSGC-PVR	kPa
$P_r^*$	Pressão de vapor do modelo CSGC-PVR	kPa
$q_i$	Parâmetro de área do componente puro do modelo UNIQUAC	
$r_i$	Parâmetro de volume do componente puro do modelo UNIQUAC	
$R$	Constante dos gases ideias	
$T$	Temperatura	K

$T_c^*$	Temperatura crítica do modelo CSGC-PVR	K
$T_r^*$	Temperatura do modelo CSGC-PVR	K
$V_i^L$	Volume do líquido saturado do componente i puro	
$x_i$	Fração molar do componente i no líquido	
$y_i$	Fração molar da substância i no vapor	
$z$	Número de coordenação do modelo UNIQUAC	
$A$	Parâmetro não aleatório do modelo NRTL	
$\varphi_i^V$	Coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente i	
$\varphi_i^{sat}$	Coeficiente de fugacidade do vapor do componente i puro	
$\sigma_n$	Desvio padrão da variável medida	
$\theta_i$	Fração de área do modelo UNIQUAC	
$\theta'_i$	Fração de área do modelo UNIQUAC	
$\Phi_i$	Fração volume do modelo UNIQUAC	
$\delta$	Desvio absoluto médio	
$\delta_{máx}$	Desvio máximo	
$\tau_{ij}$	Parâmetro de interação	
$\gamma_i$	Coeficiente de atividade componente i em mistura	

## RESUMO

RODRIGUES, Victor Hugo Silva. **Destilação fracionada em batelada do óleo essencial de cravo-da-índia: experimentos, modelagem termodinâmica e simulação**. Porto Alegre. 2020. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os óleos essenciais consistem em uma mistura complexa de hidrocarbonetos terpênicos presentes no metabolismo secundário dos vegetais. Estes compostos possuem propriedades bactericidas, fungicidas e antioxidantes, indicando a obtenção de frações enriquecidas dos óleos essenciais em componentes específicos. A técnica recomendada para esse fracionamento é a destilação fracionada em batelada a vácuo, porém a modelagem e simulação deste processo são pouco estudadas devido ao reduzido número de propriedades termofísicas de terpenos disponível como a pressão de vapor dos componentes puros e os coeficientes de atividade dos componentes presentes na mistura líquida. Diante deste cenário, este trabalho visa o estudo teórico-experimental do fracionamento do óleo essencial de cravo-da-índia em uma coluna de destilação fracionada em batelada que opera a vácuo. A pressão de vapor dos componentes majoritários do óleo essencial de cravo-da-índia, eugenol e  $\beta$ -cariofileno, foi determinada a partir dos resultados da termogravimetria (TG-DTA). Estes foram aplicados à equação modificada de Langmuir e modelados pela equação de Antoine estendida e o resultado obtido foi comparado com a resposta do método preditivo CSGC-PVR. Os parâmetros binários dos modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC foram estimados a partir de regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura dos compostos majoritários obtidos num Ebuliômetro de Fischer. Em paralelo, o emprego do modelo COSMO-SAC foi utilizado na predição dos coeficientes de atividade e comparado com os resultados experimentais. A simulação do processo de destilação fracionada a vácuo foi realizada no software Aspen Plus®, com a inserção das propriedades obtidas experimentalmente. O óleo essencial puro e as frações obtidas foram analisados por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/EM). Os dados de equilíbrio líquido-vapor apresentaram a azeotropia da mistura, dificultando a separação dos compostos na destilação fracionada simples. Os modelos de pressão de vapor e coeficiente atividade escolhidos apresentaram boa representatividade dos dados experimentais e evidenciaram a necessidade do seu uso frente a métodos preditivos.

Palavras-chave: fracionamento, pressão de vapor, coeficiente de atividade, equilíbrio de fases.

## ABSTRACT

RODRIGUES, Victor Hugo Silva. **Fractional batch distillation of clove essential oil: experiments, thermodynamic modeling and simulation.** Porto Alegre. 2020. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Essential oils are a complex mixture of terpenic hydrocarbons, present in the secondary metabolism of vegetables. The constituent compounds have bactericidal, fungicidal and antioxidant properties, indicating the obtaining of enriched fractions of essential oils in specific components. The recommended technique for this fractionation is vacuum batch fractional distillation, but the modeling and simulation of this process are poorly studied due to the reduced number of thermophysical properties of terpenes available such as pure component vapor pressure and component activity coefficients present in the liquid mixture. Due to this scenario, this work aims the theoretical-experimental study of the fractionation of clove essential oil in a batch fractionated distillation column that operates in vacuum. The vapor pressure of the major components of clove essential oil, eugenol and  $\beta$ -caryophyllene, was determined from the thermogravimetry (TG-DTA) results. These were applied to the modified Langmuir equation and modeled by the extended Antoine equation and the result obtained was compared with the response of CSGC-PVR predictive method. The binary parameters of the NRTL, Wilson and UNIQUAC activity coefficient models were estimated from regression of experimental liquid-vapor equilibrium data of the mixture of major compounds obtained in a Fischer Ebulliometer. In parallel, the use of the COSMO-SAC model was used to predict the activity coefficients and compared with the experimental results. The simulation of the vacuum fractional distillation process was performed using the Aspen Plus <sup>®</sup> software, with the insertion of the properties obtained experimentally. The pure essential oil and the obtained fractions were analyzed by gas chromatography / mass spectrometry (GC/MS). The liquid-vapor equilibrium data showed the azeotropy of the mixture, making it difficult to separate the compounds by simple fractional distillation. The vapor pressure and activity coefficient models chosen presented a good representation of the experimental data and showed the need for their use instead of predictive methods.

Key-words: Fractionation, vapor pressure, activity coefficient, phase equilibria.

## 1. INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são compostos naturais e voláteis presentes nos vegetais. Estas substâncias químicas exercem papel importante na natureza, atuando na proteção das plantas contra herbívoros, como agentes antimicrobianos e como inseticidas. Podem ser encontrados em folhas, cascas, flores, frutos e rizomas (Wolffenbüttel, 2011).

O mercado internacional de óleos essenciais movimentou aproximadamente 6 bilhões de dólares em 2015 e tem projeção de aumento para mais de 11 bilhões de dólares em 2022, de acordo com dados obtidos do relatório de análise de mercado de óleos essenciais realizado pela *Grandview Research Inc.* e explicitados por Elzey et al. (2017). A participação brasileira nesse mercado é concentrada basicamente nos óleos essenciais cítricos, que são subprodutos da produção de suco concentrado de laranja (Bizzo, 2013). A biodiversidade brasileira, ainda pouco explorada em relação a oportunidades comerciais de seus derivados obtidos de forma sustentável, coloca o Brasil numa situação promissora para aumentar a sua participação futura no mercado de óleos essenciais. Diversas espécies nativas brasileiras, ainda que em pequena escala, já estão sendo exploradas para a extração de óleos essenciais utilizados pela indústria de perfumaria e cosméticos (Czepak; Bandoni, 2008; Biasi; Deschamps, 2009).

Com a crescente busca por alternativas às substâncias sintéticas, os óleos essenciais e seus constituintes se tornam uma opção, por se tratar de matéria-prima renovável (material vegetal) e possuir uma variada gama de propriedades de interesse comercial. Os diversos compostos presentes na composição de óleos essenciais possuem propriedades antifúngicas, bactericidas, antioxidantes e anti-inflamatórias, tornando interessante a obtenção de frações na forma enriquecida, gerando um

produto de alto valor agregado (Czepak; Bandoni, 2008). A técnica tradicionalmente utilizada para o fracionamento de misturas líquidas desta natureza é a destilação fracionada a vácuo. Em função dos volumes disponíveis serem pequenos é recomendável que a destilação seja em batelada, pois a operação contínua se torna inviável. Diferente da destilação em regime contínuo, amplamente utilizada por indústrias que operam com grandes volumes de matérias-primas, a operação em batelada é utilizada para a obtenção de especialidades, isto é, a retirada de cortes de destilado com composições específicas em uma única operação, substituindo a necessidade de múltiplas colunas contínuas. É possível então obter cortes com mais de um produto desejado ou composições em que a sinergia entre os componentes potencializa a sua aplicação. Andrés et al. (2017), por exemplo, estudaram esse efeito entre os compostos majoritários do óleo essencial da *Piper hispidinervum* (safrol e terpinoleno) na atividade nematicida contra *Meloidogyne javanica*, onde comprovam que a proporção entre esses dois componentes afeta diretamente na atividade biológica investigada.

A destilação é uma das operações unitárias mais consagradas quando o assunto é separação de misturas líquidas. De acordo com Seader e Henley (1998), a destilação era usada no século XI na Itália para a produção de bebidas alcoólicas, provavelmente em um processo de batelada com apenas um estágio. A destilação se destaca como uma das operações unitárias que mais demanda energia em um processo químico, logo a otimização e a redução de tempo de operação deste processo de separação através de simulações consistem em temas de grande interesse da indústria química, pois resultam em ganhos significativos de energia consumida, traduzido em engajamento ambiental e lucro (Marquini et al., 2007). Para o caso do fracionamento de óleos essenciais, a natureza termofísica pouco conhecida dos seus constituintes é o maior complicador. Os modelos matemáticos de descrição do processo em si são precisos, mas por se tratar de substâncias de uso bastante restrito, não são encontrados na literatura dados de equilíbrio líquido-vapor para as soluções resultantes (Almeida et al., 2018).

Dentro do cenário apresentado, este trabalho visa obter experimentalmente dados do óleo essencial de cravo-da-índia e parâmetros do equipamento para realizar

a simulação do processo de destilação fracionada a vácuo. Primeiramente foram obtidos dados experimentais de pressão do vapor dos componentes puros majoritários do óleo essencial estudado, eugenol e  $\beta$ -cariofileno, e a partir dos mesmos foram estimadas as constantes da equação de Antoine. O segundo passo foi obter dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura eugenol/ $\beta$ -cariofileno em um ebulliômetro com pressão controlada, subsidiando assim o ajuste dos parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC para a mistura em questão. Posteriormente foram realizados experimentos de destilação fracionada a vácuo em escala piloto e definidos parâmetros do equipamento como o *holdup*, o número de pratos teóricos e a pressão de operação. De posse dessas informações, a simulação da operação unitária aplicada para o óleo essencial de cravo-da-índia através da mistura modelo de eugenol e  $\beta$ -cariofileno foi implementada no software Aspen Plus®, possibilitando a comparação entre o processo experimental e o preditivo através dos resultados simulados. Dessa forma, este trabalho visa validar o procedimento de simulação a partir dos dados experimentais obtidos.

## 2. OBJETIVOS

Desenvolver um procedimento de fracionamento de óleos essenciais, embasados em dados termodinâmicos dos compostos majoritários da mistura e na simulação da operação unitária de destilação fracionada a vácuo em batelada.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Construir experimentalmente as curvas de pressão de vapor dos compostos majoritários do óleo essencial de cravo-da-índia *versus* temperatura e modelar os dados pela equação de Antoine.
- Obter dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura eugenol/ $\beta$ -cariofileno em pressões reduzidas.
- Estimar coeficientes de interação binária de diferentes modelos de coeficiente de atividade a partir da regressão dos dados experimentais.
- Realizar a comparação da equação de Antoine estendida com o método preditivo CSGC-PVR para a pressão de vapor e entre os modelos clássicos de coeficiente de atividade, NRTL, Wilson e UNIQUAC com o método COSMO-SAC na predição do desvio da idealidade da mistura.
- Obter experimentalmente os parâmetros de processo de destilação fracionada a vácuo.
- Simular e otimizar o fracionamento do óleo essencial de cravo-da-índia.
- Fracionar o óleo essencial de cravo-da-índia em unidade piloto nas condições de operação definidas pela simulação e comparar os resultados.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Óleos Essenciais**

Os óleos essenciais (OE) são compostos presentes no metabolismo vegetal e são constituídos geralmente por hidrocarbonetos terpênicos, podendo estar ou não associados a outros componentes como álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos e até compostos com enxofre. (Czepak e Bandoni, 2008; Simões, 2007). De modo geral, são misturas complexas de substâncias voláteis, odoríferas, líquidas e de aparência oleosa a temperatura ambiente, advindo daí a designação de óleo essencial. Sua principal característica é a volatilidade, diferindo-se assim dos óleos fixos e misturas de substâncias lipídicas. Outra característica que deve ser levada em conta é que sendo parte do metabolismo secundário de uma planta, sua composição química está permanentemente variando, modificando-se assim as proporções de seus constituintes segundo a parte da planta, o momento de seu desenvolvimento e até mesmo condições climáticas. Deve-se ter em conta ainda que apresentam uma alta probabilidade de sofrer modificações físico-químicas devido às reações entre seus constituintes e o meio (luz, temperatura, umidade, etc.) (Czepak e Bandoni, 2008).

Na natureza, os óleos essenciais estão relacionados com diversas funções necessárias à sobrevivência vegetal, exercendo papel fundamental na defesa contra microrganismos, protegendo a planta de doenças e de parasitas e atraindo insetos polinizadores (Siani et al., 2000). Pela capacidade de conservação e conhecida ação antibacteriana, antifúngica e antiviral, os óleos essenciais são utilizados nas indústrias de alimentos, de perfumaria e cosméticos, na agricultura e em tratamentos de patologias (Bakkali et al., 2008). A incorporação desses óleos e/ou suas frações a materiais tem papel importante na evolução desses produtos, visto que introduzem novas propriedades e, conseqüentemente, agregam valor. A compreensão desse

potencial aromático é um dos pontos-chave em alguns produtos como de higiene pessoal, produtos saneantes para banheiros, alimentos, bebidas, calçados, vestuário e outros e sua percepção consiste em um dos parâmetros que valorizam ou não estes no mercado. O aroma, por exemplo, pode ser decisivo na escolha por uma cerveja ou outra; na escolha da marca do café a ser adquirido. Eles conferem características que melhoram as propriedades sensoriais dos produtos ou simplesmente os tornam facilmente reconhecíveis (Teixeira et al., 2013).

Esse crescente interesse em produtos oriundos de fontes renováveis confere ao Brasil um lugar de destaque na produção mundial de óleos essenciais, ao lado da Índia, China e Indonésia, considerados os quatro grandes produtores mundiais. Contudo, mesmo se sobressaindo na produção mundial, o Brasil sofre com problemas crônicos de falta de garantia do padrão de qualidade dos óleos essenciais, fato que afasta outros potenciais mercados compradores (Bizzo, 2013).

Uma das formas de modificar o produto original e agregar valor ao óleo essencial produzido é através da operação unitária denominada destilação fracionada a vácuo. Este é um processo de fracionamento apropriado para separar compostos termolábeis, pois opera a baixas temperaturas e evita assim a degradação dos compostos presentes do extrato, visto que a uma pressão reduzida, o ponto de ebulição dos compostos diminui em relação aos valores à pressão atmosférica. Estudos feitos por Belsito et al. (2007) mostraram que a destilação fracionada a vácuo foi eficaz em retirar o bergapteno do óleo essencial de bergamota (*Citrus bergamia*), um composto fototóxico indesejado em sua composição. Rossa (2019) realizou um estudo enriquecendo safrol na composição química do óleo essencial de pimenta-longa (*Piper hispidinervum*), obtendo uma variação de 2,63 % em massa do composto na fração inicial para 97,1 % no corte de destilado. Alighiri et al. (2018) mostrou o incremento de qualidade no óleo essencial de cravo-da-índia quando processado por destilação em batelada a vácuo, com análises físico-químicas da amostra original e destilada, apresentando diferenças na coloração (preto arroxoado para amarelo claro), no índice de refração (1,030 para 1,038) e na concentração de eugenol (68% para 80,6%).

### 3.1.1. Óleo Essencial de Cravo-da-Índia

O cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.), da família Myrtaceae, é uma planta arbórea, de grande porte, chegando a atingir de 12 a 15 m de altura, nativa das Ilhas Molucas (Arquipélago da Insulíndia, Indonésia). Possui odor fortemente aromático, sabor ardente e característico (Silvestri, 2005). No Brasil a especiaria é produzida na Bahia. De acordo com o Centro de Extensão Rural da Ceplac, a área plantada é estimada em 8.000 ha e produção de 4.000 ton/ano.

O óleo essencial do cravo-da-índia é extraído dos botões florais secos ou das folhas do material vegetal. Apresenta atividades biológicas como analgésicas, antibacterianas, anti-inflamatórias e antifúngicas, sendo usado também por indústrias de fragrâncias e flavorizantes e como inseticida. Os principais constituintes do óleo essencial de cravo-da-índia são o eugenol e o  $\beta$ -cariofileno, sendo o primeiro bastante utilizado como matéria-prima para a produção de vanilina. Suas estruturas químicas são apresentadas na Figura 3.1 e a massa específica, massa molar e número de registro CAS são apresentados na Tabela 3.1.

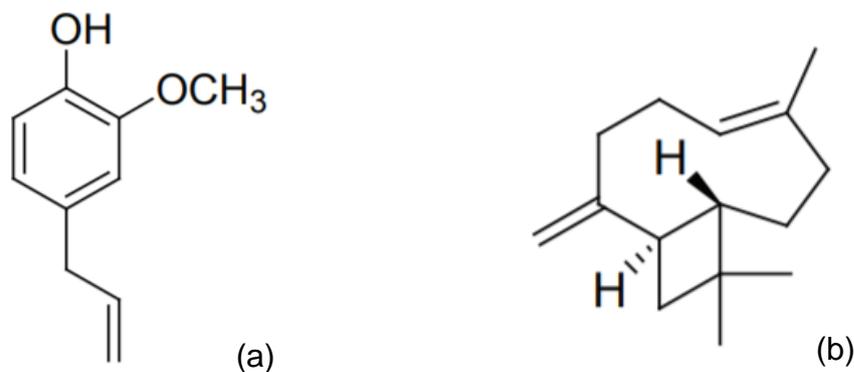


Figura 3.1. Estrutura química. (a) eugenol. (b)  $\beta$ -cariofileno. Adaptado de Silva et al. (2010).

Tabela 3.1. Dados do compostos eugenol e  $\beta$ -cariofileno. Fonte: NIST (2019)

Propriedades	Eugenol	$\beta$ -cariofileno
Nº de registro CAS	97- 53 - 0	87 – 44 - 5
Massa molar (g/mol)	164,2	204,3
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,060	0,905

Mahboubi e Mahboubi (2015) determinaram a eficácia deste óleo essencial contra micro-organismos de origem alimentar e patogênica através de ensaios de difusão em disco e microdiluição, determinando o valor da mínima concentração inibitória (MIC) e mínima concentração letal (MLC), concluindo que os micro-organismos mais sensíveis frente ao óleo essencial de cravo-da-índia foram o *Aspergillus flavus* e *Aspergillus niger*, patogênicos que podem ser encontrados na carne de boi. Os autores avaliaram também a atividade antioxidante deste óleo essencial através do método de eliminação de radicais livres de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) e sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico, obtendo valores próximos aos encontrados na literatura para compostos antioxidantes convencionais como o hidroxitolueno butilado (BHT). Han e Parker (2017) estudaram o efeito anti-inflamatório do óleo essencial de cravo-da-índia em 17 biomarcadores proteicos responsáveis pela cicatrização e remodelação tecidual da pele humana, utilizando 4 concentrações diferentes, em um simulador chamado de HDF3CGF, que simula o microambiente de células da pele humana inflamadas. O resultado apresentado pelos autores explicita os efeitos antiproliferativos do óleo essencial de cravo-da-índia em uma concentração de 0,011% em biomarcadores pró-inflamatórios, como a molécula de adesão celular vascular-1.

Pesquisas com os componentes majoritários puros do óleo essencial de cravo-da-índia também foram realizados. Garabadu et al. (2014) investigaram os efeitos neuroprotetores e antiestresse do eugenol na disfunção gastrointestinal induzida por estresse em ratos. Foi verificado que o eugenol atenuou as alterações induzidas pelo estresse e potencializou o sistema de defesa antioxidante em todas as regiões do cérebro.

Os trabalhos relatados corroboram com a necessidade e importância de novos estudos relacionados não somente ao uso do óleo essencial, mas também de seus compostos majoritários, explorando as diferentes propriedades que eles possuem. Dentro deste cenário, a destilação fracionada a vácuo ganha destaque, pois é a técnica indicada para a obtenção de frações enriquecidas de compostos presentes nos óleos essenciais.

## **3.2. Destilação**

A técnica de destilação consiste em um processo cujo objetivo é a separação de uma mistura fundamentada na diferença de pontos de ebulição entre os compostos presentes e o princípio de volatilidade relativa. Quanto maior a diferença entre as volatilidades, mais fácil é a separação dos compostos. Na destilação, uma mistura de alimentação de dois ou mais componentes é separada em dois ou mais produtos, incluindo um destilado no topo e um corte de fundo, cujas composições diferem da mistura inicial. Na maioria das vezes a alimentação é um líquido ou uma mistura líquido-vapor (ou ambos). Os produtos de fundo sempre são líquidos, mas o destilado de topo varia de acordo com a estrutura de cada equipamento de destilação, podendo estar na forma de líquido condensado, vapor ou ambos. As fases podem ser separadas por gravidade ou recursos mecânicos (Seader; Henley, 1998).

### **3.2.1. Destilação em batelada**

Ao se trabalhar com óleos essenciais, o volume disponível de matéria-prima é usualmente o limitante do processo, indicando o emprego da destilação em batelada. O método em batelada difere do processo contínuo por vaporizar ininterruptamente uma carga líquida da mistura inicial, onde o vapor de topo é condensado e retirado (Mujtaba, 2004). Para ocorrer o processo de destilação em batelada é necessário um equipamento de aquecimento da mistura de alimentação, chamado de refeedor. Com o aumento da temperatura, os compostos voláteis tendem a ir para a fase vapor, enriquecendo a fase líquida com compostos pesados, enquanto o vapor se torna rico em compostos leves.

A separação por destilação em batelada requer um contato intenso entre as fases líquida e vapor em cada estágio da coluna, de forma a garantir uma completa troca de calor e massa entre elas. Dois artifícios são usados para atingir essa necessidade: o primeiro é a utilização de uma coluna de fracionamento de pratos ou recheada, de forma a aumentar a eficiência do equipamento e o segundo é o retorno parcial (ou total) do condensado produzido para que o mesmo entre em contato com o vapor ascendente, gerando o chamado refluxo.

### 3.2.2. Destilação Fracionada a Vácuo

A destilação fracionada em batelada também pode ocorrer a pressões reduzidas, próximas ao vácuo, com o intuito de reduzir os pontos de ebulição dos compostos da mistura em relação ao valor dos mesmos à pressão ambiente, evitando assim a degradação de compostos termolábeis, como é o caso dos compostos que formam os óleos essenciais. Dessa forma, a destilação com pressões reduzidas é fortemente recomendada ao trabalhar com óleos essenciais e outros compostos termolábeis. (Iakovlieva et al., 2017). Esse tipo de operação possibilita a obtenção de diferentes frações da mesma mistura, variando a composição de topo ao longo do tempo (Seader; Henley, 1998). O processo genérico é representado na Figura 3.2.

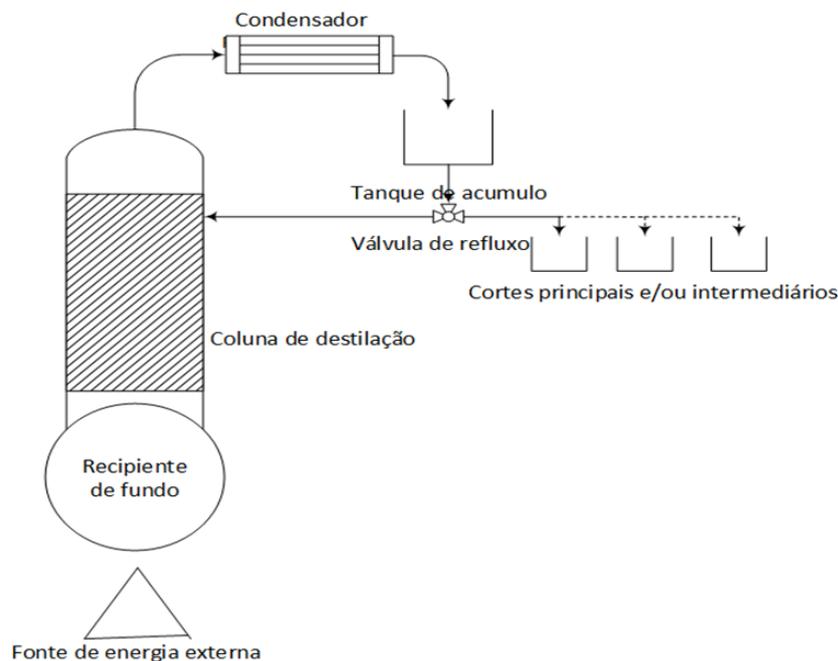


Figura 3.2. Esquema genérico de destilação fracionada em batelada. Adaptado de Rossa (2019)

- Fonte de energia externa – conhecido como refulvedor, é a alimentação de energia do sistema, aquecendo o recipiente de fundo para que o líquido entre em ebulição.
- Recipiente de fundo – utilizado para alimentar a mistura a ser destilada. Em alguns destiladores a fonte de energia externa e recipiente de fundo são unidos em um equipamento só, sendo chamado apenas de refulvedor.

- Coluna de destilação – exerce a função de promover a transferência de massa e energia entre as fases líquida e vapor, podendo ser de pratos ou recheada.
- Condensador – equipamento onde há a condensação do vapor ascendente rico com os compostos mais voláteis.
- Tanque de acúmulo – tem a função de acumular o condensado até a válvula de refluxo.
- Válvula de refluxo – responsável pelo direcionamento do fluxo de destilado, dividindo-o em duas partes: uma parte que retorna para a coluna de destilação e outra que é coletada.
- Cortes principais e/ou intermediários – tanques onde são coletados os cortes de interesse, isto é, produtos da destilação obtidos em diferentes faixas de temperatura.
- Bomba de vácuo – equipamento responsável por reduzir a pressão de operação do sistema.

### **3.2.3. Holdup da coluna**

O *holdup* da coluna é definido como o volume de material líquido que se acumula no equipamento durante o processo de destilação (Seader; Henley, 1998; Mutjaba, 2004). Na prática, essa quantidade só é viável de ser recuperada ou coletada ao final da operação, retornando ao vaso de acúmulo ou ao recipiente de fundo por ação da gravidade. O *holdup* é usualmente tratado como um parâmetro da coluna; alguns autores contudo, como (Kiss, 2013), preferem defini-lo como um valor inerente a cada equipamento individual, uma vez que todos eles exercem um tipo de retenção do material líquido.

Rose (1985) estabelece que o *holdup* da coluna não tem efeito na modelagem do processo de destilação contínua uma vez que todos os fluxos do sistema estão

estabelecidos ao considerarmos um estado de equilíbrio para cada prato. Entretanto, para o caso do processo em batelada, inerentemente dinâmico, o acúmulo de líquido nos recheios afeta a taxa de mudança de fluxo e, portanto, toda a dinâmica do processo. Este acúmulo pode trazer efeitos positivos ou negativos, dependendo o problema a ser tratado. Alguns autores concluíram que um aumento do acúmulo melhora a separação, desde que a baixas razões de refluxo, pois ajuda no contato e transferência de massa entre as fases, mas que isso não influenciaria quando altas razões de refluxo são utilizadas (Mutjaba, 2004).

#### **3.2.4. Número de pratos teóricos**

Prato teórico é definido pela *American Society for Testing and Materials*, norma ASTM D 2892 (2003) como sendo a seção de uma coluna requerida para conseguir o equilíbrio termodinâmico entre o líquido e o vapor. Para o caso da destilação fracionada, o número de pratos teóricos é o número de estágios necessários para atingir certo grau de separação dos componentes da solução original, ou seja, a máxima separação possível nas condições de operação do equipamento. Esse parâmetro do equipamento é utilizado na simulação do processo, mesmo quando colunas recheadas são utilizadas na destilação (Diwekar, 2011).

#### **3.2.5. Análise de composição / CG/EM**

Na destilação fracionada em batelada a vácuo de óleos essenciais é de vital importância a análise dos cortes obtidos, a fim de se verificar a composição de cada fração obtida, assim como a composição da mistura inicial. Para isso, utiliza-se a cromatografia gasosa (CG), um método de separação de compostos presentes em uma amostra. A cromatografia gasosa consiste numa técnica com uma fase móvel e uma fase estacionária, de modo que a fase móvel é um gás, geralmente He, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, fase que transporta as substâncias a serem analisadas através da fase estacionária (coluna cromatográfica). A escolha do gás de arraste depende do detector e da eficiência e velocidade de separação desejada. A CG é utilizada para a separação e análise de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição de até 300°C e que sejam termicamente estáveis (HARRIS, 2010). Visto que essa separação ocorre na

fase gasosa, a técnica é também viável para amostras líquidas e sólidas que vaporizam nessa faixa de temperatura.

Na prática, os componentes da amostra são vaporizados no injetor e seguem até o fim da coluna cromatográfica. A eluição é feita por um fluxo constante da fase móvel gasosa. No trajeto da amostra pela coluna, os componentes são separados em consequência de sua partição e interação das moléculas entre a fase móvel gasosa e a fase estacionária sólida e pelo auxílio de uma rampa de temperaturas (Skoog, 2006).

Uma das dificuldades da CG é a exigência de compostos voláteis que não degradam nas temperaturas das análises; outra é a falta de provas definitivas sobre a natureza dos compostos detectados, uma vez que para a maioria dos detectores utilizados, a identificação é baseada apenas no tempo de retenção do composto na coluna. Como muitos compostos podem apresentar o mesmo valor numérico para este parâmetro, os resultados se tornam inconclusivos, não sendo possível a determinação da natureza e da pureza do composto no pico identificado pelo cromatograma (XAVIER, 2011). Para solucionar este inconveniente, pode-se utilizar um espectrômetro de massas acoplado no cromatógrafo.

Na espectrometria de massas (EM), o cromatógrafo conduz o material injetado, ioniza-o em alto vácuo, impulsiona e concentra esses íons e seus produtos de fragmentação através de um analisador magnético de massa, e então coleta e mede as quantidades de cada íon selecionado em um detector (MC MASTER, 1998). Um espectro de massas é um gráfico que mostra a abundância relativa de cada fragmento que atinge o detector do espectrômetro de massas. Por fim, a identificação de cada composto é possível com a ajuda de uma biblioteca interna específica para cada tipo de amostra injetada (ADAMS, 2007), que compara os espectros de massas experimentais com aqueles armazenados em seu banco de dados (XAVIER, 2016), ou através de índices específicos, como o índice de retenção.

### **3.3. Equilíbrio de Fases**

O processo de destilação se baseia no princípio fundamental do equilíbrio entre as fases vapor e líquida em cada estágio de separação. O equilíbrio é uma condição

estática em que nenhuma mudança é observada nas propriedades macroscópicas do sistema com o decorrer do tempo. Este fato implica no balanceamento de todos os potenciais e gradientes que podem causar estas alterações. Fisicamente, diz-se que um sistema está em equilíbrio se nenhuma variação ocorrer dentro do sistema quando ele estiver isolado de sua vizinhança. (Çengel e Boules, 2006), de acordo com as relações mostradas nas Equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$P^V = P^L, \text{ equilíbrio mecânico} \quad (3.1)$$

$$T^V = T^L, \text{ equilíbrio térmico} \quad (3.2)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L, \text{ equilíbrio químico} \quad (3.1)$$

Os conceitos de pressão e temperatura são de simples compreensão, porém o potencial químico e, conseqüentemente, a condição de equilíbrio químico, podem ser complexos. Os potenciais químicos são variáveis não mensuráveis e de difícil manipulação matemática, sendo preferível expressar o equilíbrio químico em função das fugacidades, conforme Equação 3.4 (Koretsky, 2007).

$$f_i^V = f_i^L, i = 1, \dots, C \quad (3.4)$$

As fugacidades podem ser expressas através de coeficientes de fugacidade ( $\varphi$ ), preferencialmente para a fase vapor, e de coeficientes de atividade ( $\gamma$ ), utilizados para a fase líquida, quando o sistema se encontra a baixas e moderadas pressões. Então, numa abordagem  $\varphi - \gamma$ , a isofugacidade pode ser descrita pela Equação 3.5.

$$y_i \varphi_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (3.5)$$

onde  $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase vapor,  $\varphi_i^V$  o coeficiente de fugacidade na fase vapor do componente  $i$ ,  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $P_i^{sat}$  a pressão de vapor do componente  $i$  puro,  $\varphi_i^{sat}$  o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  puro na condição de saturação,  $V_i^L$  o volume do líquido saturado do componente  $i$  puro, e  $R$  é a constante universal dos gases. O termo

exponencial, conhecido como correção de Poynting, expressa os desvios da fase líquida devido ao efeito da pressão.

Uma simplificação pode ser utilizada ao trabalharmos com sistemas a baixas pressões: a lei de Raoult modificada. Esta representa de forma satisfatória as não idealidades da fase líquida, oriundas de interações principalmente eletrostáticas, dispersão e ligação de hidrogênio, e efeitos de forma e tamanho entre as moléculas em solução. A fase vapor, por não possuir densidade suficiente para que os efeitos intermoleculares sejam significativos a baixas pressões é considerada como gás ideal ( $\varphi_i^{sat} = 1$ ) (Smith et al., 2004). A lei de Raoult modificada pode ser vista como uma simplificação do conceito de isofugacidade do modelo  $\varphi - \gamma$  da Equação 3.5. A expressão matemática que descreve as hipóteses descritas acima e fornece resultados quantitativos no cálculo do equilíbrio é a seguinte:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (3.6)$$

O termo de correção de Poynting é desprezado nessa condição de pressão. Para o estudo da destilação e outros processos de separação é evidente que os dados de pressão de vapor de componente puro são tão necessários quanto os de equilíbrio líquido-vapor (ELV) (Falleiro, 2009; Mafra, 2005).

### 3.3.1. Pressão de Vapor

Também conhecida como pressão de saturação, a pressão de vapor é aquela que é exercida, a uma dada temperatura, quando o vapor entra em equilíbrio termodinâmico com o líquido de origem e se mantém dessa forma. Pode, ainda, ser vista como uma medida da tendência de vaporização de uma substância pura, ou a sua volatilidade (Koretsky, 2007).

A maioria das equações empíricas utilizadas no cálculo da pressão de vapor é baseada em formas integradas da equação de Clausius (Çengel e Boudes, 2006), sendo a mais difundida a equação de Antoine (Equação 3.7). Esta necessita de

constantes obtidas através de dados experimentais e seus intervalos de aplicação são limitados por estes dados, e, portanto, não é recomendado o uso de extrapolação.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.7)$$

Existe outra categoria de equações para o cálculo da pressão de vapor que também partem da equação de Clausius, porém são baseadas na teoria dos estados correspondentes e podem ser encontradas nos trabalhos de Pitzer et al. (1955), Riedel (1954) e Vetere (1991). Este último adicionando uma modificação no trabalho de Riedel com o intuito de diminuir o erro para compostos polares. Essas equações assumem uma relação de linearidade entre o logaritmo de pressão de vapor em relação à temperatura reduzida, conforme Equação 3.8 (Riedel, 1954), sendo necessário o conhecimento de propriedades críticas e fator acêntrico para a estimação das constantes  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , apresentadas no trabalho original.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + DT_r^6 \quad (3.8)$$

Seguindo a linha de predição para a pressão de vapor, alguns métodos se baseiam no modelo de contribuição de grupos, sendo o mais usual o método UNIFAC (Jensen et al., 1981), que necessita a entrada de propriedades físicas nem sempre disponíveis na literatura, como o segundo coeficiente do virial e temperatura normal de ebulição. Visando simplificar o uso do método de contribuição de grupos, Tu (1994) propôs um novo modelo, com o mesmo embasamento teórico, que permite o cálculo de pressões de vapor de maneira simples, apenas com dados de entrada dos grupos funcionais da molécula. Com base na teoria clássica de contribuição de grupos, o logaritmo da pressão de vapor é composto pelo somatório da contribuição de cada grupo. Li et al (1994) combinaram a teoria de estados correspondentes com o método de contribuição de grupos, em metodologia conhecida como *CSGC (Corresponding-States with Group Contribution)*, onde as propriedades críticas são estimadas de acordo com os grupos presentes na molécula e assumidas internamente no cálculo dos estados correspondentes.

A pressão de vapor normalmente é obtida através de banco de dados ou em experimentos laboratoriais, onde é medida a pressão em várias temperaturas (Buckley et al., 1985). Quando medições confiáveis estão disponíveis, estas são preferíveis aos resultados dos métodos de estimação, contudo, a utilização de métodos preditivos para essa propriedade pode se fazer necessária quando se trabalha, por exemplo, com compostos terpênicos presentes nos óleos essenciais, visto que ainda não há uma base de dados sobre eles (Pankow; Asher, 2008).

Algumas metodologias experimentais para a determinação da pressão de vapor dos componentes puros têm sido estudadas. Šteifa et al. (2013, 2014a e 2014b) mediram a pressão de vapor de monoterpenos distintos em método estático, através da leitura de pressão de vapor em temperatura constante, conforme metodologia descrita em Fulem (2010). Outros autores como Hazra et al. (2002), Bassi (2011) e De Oliveira e Cremasco (2014) utilizaram a análise termogravimétrica para determinação da pressão de vapor de componentes puros. Este método tem como principal vantagem a rapidez da corrida experimental e o uso de pequenas quantidades de amostra.

### **3.3.2. Coeficiente de atividade**

O coeficiente de atividade é uma propriedade utilizada na descrição do desvio de comportamento de uma substância em solução em relação ao comportamento dela em uma mistura ideal. É função da temperatura e da composição da fase líquida do sistema e seu valor tende à unidade quanto mais idealmente se comporta a mistura. Quando em solução real, as moléculas não interagem somente com suas semelhantes, causando alteração no comportamento das propriedades extensivas da mistura, sendo necessário o emprego do coeficiente de atividade para corrigir esses desvios (Prausnitz et al., 2001).

Define-se também o logaritmo do coeficiente de atividade como uma representação da variação da energia livre de Gibbs em excesso, conforme Equação 3.9, que descreve a diferença entre as energias livre de Gibbs do componente  $i$  quando em solução real em relação à quando se encontra em solução ideal. Desta forma, o valor do coeficiente de atividade se aproxima de 1 para soluções que se

comportem idealmente, já que a sua variação da energia livre de Gibbs em excesso é aproximadamente 0 para esse caso (Seader; Henley, 1998).

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (3.9)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade componente  $i$ ,  $n$  é o número de moles da solução,  $G^E$  é a energia de Gibbs em excesso,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $T$  é a temperatura do sistema e  $n_i$  o número de moles do componente  $i$ . Os índices sobescritos  $P$ ,  $T$  e  $n_j$  indicam que essa igualdade é válida para pressão, temperatura e número de moles do componente  $j$  constantes.

Existe uma série de modelos bem difundidos para o cálculo do coeficiente de atividade, entre eles Wilson, Margules, van Laar, NRTL e UNIQUAC são os mais consagrados. Contudo, todos estes modelos necessitam de dados experimentais específicos de cada mistura (combinadas aos pares) para que os seus parâmetros sejam estimados, sem nenhum caráter de predição, apenas de reprodução dos dados obtidos (Koretsky, 2007).

O método mais difundido para a predição de coeficientes de atividade é o método UNIFAC e suas variações. Apesar da vasta aplicação, sem a necessidade direta de dados experimentais, ainda apresenta algumas restrições, como a não diferenciação dos compostos isômeros e a necessidade de extensos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros de interação de cada par de grupos (Fredenslund, 1977). Ainda que atualizações da base de dados foram promovidas por Wittig (2003), alguns grupos funcionais ainda não têm seus parâmetros publicados. Um modelo alternativo aos métodos clássicos de predição do coeficiente de atividade é o COSMO-SAC, proposto por Lin e Sandler (2002). A principal vantagem do seu uso é não necessitar de dados experimentais para obter um valor de  $\gamma$ . O modelo utiliza as informações de uma teoria chamada COSMO (*Conductor-like Screening Model*), proposto por Klamt (1995), onde uma estrutura molecular com cavidades é construída em torno da molécula e numerosas cargas de Coulomb são virtualmente colocadas

sobre sua superfície, simulando um condutor perfeito. A estrutura como um todo é otimizada para que seja alcançado o mínimo de energia do sistema. O detalhamento do modelo e do equacionamento envolvido são descritos por Gerber e Soares (2010). Da Silveira e Salau (2018) apresentam um estudo comparativo entre os diferentes métodos correlativos e preditivos para o coeficiente de atividade, concluindo a respeito da boa representatividade dos modelos NRTL, UNIQUAC, UNIFAC e COSMO-SAC.

### **3.3.3. Determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor**

O estudo do equilíbrio líquido-vapor de substâncias oriundas de produtos naturais, como os óleos essenciais, assim como outros processos envolvendo compostos dessa natureza, requer o emprego de baixas pressões na metodologia experimental, de forma a reduzir a temperatura para a volatilização dos compostos e assim evitar a degradação dos mesmos. Nesse contexto, é necessário obter dados de equilíbrio-vapor em pressões reduzidas. Uma técnica utilizada com essa finalidade é a ebuliometria, onde se verifica a temperatura de ebulição do líquido (puro ou mistura) à pressão constante (Abbot, 1986).

A ebuliometria pode ser dividida em métodos estáticos e métodos dinâmicos. No primeiro, mede-se a pressão na qual o vapor é formado sobre o líquido a uma dada temperatura, de forma estática. No segundo, o equilíbrio líquido vapor ocorre em equipamentos chamados ebuliômetros, podendo ser de recirculação ou de fluxo. Ebuliômetros de circulação são aqueles nos quais ao menos uma das fases (vapor) recircula pelo sistema. Já nos ebuliômetros de fluxo, o equilíbrio ocorre durante o escoamento da mistura líquido-vapor, em tubulação aquecida. Os diferentes tipos de ebuliômetros, estáticos ou dinâmicos, usados para medição de dados de ELV a baixa pressão foram listados por Oliveira (2003). No presente trabalho, o equipamento utilizado é o ebuliômetro de Fischer.

O ebuliômetro de Fischer consiste em uma célula de medição de dados de equilíbrio líquido-vapor, cujo formato genérico é apresentado na Figura 3.3. O equipamento tem como princípio a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de equilíbrio (estacionário). Após adicionar a mistura líquida no frasco (célula de equilíbrio), ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara de

mistura. O calor fornecido à mistura provoca a formação de bolhas de vapor que, juntamente com o agitador magnético, agita o líquido em ebulição.

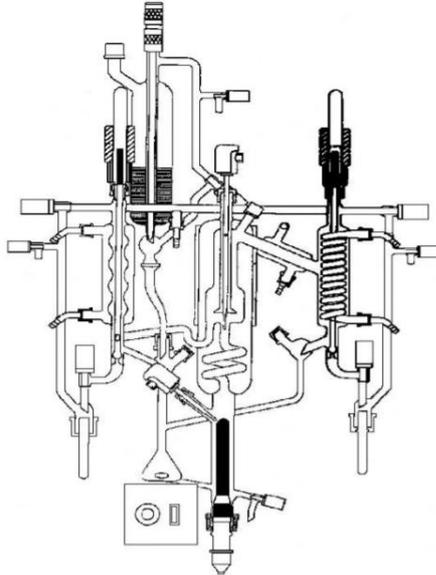


Figura 3.3. Esquema genérico de um Ebuliômetro Fischer, modelo 602 (de Lima, 2007)

O nível do líquido no refervedor deve estar situado acima da resistência de aquecimento e abaixo da entrada do tubo ascendente, de forma que as bolhas de vapor desprendidas da fase líquida arrastem gotículas de líquido e subam através do tubo, denominado bomba Cottrell. Durante o percurso pelo tubo se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa necessárias para atingir o estado de equilíbrio. A mistura, ao chegar ao final da bomba de Cottrell, entra em contato com um sensor de temperatura para registrar a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador e retorna ao frasco da mistura. Após algum tempo, quando ambas as fases apresentarem um fluxo contínuo de recirculação e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio (usualmente, 30 minutos é o tempo adotado), são retiradas amostras da fase líquida e vapor simultaneamente através das válvulas solenoides. Estas amostras podem ser analisadas por densitometria digital, refratometria ou cromatografia gasosa, para que sejam determinadas suas composições. Dessa forma, as propriedades necessárias para a caracterização do estágio de equilíbrio do sistema estão completas: pressão do sistema, temperatura de equilíbrio e composição das fases. O uso do ebuliômetro para

obtenção de dados de ELV tem sido citado por diferentes autores como Athes et al. (2008), Voutsas et al. (2011) e Gomes et al. (2014).

### **3.4. Simulação da destilação em batelada**

A incorporação de tecnologia na área de produtos naturais é importante, visto que este setor é baseado tradicionalmente em conhecimentos empíricos (Almeida et al., 2018). A simulação dos processos envolvendo óleos essenciais, especificamente os processos de separação como a destilação fracionada a vácuo, torna-se importante pois se traduz em ganhos de tempo e otimização da energia gasta no processo. Além disso, a predição do funcionamento de equipamentos é responsável por evitar perda de matéria-prima por processamento indevido ou má operação, além de evitar etapas de condicionamento das condições de operação.

Conforme visto nos itens 3.2 e 3.3, os dados de pressão de vapor de componente puro e os de misturas binárias de equilíbrio líquido-vapor são essenciais na simulação dos processos que envolvem o equilíbrio de fases, como é o caso da destilação fracionada a vácuo. Contudo, essas propriedades nem sempre estão disponíveis na literatura, fazendo-se necessária a obtenção através de métodos experimentais ou preditivos (Falleiro, 2009; Almeida et al., 2018).

As simulações da destilação em batelada têm sido estudadas de diferentes formas e usando diferentes softwares. Almeida et al. (2018) realizaram um estudo específico para óleos essenciais, fazendo uso de métodos preditivos para o cálculo da pressão de vapor dos componentes puros e para o coeficiente de atividade da mistura, como o CSCG (*Corresponding-States with Group Contribution*) e COSMO-SAC, respectivamente, através da modelagem da destilação em batelada por equações escritas no software EMSO em plugin com o simulador iiSE Academic para atualização das propriedades termodinâmicas. Rodriguez-Donis et al. (2019) fizeram uma validação de dados experimentais na recuperação do solvente de misturas aromáticas através do software BatchColumn®, da Prosim, comparando os resultados da simulação para os dados experimentais com banco de dados existente. Li et al. (2018) compararam diferentes configurações de colunas de destilação em batelada através do software Aspen Plus®, com o uso de banco de dados de equilíbrio líquido-

vapor. A principal vantagem desse software, também usado no presente trabalho, é a possibilidade de utilizar modelos preditivos ou realizar a regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para estimar os coeficientes de interação binária de diferentes modelos de coeficiente de atividade no mesmo arquivo de trabalho da simulação da destilação em batelada, permitindo uma variedade de opções maior para o usuário.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Curvas de pressão de vapor

As pressões de vapor dos compostos majoritários do óleo essencial de cravo-da-índia, eugenol e  $\beta$ -cariofileno, foram determinadas experimentalmente por termogravimetria com análise térmica diferencial (TG-DTA), utilizando o equipamento TA Instruments STD Q600. Para isso foi utilizada uma amostra de 12 mg do padrão dos compostos (Sigma-Aldrich), que foi colocada em um cadinho de alumina com uma área transversal de 0,28 cm<sup>2</sup>. O método de análise consiste em uma taxa de aquecimento de 10° C.min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup>, com temperatura variando de 20° C até 260° C. A resposta obtida é um gráfico de massa (%) e um termo derivativo da massa (%/°C) de acordo com a elevação de temperatura e sua variação com o tempo (Rossa, 2019).

A equação de Langmuir (Equação 4.1) relaciona a pressão de vapor, a uma determinada temperatura, com a taxa de perda de massa (resultado da TG-DTA), sendo necessário determinar a constante  $k$  por calibração. Para obtenção da mesma, os padrões de limoneno (Sigma-Aldrich) e de eucaliptol (Sigma-Aldrich) foram utilizados, seguindo a mesma metodologia, com 30 e 20 mg de amostra, respectivamente, conforme relatado por Rossa (2019). Segundo Hazra et al. (2002), a determinação da constante  $k$  é independente do componente em estudo, dependendo apenas das condições experimentais utilizadas e do equipamento.

$$p^{sat} = k \left[ \left( \frac{T}{MM} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{dm}{dt} \right) \right] \quad (4.1)$$

onde  $P^{sat}$  é a pressão de saturação,  $T$  é a temperatura,  $MM$  é a massa molar e  $\frac{dm}{dt}$  é a taxa de perda de massa. Os dados experimentais de pressão de vapor ( $P^{sat}$ ) e temperatura ( $T$ ) resultantes da Equação 4.1 foram inseridos no software Aspen Plus®, versão 10, onde foram calculadas as constantes da equação de Antoine estendida (Equação 4.2) por regressão dos dados experimentais de pressão de saturação dos componentes puros inseridos.

$$\ln P^{sat}(Pa) = A + \frac{B}{C + T} + DT + E \ln T + F(T)^G \quad (4.2)$$

onde A, B, C, D, E, F e G são parâmetros ajustáveis a partir dos dados experimentais.

O estudo da pressão de vapor dos componentes puros seguiu com a aplicação de um modelo preditivo da propriedade, o método CSGC-PRV (Li et al., 1994), baseado na teoria inicial de Riedel (1954) dos estados correspondentes e modificado posteriormente por Vetere (1991) no sentido de minimizar o erro, transformando duas constantes em relações lineares com parâmetros ajustáveis. A modificação apresentada por Li et al., (1994) e a principal vantagem do método é o cálculo das propriedades críticas, obtidas através de contribuição de grupos e determinadas através das Equações 4.3 e 4.4:

$$T_c^* = T_b / \left[ A_T + B_T \sum_i^M n_i \Delta T_i + C_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^2 + D_T \left( \sum_i^M n_i \Delta T_i \right)^3 \right] \quad (4.3)$$

$$P_c^* = \frac{101,325 \ln(T_b)}{[A_P + B_P \sum_i^M n_i \Delta P_i + C_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^2 + D_P (\sum_i^M n_i \Delta P_i)^3]} \quad (4.4)$$

onde os parâmetros  $\Delta T_i$  e  $\Delta P_i$  têm seus valores estimados pelo autor para cada grupo funcional presente na molécula e são apresentados no trabalho original, assim como as constantes  $A_T$ ,  $B_T$ ,  $C_T$ ,  $D_T$  e  $A_P$ ,  $B_P$ ,  $C_P$  e  $D_P$ ;  $T_b$  é a temperatura normal de ebulição para cada substância. Os valores obtidos para  $T_c^*$  e  $P_c^*$  pelo equacionamento apresentado não representam valores reais de temperatura e pressão crítica e devem apenas ser assumidos para cálculo interno, de acordo com o método. Uma vez

calculadas, estas são inseridas no equacionamento de Vetere (1991), Equação 4.5, para cálculo da pressão de vapor. As Equações 4.6 a 4.18 são usadas para obter os parâmetros e propriedades usadas na resolução da Equação 4.5.

$$\ln P_r^* = A - \frac{B}{T_r^*} + C \ln T_r^* + DT_r^{*6} \quad (4.5)$$

Onde:

$$P_r^* = \frac{p^{sat}}{P_c^*} \quad (4.6)$$

$$T_r^* = \frac{T}{T_c^*} \quad (4.7)$$

$$T_{br}^* = \frac{T_b}{T_c^*} \quad (4.9)$$

$$A = -35Q \quad (4.10)$$

$$B = -36Q \quad (4.11)$$

$$C = 42Q + \alpha_c \quad (4.12)$$

$$D = -Q \quad (4.13)$$

$$Q = K(\alpha - \alpha_c) \quad (4.14)$$

$$\alpha_c = \frac{\alpha K \psi_b + \ln(P_c^* / 101,325)}{K \psi_b - \ln T_{br}^*} \quad (4.15)$$

$$K = B_1 + C_1 H \quad (4.16)$$

$$H = \frac{T_{br}^* \ln (P_c^* / 101,325)}{(1 - T_{br}^*)} \quad (4.17)$$

$$\psi_b = 35 + \frac{36}{T_{br}^*} + 42 \ln T_{br}^* - T_{br}^{*6} \quad (4.18)$$

onde  $B_1$ ,  $C_1$  e  $\alpha$  são constantes para cada grupo de substâncias e são apresentadas no trabalho original (Vetere, 1991). A metodologia CSGC-PVR foi implementada em planilha eletrônica e o resultado obtido foi comparado graficamente com os dados obtidos de pressão de vapor dos componentes por Antoine estendido.

#### 4.2. Dados de equilíbrio líquido-vapor

Os ensaios experimentais para obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura eugenol /  $\beta$ -cariofileno foram realizados em um ebulliômetro da Fischer Technology, modelo VLE-602, com recirculação das fases líquida e gasosa (Figuras 4.1 e 4.2). Este dispositivo permite o estudo do ELV de substâncias com alto ponto de ebulição e os dados de equilíbrio são obtidos em termos de pressão, temperatura e composições das fases. Foi acoplado ao equipamento um banho termostaticado da marca TECNAL, modelo TE-2000, fornecendo água a 2°C para o resfriamento e condensação da fase gasosa. A vidraria de aquecimento da amostra e algumas partes responsáveis pela recirculação de fases foram revestidas com papel alumínio a fim de evitar a oxidação dos compostos terpênicos por exposição à luz.



Figura 4.1. Ebulliômetro Fischer com banho termostaticado.

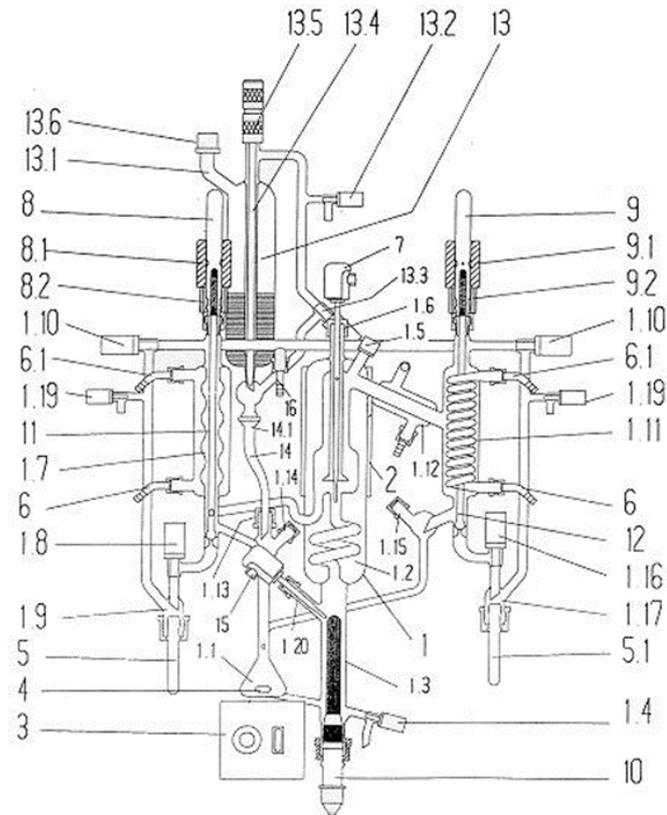


Figura 4.2. Esquema do ebulliômetro Fischer 602 (Oliveira, 2003).

Esse equipamento permite o estudo do equilíbrio com a pressão controlada, podendo variar essa grandeza de 0 até 4 bar, através de um jogo de válvulas micrométricas controladoras de fluxo e uma bomba externa, seja para produzir vácuo ou aumentar a pressão. Dessa forma, foi também acoplada ao ebulliômetro uma bomba de vácuo da marca Fisatom, modelo 826T.

Para começar o experimento, primeiramente foi acionado o banho termostático, de forma a garantir a água de recirculação a 2°C nos condensadores, fluindo regularmente. Em seguida, aproximadamente 80 mL do padrão de eugenol (Sigma-Aldrich) foram introduzidos no equipamento através do frasco (13), deslocando-se por ação da gravidade até o frasco de mistura (1.1) e frasco de aquecimento (1.3). O experimento inicia com o eugenol puro por ele apresentar o menor ponto de ebulição, quando comparado ao  $\beta$ -cariofileno. O volume da substância pura (ou mistura) adicionado deve ser o suficiente para estar com o nível acima da resistência de aquecimento no frasco (1.3) e abaixo do nível do tubo Cottrel (1). Após realizada essa

etapa, as válvulas (1.19) são fechadas, enquanto as válvulas (1.10), (1.8) e (1.16) são abertas, de forma a garantir a estabilidade da pressão durante a corrida experimental. Os passos seguintes são listados em sequência:

1. A bomba de vácuo é acionada para diminuir a pressão de operação do equipamento. Através da válvula micrométrica controladora de fluxo é feito o ajuste da pressão até o valor desejado para o experimento, no caso 0,05 bar, 0,10 bar e 0,20 bar. Essa variável foi definida para obter os dados de equilíbrio em virtude da natureza termolábil dos compostos estudados, de forma a diminuir a temperatura de volatilização dos compostos e assim diminuir a temperatura de equilíbrio da mistura, evitando a oxidação dos mesmos.
2. A pressão é medida por um transmissor de pressão da marca Wika, com faixa de trabalho de 0 a 4 bar, precisão  $\pm 1,5$  mbar de acordo com especificação do fabricante, e a leitura digital é feita no controlador, em bar. Quando ela se mostra estável, sem variações com o tempo, dá-se o início da corrida experimental.
3. O agitador magnético (3) é acionado para garantir que a mistura no frasco seja aquecida de maneira uniforme. Esse fato também é essencial para uma boa recirculação das fases, principalmente da líquida. Dessa forma, o agitador magnético deve ser ligado de forma a criar um pequeno vórtice na mistura, de maneira suave e contínua, pois uma agitação muito lenta pode dificultar a recirculação da fase líquida e uma agitação muito elevada provoca um vórtice que funciona como uma bomba, ou seja, irá fazer com que a mistura líquida suba rapidamente pelo tubo Cottrell (1), sem permitir um contato adequado entre as fases por tempo suficiente para estabelecer o equilíbrio.
4. O aquecimento é ligado e promove a troca térmica através de uma resistência imersa no líquido. Aguarda-se um tempo até que a mistura entre em ebulição. Esse processo é acompanhado pelo aumento da temperatura medido por um termopar (15) situado na câmara (1.3). Iniciada a ebulição, espera-se o aparecimento de uma contínua recirculação das fases. Para a fase vapor, o líquido condensado retorna ao equipamento através da vidraria (1.15), com um gotejamento constante e é aquecido por uma resistência a fim de evitar um desequilíbrio ao retornar ao frasco

(1.1). Já a fase líquida retorna ao mesmo frasco através da vidraria (1.13), porém essa fase já está em temperatura similar à de ebulição da mistura.

5. No controlador do equipamento, escolhe-se uma temperatura para a manta de aquecimento (1.3). Essa manta tem a função de evitar a perda térmica durante a troca de massa e calor das fases no tubo Cotrell. Geralmente ela deve ficar em torno de 10°C acima da temperatura de ebulição. Esse ajuste é feito automaticamente pelo controle do sistema, de acordo com a elevação da temperatura registrada pelo termopar (15).
6. Observa-se, no controlador, a temperatura indicada pelo termopar (7) que é a temperatura no ponto de equilíbrio entre as fases dentro da câmara de equilíbrio. Quando a temperatura estabilizar e houver uma constante recirculação das fases líquida e vapor por um período no mínimo 30 min, pode-se dizer que o sistema entrou em equilíbrio. Vale ressaltar que o equipamento consta com duas leituras de temperatura, nos termopares (15) e (7) do tipo Pt-100, classe A, precisão  $\pm 0,15$  °C.

Constatado o primeiro ponto de equilíbrio, anota-se a pressão (bar) do sistema e a temperatura de equilíbrio (°C). Para a determinação da composição das fases é feita a coleta simultânea das fases líquida e vapor, com o acionamento do controle das válvulas (11) e (12). É importante ressaltar que esse processo deve ser feito utilizando o menor tempo possível, pois a abertura das válvulas pode ocasionar perturbação no sistema e assim interferir no equilíbrio. Por isso é crucial uma boa recirculação das fases antes de realizar a coleta, de forma a garantir algumas gotas de cada fase para análise. No presente trabalho, a composição da fase vapor e da fase líquida foi determinada por cromatografia gasosa com detector de chamas (FID) através de uma curva de calibração em massa previamente realizada (Apêndice A e B), utilizando os padrões de eugenol e  $\beta$ -cariofileno em diferentes composições mássicas, com auxílio de uma balança analítica Marte ®, modelo AW220, precisão de 0,0001 g.

7. Como o sistema opera a baixa pressão, para retirar as amostras presentes nos tubos (5) e (5.1) é preciso fechar primeiramente as válvulas (1.8) e (1.16), depois as válvulas (1.10) e por fim abrir as válvulas (1.19) de modo a igualar a pressão

externa com a parte isolada da vidraria de coleta. Essa metodologia permite a retirada das amostras para análise sem perturbar o resto do sistema e sem desligar o equipamento, ganhando tempo no processo de reaquecimento do sistema e conseqüentemente na corrida experimental.

8. As etapas 7 e 8 são repetidas sem considerar o equilíbrio, apenas para retirada de volume de amostra (aproximadamente 10 mL). Essa retirada é compensada com a adição de 10 mL do padrão de  $\beta$ -cariofileno, de forma a mudar a composição global da mistura e obter os dados de equilíbrio líquido-vapor em diferentes concentrações dos padrões eugenol e  $\beta$ -cariofileno nas fases líquida e vapor. Como o equipamento não foi desligado (aquecimento, banho termostatizado e bomba de vácuo), a repetição do procedimento se dá a partir da etapa 5.

#### 4.3. Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor

A regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor (T-x-y) a pressão constante para obtenção dos parâmetros binários  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  dos modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC para o sistema eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) obtidos no Ebuliômetro de Fischer, a pressão constante, foi realizada no software Aspen Plus®, versão 10, pelo método de máxima verossimilhança, minimizando a função objetivo  $F_{obj}$  dada pela Equação 4.3 (Schefflan, 2011).

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n \left\{ \left| \frac{T_i^{cal} - T_i^{exp}}{\sigma_T} \right|^2 + \left| \frac{P_i^{cal} - P_i^{exp}}{\sigma_P} \right|^2 + \left| \frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{\sigma_x} \right|^2 + \left| \frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{\sigma_y} \right|^2 \right\} \quad (4.3)$$

onde o sobrescrito "cal" e "exp" representam os pontos calculados e experimentais, respectivamente, e  $\sigma_n$  é o desvio padrão das variáveis medidas: temperatura, pressão, composição da fase líquida e de vapor.

Para o modelo NRTL, os parâmetros  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  presentes nas equações 4.4 e 4.5 (Aspen Properties versão 10 – Aspen Plus®).

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (4.4)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha\tau_{ij}) \quad (4.5)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $\tau_{ij}$  é um parâmetro de interação binária entre as substâncias  $i$  e  $j$ ,  $\alpha$  é um parâmetro de não-aleatoriedade da mistura e independente da temperatura,  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  (em K) são os parâmetros binários ajustáveis do modelo NRTL para o cálculo do coeficiente de atividade, conforme Equações 4.6 e 4.7.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4.6)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (4.7)$$

Para o modelo WILSON, o coeficiente de atividade é definido pelas seguintes Equações 4.8 e 4.9 (Aspen Properties versão 10 – Aspen Plus®).

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k} \quad (4.8)$$

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (4.9)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $A_{ij}$  é um parâmetro de interação e  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  (em K) são os parâmetros binários ajustáveis do modelo para o cálculo do coeficiente de atividade.

Para o modelo UNIQUAC, o coeficiente de atividade é definido pelas seguintes Equações 4.10 a 4.16 (Aspen Properties versão 10 – Aspen Plus®).

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \theta'_j \tau_{ij} / t'_j + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (4.10)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T} \quad ; \quad q_T = \sum_k q_k x_k \quad (4.11)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{q'_T} \quad ; \quad q'_T = \sum_k q'_k x_k \quad (4.12)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T} \quad ; \quad r_T = \sum_k r_k x_k \quad (4.13)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (4.14)$$

$$t'_i = \sum_k \theta'_k \tau_{ki} \quad (4.15)$$

$$\tau_{ij} = \exp \left( a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \right) \quad (4.16)$$

onde  $T$  é a temperatura  $\theta_i$  e  $\theta'_i$  são frações de área,  $\Phi_i$  é a fração de volume,  $r_i$  e  $q_i$  são, respetivamente, os parâmetros de volume e área dos componentes puros,  $z$  é o número de coordenação, um parâmetro fixo do modelo e que toma o valor de 10 e  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  (em K) são os parâmetros binários ajustáveis do modelo para o cálculo do coeficiente de atividade.

#### 4.3.1. Teste de consistência termodinâmica

Foram realizados testes de consistência termodinâmica nos dados de equilíbrio líquido-vapor (T-x-y) do sistema eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) com auxílio do software Aspen Plus®, versão 10. O teste padrão realizado é o teste de área de Redlich-Kister (Redlich; Kister, 1948; Wisniak, 1993), mas é possível também optar pelo teste de pontos de Van Ness (Van Ness, 1973), onde ambos seguem a equação de Gibbs-Duhem (Casimiro, 2014). O primeiro é um teste de integral geral, que não considera pontos individuais, mas sim o conjunto de dados. Já o segundo teste, modificado por

Fredenslund e Christiansen (1975), estendendo o método para sistemas isobáricos, é geralmente utilizado para checagem e remoção de alguns dados experimentais que apresentem erros, através do cálculo do desvio médio das variáveis pressão e composição molar na fase líquida, conforme Equações 4.17 e 4.18.

$$\Delta P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 100 \left| \frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{P_i^{exp}} \right| \quad (4.17)$$

$$\Delta y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n 100 |y_i^{exp} - y_i^{cal}| \quad (4.18)$$

onde  $n$  é o número de valores da propriedade, *exp* indica a propriedade experimental e *cal* indica a propriedade estimada através das equações do modelo NRTL. Conforme relatado por Sun et. al. (2017), os dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor são considerados termodinamicamente consistentes pelo teste de área se o valor resultante for inferior a 10 e considerados termodinamicamente consistentes pelo teste de pontos se o valor médio do desvio for inferior a 1. É importante ressaltar que dados com falha podem ocasionar erros de precisão e convergência na simulação/regressão. Esse erro pode ser devido a inconsistências experimentais ou pela má escolha da equação de estado escolhida para representar a não idealidade da fase vapor.

#### 4.4. COSMO-SAC

Em paralelo aos modelos tradicionais de cálculo de coeficiente de atividade que necessitam de dados experimentais, utilizou-se o método COSMO-SAC na predição dos dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), implementado no software JCOSMO, desenvolvido por Gerber e Soares (2010) e disponível em <http://code.google.com/p/jcosmo>, através da utilização dos perfis- $\sigma$  das moléculas estudadas disponíveis no banco de dados em <https://github.com/lvpp/sigma>, criadas em metodologia descrita por Ferrarini et al. (2018). Em suma, um arquivo com coordenadas 2D de cada molécula foi consultado

no banco de dados NIST e carregado no software Avogadro, um editor e visualizador avançado de moléculas responsável por realizar uma otimização energética do composto, ou seja, encontrar a estrutura molecular com mínimo de energia para o sistema. É gerado um arquivo de resposta com coordenadas 3D, implementado no software de química quântica GAMESS, traduzindo os pontos em superfícies de carga que podem ser visualizadas no JCOSMO e são apresentadas no capítulo Resultados e Discussões.

O método COSMO-SAC se destina ao cálculo do coeficiente de atividade e as moléculas de eugenol e  $\beta$ -cariofileno criadas não contemplavam dados de pressão de vapor, essenciais no cálculo de ELV. Para resolver o problema, uma conexão entre os softwares JCOSMO e iiSE foi realizada, pois o segundo permite a inserção dessa propriedade termodinâmica no seu banco de dados. Dessa forma, foi realizada a comparação do resultado obtido pelo método preditivo COSMO-SAC com os valores experimentais e com a resposta de um método clássico após a regressão linear (NRTL), fazendo uma varredura de 0 a 1 na composição molar da mistura nas três condições de pressão estudadas.

#### **4.5. Montagem estrutural da coluna de destilação**

A etapa inicial do trabalho em termos de estrutura do equipamento consistiu em verificar a adequação e funcionamento da coluna de destilação fracionada em batelada existente do LOPE, com o objetivo de obter um equipamento operante capaz de fracionar óleos essenciais com uma coluna maior do que a utilizada em trabalhos realizados no laboratório (Rossa, 2019), operando a vácuo, com controle de razão de refluxo, monitoramento da temperatura de topo e fundo e apto para coletar as frações de óleo essencial resultantes do processo (Figura 4.3).

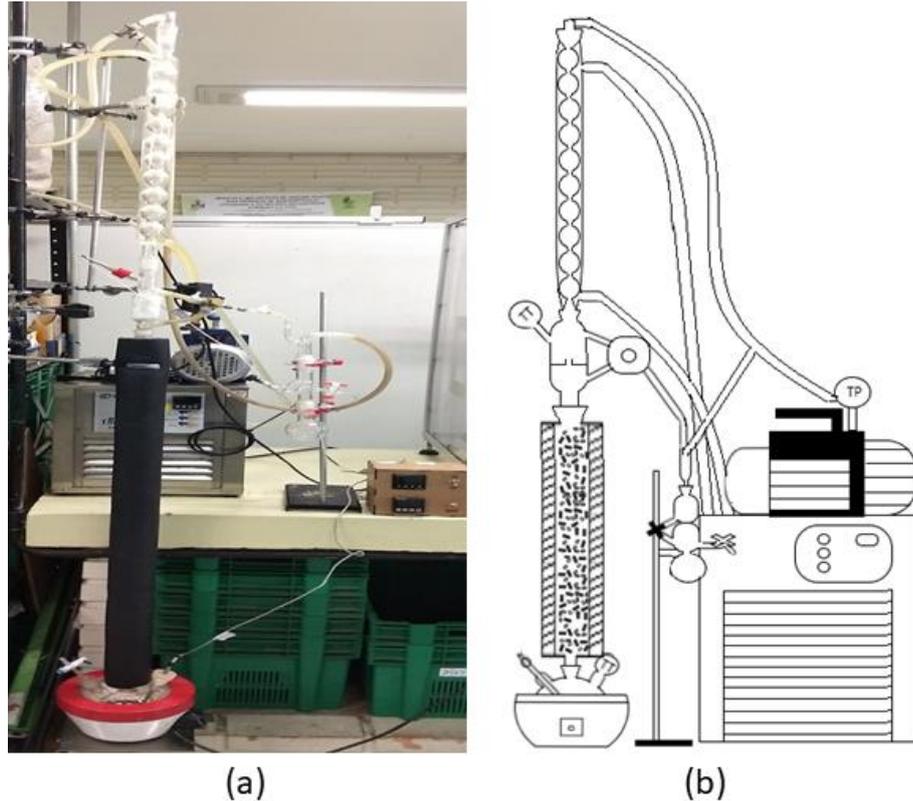


Figura 4.3. (a) Coluna de destilação fracionada em batelada. (b) Coluna de destilação fracionada em batelada (representação esquemática) (Rossa, 2019).

O equipamento era constituído das seguintes partes:

- Um balão volumétrico de 250 mL de 3 vias como recipiente de fundo.
- Uma manta de aquecimento da marca Fisatom, modelo 102.
- Um capilar controlador de fluxo de ar.
- Uma coluna de vidro com 3 cm de diâmetro e 115 cm de altura com recheios de cavacos metálicos.
- Uma vidraria projetada para realizar a função de tanque de acúmulo foi acoplada ao topo da coluna (Figura 4.4), a qual permite a passagem do vapor ascendente e direciona o líquido resfriado para uma válvula solenoide.
- Uma válvula solenoide de 3 vias, responsável por alternar o fluxo de destilado para retorno à coluna ou para coleta do produto.
- Um temporizador NT240 e um controlador N1040 (NOVUS) utilizados para atuar na válvula solenoide, estabelecendo uma razão de refluxo constante ao longo do processo.

Dois termopares do tipo Pt-100, classe A, precisão  $\pm 0,15$  °C, para a medida das temperaturas de topo e fundo da coluna.

- Um condensador do tipo Allihn (condensador de bolas).
- Um banho termostático (TECNAL, modelo TE-2000).

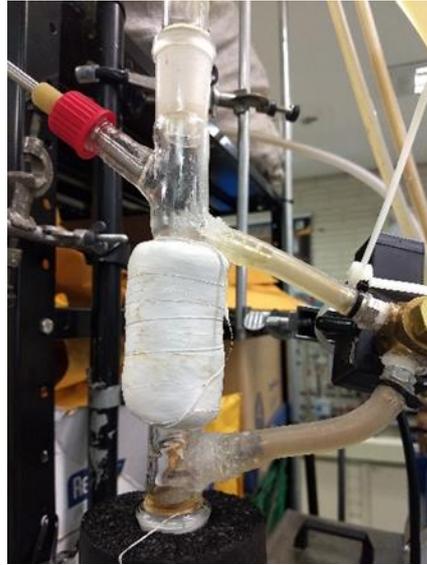


Figura 4.4. Vidraria projetada para realizar a função de tanque de acúmulo, conectando a coluna de destilação com o condensador e direcionando o destilado para a válvula solenoide (Rossa, 2019).

Muitos compostos terpênicos presentes em óleos essenciais são termolábeis, portanto o processo de destilação deve ocorrer em pressões reduzidas, próximo ao vácuo. Dessa forma, o valor máximo de pressão de operação adotado foi de 0,2 bar, fazendo com que as temperaturas de operação sejam consideravelmente reduzidas.

Para garantir a condição de pressão imposta, foi adicionado um sistema de vácuo à coluna, através de uma linha conectada a uma bomba de vácuo (TECNAL, modelo TE-058) e acoplada no topo do condensador e no sistema de coleta do destilado, com medidor de pressão do tipo manômetro. O sistema de coleta (Figura 4.5) consiste em uma vidraria de duas pontas, onde uma faz a ligação com o sistema de vácuo e a outra é utilizada para o transporte do condensado (Figura 4.5a). Além disso, uma segunda vidraria foi inserida, composta por um jogo de válvulas (Figura 4.5b), o qual possibilita restringir o vácuo e permite que o balão de coleta fique a pressão atmosférica, sem interferir na pressão de operação da coluna. Isso implica na

possibilidade de retirada de cortes parciais, sem necessidade de parar a destilação. Quando a válvula 1 está aberta e a válvula 2 está fechada, o sistema inteiro opera a mesma pressão; quando a válvula 1 é fechada e a válvula 2 aberta, o vácuo se restringe a parte superior da vidraria, deixando o balão de coleta à pressão atmosférica.

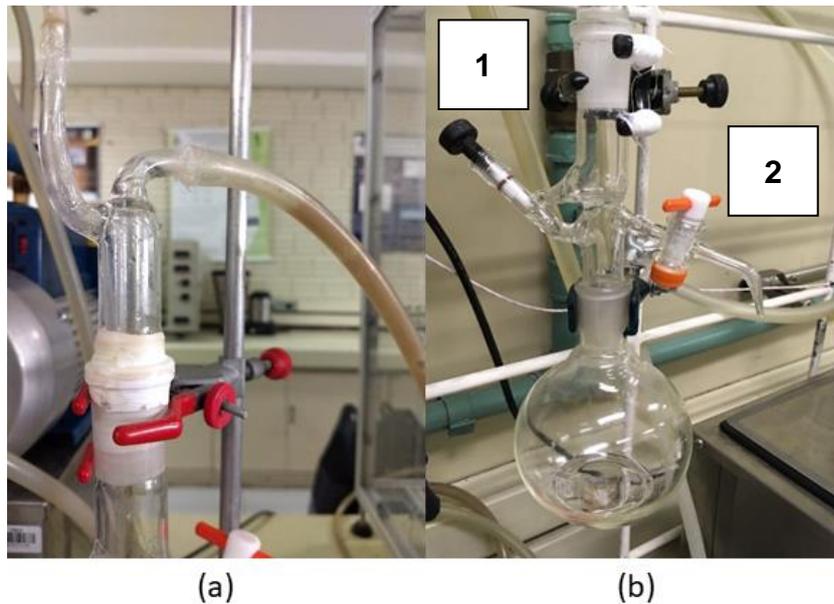


Figura 4.5. Sistema de coleta. (a) vidraria de duas pontas (b) sistema de válvulas para alívio da pressão. Adaptado de Rossa (2019).

Estes testes iniciais tiveram como objetivo verificar a funcionalidade de todos os acessórios do equipamento como o fornecimento de energia da manta térmica para o recipiente de fundo, abertura da válvula solenoide e leitura dos termopares. Estes ensaios também tiveram como objetivo verificar a adequação da coluna para operar a vácuo, observando a pressão mínima atingida e a existência ou não de fugas de vácuo. Estes testes foram realizados com água, etanol e óleo essencial de eucalipto.

A metodologia proposta para a realização de experimentos na coluna consiste na alimentação da mistura no balão utilizado como recipiente de fundo, seguido de aquecimento através do uso de uma manta térmica com potência controlada com objetivo de vaporizar os compostos da mistura. O vapor gerado preenche toda a coluna recheada, chegando ao condensador. Este tem temperatura de 5° C, controlada a partir da recirculação de água proveniente do banho termostático. O

vapor é então condensado, gotejando na vidraria projetada para realizar a função de tanque de acúmulo, direcionando o líquido para a válvula solenoide. A destilação inicia em regime de refluxo total, até que o estado estacionário seja alcançado, verificado pela estabilização da temperatura de topo. Em seguida é definida uma razão de refluxo, começando então coleta de cortes do fracionamento. O processo todo de destilação ocorre em uma pressão reduzida de 0,05 bar.

#### **4.6. Obtenção dos parâmetros da coluna**

Uma vez verificada a funcionalidade da coluna de destilação e todos os equipamentos que a constituem, foi necessário obter parâmetros inerentes do equipamento, essenciais para a modelagem e simulação do processo. Primeiramente foi determinado o *holdup* da coluna, traduzido como o volume de líquido que é retido na coluna durante a batelada. Este valor foi obtido a partir de um volume conhecido na alimentação (100 mL) de água deionizada, operando a pressão reduzida, simulando um processo real de destilação. A batelada iniciou em regime de refluxo total até entrar em estado estacionário, verificado pela estabilidade da temperatura no topo da coluna. A partir desse momento, a válvula solenoide foi acionada, operando em um refluxo de 8:1 (oito segundos aberta para a coluna, um segundo aberta para a coleta), definido de acordo o estudo feito por Rossa (2019). Após 30 min de operação, foi medida a diferença de volume no balão de alimentação e somado este ao volume de destilado condensado, obtendo-se assim o *holdup* da coluna. Este procedimento foi realizado em triplicata.

Em seguida, foi determinado o número de pratos teóricos da coluna. Este parâmetro foi obtido com o auxílio do simulador desenvolvido por Almeida et al., (2018). Foram utilizados 100 mL da mistura etanol/acetona na proporção de 3:1 v/v. O processo de destilação para a mistura em questão seguiu o mesmo procedimento relatado para o *holdup*, contudo, ao entrar em estado estacionário, foi retirada uma alíquota no primeiro estágio de equilíbrio atingido pela coluna. Essa fração foi analisada em espectrofotômetro no comprimento de onda de  $\lambda = 330$  nm, utilizando o etanol como branco. Dessa forma, foi determinada a composição da mistura no topo com o auxílio de uma curva de calibração e foi medida a temperatura. Estes dados são inseridos no simulador que, considerando o *holdup* da coluna, calcula o número

de pratos correspondentes. Os resultados do fracionamento, em termos da composição da alíquota amostrada, foram comparados com uma base de dados disponível para a mesma mistura de etanol e acetona utilizada (DDBST, 2017), com a finalidade de comprovar o funcionamento da coluna.

#### **4.7. Simulação**

A simulação da destilação fracionada a vácuo em batelada do presente trabalho foi realizada no software Aspen Plus® em ferramenta destinada para as operações em batelada. Foram utilizados os dados de pressão de vapor dos componentes puros previamente utilizados na regressão linear de Antoine estendido e os dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura nas três condições de pressão estudada. Além disso, é preciso fornecer ao simulador parâmetros específicos do equipamento utilizado, como o *holdup* da coluna de destilação e o número de pratos teóricos (obtidos experimentalmente), e dados de operação da destilação, como a pressão do sistema, a razão de refluxo e a composição da alimentação inicial.

O Aspen Plus® foi originalmente criado para a simulação de operações em escala contínua, sendo assim, ao trabalharmos com a operação em batelada, é preciso fornecer passos de funcionamento do equipamento e critérios de parada, como, por exemplo, tempo total de funcionamento, razão de refluxo e composição de topo ou fundo desejada. Ao atingir tais critérios estabelecidos, o software permite a visualização do resultado simulado, em termos de composição, tempo e temperatura para cada estágio de equilíbrio, incluindo o balão de fundo e vaso coletor. Dessa forma, através de uma simulação dinâmica, é possível identificar condições ótimas de operação da coluna de destilação de forma a maximizar a separação dos compostos ou obter frações intermediárias de composição desejada.

#### **4.8. Fracionamento do óleo essencial**

O óleo essencial utilizado para o fracionamento foi o óleo de cravo-da-índia, adquirido da empresa Gran Oils. O início da operação foi semelhante ao dos testes iniciais na coluna. A alimentação de óleo essencial foi adicionada no recipiente de

fundo e aquecida em seguida pela manta térmica. O sistema de vácuo foi acionado, atingindo uma pressão de aproximadamente 0,1 bar, com uma pequena vazão de ar fornecida pelo tubo capilar com o objetivo de favorecer a ebulição nucleada e o fluxo de vapor dos voláteis. O condensador permaneceu operante do início ao fim do processo com água a 5° C fornecida pelo banho termostático. A mistura inicial (óleo essencial de cravo-da-índia) começou a entrar em ebulição e o vapor ascendente percorreu a coluna recheada até atingir o condensador. Uma vez condensado, o destilado foi direcionado à válvula solenoide, operando em regime de refluxo total até o sistema entrar em equilíbrio, evidenciado pela temperatura de topo constante. Após atingir o estado estacionário, dois modos de operação foram implementados na coluna visando a obtenção de frações ricas em eugenol ou  $\beta$ -cariofileno, resultantes da simulação da operação: razão de refluxo e tempo de equilíbrio. Os volumes de coleta de destilado em cada amostragem foram de aproximadamente 2 e 5 mL, respectivamente.

#### **4.9. Análise dos compostos – CG/EM e CG/FID**

Uma amostra do óleo essencial puro foi analisada em triplicata para identificação dos compostos por um cromatógrafo da marca Agilent Technologies, modelo 7890A GC system, acoplado a um espectrômetro de massas da marca Agilent Technologies, modelo 5975C VL MSD. O sistema foi equipado com uma coluna HP-5MS (30m x 250 $\mu$ m, 0,25 $\mu$ m). As alíquotas das frações coletadas nos experimentos de ELV e na destilação fracionada foram analisadas no mesmo equipamento, porém com o detector por ionização de chama (*Flame Ionization Detector* - FID), com auxílio de curvas de calibração previamente construídas utilizando padrões de eugenol e  $\beta$ -cariofileno (Apêndices A e B), uma vez que os compostos presentes já eram conhecidos e o resultado de interesse era a proporção entre os mesmos em cada alíquota. As amostras do óleo essencial puro não foram diluídas para a realização da análise, já as frações coletadas tiveram diluição de 1:10 (v/v) em ciclohexano.

A programação da temperatura do forno para análise do óleo essencial puro começa em 60° C e é mantida por 4 min, então a temperatura é elevada a 180° C, a uma taxa de 5° C/min, e mantida por 1 min. Após, é aumentada para 250° C a uma taxa de 20° C/min e permanece nessa temperatura por 5 min, totalizando 36,5 min de

corrida experimental, de acordo com metodologia desenvolvida por Xavier (2011, 2016) para óleos essenciais. Para as alíquotas coletadas durante o fracionamento e para as amostras do equilíbrio de fases do ebuliômetro, foi realizada uma otimização de tempo de análise, alterando a programação para uma rampa de aquecimento de 60°C até 250°C em um taxa de aquecimento de 20°C/min e permanecendo na temperatura mais alta por 10 min, totalizando 19,5 min de corrida experimental, programa este também utilizado na construção das curvas de calibração (Apêndices A e B). Hélio foi utilizado como gás de arraste com fluxo de 0,8 mL/min. A temperatura do injetor foi constante (250°C) e o volume de injeção de 1 µL no modo split, com razão de split 1:20. Os compostos foram identificados através dos seus índices de retenção, determinados a partir de uma série de n-alcanos (C8-C20), em comparação com aqueles reportados na literatura por Adams (2007).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Pressão de vapor dos componentes puros

A análise por TG-DTA foi realizada com o objetivo de determinar a pressão de vapor do componente puro e as curvas de variação mássica (massa %) e derivativa (deriv. massa %/°C) são apresentadas na Figura 5.1 e Figura 5.2 para os padrões de eugenol e  $\beta$ -cariofileno, respectivamente.

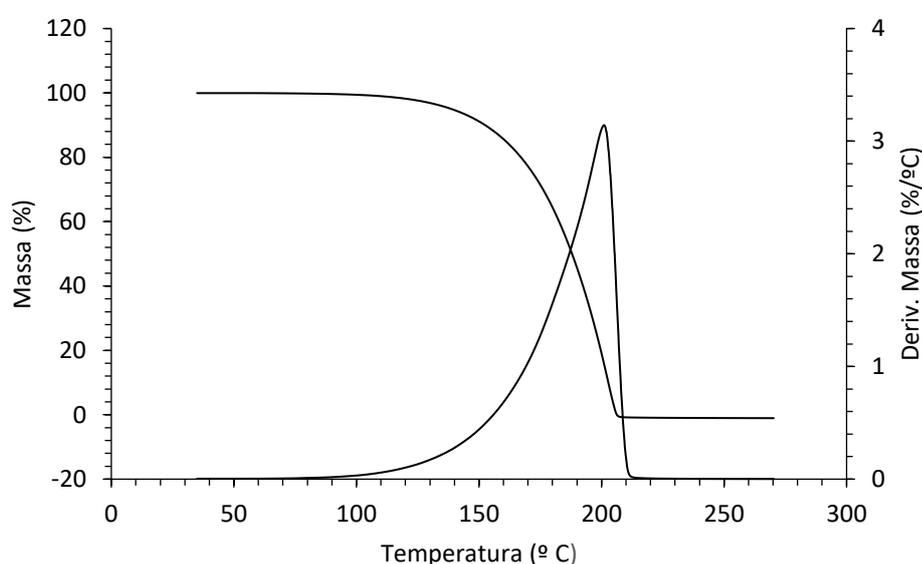


Figura 5.1. Resultado da análise por TG-DTA do padrão de eugenol.

A equação de Langmuir (Equação 4.1) relaciona a pressão de vapor, numa determinada temperatura, com a taxa de perda de massa, sendo necessário determinar a constante  $k$  por calibração. Conforme relatado por Rossa (2019), em metodologia análoga a utilizada no presente trabalho, o valor da constante  $k$  é  $1,572 \pm 0,025 \cdot 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{kg}^{-0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-0,5}$  em média, nas condições experimentais citadas, utilizando os padrões de limoneno e eucaliptol na calibração.

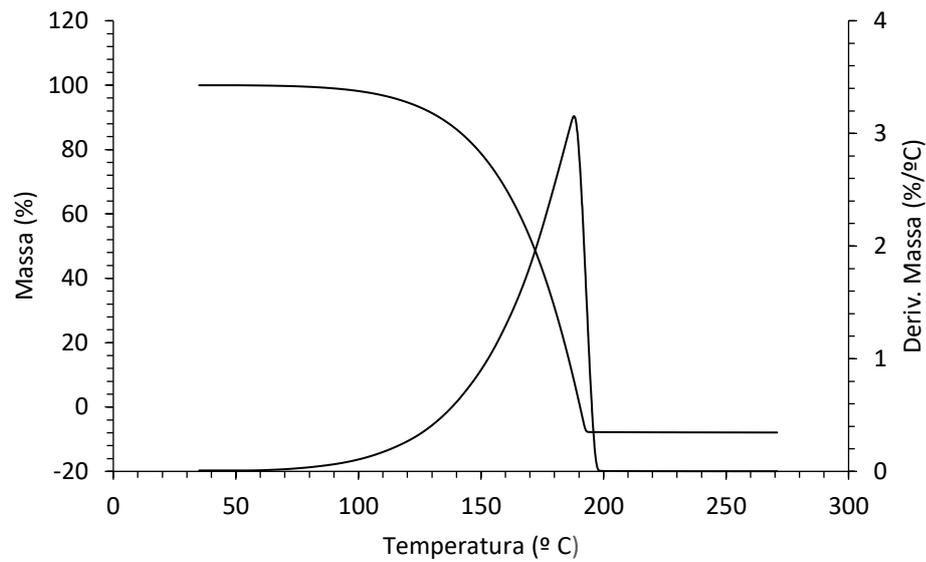


Figura 5.2. Resultado da análise por TG-DTA do padrão de  $\beta$ -cariofileno.

Um total de 34 pontos experimentais de pressão de vapor por temperatura foram calculados para o eugenol e  $\beta$ -cariofileno através da Equação 4.1, conhecendo os valores de massa molar dos componentes. Esses valores foram inseridos no software Aspen Plus®, versão 10, e as constantes de Antoine estendido foram obtidas por regressão dos dados experimentais de pressão de saturação dos componentes puros (Tabela 5.1). É possível perceber pela análise das Figuras 5.3 e 5.4 que o modelo escolhido representou adequadamente os dados experimentais, com um desvio absoluto médio  $\delta P = 0,197$  kPa e desvio máximo  $\delta P_{m\acute{a}x} = 1,01$  kPa nos dados de pressão de vapor para o eugenol e um desvio absoluto médio  $\delta P = 0,042$  kPa e desvio máximo  $\delta P_{m\acute{a}x} = 0,25$  kPa nos dados de pressão de vapor para o  $\beta$ -cariofileno.

Tabela 5.1. Constantes da equação de Antoine estendida para os componentes puros e limites de temperatura.

Componente	Massa Molar (g/mol)	Constantes da equação de Antoine estendida							Intervalo de Temperatura (K)	
		A	B	C	D	E	F ( $\times 10^{15}$ )	G	T min	T máx
Eugenol	164,2	-8529,45	247864	0	-2,14	1462,1	1,34	6	315	470
$\beta$ -cariofileno	204,4	-6896,99	190101	0	-1,85	1194,4	1,52	6	309	472

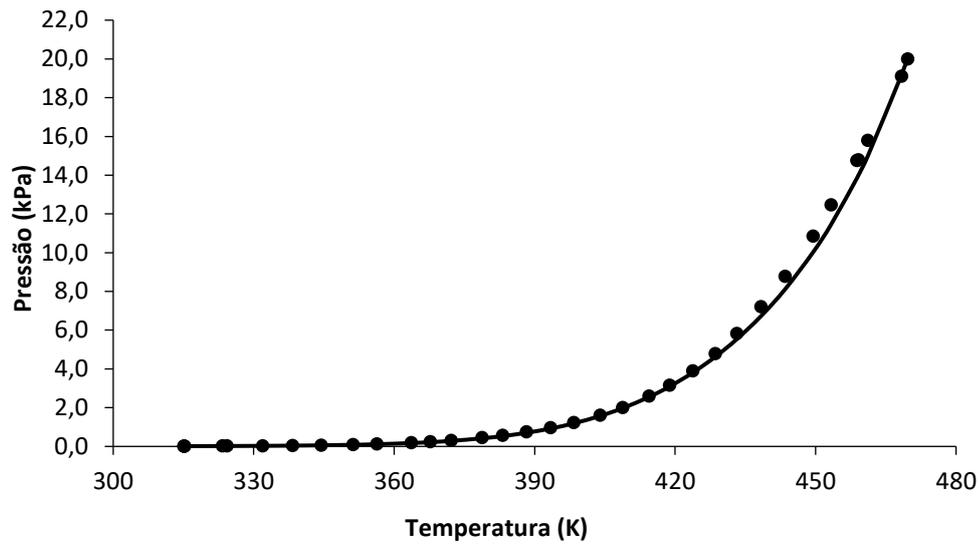


Figura 5.3. Curva da pressão de vapor *versus* temperatura para o eugenol.

(●) dados experimentais; (—) equação de Antoine estendida.

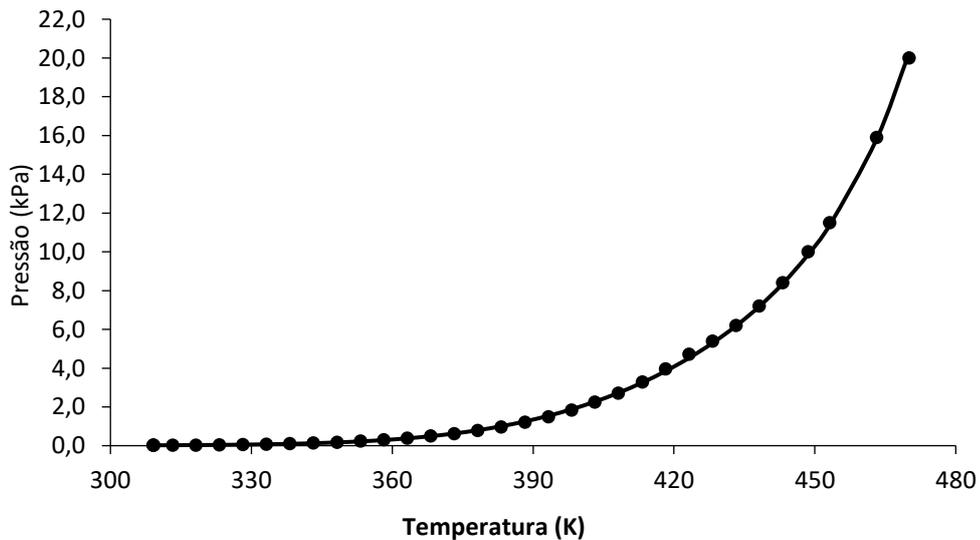


Figura 5.4. Curva da pressão de vapor *versus* temperatura para o  $\beta$ -cariofileno.

(●) dados experimentais; (—) equação de Antoine estendida.

A título de comparação dos resultados experimentais obtidos, o método de Li et al., (1994) foi aplicado para obtenção da pressão de vapor em função da temperatura dos componentes, com o objetivo principal de demonstrar a sua capacidade preditiva. Para a metodologia proposta, CSGC-PRV, é necessário o conhecimento da estrutura das moléculas envolvidas, mais precisamente seus grupos funcionais (disponíveis em formato de tabela no Apêndice C), e a temperatura normal

de ebulição, onde a base de dados consultada foi a *National Institute of Standards and Thecnology* (NIST). As Figuras 5.5 e 5.6 mostram as curvas para o eugenol e  $\beta$ -cariofileno, respectivamente, tanto para os dados de Antoine estendido obtidos a partir de dados experimentais, na forma de pontos discretos, quanto do modelo preditivo CSGC-PRV, no formato de linhas sólidas para mais fácil visualização.

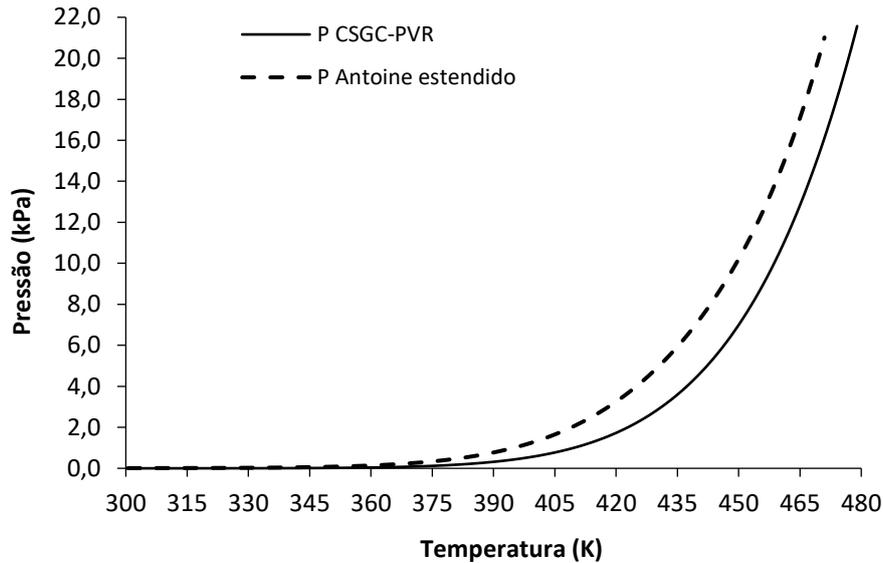


Figura 5.5. Curva da pressão de vapor versus temperatura para o eugenol – dois métodos.

(●) equação de Antoine estendida; (—) método CSGC-PVR.

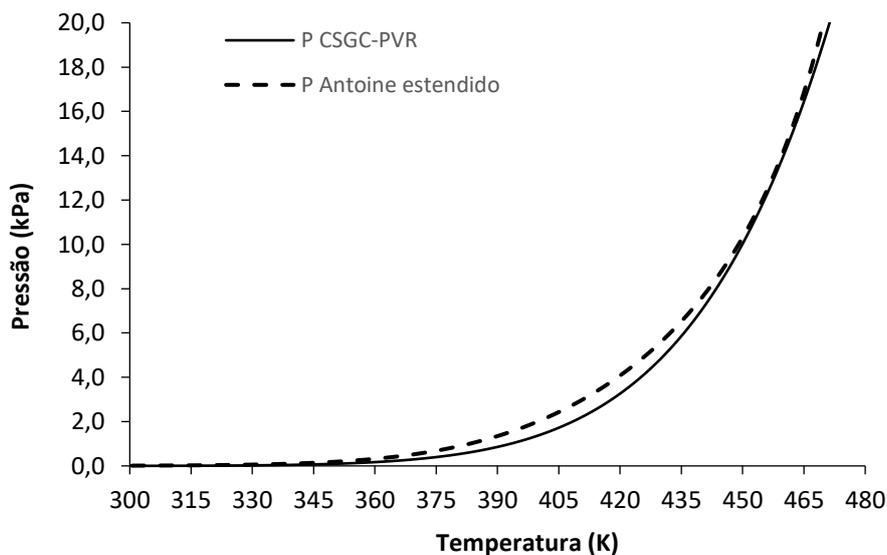


Figura 5.6. Curva da pressão de vapor versus temperatura para o  $\beta$ -cariofileno - dois métodos.

(●) equação de Antoine estendida; (—) método CSGC-PVR.

As diferenças entre os dados de Antoine estendido e os valores preditos a partir do modelo CSGC-PRV representam um desvio máximo da pressão de vapor de  $\delta P_{m\acute{a}x} = 4,90$  kPa para o eugenol e  $\delta P_{m\acute{a}x} = 1,57$  kPa para o  $\beta$ -cariofileno, na faixa de temperaturas estudada. Pela análise gráfica, é possível observar que esse desvio tende a aumentar para zonas maiores de temperaturas e tende a diminuir em zonas de temperatura menores. Devido às condições de pressão utilizadas no presente trabalho (baixas pressões), é possível afirmar que o método preditivo apresenta bons resultados, tendo em vista a complexidade das moléculas envolvidas e o fato de que o modelo utiliza apenas a temperatura de ebulição normal e os seus grupos funcionais. Destaca-se que o uso do modelo preditivo é indicado para os casos em que dados de pressão de vapor dos componentes não estão disponíveis na literatura ou a base de dados não for confiável e metodologias experimentais encontram-se indisponíveis, seja por tempo ou capacidade operacional.

## 5.2. Equilíbrio líquido-vapor

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido-vapor (T-x-y) em triplicata para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) em três diferentes pressões: 5,0, 10,0 e 20,0 kPa. Os dados médios com os desvios padrão estão apresentados nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4, onde  $\gamma_i^{exp}$  foi calculado através da equação de Raoult modificado (Equação 3.6).

Tabela 5.2. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebuliômetro Fischer para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) a 5,0 kPa.

T (°C)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_2^{exp}$
157,5 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000	1,0000	-
154,6 ± 0,05	0,8974 ± 0,0030	0,8000 ± 0,0069	1,0012	2,0931
153,4 ± 0,07	0,7943 ± 0,0009	0,6876 ± 0,0075	1,0172	1,7133
152,7 ± 0,09	0,6574 ± 0,0073	0,5823 ± 0,0023	1,0717	1,4177
152,0 ± 0,09	0,5181 ± 0,0008	0,5139 ± 0,0029	1,2325	1,2057
152,5 ± 0,02	0,3605 ± 0,0098	0,3889 ± 0,0053	1,3139	1,1188
153,2 ± 0,10	0,2179 ± 0,0001	0,2943 ± 0,0020	1,5998	1,0264
154,2 ± 0,05	0,1319 ± 0,0013	0,1929 ± 0,0012	1,6668	1,0163
156,4 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000	-	1,0000

<sup>a</sup> Calculado pela equação de Antoine estendida

Tabela 5.3. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebuliômetro Fischer para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) a 10,0 kPa.

T (°C)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_2^{exp}$
176,1 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000	1,0000	-
172,9 ± 0,09	0,8942 ± 0,0053	0,8105 ± 0,0047	1,0155	1,9413
171,5 ± 0,10	0,7870 ± 0,0047	0,6877 ± 0,0067	1,0326	1,6725
171,0 ± 0,11	0,6566 ± 0,0017	0,6018 ± 0,0098	1,1016	1,3447
170,6 ± 0,07	0,5479 ± 0,0038	0,5223 ± 0,0018	1,1613	1,2412
170,8 ± 0,05	0,4659 ± 0,0018	0,4721 ± 0,0023	1,2268	1,1544
171,3 ± 0,00	0,3595 ± 0,0049	0,4013 ± 0,0014	1,3271	1,0725
172,3 ± 0,00	0,2177 ± 0,0013	0,2905 ± 0,0075	1,5298	1,0047
173,2 ± 0,11	0,1173 ± 0,0039	0,1858 ± 0,0067	1,7603	1,0022
175,3 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000	-	1,0000

<sup>a</sup> Calculado pela equação de Antoine estendida

Tabela 5.4. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebuliômetro Fischer para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) a 20,0 kPa.

T (°C)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_2^{exp}$
196,5 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000	1,0000	-
193,3 ± 0,10	0,8983 ± 0,0011	0,8252 ± 0,0027	1,0197	1,9120
191,9 ± 0,10	0,7855 ± 0,0015	0,7029 ± 0,0080	1,0404	1,6069
191,4 ± 0,00	0,6522 ± 0,0016	0,6009 ± 0,0074	1,0889	1,3523
191,1 ± 0,09	0,5494 ± 0,0006	0,5406 ± 0,0017	1,1747	1,2123
191,3 ± 0,10	0,4612 ± 0,0012	0,4775 ± 0,0027	1,2279	1,1460
191,8 ± 0,00	0,3569 ± 0,0011	0,4129 ± 0,0016	1,3496	1,0625
192,7 ± 0,10	0,2158 ± 0,0030	0,3004 ± 0,0029	1,5763	1,0104
194,4 ± 0,05	0,1147 ± 0,0031	0,1897 ± 0,0045	1,7734	1,0017
196,9 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000	-	1,0000

<sup>a</sup> Calculado pela equação de Antoine estendida

Os pontos correspondentes aos componentes puros,  $x_1 = 1,0000$  e  $x_1 = 0,0000$  não apresentam desvio padrão, pois a temperatura foi calculada diretamente pela equação de Antoine estendida (Equação 4.2) para as três condições de pressão. Em relação a temperatura dos demais pontos, os desvios apresentados se enquadram dentro do intervalo de precisão do Pt-100, classe A ( $\pm 0,15$  °C).

Pela observação detalhada das tabelas apresentadas, podemos concluir que há desvios da idealidade tanto para o eugenol em mistura quanto para o  $\beta$ -cariofileno, isto é, o valor de  $\gamma_i^{exp}$  é diferente de 1. Verificam-se desvios positivos da lei de Raoult para as três condições de pressão estudadas, ou seja, as interações entre as moléculas semelhantes são mais fortes do que entre espécies diferentes e dessa forma é esperado um comportamento de mínimo em temperatura no diagrama T-x-y. O valor de  $\gamma_i^{exp}$  tende a crescer numericamente para cada componente à medida que decresce sua composição molar em mistura, ou seja, a solução se aproxima da idealidade apenas em condições próximas de componente puro.

### 5.2.1. Modelagem

Nas Figuras 5.7 a 5.9 apresentam-se os diagramas de ELV experimentais, bem como os resultados da modelagem termodinâmica para os modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC, nas três condições de pressão estudadas.

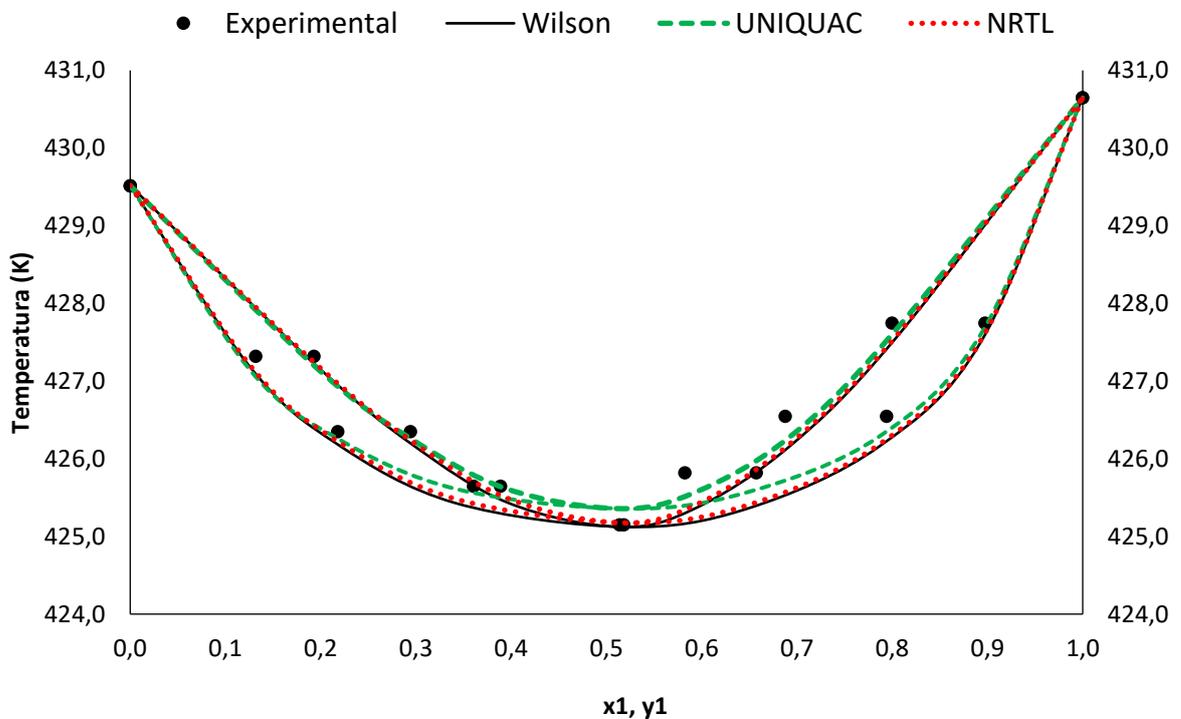


Figura 5.7 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) à pressão de 5,0 kPa.

(●) dados experimentais; (—) modelo de Wilson; (- - -) modelo UNIQUAC e (.....) modelo NRTL.

Como podemos observar nas Figura 5.7 a 5.9, o diagrama da mistura eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), representado de forma gráfica com dados de temperatura por composição de eugenol, apresenta um azeótropo em 5, 10 e 20 kPa, dificultando a separação dos seus constituintes por um processo de destilação simples. Esse comportamento é esperado em misturas com pontos de ebulição muito próximos. É possível perceber também que os modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC escolhidos, de forma qualitativa, representam bem os dados experimentais, prevendo o azeótropo na composição aproximada de 0,51 molar em 5 kPa, 0,52 molar em 10 kPa e 0,54 molar em 20 kPa.

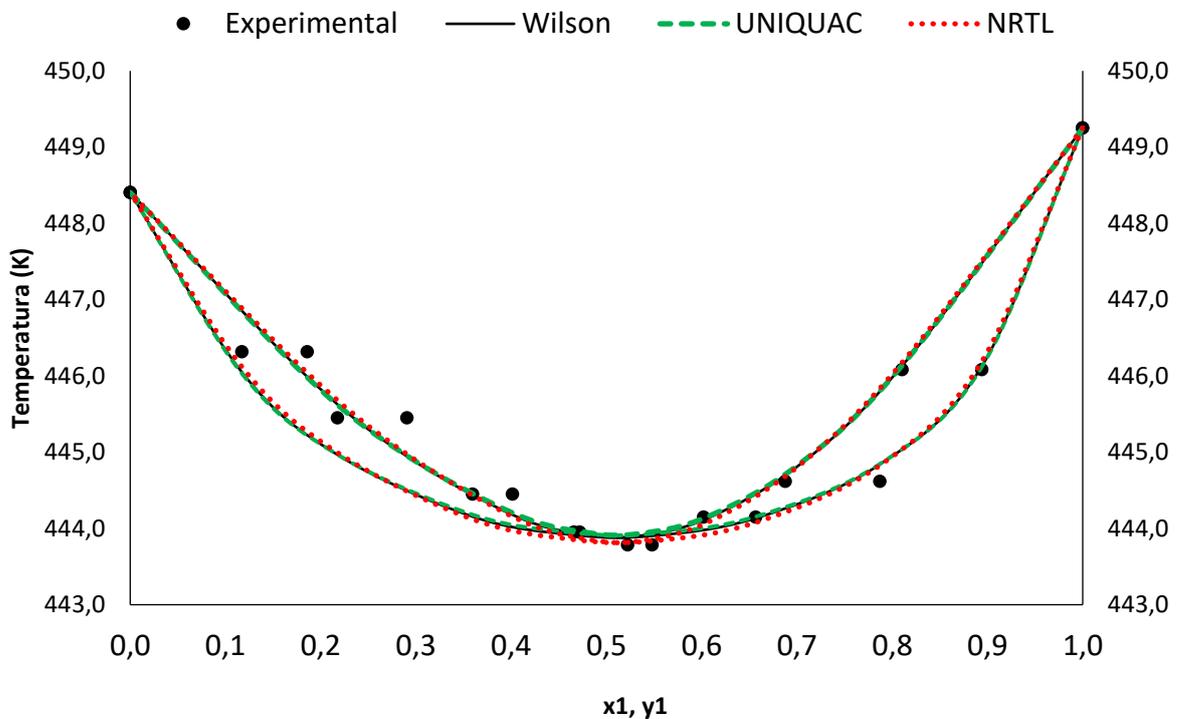


Figura 5.8 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) à pressão de 10,0 kPa.

(●) dados experimentais; (—) modelo de Wilson; (- - -) modelo UNIQUAC e (.....) modelo NRTL.

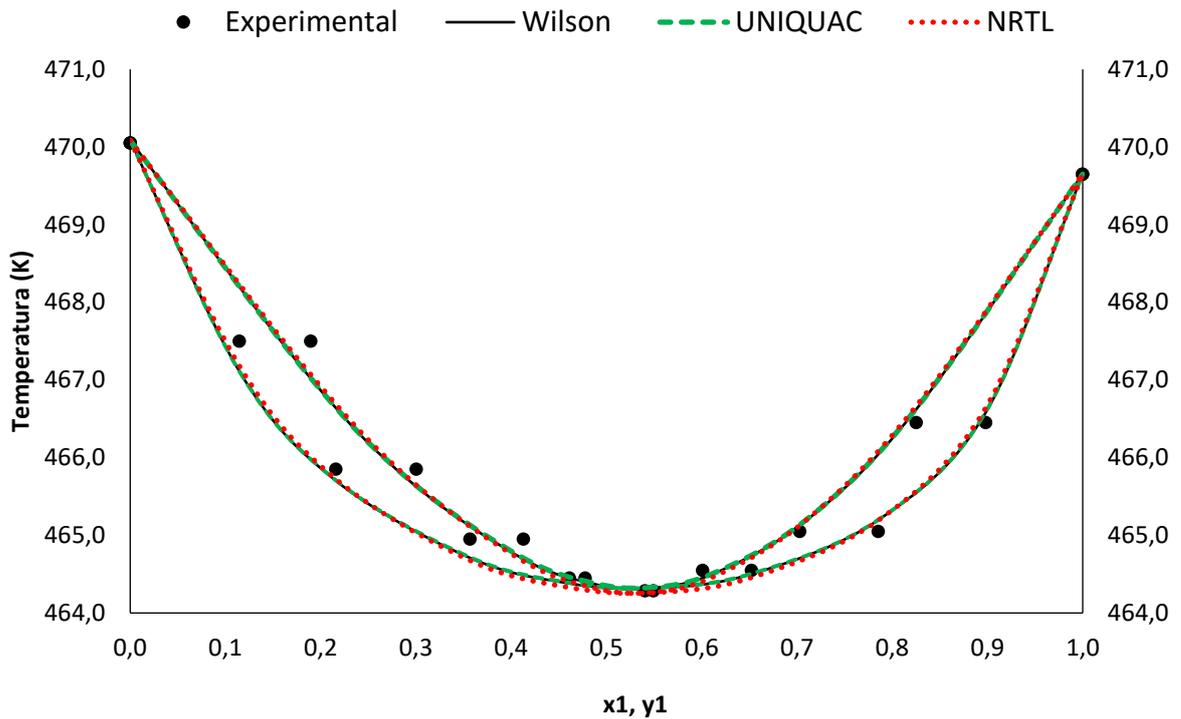


Figura 5.9 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) à pressão de 20,0 kPa.

(●) dados experimentais; (—) modelo de Wilson; (- - -) modelo UNIQUAC e (.....) modelo NRTL.

Na condição de 5 kPa nota-se que o modelo UNIQUAC é o que mais se distancia do ponto de azeotropia, com uma diferença de aproximadamente 0,2 °C entre o modelo e o dado experimental, enquanto o modelo Wilson e NRTL não apresentam diferença de temperatura visível graficamente. Para as pressões de 10 kPa e 20 kPa, os três modelos são muito semelhantes visualmente na apresentação gráfica no formato T-x-y e suas diferenças são perceptíveis apenas numericamente na Tabela 5.5 através dos desvios absolutos médios para a temperatura e composição molar do vapor.

São apresentados os gráficos dos resíduos do cálculo de temperatura e composição molar da fase vapor em relação ao eugenol (componente 1) nos Apêndices D, E e F para as pressões de 5, 10 e 20 kPa, respectivamente, entre os dados calculados usando os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e os dados experimentais. O resíduo máximo foi de  $\pm 0,5$  °C no cálculo da temperatura e de  $\pm 0,016$  no cálculo da composição molar da fase vapor.

Com a regressão dos dados experimentais, foram obtidos os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC. Estes são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e desvios de temperatura e composição molar do vapor para a mistura eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2).

Parâmetros	NRTL <sup>a</sup>			Wilson <sup>b</sup>			UNIQUAC <sup>c</sup>		
	5,0 kPa	10,0 kPa	20,0 kPa	5,0 kPa	10,0 kPa	20,0 kPa	5,0 kPa	10,0 kPa	20,0 kPa
$a_{ij}$	12,83	8,86	10,63	5,05	-3,85	-4,58	-1,68	-1,31	-2,04
$a_{ji}$	-3,64	1,07	0,92	-13,05	-13,16	-12,10	-0,72	-1,23	-0,15
$b_{ij}$ (K)	-5093,7	-3531,2	-4543,9	-2234,5	1660,5	2077,9	736,6	579,5	948,6
$b_{ji}$ (K)	-1566,9	-506,3	-444,9	5238,3	5520,7	5290,6	224,92	494,6	9,79
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	-	-
AAD T (K) <sup>d</sup>	0,15	0,16	0,13	0,18	0,15	0,13	<b>0,13</b>	0,15	0,13
AAD y <sup>d</sup>	0,0042	0,0070	0,0055	0,0043	0,0065	0,0057	0,0040	0,0065	0,0055
RMSD T (K) <sup>e</sup>	0,21	0,21	0,17	0,24	0,21	0,17	0,16	0,21	0,17
RMSD y <sup>e</sup>	0,0056	0,0084	0,0062	0,0055	0,0080	0,0064	0,0046	0,0079	0,0062

<sup>a</sup>NRTL:  $\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$ . <sup>b</sup>Wilson:  $\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}$ . <sup>c</sup>UNIQUAC:  $\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right)$ . <sup>d</sup>AAD T =

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |T_i^{exp} - T_i^{cal}|, \text{AAD } y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i^{exp} - y_i^{cal}|. \text{e RMSD T} = \sqrt{\sum_{i=1}^n |T_i^{exp} - T_i^{cal}| / n}, \text{RMSD } y = \sqrt{\sum_{i=1}^n |y_i^{exp} - y_i^{cal}| / n}$$

Na Tabela 5.5, as siglas AAD e RMSD significam, respectivamente, *Average Absolute Deviation* e *Residual Mean Square Deviation*, ou seja, o desvio absoluto médio e o desvio quadrático médio residual, calculados no próprio software durante a regressão dos dados experimentais. O termo  $\alpha_{ij}$  foi mantido em 0,3 para esse sistema binário, devido a sua completa miscibilidade e tipo de moléculas, conforme recomendação (*Aspen Properties* versão 10 – Aspen Plus ®). Destaca-se o valor do desvio absoluto médio no cálculo da temperatura do modelo UNIQUAC na condição de 5 kPa, sendo o menor valor numérico em comparação com os outros dois modelos, mesmo sem ter o menor desvio no ponto de azeotropia, conforme mostrado graficamente, comprovando a boa representatividade do modelo para os outros pontos experimentais. O modelo UNIQUAC também é o que apresenta os menores erros no cálculo de composição molar da fase vapor nas três condições experimentais.

A análise gráfica e numérica dos erros nos permite afirmar que os modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC têm uma boa representatividade dos dados experimentais.

### 5.2.2. Teste de consistência termodinâmica

A verificação termodinâmica dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foi realizada através do teste de área e do teste de pontos no próprio software Aspen Plus®, versão 10. Os resultados são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Resultados dos testes de área e teste de pontos de consistência termodinâmica dos dados experimentais para o sistema eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2).

Conjunto de dados	Pressão (kPa)	Teste de área (%)	Teste de pontos		Resultado
			$\Delta P$ (%)	$\Delta y$ (%)	
1	5,0	8,7	0,680	0,768	Aprovado
2	10,0	0,7	0,636	0,565	Aprovado
3	20,0	-0,7	0,495	0,416	Aprovado

Pela análise da Tabela 5.6, verifica-se que todos os conjuntos de dados passaram no teste de consistência termodinâmica de área, aplicado com a tolerância de 10%, e no teste de pontos, com tolerância de 1%, conforme apresentado no item 4.3.1. Pode-se então classificar os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor do sistema eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) como termodinamicamente consistentes. A variação da fração molar na fase vapor foi calculada em relação ao componente 1 (eugenol). Vale ressaltar que o resultado é indiferente ao modelo de coeficiente de atividade utilizado, pois o teste é aplicado aos pontos experimentais de cada condição de pressão.

### 5.2.3. COSMO-SAC

O resultado da otimização energética da estrutura molecular do eugenol e  $\beta$ -cariofileno, determinado a partir do uso dos softwares Avogadro e GAMESS para visualização no JCOSMO, é apresentado na Figura 5.10, enquanto o perfil- $\sigma$  gerado para as moléculas em estudo é apresentado na Figura 5.11. As áreas onde existem grandes gradientes de carga são traduzidas por diferenças de coloração (vermelho

para indução positiva, azul para indução negativa), gerando possíveis condições de não-idealidades no comportamento da mistura.

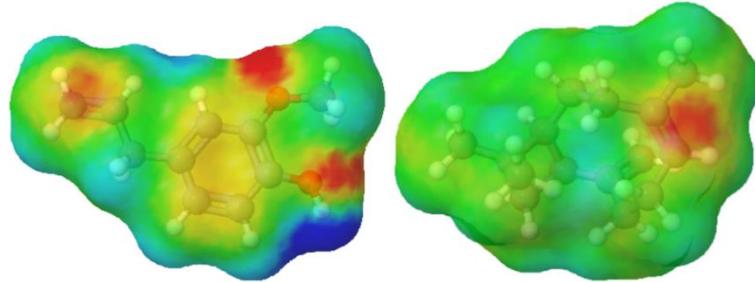


Figura 5.10. Imagens tridimensionais geradas pelo JCOSMO (Gerber e Soares, 2010) para visualização da distribuição de cargas. Da esquerda para direita, eugenol e  $\beta$ -cariofileno.

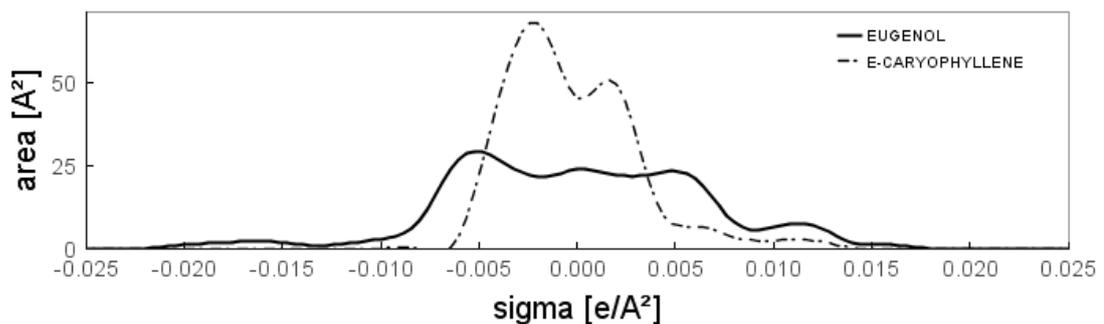


Figura 5.11. Perfil- $\sigma$  para eugenol e  $\beta$ -cariofileno segundo o método COSMO-SAC. Fonte: (JCOSMO, Gerber e Soares, 2010).

As moléculas criadas por Ferrarini et al. (2018) foram consultadas no banco de dados e carregadas na biblioteca do simulador iiSE para inserção dos dados de pressão de vapor dos componentes puros e dessa forma possibilitar o cálculo do ELV da mistura eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) para 5, 10 e 20 kPa. Primeiramente foi realizada uma modelagem totalmente preditiva, ou seja, utilizando o método CSGC no cálculo da pressão de vapor e o COSMO-SAC para determinação do coeficiente de atividade da mistura a fim de analisar a qualidade dos métodos e aplicabilidade quando dados experimentais não estão disponíveis. Em seguida, o CSGC foi substituído pelas constantes do modelo Antoine estendido obtidas pela regressão linear dos dados experimentais, combinando uma metodologia experimental com uma preditiva (COSMO-SAC). Por fim, foi realizada uma análise dos resultados obtidos

pelas duas metodologias citadas com os dados experimentais e com um método clássico de coeficiente de atividade (NRTL) e as constantes do modelo Antoine estendido (item 5.2.1). A comparação é apresentada nas Figuras 5.12 a 5.14, onde os dados experimentais são representados por pontos discretos, enquanto o método NRTL (com Antoine estendido) é apresentado em linha pontilhada vermelha. O método COSMO-SAC (com Antoine estendido) é mostrado por linha contínua preta e o método COSMO-SAC/CSGC (com cálculo preditivo na pressão de vapor) é representado por uma linha cinza tracejada.

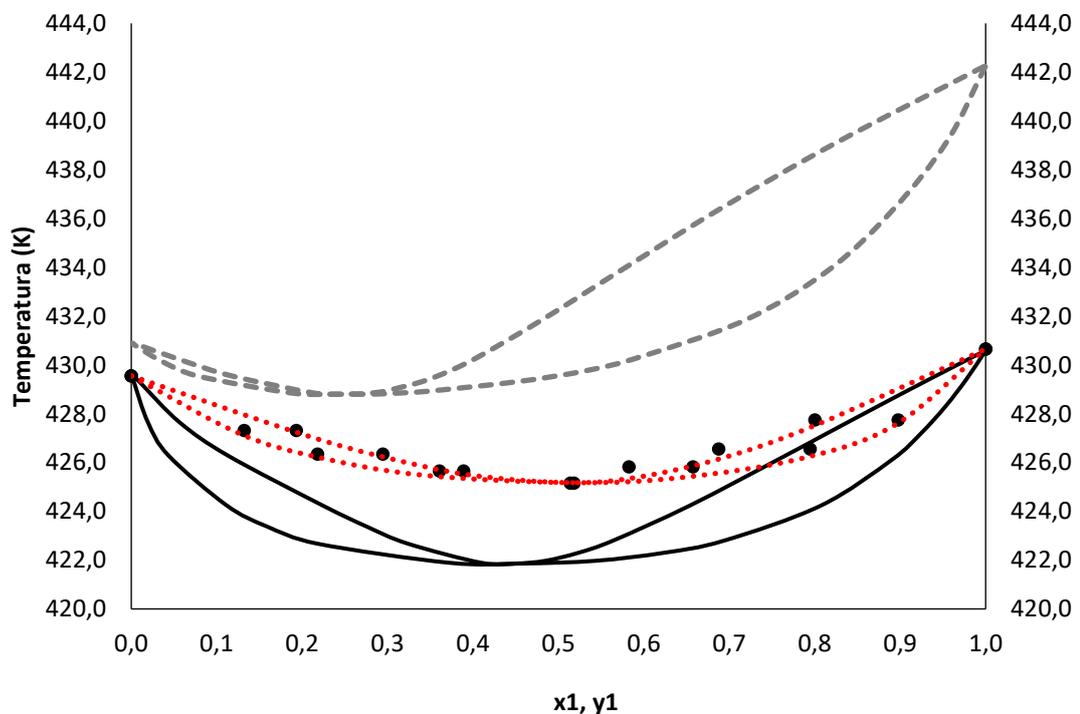


Figura 5.12. Equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), à pressão constante de 5,0 kPa.

(●) dados experimentais; (—) método COSMO-SAC (- - -) método COSMO-SAC/CSGC-PVR e (....) modelo NRTL.

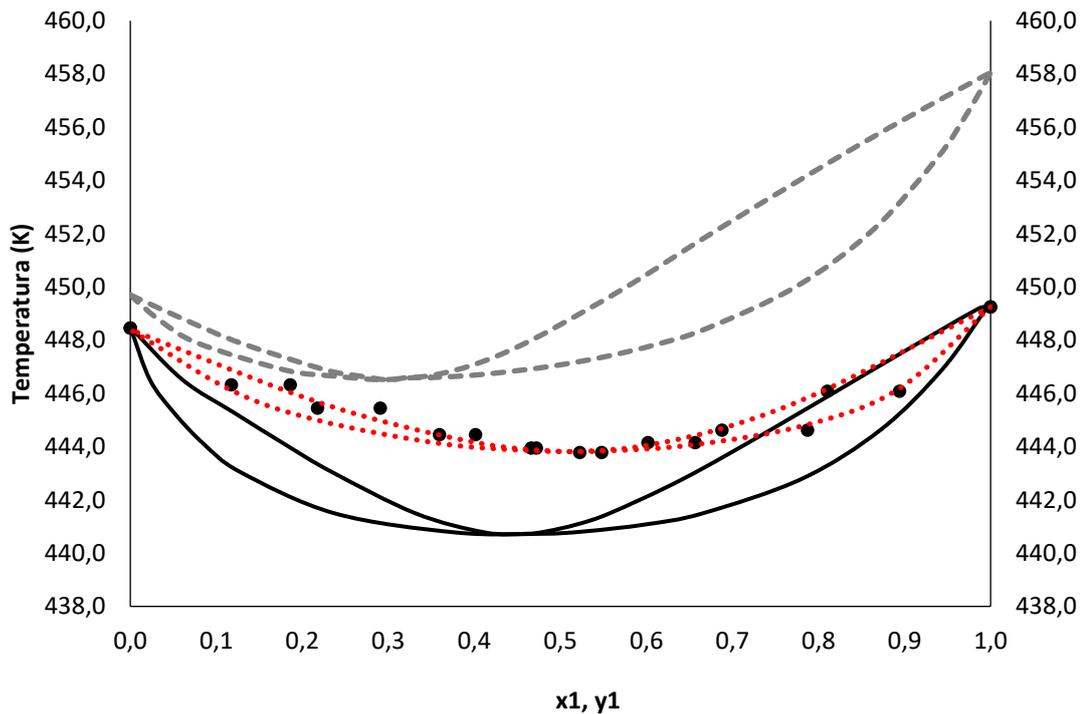


Figura 5.13. Equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), à pressão constante de 10,0 kPa.

(●) dados experimentais; (—) modelo COSMO-SAC (- - -) método COSMO-SAC/CSGC-PVR e (....) modelo NRTL.

Nas Figuras 5.12 a 5.14, de maneira geral, analisando o método totalmente preditivo COSMO-SAC/CSGC (linha pontilhada cinza) é possível perceber que o mesmo não representa adequadamente o comportamento da mistura, apresentando um deslocamento do ponto de azeotropia, que tende a se corrigir com o aumento da pressão (0,25 molar em 5 kPa, 0,30 molar em 10 kPa e 0,35 molar em 20 kPa). Para o cálculo da pressão de vapor dos componentes puros, o método preditivo CSGC-PVR não representa bem a molécula do eugenol, com um erro de mais de 8 K em relação aos dados experimentais. Para a pressão de vapor do  $\beta$ -cariofileno, o erro é reduzido (1 K).

Ao utilizar o modelo de Antoine estendido que teve seus parâmetros obtidos a partir de dados experimentais para o cálculo da pressão de vapor, o erro no cálculo da temperatura dos componentes puros é corrigido e o método COSMO-SAC (linha contínua preta) representa adequadamente em termos qualitativos o comportamento da mistura, prevendo o azeótropo na mesma composição obtida experimentalmente,

com um erro de 4 K no cálculo da temperatura desse ponto específico em relação aos dados experimentais.

A comparação gráfica entre os modelos mostra a necessidade do uso de um modelo de pressão de vapor com parâmetros ajustados a partir de dados experimentais e dos dados de ELV da mistura obtidos experimentalmente para representar o comportamento do sistema nas simulações. Na indisponibilidade de obtenção de dados experimentais de ELV para a mistura em estudo, o método preditivo COSMO-SAC é uma alternativa, pois foi capaz de prever o azeótropo da mistura, mesmo com um desvio em relação à temperatura.

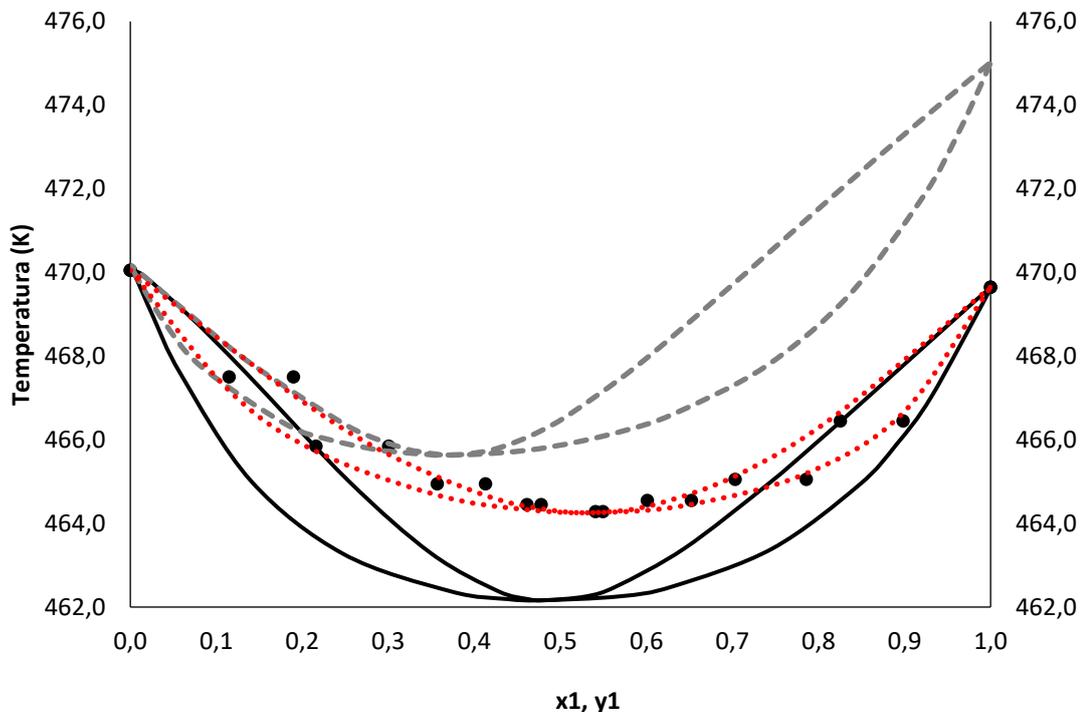


Figura 5.14. Equilíbrio líquido vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2), à pressão constante de 20,0 kPa.

(●) dados experimentais; (—) modelo COSMO-SAC (- - -) método COSMO-SAC/CSGC-PVR e (....) modelo NRTL.

As tabelas dos coeficientes de atividade experimentais e calculados pelos modelos clássicos NRTL, Wilson e UNIQUAC e pelo método preditivo COSMO-SAC são apresentadas nos Apêndices G, H e I, para as três pessoas estudadas, 5,0 kPa, 10 kPa e 20 kPa, respectivamente.

### 5.3. Parâmetros da coluna

Água deionizada foi utilizada para a determinação do *holdup* da coluna. Estes ensaios foram realizados em triplicada e os volumes resultantes foram os seguintes: 7,35, 7,67 e 7,75 mL. A média aritmética dos volumes resultou em um *holdup* da coluna de 7,52 mL (7,5% em relação a carga inicial), com desvio padrão  $\sigma_v = 0,17$ , ou seja, esse é o volume que fica retido no equipamento de destilação durante a operação em batelada, contribuindo para a troca de massa e energia entre as fases líquida e vapor.

A segunda propriedade obtida experimentalmente foi o número de pratos teóricos da coluna. Para este ensaio foi utilizada a mistura etanol/acetona (3:1 v/v), em um total de 100 mL de solução. Observou-se que o estado estacionário foi alcançado, deixando a coluna em refluxo total, na temperatura de topo de 61,5° C. Nesta condição foi retirada uma alíquota do produto de topo e o mesmo foi analisado em um espectrofotômetro com  $\lambda = 330$  nm (comprimento de onda onde a acetona apresenta absorvância máxima). Considerando o etanol como branco da análise, foi medida a absorvância da acetona no condensado retirado. A partir deste resultado foi determinada a composição da mistura com o auxílio de uma curva de calibração (Rossa, 2019). O resultado obtido foi uma concentração molar de 67% de acetona, comprovando o funcionamento da coluna ao comparar com dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura em questão (DDBST, 2017), onde o desvio gerado pelo valor obtido experimentalmente pela coluna e o consultado na literatura foi de 2,5%. Ao fim foi possível estabelecer o número de pratos teóricos da coluna de fracionamento, ingressando os valores de temperatura e composição do topo da coluna, *holdup* e composição da mistura inicial em um software desenvolvido especificamente para óleos essenciais (Almeida et al., 2018). O resultado obtido foi de 04 pratos teóricos para o equipamento na configuração previamente apresentada.

### 5.4. Composição do óleo essencial

O óleo essencial de cravo-da-índia foi analisado por CG/EM. Na Tabela 5.7 são apresentados os componentes identificados e suas porcentagens em área com

relação ao total de área dos picos do cromatograma, onde IR são os índices de retenção. Avaliando o resultado do CG/EM, pode-se concluir que o óleo essencial de cravo-da-índia, usado nessa dissertação, adquirido da empresa Gran Oils, apresenta como composto majoritário o  $\beta$ -cariofileno, representando aproximadamente 60% da composição do óleo essencial, seguido pelo eugenol, com aproximadamente 37% da composição, enquanto que outros estudos indicam o eugenol como composto majoritário. No estudo de Alighiri et al. (2018) a composição para estes dois componentes foi de 68% de eugenol e 20% de  $\beta$ -cariofileno, enquanto no estudo de Ghadermazi et al. (2017) a composição foi de 91,2% de eugenol e 4,1% de  $\beta$ -cariofileno. Outro exemplo é o estudo de Silvestri et al. (2010), onde a composição do eugenol foi de 90,3% de eugenol e a de  $\beta$ -cariofileno foi de 4,83%. Vale salientar que variações na composição do óleo podem estar associadas a inúmeros fatores, como influência do local de produção, do tipo de cultivo, estação do ano, entre outras. Estas características a produtos de origem vegetal, podendo ser a causa da diferença apresentada e inversão dos compostos majoritários (Czepak e Bandoni, 2008). A Figura 5.15 apresenta o cromatograma do óleo essencial de *Eugenia caryophyllata*, destacando o eugenol (tempo de retenção = 19,6 min) e  $\beta$ -cariofileno (tempo de retenção = 21,2 min).

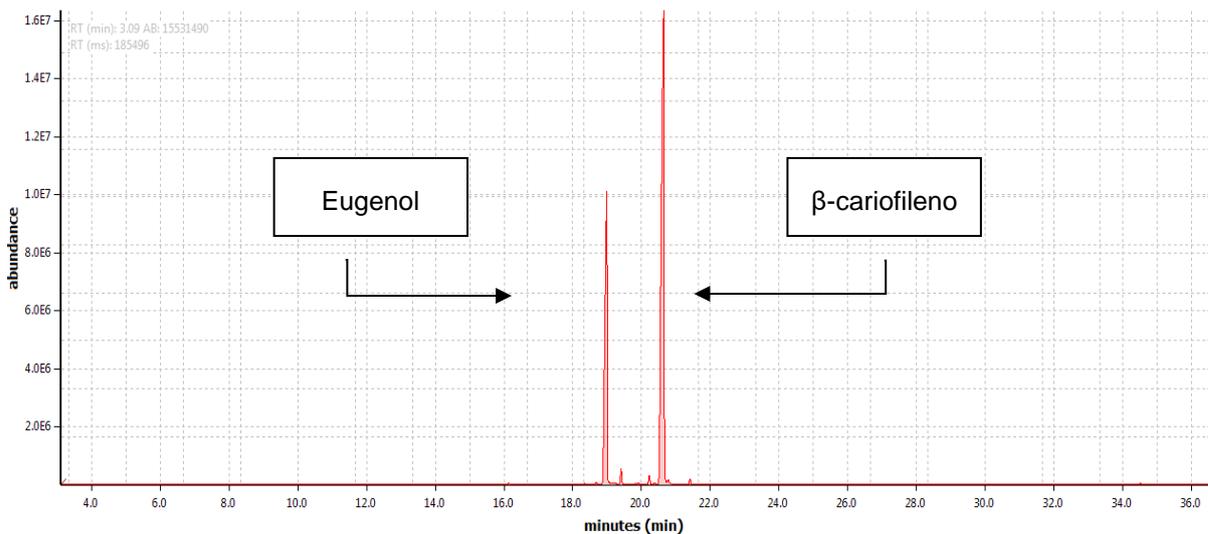


Figura 5.15. Cromatograma do óleo essencial de cravo-da-índia analisado por CG/EM

Tabela 5.7. Resultados da análise por CG/EM do óleo essencial de cravo-da-índia.

Compostos <sup>a</sup>	IR <sup>b</sup>	% Área <sup>c</sup>
<b>Eugenol</b>	1372	36,72
α-Copaeno	1377	0,66
<b>β-Cariofileno</b>	1406	59,51
α-Humuleno	1411	1,68
α-Selineno	1434	0,04
Farneceno	1455	0,05
Cadineno	1494	0,40
Caryolan-8-ol	1510	0,05
Óxido de cariofileno	1523	0,10
Álcool coniferílico	1551	0,06
<b>Total identificado (%)</b>		<b>99,27</b>

<sup>a</sup> A identificação de picos é baseada na comparação entre os dados do Índice de Retenção (RI) experimental com aqueles da literatura (Adams, 2007).

<sup>b</sup> Tempo de retenção linear calculado em relação às séries de hidrocarbonetos n reportados de acordo com sua ordem de eluição na série HP-5MS.

<sup>c</sup> Os valores correspondem a proporções relativas dos constituintes dos óleos essenciais que foram expressos como porcentagens obtidas pela normalização da área do pico.

## 5.5. Simulação

A simulação da destilação fracionada em batelada do óleo essencial de cravo-da-índia, representado pela mistura modelo (eugenol (1) / β-cariofileno (2)), foi realizada utilizando a ferramenta *BatchStep*, do software Aspen Plus®, versão 10. As considerações feitas e variáveis de entrada são apresentadas na Tabela 5.8. O modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC foi o escolhido por apresentar os menores desvios quadráticos médios residuais na modelagem dos dados de equilíbrio-vapor. O número de pratos teóricos (4 pratos + condensador + balão de fundo) e o *holdup* são referentes aos valores determinados experimentalmente. Adotou-se uma pequena queda de pressão de 0,05 bar devido ao recheio utilizado e a vazão de ar do capilar. Os demais parâmetros são referentes ao equipamento (pressão de operação, potência de aquecimento, tipo, altura e diâmetro de coluna).

Tabela 5.8. Dados da coluna de destilação, composição inicial da alimentação, pressão de operação, parâmetros do equipamento obtidos experimentalmente e modelo de coeficiente de atividade da mistura utilizados na simulação da destilação fracionada em batelada.

Variáveis	Valor utilizado
Modelo de $\gamma$	UNIQUAC
Volume de alimentação (mL)	150
Potência de aquecimento (kW)	220
Pressão de operação (bar)	0,05
Queda de pressão (bar)	0,05
<i>Holdup</i> (mL)	7,5
Número de pratos	6
Tipo de coluna	Recheada
Altura (cm)	115
Diâmetro (cm)	3
x1 (mássico)	0,39
x2 (mássico)	0,61

Em relação à composição inicial do óleo essencial, distribui-se igualmente o percentual dos outros compostos, não representados no trabalho, entre o eugenol e o  $\beta$ -cariofileno. Foi estipulado o tempo de 2 h e 30 min para a coluna entrar em regime estacionário, operando em refluxo total. Em seguida, duas formas de operação foram simuladas: a primeira considerando que o sistema abre totalmente para coleta (ou seja, todo o destilado é coletado, sem retorno para a coluna de destilação) por 10 min e ao término desse tempo a operação retorna para o regime de refluxo total, repetindo esse procedimento a cada hora após as 2h e 30 min do equilíbrio inicial (Simulação 1); a segunda considerando destilação com razão de refluxo igual a 4, ou seja, a vazão de destilado é dividida em 5 partes, 4 partes retornam para a coluna de destilação como refluxo e 1 parte é coletada (Simulação 2). O perfil de composição do destilado no tempo para o eugenol (preto) e  $\beta$ -cariofileno (vermelho) é apresentado na Figura 5.16.

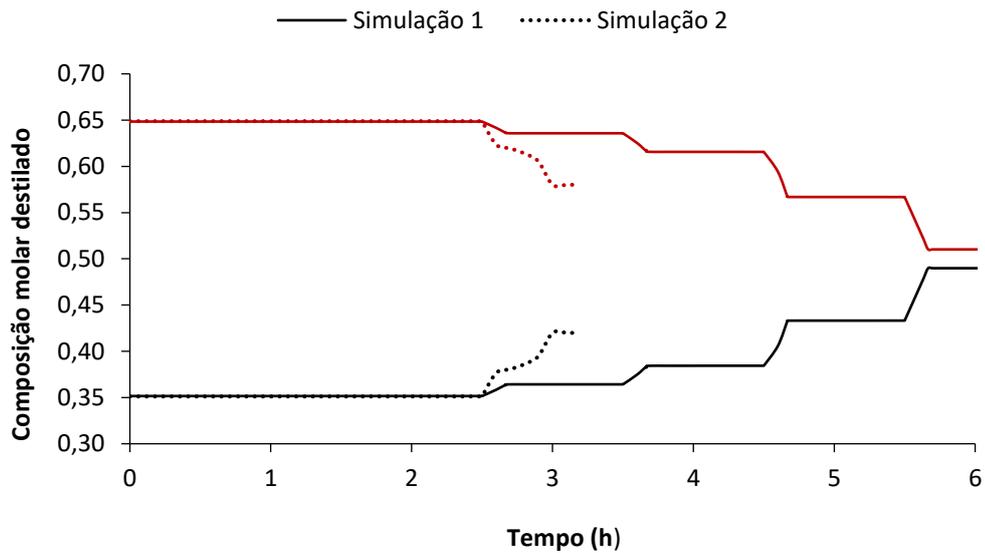


Figura 5.16. Perfil de composição molar do destilado na simulação. (—) eugenol – Simulação 1; (—)  $\beta$ -cariofileno – Simulação 1; (.....) eugenol – Simulação 2; (.....)  $\beta$ -cariofileno – Simulação 2.

A simulação 1 apresenta patamares de composição de destilado bem definidos, variando quando o sistema fica aberto para coleta por 10 min e depois retomando ao estado estacionário quando o sistema volta para refluxo total, sem variação na composição de destilado. Após 5,5 h de operação, é alcançada uma composição de 0,489 molar em eugenol, uma fração enriquecida comparada ao valor de composição inicial e muito próximo do azeótropo da mistura. Quando observamos o resultado da simulação 2, é possível perceber o esgotamento da corrente de destilado em menor tempo (aproximadamente 3 h) e o patamar inferior de composição de eugenol alcançado (aproximadamente 0,42 molar em eugenol), quando comparado com o resultado da simulação 1. Isso ocorre em virtude da razão de refluxo baixa utilizada. O software não permite a continuação da simulação além desse tempo, pois o mesmo entende que não há mais volume disponível para manter o processo de destilação.

Procurando encontrar pontos de melhoria e otimização do processo, uma nova simulação foi realizada, variando as razões de refluxo utilizadas em quatro novos valores e o resultado é apresentado na Figura 5.17.

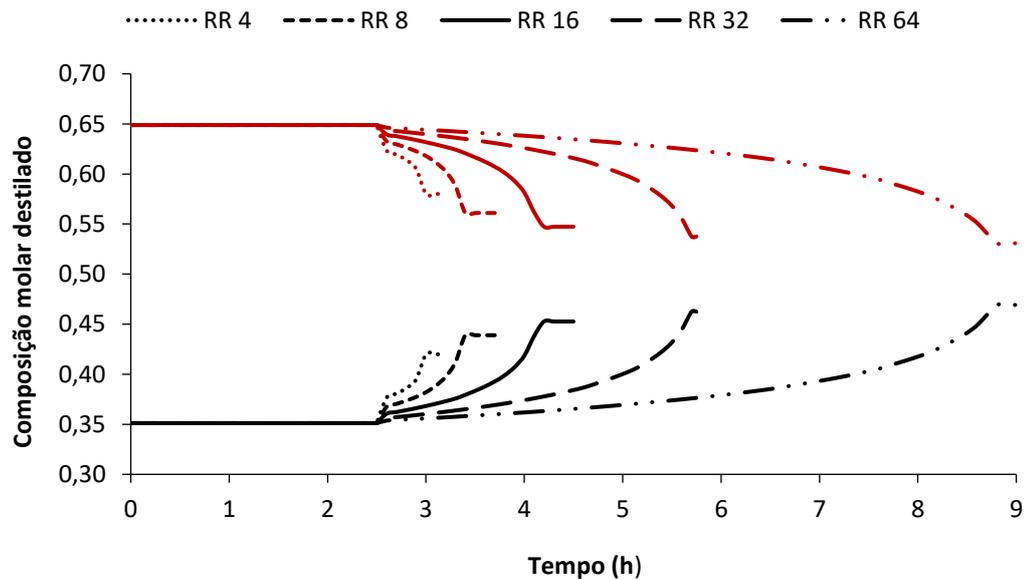


Figura 5.17. Perfil de composição do destilado na simulação para diferentes razões de refluxo. Em preto, valores de composição molar para o eugenol, e em vermelho, valores de composição molar para o  $\beta$ -cariofileno.

Observa-se um aumento no percentual de eugenol na composição de destilado com o aumento da razão de refluxo, com o valor máximo de 0,469 molar após 8,5 h de operação para a razão de refluxo de 64. Esse resultado é esperado, uma vez que mais líquido condensado fica disponível para troca térmica e mássica na coluna. Contudo, o ganho de composição de eugenol entre a condição de razão de refluxo de 32 e 64 é perceptível apenas na terceira casa decimal (aproximadamente 0,007 molar) e aumenta o tempo de processo em 3 h, traduzido em maior custo operacional. Dessa forma, constata-se que o aumento da razão de refluxo pode ser benéfico, mas deve ser avaliado com cuidado pelos profissionais que buscam otimizar o processo. Além disso, foi obtida uma composição molar de eugenol no destilado maior na simulação 1 e em menor tempo (0,489 molar em 5,5 horas), utilizando a metodologia de coletas no tempo do que operando com razão de refluxo (0,469 molar em 8,5 h).

Essa simulação vai ao encontro do esperado em virtude dos dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos para a mistura em questão, uma vez que não é possível separar os compostos por simples destilação justamente em função do azeótropo formado. Vale ressaltar que o perfil de temperatura do destilado não é apresentado, uma vez que sua variação é mínima (inferior a 1K) para as composições de destilado

apresentadas (variação de 0,350 a 0,489 molar para o eugenol), como pode ser observado nos gráficos de equilíbrio líquido-vapor (Figuras 5.7 a 5.9).

## **5.6. Fracionamento experimental do óleo essencial**

Os testes iniciais para o fracionamento do óleo essencial de cravo-da-índia evidenciaram alguns problemas de funcionamento da coluna de destilação que necessitaram correção. Primeiramente foi observada uma dificuldade na ebulição dos compostos devido a pressurização do sistema ocasionada pelo empacotamento do recheio metálico da coluna, sendo feita a troca por recheios cilíndricos de acrílico com diâmetro interno de 5 mm e altura de 7 mm, segundo recomendação de Silvestre et al. (2016). Além disso, o sistema de aquecimento se mostrou pouco eficiente, com muitas perdas de energia para o ambiente e com troca de calor não uniforme no balão de fundo. Projetou-se então um equipamento para o fornecimento de energia, um recipiente com vedação térmica, com glicerina como fluido de aquecimento e troca de calor, uma resistência elétrica e um termopar para controle de temperatura. Nesse novo sistema, o balão de fundo fica imerso na glicerina aquecida pela resistência elétrica, com a medição de temperatura feita por um termopar Pt-100, conectado a um controlador N1040 (NOVUS) com display de leitura de resolução de 0,1 °C, garantindo uma melhor troca térmica entre as partes envolvidas e assim facilitando a ebulição da mistura a ser destilada.

Outro problema evidenciado foi na operação da válvula solenoide. Apesar da especificação do fabricante, os testes mostraram um mau funcionamento da mesma sob vácuo, com fugas de pressão e conseqüente fluxo de ar, dificultando e, até mesmo impossibilitando, a sua abertura, não direcionando o líquido condensado para a coleta, apenas para o refluxo. Mesmo após a troca dos anéis de vedação e troca da válvula, os problemas permaneceram, sendo necessária a substituição por uma válvula de bloqueio manual de 3 vias, que apresentou um adequado funcionamento, mas com a necessidade de acionamento manual.

Para facilitar a montagem da coluna e garantir a segurança de todos os equipamentos, foi construída também uma estrutura metálica, servindo de apoio para

agarradores e garantindo a proteção da coluna. Estas mudanças são apresentadas na Figura 5.18.



Figura 5.18. Nova estrutura da coluna de destilação em batelada.

As duas metodologias de operação da coluna de destilação simuladas foram implementadas, procurando validar o procedimento de simulação do processo e comparar resultados. Primeiramente, adotou-se a razão de refluxo 8, utilizando o mesmo valor usado em procedimentos anteriores em equipamento similar (Rossa, 2019). Os experimentos foram realizados em duplicata e foram coletadas cinco amostras, sendo quatro cortes de destilado em diferentes tempos (F1, F2, F3 e F4) e uma amostra do balão de fundo (F5). As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa no detector FID com auxílio das curvas de calibração previamente estabelecidas (Apêndices A e B). Os resultados de composição são apresentados na Tabela 5.9, onde é possível verificar um aumento mínimo da composição de eugenol, com um ponto (F3) fora da curva de fracionamento esperado. Os pontos F3 e F5 apresentam desvios padrões superiores aos demais pontos experimentais.

Tabela 5.9. Composições molares eugenol e  $\beta$ -cariofileno nas amostras de destilado obtidas experimentalmente por destilação fracionada em batelada operando a 5,0 kPa usando razão de refluxo.

Fração	Tempo (h)	eugenol (%)	$\beta$ -cariofileno (%)
F1	2,5	33,7 $\pm$ 0,20	66,3 $\pm$ 0,20
F2	3,0	38,0 $\pm$ 0,40	62,0 $\pm$ 0,40
F3	3,5	31,2 $\pm$ 3,00	68,8 $\pm$ 3,00
F4	4,0	37,9 $\pm$ 0,24	62,1 $\pm$ 0,24
F5	4,0	38,5 $\pm$ 2,65	61,5 $\pm$ 2,65

Em comparação com o resultado da simulação, era esperado que a composição de eugenol no destilado fosse 0,439 molar após 4 h de operação, por exemplo, e o obtido foi de 0,379 molar, longe de apresentar sinais de enriquecimento para o composto eugenol, mesmo considerando o erro experimental (desvio padrão). O resultado apresentado foi obtido na coluna de destilação que usava a válvula solenoide e a divergência entre os resultados experimentais e os simulados (Tabela 5.9 – experimental, Figura 5.17 – simulado) se acredita ser devido ao mau funcionamento desse equipamento, uma vez que o mesmo não conseguia manter uma vazão de destilado constante durante o processamento.

Para corrigir o problema associado à operação da válvula solenoide (razão de refluxo), optou-se por mudar o modo de operação, passando a realizar coletas de 10 min a cada hora de destilação após o sistema entrar em equilíbrio (2,5 h). Este procedimento corresponde ao procedimento descrito para a simulação 1. Os experimentos utilizando essa metodologia foram realizados em triplicata e apresentaram resultados condizentes com o fracionamento esperado. Foram coletadas cinco amostras de cortes de destilado em diferentes tempos (F6, F7, F8, F9 e F10) e as amostras foram analisadas em cromatógrafo a gás com detector FID. As composições foram obtidas com auxílio das curvas de calibração previamente estabelecidas (Apêndices A e B). Os resultados de composição molar no tempo são apresentados na Tabela 5.10, onde é possível verificar a variação de composição nas amostras coletadas, inclusive com a inversão do composto majoritário.

Tabela 5.10. Composições molares de eugenol e  $\beta$ -cariofileno nas amostras de destilado obtidas experimentalmente por destilação fracionada em batelada operando a 5,0 kPa fazendo coletas de 10 min.

Fração	Tempo (h)	eugenol (%)	$\beta$ -cariofileno (%)
F6	2,5	36,3 $\pm$ 0,15	63,7 $\pm$ 0,15
F7	3,5	39,1 $\pm$ 0,90	60,9 $\pm$ 0,90
F8	4,5	41,1 $\pm$ 1,40	58,9 $\pm$ 1,40
F9	5,6	44,0 $\pm$ 2,62	56,0 $\pm$ 2,62
F10	6,0	50,5 $\pm$ 1,42	49,5 $\pm$ 1,42

A análise da Tabela 5.10 constata que cada amostragem experimental de destilado altera a composição da mistura até novos patamares de composição. Com o objetivo de comparar os resultados experimentais e simulados, os dados experimentais de fracionamento F6 a F10 e os dados da Simulação 1 referentes à composição molar dos componentes eugenol e  $\beta$ -cariofileno são apresentados na Tabela 5.11 e na Figura 5.19. A fração molar do componente  $i$  na fração de destilado é denominada  $x_{i,D}$ . A diferença entre os valores experimentais e simulados é apresentada em valores percentuais absolutos.

Tabela 5.11. Comparação entre as composições molares percentuais de destilado para cada fração obtida experimentalmente e na simulação.

Fração	eugenol (%)			$\beta$ -cariofileno (%)		
	Experimental	Simulado	Diferença	Experimental	Simulado	Diferença
F6	36,3	35,2	1,10	63,7	64,8	1,10
F7	39,1	36,4	2,70	60,9	63,7	2,70
F8	41,1	38,4	2,70	58,9	61,6	2,70
F9	44,0	43,3	0,70	56,0	56,7	0,70
F10	50,5	49,0	1,50	49,5	51,0	1,50

<sup>a</sup> DAM  $x_D = 1,8\%$

$${}^a \text{DAM } x_D = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n |x_{1,D}^{exp} - x_{1,D}^{cal}|$$

O resultado experimental e o simulado apresentam um desvio absoluto médio (DAM) de 0,018 (1,8%) para a composição molar de destilado do eugenol (componente 1). Experimentalmente foi obtida uma fração molar de 0,505 em eugenol em 6 h de operação, atingindo a região de azeotropia. Como não é possível obter um fracionamento com composições mais ricas desse composto nas condições estabelecidas de equipamento e operação, a destilação em batelada é encerrada, pois sua continuidade significa apenas a degradação dos compostos no balão de fundo. Através da simulação, para as mesmas condições operacionais utilizadas nos experimentos, é obtida uma fração molar de 0,490 de eugenol, com um desvio de 0,015 (1,5%) entre a composição experimental e a prevista, valor inferior ao desvio médio calculado e superior ao desvio padrão desse ponto específico (1,42%). A fração F9 obtida experimentalmente é a única que apresenta desvio padrão maior (2,64%) do que o desvio absoluto médio calculado (1,8%). A Figura 5.19 apresenta o resultado da simulação e dos experimentos com os desvios padrão para a composição de destilado de forma gráfica, onde é possível perceber que ambos resultados indicam a tendência de atingir a região de azeotropia da mistura e que a diferença entre o resultado de composição da simulação e dos experimentos para os pontos F8, F9 e F10 pode ser explicado pelo desvio padrão.

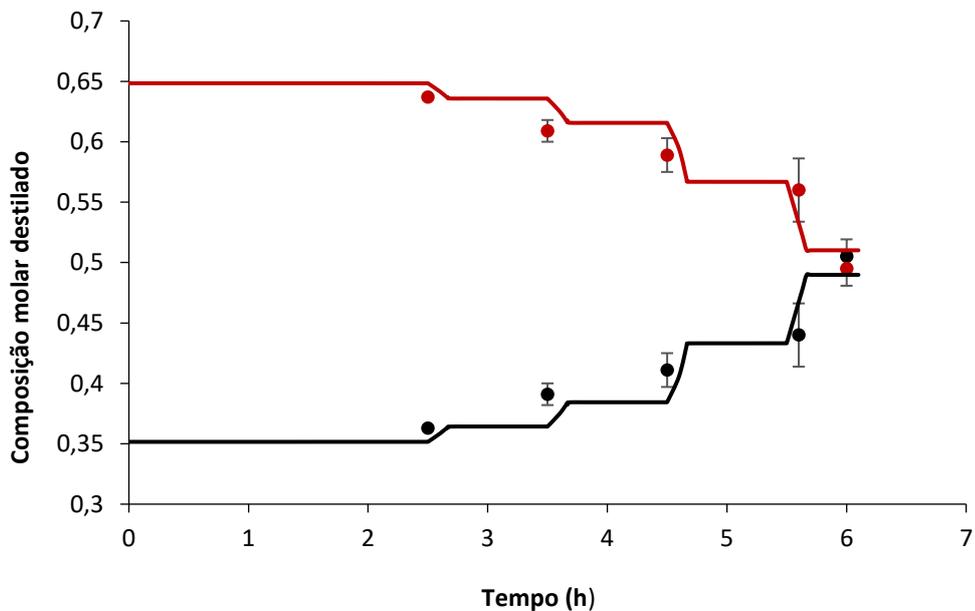


Figura 5.19. Composições molares de destilado da mistura eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2).

(●) eugenol – experimental; (●)  $\beta$ -cariofileno – experimental; (—) eugenol – Simulação 1; (—)  $\beta$ -cariofileno – Simulação 1.

Os resultados obtidos neste trabalho contribuem na validação da proposta de Almeida et. al (2018) em termos de modelagem e simulação do processo de destilação fracionada em batelada para óleos essenciais, indicando a metodologia de coletas de 10 min (Simulação 1) como a mais indicada para operação da coluna de destilação, uma vez que o desvio médio de composição molar entre o procedimento experimental e simulado (1,8% -Tabela 5.11) é estabelecido pelo desvio padrão experimental, principalmente dos pontos F8, F9 e F10 (1,40%, 2,62% e 1,42% - Tabela 5.10, respectivamente) e os resultados operando com razão de refluxo (Tabela 5.9) não representaram o comportamento de composição de destilado esperado pela Simulação 2 (0,379 molar experimental frente a 0,439 molar simulado) e apresentaram o maior desvio padrão experimental (ponto F3 – 3,00%).

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da mistura modelo eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) apresentaram o azeótropo, inviabilizando o uso da destilação fracionada para a purificação dos compostos nas condições de operação. A simulação da operação através do Aspen Plus® e os dados experimentais de destilação confirmaram essa constatação, justificando a necessidade da adição de um terceiro composto para promover a destilação azeotrópica da mistura.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposta uma metodologia de fracionamento para o óleo essencial de cravo-da-índia, embasada em dados termodinâmicos de seus compostos majoritários, eugenol e  $\beta$ -cariofileno, obtidos por meios experimentais e preditivos, unindo o conhecimento teórico com o prático e aplicando a tecnologia da simulação de processos em uma operação aplicada a matéria-prima vegetal.

A análise termogravimétrica mostrou-se uma técnica eficiente na obtenção das curvas de pressão de vapor *versus* temperatura dos componentes puros, por se tratar de uma metodologia rápida e com uso reduzido de amostra, onde a modelagem desses dados experimentais pela equação de Antoine estendida apresentou erros menores do que o método preditivo CSGC-PVR ( $\delta P_{1,máx} = 1,01$  kPa e  $\delta P_{2,máx} = 0,25$  kPa para Antoine estendida frente a  $\delta P_{1,máx} = 4,90$  kPa e  $\delta P_{2,máx} = 1,57$  kPa para o método preditivo) para os compostos em estudo.

Os dados de equilíbrio líquido-vapor da mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) obtidos em três condições diferentes de pressão no Ebuliômetro de Fischer são inéditos para a mistura em questão, ampliando a base de dados termodinâmicos envolvendo terpenos. O resultado experimental evidenciou o azeótropo da mistura e os modelos termodinâmicos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC, representaram corretamente os dados experimentais, conseguindo ajustar o azeótropo, com o maior desvio médio absoluto de 0,23 e 0,0072 para a temperatura e composição molar da fase vapor do eugenol, respectivamente. O método COSMO-SAC conseguiu prever o comportamento da mistura e o ponto de azeotropia, mostrando que o uso de métodos preditivos pode ser utilizado quando não há uma base de dados e a obtenção experimental de dados de ELV é inviável.

O equipamento proposto para a destilação em batelada do óleo essencial de cravo-da-índia mostrou-se operante e os parâmetros de processo necessários para simulação da operação foram obtidos com sucesso, apresentando um desvio padrão de  $\sigma_v = 0.17$  mL em 7,52 mL de *holdup* e 4 pratos teóricos. A contabelação do equipamento junto com os dados experimentais de pressão de vapor e equilíbrio de

fases foram implementados no software Aspen Plus®, capaz de simular o processo de destilação em dois modos de operação diferentes.

Os resultados experimentais de destilação fracionada em batelada a baixa pressão mostram composições de destilado similares aos previstos, com um desvio absoluto médio de 1,8% na composição molar de eugenol. Para as amostras F9 e F10, o erro de composição molar entre o resultado experimental e o simulado é similar ou inferior ao desvio padrão experimental (0,70% e 1,50% frente a 2,62% e 1,42%, respectivamente). Para as amostras F7 e F8, a análise gráfica apresenta a atenuação do erro em virtude do desvio padrão, validando o procedimento de simulação a partir da metodologia experimental e teórica proposta, com um equipamento capaz de fracionar o óleo essencial de cravo-da-índia até o limite imposto pela azeotropia da mistura, sendo necessário o estudo com a adição de um terceiro composto para realizar a destilação azeotrópica e obter uma purificação dos compostos eugenol e  $\beta$ -cariofileno, contribuindo dessa forma para expandir o emprego da tecnologia através de softwares de simulação de processo em uma área onde estudos dessa natureza devem ser encorajados.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As atividades planejadas e propostas para trabalhos futuros de forma a dar sequência na pesquisa estão listadas abaixo:

1. Realizar a substituição da válvula de refluxo por uma válvula adequada a operar nas condições de pressão e temperatura da coluna de destilação, sem necessidade de acionamento manual, de forma a validar o processo de simulação utilizando a razão de refluxo.
2. Buscar na literatura os solventes comumente utilizados na destilação azeotrópica e selecionar três agentes de separação com potencial para trabalhar com as moléculas estudadas no presente trabalho, de acordo com os critérios de escolha de custo e temperatura de ebulição.
3. Simular a destilação fracionada em batelada a vácuo para a mistura ternária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) / agente de separação (3) no equipamento apresentado no presente trabalho e avaliar a obtenção de frações enriquecidas em eugenol ou  $\beta$ -cariofileno.
4. Validar experimentalmente a simulação da mistura ternária na coluna de destilação, implementando no equipamento as condições operacionais simuladas e analisando as frações de destilado obtidas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBOTT, M. M. Low-pressure phase equilibria: Measurement of VLE. **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, p. 193-207, 1986.

ATHES, V et al. Vapour–liquid equilibria of aroma compounds in hydroalcoholic solutions: Measurements with a recirculation method and modelling with the NRTL and COSMO-SAC approaches. **Fluid Phase Equilibria**, v. 265, p. 139-154, 2008.

American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum; (15-Theoretical Plate Column). ASTM Method D 2892-03a. West Conshohocken, PA, USA, 2003.

ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry**. 4 ed. Illinois: Allure, 2007. 804 p.

ALIGHIRI, D. et al. Quality improvement by batch vacuum distillation and physicochemical characterization of clove leaf oil in Central Java, Indonesia. **Journal of Physics: Conference Series**. IOP Publishing, v. 893, p. 012163, 2018.

ALMEIDA, R. N. et al. Fractionation process of essential oils by batch distillation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 1129-1140, 2018.

ANDRÉS, M. F. et al. Biocidal effects of *Piper hispidinervum* (Piperaceae) essential oil and synergism among its main components. **Food and Chemical Toxicology**, v. 109, p. 1086-1092, 2017.

BASSI, Mattia. Estimation of the vapor pressure of PFPEs by TGA. **Thermochimica acta**, v. 521, p. 197-201, 2011.

BAKKALI, F. et al. Biological effects of essential oils—a review. **Food and chemical toxicology**, v. 46, n. 2, p. 446–475, 2008.

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

BIASI, L. A.; DESCHAMPS, C. Plantas Aromáticas: do cultivo à produção de óleo essencial. 1. ed. Curitiba: Layer Studio Gráfico e Editora, 2009, 160 p.

BIZZO, H. R. Óleos essenciais: uma fonte de divisas a ser mais explorada no Brasil. **A Lavoura**. 30 nov 2013. Plantas Bioativas, p. 48-53. Disponível em: <[https://issuu.com/sociedadenedacionaldeagricultura/docs/a\\_lavoura\\_699](https://issuu.com/sociedadenedacionaldeagricultura/docs/a_lavoura_699)>. Acesso em: 25 março 2019

BUCKLEY P. S. et al. **Design of Distillation Column Control Systems**. 1. ed. Carolina do Norte: Edward Arnold, 1985. 529 p.

CASIMIRO, Filipa Manuela Alves Calvo. **Determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor em misturas com relevância na indústria das biorrefinarias**. Bragança, 2014. 63p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Instituto Politécnico de Bragança. Portugal

CEPLAC. Cravo-da-índia. Desenvolvido por Gilberto de Andrade Fraife Filho, Jackson de Oliveira César e José Vanderlei Ramos. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/cravo.htm>>. Acesso em: 10 fevereiro 2019.

CZEPAK, M. P.; BANDONI, A. **Os Recursos Vegetais Aromáticos no Brasil: Seu Aproveitamento Para a Produção de Aromas e Sabores**. 1. ed. Vitória: EDUFES, 2008. 624 p.

ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 5. ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2006. 740 p.

DA SILVEIRA, C L; SALAU, N P G. From Wilson to F-SAC: A comparative analysis of correlative and predictive activity coefficient models to determine VLE and IDAC of binary systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 464, p. 1-11, 2018.

DIWEKAR, Urmila. **Batch distillation: simulation, optimal design, and control**. 2ª ed. Nova Iorque: CRC press, 2011. 361p.

DE LIMA, Gerson Pinheiro. **Equilíbrio de fases de sistemas com frações pesadas de petróleo e gás**. Natal, 2007. 26p. Monografia (Graduação em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Brasil

DE OLIVEIRA, C. E. L.; CREMASCO, M. A. Determination of the vapor pressure of *Lippia gracilis* Schum essential oil by thermogravimetric analysis. **Thermochimica acta**, v. 577, p. 1-4, 2014.

DDBST, Dortmund Data Bank. Vapor-Liquid Equilibrium Data set 579. Disponível em: <<http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLE%20Acetone%3BEthanol.php>>. Acesso em: fevereiro de 2019.

ELZEY, Brianda et al. Determination of non-toxic and potentially toxic elements concentration and antioxidant capacity in selected natural and essential oils with high market values. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 97, n. 6, p. 573-587, 2017.

FALLEIRO, Rafael Mauricio Matricarde. **Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de componentes de óleos vegetais através da calorimetria diferencial exploratória**. Campinas, 2009. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia. UNICAMP. Brasil.

FERRARINI, F. et al. An open and extensible sigma-profile database for COSMO-based models. **AIChE Journal**, v. 64, n. 9, p. 3443-3455, 2018.

FREDENSLUND, A; CHRISTIANSEN, L. J. Thermodynamic consistency using orthogonal collocation or computation of equilibrium vapor compositions at high pressures. **A.I.Chem. Journal**, v.21, p.49-57, 1975.

FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group-contribution method. 1. ed. **Elsevier**, 1977. 392 p.

FULEM, M. et al. Vapor pressure of selected organic iodides. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 11, p. 4780-4784, 2010.

GALINDEZ, H.; FREDENSLUND, A. A. Simulation of multicomponent batch distillation processes. **Computers & chemical engineering**, v. 12, n. 4, p. 281 - 288, 1988.

GARABADU, D. et al. Protective effect of eugenol against restraint stress-induced gastrointestinal dysfunction: Potential use in irritable bowel syndrome. **Pharmaceutical biology**, v. 53, n. 7, p. 968-974, 2015.

GERBAUD, V. et al. Review of extractive distillation. Process design, operation, optimization and control. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 141, p. 229-271, 2019.

GHADERMAZI, R. et al. Antioxidant activity of clove (*Eugenia caryophyllata* Thunb), oregano (*Origanum vulgare* L) and sage (*Salvia officinalis* L) essential oils in various model systems. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 4, p. 1628, 2017.

GOMES, C. S. M. et al. Vapor-liquid equilibria for ethyl acetate+ methanol and ethyl acetate+ ethanol mixtures: Experimental verification and prediction. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2861-2866, 2014.

GERBER, R P.; SOARES, R de P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488-7496, 2010.

HAN, X.; PARKER, T. L. Anti-inflammatory activity of clove (*Eugenia caryophyllata*) essential oil in human dermal fibroblasts. **Pharmaceutical biology**, v. 55, n. 1, p. 1619-1622, 2017.

HARRIS, D. C. **Quantitative chemical analysis**. 7. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. 828 p.

HAZRA, A. et al. Thermal analysis of the evaporation of compounds used in aromatherapy using thermogravimetry. **Thermochemica Acta**, v. 392, p. 221-229, 2002.

IAKOVLIEVA A. et al. Vacuum Distillation of Rapeseed Oil Esters for Production of Jet Fuel Bio-Additives. **Procedia Engineering**, v. 187, p. 363 – 370, 2017.

JENSEN, T. et al. Pure-component vapor pressures using UNIFAC group contribution. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 20, n. 3, p. 239-246, 1981.

KISS, A. A. **Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications**. 1. ed. Chichester: Wiley, 2013. 397 p.

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.

LEI, Z; LI, C; CHEN, B. Extractive distillation: a review. **Separation & Purification Reviews**, v. 32, n. 2, p. 121-213, 2003.

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

LI, X. et al. Operational design and improvement of conventional batch distillation and middle-vessel batch distillation. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 769-784, 2018.

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.

MAFRA, Marcos Rogerio. **Estudo Experimental e modelagem termodinamica do equilibrio de fases (liquido-liquido e liquido-vapor) de sistemas de interesse da industria de fenol.** Campinas, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Campinas. Brasil.

MAHBOUBI, M; MAHBOUBI, M. Chemical Composition, Antimicrobial and Antioxidant Activities of *Eugenia caryophyllata* Essential Oil. **Journal of Essential Oil Bearing Plants**, v. 18, n. 4, p. 967-975, 2015

MARQUINI, M. F. et al. Simulação e análise de um sistema industrial de colunas de destilação de etanol. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 29, n. 1, p. 23 - 28, 2007.

MCMASTER, M. C. **GC/MS: A Practical User's Guide.** 2. ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2008. 174 p.

MUJTABA, I. M. **Batch Distillation: Design and Operation.** 3. ed. Londres: Imperial College Press, 2004. 396 p.

OLIVEIRA, Humberto Neves Maia de. **Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Hidrocarbonetos e Desenvolvimento de uma nova Célula Dinâmica.** Natal, 2003. 190p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Brasil

PANKOW, J. F.; ASHER, W. E. SIMPOL.1: A Simple Group Contribution Method for Predicting Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Multifunctional Organic Compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 2773-2779, 2008.

PITZER, K. S. et al. The volumetric and thermodynamic properties of fluids. II. Compressibility factor, vapor pressure and entropy of vaporization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 13, p. 3433–3440, 1955.

PRAUSNITZ, J. M. et al. **The properties of gases and liquids.** 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2001. 803 p.

REDLICH, O; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 345-348, 1948.

RIEDEL, L. Eine neue universelle Dampfdruckformel Untersuchungen über eine Erweiterung des Theorems der übereinstimmenden Zustände. Teil I. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 26, n. 2, p. 83–89, 1954.

RODRIGUES, M. V. Uma investigação na qualidade de vida no trabalho. In: **Encontro Anual da ANPAD: 1989**, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: ANPAD, 1989, p. 455-468.

RODRIGUEZ-DONIS, I et al. Modelling and experimental validation of dimethyl carbonate solvent recovery from an aroma mixture by batch distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 147, p. 1-17, 2019.

ROSE, L. M. **Distillation design in practice**. 1. ed. Michigan: Elsevier Science Inc., 1985. 307 p.

ROSSA, Guilherme Evaldt. **Desenvolvimento de formas farmacêuticas biocarrapaticidas em escala nanométrica**. Porto Alegre. 2019. 130p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Escola Politécnica. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles: chemical and biochemical operations**. 1. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1998. 886 p.

SCHEFFLAN, Ralph. **Teach yourself the basics of Aspen Plus**. 1. ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2011. 216p.

SIANI, A. C. et al. Óleos essenciais: potencial antiinflamatório. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 3, n. 16, p. 38–43, 2000.

SILVA, L. et al. Composição química, atividade antibacteriana in vitro e toxicidade em *Artemia salina* do óleo essencial das inflorescências de *Ocimum gratissimum* L., Lamiaceae. **Revista brasileira de farmacognosia**, v. 20, n. 5, p. 700-5, 2010.

SILVESTRI, J. D. F. et al. Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.). **Revista Ceres**, v. 57, n. 5, p. 589-594, 2015.

SILVESTRE, W P. et al. Fractionating of green mandarin (*Citrus deliciosa* Tenore) essential oil by vacuum fractional distillation. **Journal of food engineering**, v. 178, p. 90-94, 2016.

SIMOES, C. M. O. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2007. 1097 p.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Brasil: CENGAGE Learning, 2006. 1105 p.

SMITH, J. M. et al. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill Education, 2004. 840 p.

SRIVASTAVA, A. K. et al. Bud and leaf essential oil composition of *Syzygium aromaticum* from India and Madagascar. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 20, n. 1, p. 51-53, 2005.

ŠTEJFA, V. et al. Thermodynamic study of selected monoterpenes. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 60, p. 117-125, 2013.

ŠTEJFA, V. et al. Thermodynamic study of selected monoterpenes II. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 79, p. 272-279, 2014a.

ŠTEJFA, V. et al. Thermodynamic study of selected monoterpenes III. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 79, p. 280-289, 2014b.

SUN, Feizhong et al. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary System of Tetrahydrofuran+ 1, 4-Butanediol and gamma-Butyrolactone at 50.0 and 70.0 kPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 62, n. 11, p. 3872-3877, 2017.

TEIXEIRA, M. A.; Rodríguez, O.; Gomes, P.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. **Perfume Engineering – Design, Performance and Classification**. 1. ed. Porto: Butterworth-Heinemann, 2013. 170 p.

TU, C.-H. Group-contribution method for the estimation of vapor pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 99, p. 105-120, 1994.

VAN NESS, H. C. et al. Vapor-Liquid equilibrium: Part I. An appraisal of data reduction methods. **AIChE Journal**, v. 19, n. 2, p. 238-244, 1973.

VETERE, A. The riedel equation. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 11, p. 2487-2492, 1991.

VOUTSAS, E. C. et al. Measurements and thermodynamic modeling of the ethanol–water system with emphasis to the azeotropic region. **Fluid Phase Equilibria**, v. 308, n. 1-2, p. 135-141, 2011.

WISNIAK, J. A new test for the thermodynamic consistency of vapor-liquid equilibrium. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 32, n. 7, p. 1531-1533, 1993.

WITTIG, R. et al. Vapor–liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 1, p. 183-188, 2003.

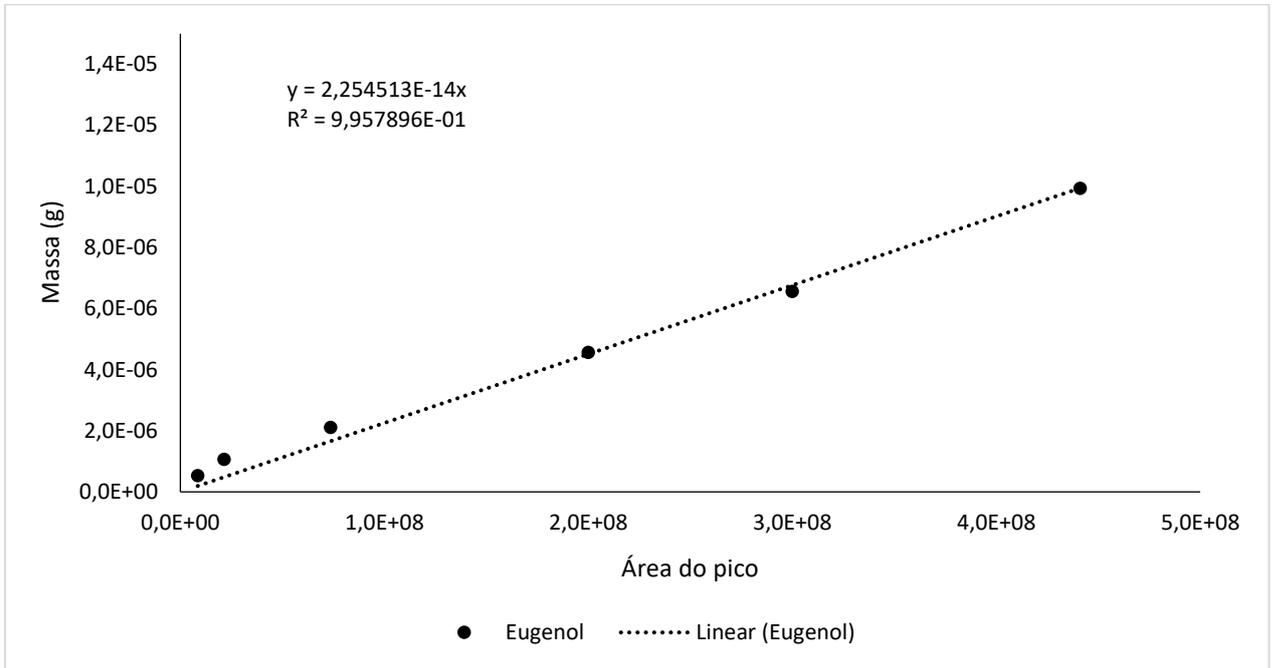
WOLFFENBÜTTEL, A. N. **Base da química dos óleos essenciais e aromaterapia. Abordagem técnica e científica**. 1. ed. São Paulo: ROCA, 2011. 292 p.

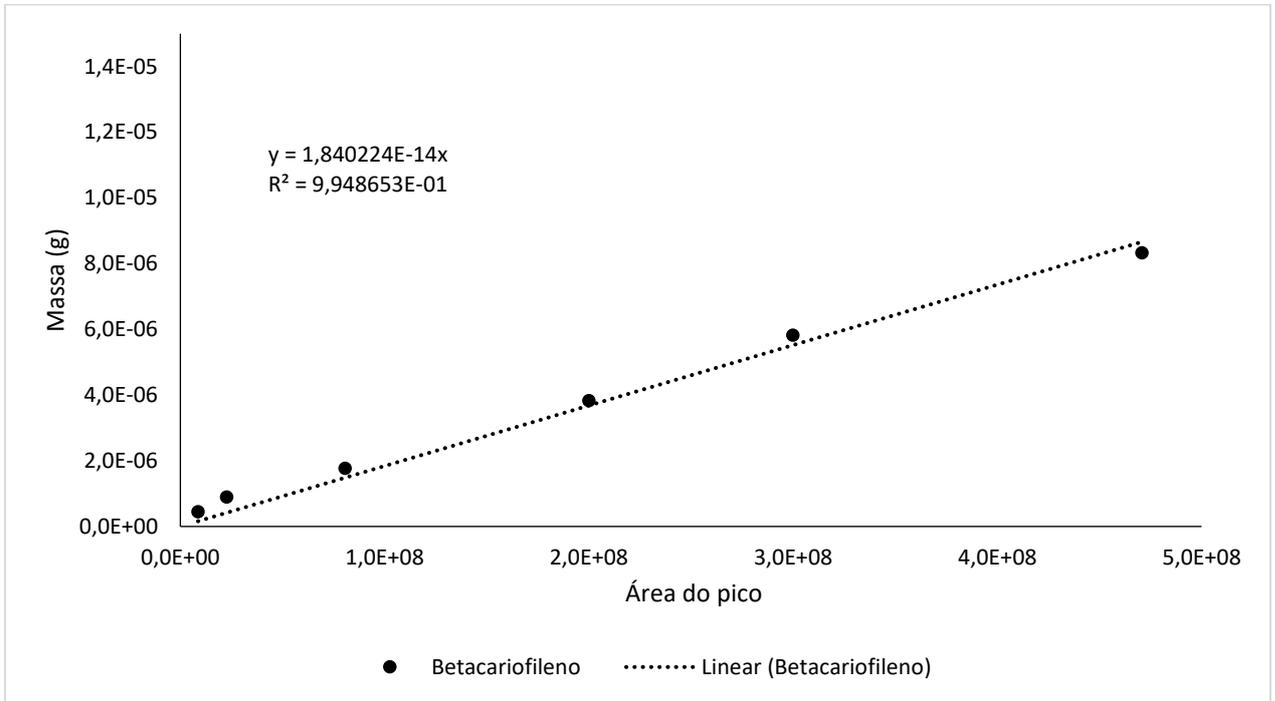
XAVIER, Vanessa Barbieri. **Investigação sobre compostos voláteis de espécies de Baccharis nativas do Rio Grande do Sul.** Porto Alegre. 2011. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

XAVIER, Vanessa Barbieri. **Análise cromatográfica/olfatométrica do potencial aromático de extratos naturais livres e incorporados a materiais pela impregnação supercrítica.** Porto Alegre. 2016. 160p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Faculdade de Engenharia. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O EUGENOL



**APÊNDICE B – CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA O  $\beta$ -CARIOFILENO**

## APÊNDICE C – GRUPOS FUNCIONAIS DAS MOLÉCULAS DE EUGENOL E B-CARIOFILENO UTILZADOS NO MÉTODO CSGC-PVR

Eugenol		$\beta$ -Cariofileno	
Grupo	Quantidade	Grupo	Quantidade
-CH <sub>3</sub>	1	=CH <sub>2</sub>	1
=CH <sub>2</sub>	1	(-CH <sub>3</sub> ) <sub>RC</sub>	3
=CH-	1	(-CH <sub>2</sub> -) <sub>R</sub>	5
(=CH-) <sub>A</sub>	3	(-CH<) <sub>R</sub>	2
(=C<) <sub>A</sub>	3	(>C<) <sub>R</sub>	1
(-CH <sub>2</sub> -) <sub>AC</sub>	1	(=CH-) <sub>R</sub>	1
(-OH) <sub>AC</sub>	1	(=C<) <sub>R</sub>	2
(-O-) <sub>AC</sub>	1	-	-

Subscritos:

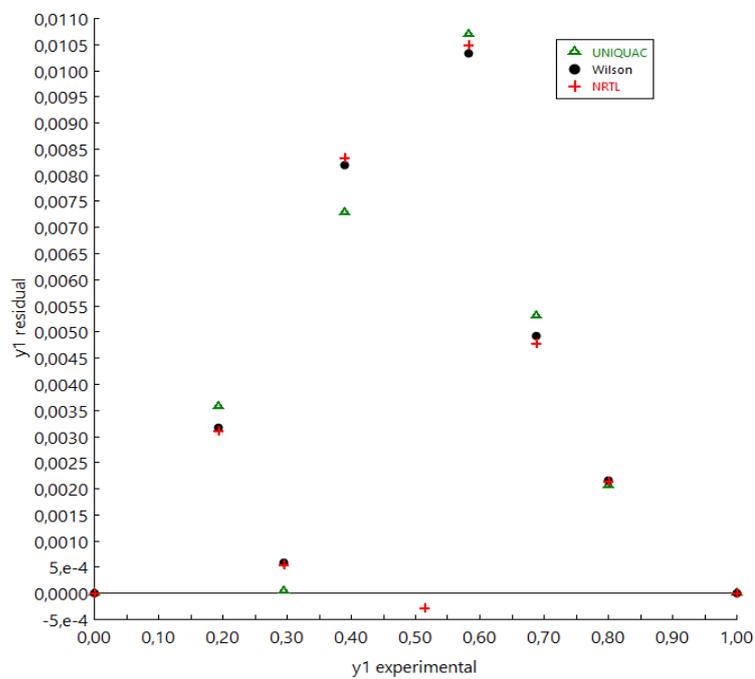
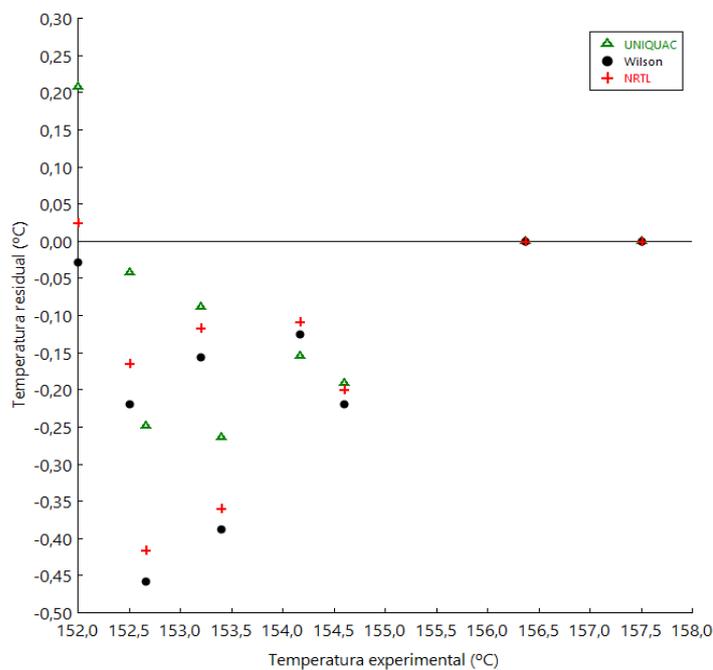
A – Anel aromático

AC – Substituição de carbono em anel aromático

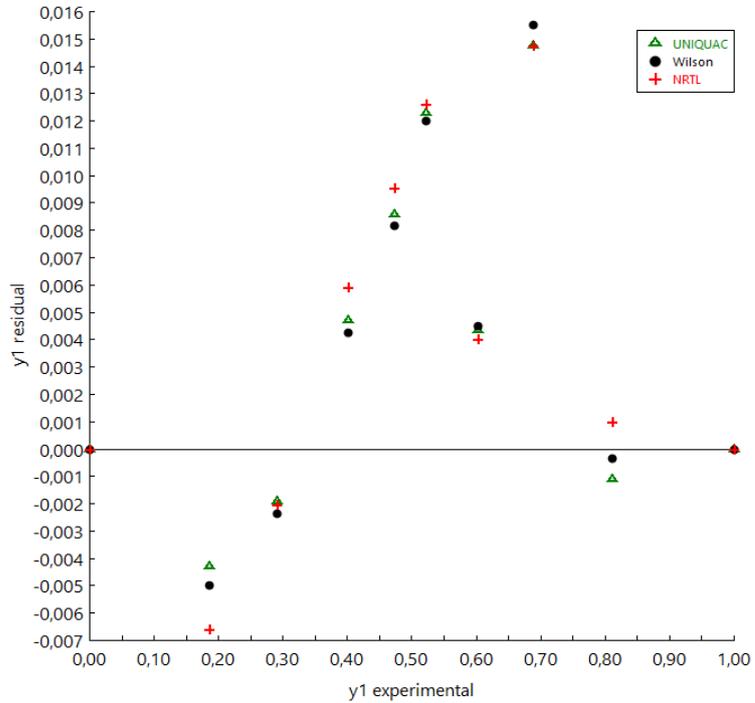
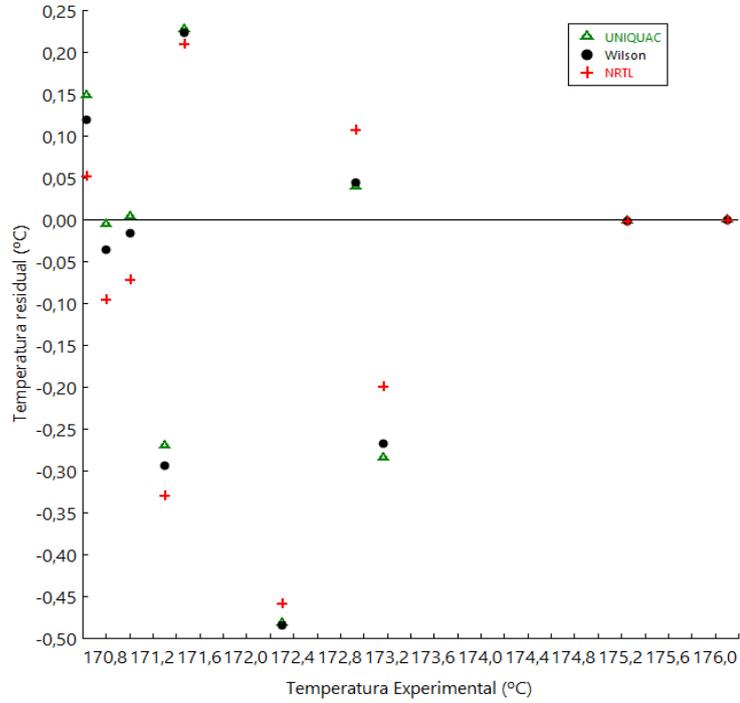
R – Anel não-aromático

RC – Substituição de carbono em anel não-aromático

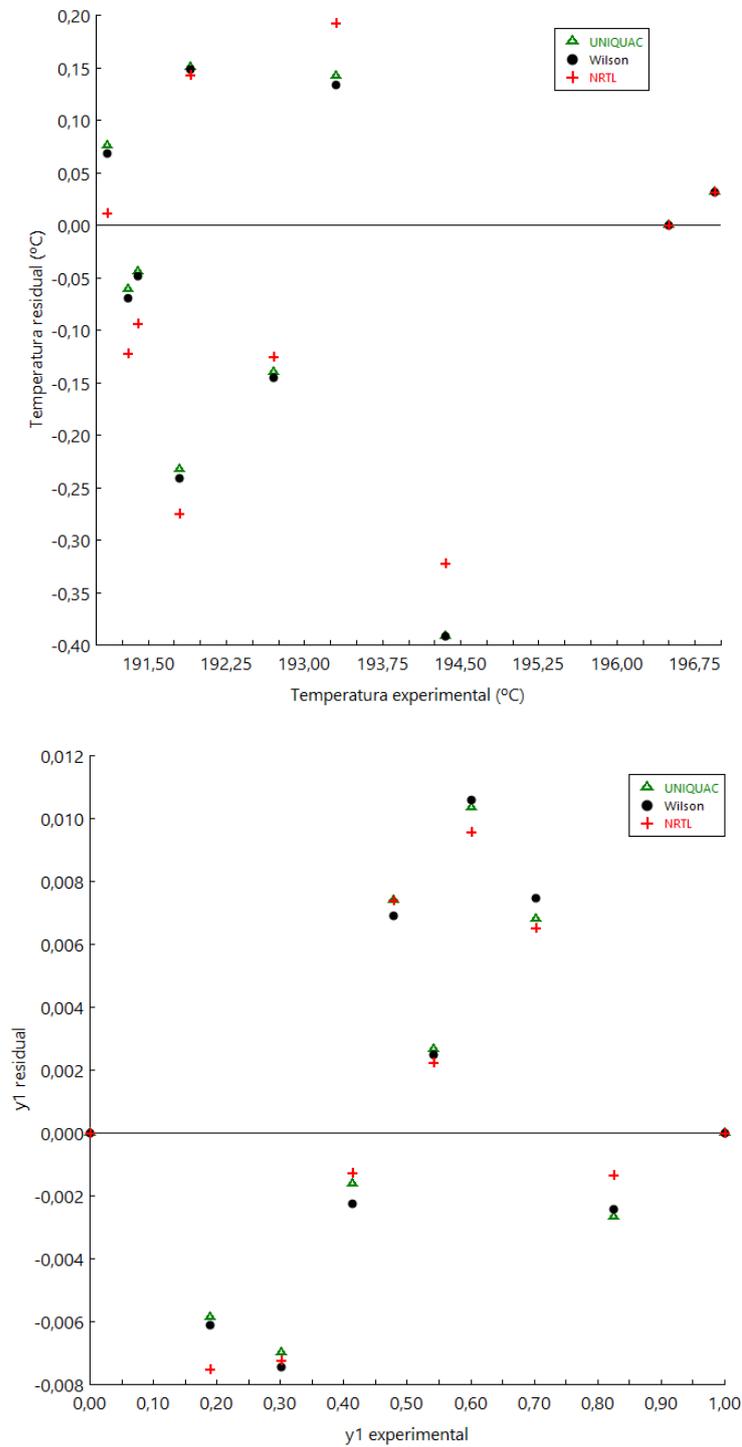
## APÊNDICE D – RESÍDUO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO MOLAR DO VAPOR DE EUGENOL EM 5 kPa.



## APÊNDICE E – RESÍDUO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO MOLAR DO VAPOR DE EUGENOL EM 10 kPa.



## APÊNDICE F – RESÍDUO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO MOLAR DO VAPOR DE EUGENOL EM 20 kPa.



**APÊNDICE G – Tabela dos coeficientes de atividade experimentais e calculados pelos modelos termodinâmicos para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) a 5 kpa.**

T (°C)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_1^{NRTL}$	$\gamma_1^{Wilson}$	$\gamma_1^{UNIQUAC}$	$\gamma_1^{COSMO}$
157,5	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
154,6	0,8974	0,8000	1,0012	1,0124	1,0132	1,0118	1,0111
153,4	0,7943	0,6876	1,0172	1,0460	1,0476	1,0437	1,0453
152,7	0,6574	0,5823	1,0717	1,1204	1,1220	1,1140	1,1323
152,0	0,5181	0,5139	1,2325	1,2295	1,2306	1,2152	1,2843
152,5	0,3605	0,3889	1,3139	1,4056	1,4065	1,3879	1,5715
153,2	0,2179	0,2943	1,5998	1,6180	1,6208	1,6090	2,0129
154,2	0,1319	0,1929	1,6668	1,7794	1,7817	1,8002	2,4222
156,4	0,0000	0,0000	-	2,0800	2,0736	2,2301	3,4432

**APÊNDICE H – Tabela dos coeficientes de atividade experimentais e calculados pelos modelos termodinâmicos para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) a 10 kpa.**

T (°C)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_1^{NRTL}$	$\gamma_1^{Wilson}$	$\gamma_1^{UNIQUAC}$	$\gamma_1^{COSMO}$
176,1	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
172,9	0,8942	0,8105	1,0155	1,0124	1,0132	1,0125	1,0111
171,5	0,7870	0,6877	1,0326	1,0460	1,0464	1,0452	1,0457
171,0	0,6566	0,6018	1,1016	1,1123	1,1107	1,1094	1,1248
170,6	0,5479	0,5223	1,1613	1,1868	1,1816	1,1805	1,2289
170,8	0,4659	0,4721	1,2268	1,2570	1,2502	1,2495	1,3369
171,3	0,3595	0,4013	1,3271	1,3674	1,3613	1,3621	1,5285
172,3	0,2177	0,2905	1,5298	1,5529	1,5576	1,5629	1,9184
173,2	0,1173	0,1858	1,7603	1,7144	1,7391	1,7503	2,3465
175,3	0,0000	0,0000	-	1,9601	2,0483	2,0862	3,1264

**APÊNDICE I – Tabela dos coeficientes de atividade experimentais e calculados pelos modelos termodinâmicos para a mistura binária eugenol (1) /  $\beta$ -cariofileno (2) a 20 kpa.**

T (°C)	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_1^{NRTL}$	$\gamma_1^{Wilson}$	$\gamma_1^{UNIQUAC}$	$\gamma_1^{COSMO}$
196,5	1,0000	1,000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
193,3	0,8983	0,8252	1,0197	1,0110	1,0118	1,0112	1,0096
191,9	0,7855	0,7029	1,0404	1,0446	1,0457	1,0447	1,0436
191,4	0,6522	0,6009	1,0889	1,1103	1,1103	1,1096	1,1196
191,1	0,5494	0,5406	1,1747	1,1790	1,1767	1,1767	1,2108
191,3	0,4612	0,4775	1,2279	1,2535	1,2496	1,2504	1,3177
191,8	0,3569	0,4129	1,3496	1,3618	1,3576	1,3594	1,4893
192,7	0,2158	0,3004	1,5763	1,5471	1,5486	1,5509	1,8357
194,4	0,1147	0,1897	1,7734	1,7295	1,7522	1,7559	2,2048
196,9	0,0000	0,0000	-	2,0004	2,0830	2,0890	2,8330



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)