

# MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR DO SISTEMA CITRONELOL- GERANIOL

João Gabriel Meneghetti Hartz – Aluno do Curso de  
Engenharia Química

Escola Politécnica - PUCRS

## Resumo

Óleos essenciais são metabólitos secundários dos vegetais que apresentam propriedades biológicas, tornando a obtenção de frações enriquecidas de compostos constituintes um objeto de interesse. As técnicas de separação, como a destilação, necessitam de dados de equilíbrio termodinâmico dos compostos da mistura, que nem sempre se encontram disponíveis na literatura. Este trabalho visa a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor dos compostos citronelol e geraniol, e a estimação dos parâmetros de interação binária da mistura para os modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC. Os dados de pressão de vapor dos componentes e de equilíbrio da mistura foram obtidos em um Ebuliômetro de Fischer. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, e a estimação dos parâmetros foi realizada no software Aspen Plus®. Os dados de equilíbrio líquido-vapor apresentaram comportamento próximo da idealidade, e os modelos de pressão de vapor e coeficiente de atividade escolhidos representaram bem os dados experimentais.

**Palavras-chave:** equilíbrio de fases, pressão de vapor, estimação de parâmetros

**Abstract** Essential oils are vegetables' secondary metabolites that present biological properties, what turns the obtainment of enriched fractions of their constituent compounds into an object of interest. Separation techniques, such as distillation, require thermodynamic equilibria data of the compounds present in the mixture, data that is not always available in the literature. This work seeks the obtainment of vapor-liquid equilibria data for the compounds citronellol and geraniol, and the estimation of binary interaction parameters for the activity coefficient models NRTL, Wilson and UNIQUAC. The vapor pressure of the compounds and equilibria of the mixture data were obtained in a Fischer Ebulliometer. Samples were analyzed by gas chromatography, and parameter estimation was realized in the software Aspen Plus ®. The vapor-liquid equilibria data presented near-ideal behavior, and vapor pressure and activity coefficient models

*studied represented well the experimental data.*

**Keywords: phase equilibria, vapor pressure, parameter estimation**

## 1. Introdução

Óleos essenciais são compostos naturais e voláteis presentes em vegetais. Atuando no crescimento e desenvolvimento vegetal, na defesa contra parasitas e doenças e na proteção contra perda de água e aumento de temperatura, estes compostos desempenham importante papel na natureza. Podem ser encontrados em folhas, cascas, flores, frutos e rizomas (APARECIDA; DE MORAIS, 2009; HANIF et al., 2019; WOLFFENBÜTTEL, 2011).

O Brasil é um relevante produtor de óleos essenciais, estando entre os 5 maiores atores do mercado mundial, que, de acordo com relatório realizado pela *Grandview Research Inc.*, deverá movimentar mais de 11 bilhões de dólares no ano de 2022, em termos de valores e volume exportado. A participação brasileira no mercado mundial é concentrada, principalmente, nos óleos essenciais cítricos, sendo a grande biodiversidade do país ainda pouco explorada ou explorada em pequena escala, o que coloca o país em uma situação promissora para aumentar sua participação futura nesse mercado (BIZZO et al., 2009; BIZZO; REZENDE, 2022; ELZEY et al., 2017).

Com a crescente busca por alternativas às substâncias sintéticas e por matérias-primas renováveis, e por possuírem diversas propriedades de interesse da indústria, os óleos essenciais e seus constituintes se apresentam como uma opção comercial. Os diversos constituintes dos óleos essenciais podem apresentar propriedades bactericidas, antifúngicas, antioxidantes e anti-inflamatórias, tornando interessante a obtenção de frações enriquecidas dos mesmos e gerando produtos de alto valor agregado (CZEPAK; BANDONI, 2008). As técnicas de separação mais comumente utilizadas no fracionamento de misturas líquidas desta natureza são a destilação, absorção e extração, e são baseadas no equilíbrio termodinâmico entre as fases presentes, sendo a obtenção prévia de dados experimentais de cada sistema fundamental para a otimização destes processos (OLIVEIRA, 2003).

Dentro do contexto apresentado, o presente trabalho visa obter

experimentalmente dados de equilíbrio do sistema citronelol-geraniol, compostos que, como relatado por Brito et al. (2015) e Lapczynski et al. (2008) são de interesse da indústria e apresentam-se como compostos majoritários, juntamente com o citronelal, não estudado neste trabalho, no óleo de citronela.

Primeiramente foram obtidos dados experimentais da pressão de vapor dos componentes puros, para posterior estimação das constantes da equação de Antoine. Posteriormente, foram obtidos dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor da mistura citronelol/geraniol em um ebuliômetro com pressão constante. Obtidos os dados, os parâmetros de interação binária dos modelos de coeficiente de atividade NRTL, Wilson e UNIQUAC foram ajustados para a mistura em questão, com auxílio do software Aspen Plus®.

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1 Óleos essenciais**

Óleos essenciais (OE), compostos naturais sintetizados durante o metabolismo secundário de plantas e geralmente constituídos por hidrocarbonetos, terpenos, cetonas, álcoois, aldeídos, ácidos e ésteres (ANDRADE, 2011; HANIF et al., 2019). De modo geral, são misturas complexas de substâncias voláteis, lipofílicas, com baixo peso molecular, odoríferas e líquidas. Em temperatura ambiente, apresentam aspecto oleoso, sendo, normalmente, incolores ou apresentando coloração levemente amarelada. Outra característica importante dos óleos essenciais é a composição química variável destes compostos, influenciada por fatores como temperatura, luminosidade, interações da planta com outros organismos, pluviosidade, estações do ano bem como técnicas de colheita e pós-colheita, fatores estes que podem redirecionar a rota metabólica de plantas (APARECIDA; DE MORAIS, 2009).

Na natureza, são importantes para o crescimento e desenvolvimento vegetal, exercendo a função de adaptação da planta ao meio ambiente, atração de polinizadores, proteção contra perda de água e aumento de temperatura e de defesa contra parasitas e doenças (SOUZA et al., 2010). Devido às suas conhecidas propriedades bactericidas, antifúngicas e antivirais, os óleos essenciais possuem aplicações nas indústrias de alimentos, farmacêutica e cosmética, bem como na agricultura (BAKKALI et al., 2008). Além de possuírem

essas funções, os óleos essenciais são caracterizados por possuírem odores marcantes e facilmente reconhecíveis. Devido a isso, esses óleos, ou suas frações, estão fortemente ligados e presentes na engenharia de produtos de diversas áreas, tanto pelo seu potencial aromático quanto por suas outras propriedades citadas anteriormente, visto que o aroma pode apresentar papel importante na escolha de produtos de higiene, bebidas e alimentos, perfumes e vestuário, enquanto suas propriedades antivirais, antifúngicas e bactericidas os tornam importantes na composição de fármacos (TEIXEIRA et al., 2012). O Brasil possui um lugar de destaque na produção de OE, estando entre os 5 principais atores do mercado em termos de valores, ao lado de Índia, Estados Unidos (EUA), França e China, e entre os 5 maiores em termos de volume exportado, ao lado de Espanha, Índia, EUA e China. Apesar disso, o Brasil sofre com alguns problemas em relação à produção de OE, como falta de manutenção de padrão de qualidade e baixos investimentos governamentais no setor (BIZZO et al., 2009; BIZZO; REZENDE 2022).

Os óleos essenciais podem apresentar mais de 200 compostos voláteis em sua composição (HANIF et al., 2019). São compostos majoritariamente por terpenos, compostos voláteis que apesar de poderem apresentar diferentes funções químicas e diferenças estruturais entre si, são estruturados em unidades de isopreno e, em sua maioria, ligadas entre si pela ordem “cabeça-a-cauda”, exemplificada na Figura 2.1, caracterizando a chamada “regra do isopreno” (FELIPE, ESCOLA; 2017).

Quando os compostos presentes em uma amostra apresentam estabilidade e pressão de vapor considerável em temperaturas até aproximadamente 350-400°C, como é o caso da vasta maioria dos compostos presentes nos óleos essenciais, a técnica de análise mais indicada é a cromatografia gasosa (CG) que, atendidos estes critérios, se apresenta como um método de fácil e rápida aplicação. A cromatografia gasosa é baseada na partição diferencial de solutos entre uma fase móvel, usualmente um gás de arraste como o hélio e nitrogênio, e uma fase estacionária, que pode ser um sólido ou um líquido semissólido em uma coluna acoplada a um detector, que interage com as moléculas de soluto e transforma essa interação em um sinal (CSERHÁTI, 2010; POOLE, 2012).

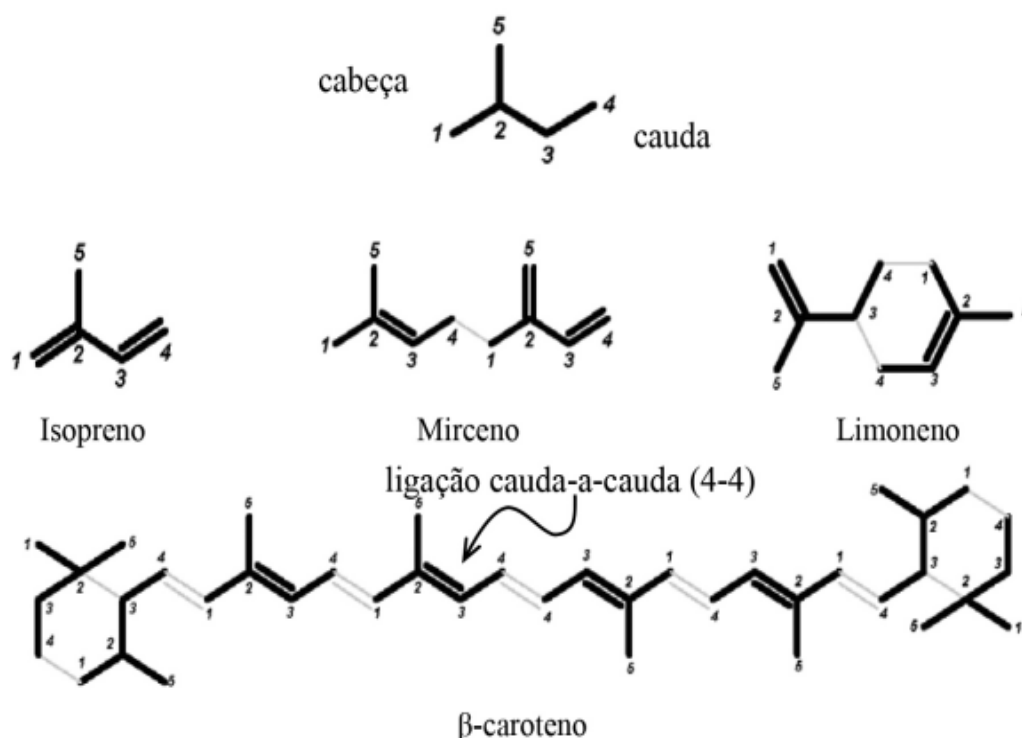


Figura 2.1: Estrutura química de alguns terpenos, exemplificando a “regra do isopreno”.

Adaptado de Felipe et al. (2017)

### 1.1.1 Geraniol e citronelol

O Geraniol é um álcool monoterpênico com características olfativas marcantes, descritas como doce, floral e com um toque de frutas cítricas. Quando puro e à temperatura ambiente, apresenta-se na forma de um líquido oleoso sem cor ou levemente amarelado que se dissolve na maioria dos solventes orgânicos, mas é insolúvel em água. Até o presente momento, há registros de mais de 250 diferentes óleos essenciais que apresentam o geraniol em sua composição, composto que, além de possuir grande potencial como fragrância, apresenta diversas propriedades biológicas e usos em biotecnologia, que o tornam objeto de interesse de diversas indústrias (ACZKA et al., 2020). Sua estrutura química é apresentada na Figura 2.2 e a massa específica, massa molar e número de registro CAS são apresentados na Tabela 2.1.

Lira et al. (2020) revisaram e compilaram 21 estudos acerca do potencial antimicrobiano do geraniol, concluindo que esta substância apresenta atividade

microbiana contra 78 diferentes tipos de microrganismos, sendo 35 deles fungos, em especial, do gênero *Candida* (23 espécies) e 43 bactérias, em especial, do gênero *Staphylococcus* (11 espécies). Chen e Viljoen (2010) também agruparam informações a respeito do uso do geraniol em fragrâncias, concluindo que essa substância é utilizada em 76% dos desodorantes presentes no mercado europeu, 41% dos produtos de limpeza domésticos e em 33% das formulações de cosméticos baseadas em produtos naturais, ultrapassando o valor de 1000 toneladas consumidas por ano (BRITO et al., 2015).

O Citronelol, assim como o geraniol, também é um álcool monoterpênico que, puro e à temperatura ambiente, apresenta-se na forma de líquido oleoso incolor, com odor descrito como similar ao de rosas. Encontrado em óleos essenciais de diversas plantas aromáticas, possui usos em itens como maquiagens, fragrâncias finas, repelentes e produtos de limpeza doméstica, além de possuir atividade biológica. Devido a estas e outras aplicações, o citronelol é um composto de interesse, sendo relatado um consumo mundial de mais de 1000 toneladas por ano (LAPCZYNSKI et al., 2008). Sua estrutura química é apresentada na Figura 2.2 e a massa específica, massa molar e número de registro CAS são apresentados na Tabela 2.1.

Brito (2012) estudou a atividade anti nociceptiva (redução ou anulação dos estímulos que causam dor) e anti-inflamatória do citronelol em roedores através de testes como o teste de contorções abdominais, de formalina, de placa quente e de nocicepção orofacial induzida por formalina, capsaicina e glutamato, atestando que a substância é eficaz em ambas e que seu uso não causou incoordenações motoras. Lima (2012) testou a ação antifúngica do geraniol e do citronelol contra 5 diferentes cepas do fungo *Candida albicans*, patógeno que causa o maior número de infecções fúngicas em humanos. Ambos os compostos apresentaram concentração inibitória mínima (CIM) de 250 µg/mL contra todas as cepas testadas, podendo ser considerados como compostos com forte atividade antimicrobiana, classificação dada a substâncias cuja CIM seja de até 500 µg/mL (LAPCZYNSKI et al., 2008).

O citronelol e o geraniol podem ser encontrados juntos no óleo de citronela, em que são, juntamente com o citronelal, compostos majoritários deste óleo, com composições mássicas de, em média, 14,5%, 20,7% e 45,0%,

respectivamente (SCHERER et al., 2009). O óleo de citronela possui diversas aplicações conferidas a ele por seus diversos constituintes (LI et al., 2012). A atividade antifúngica do óleo de citronela, como a sua capacidade de suprimir o crescimento do fungo *Aspergillus flavus*, reportada por Mahmoud (1994), é atribuída à presença de citronelol e geraniol em sua composição, e Batubara (2015), que estudou a aplicação do óleo de citronela na perda de peso de roedores, atribui ao citronelol presente no óleo o aumento da atividade do sistema nervoso simpático, responsável pela perda de apetite dos roedores estudados.

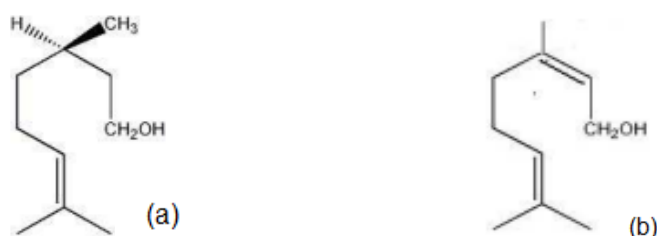


Figura 2.2. Estrutura química. (a) citronelol. (b) geraniol. Adaptado de Chen et al. (2013).

Tabela 2.1. Dados do compostos citronelol e geraniol. Fonte: NIST (2022)

Propriedades	Citronelol	Geraniol
Nº de registro CAS	106-22-9	106-24-1
Massa molar (g/mol)	156,3	154,2
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0,855	0,889

## 1.2 Equilíbrio de fases

Diversos processos de extração, como a destilação, empregados na obtenção de óleos essenciais baseiam-se no princípio do equilíbrio de fases. O equilíbrio de fases é uma condição em que não há nenhuma força motriz entre as diferentes fases de cada componente em um sistema fechado, isto é, tem-se um balanceamento de todos os potenciais e gradientes que podem causar alterações no sistema (ÇENGEL; BOLES, 2013), apresentados nas Equações 2.1, 2.2 e 2.3.

$$P^V = P^L, \text{ equilíbrio mecânico} \quad (2.1)$$

$$T^V = T^L, \text{ equilíbrio térmico} \quad (2.2)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L, \text{ equilíbrio químico} \quad (2.3)$$

Diferente da pressão e da temperatura, propriedades termodinâmicas mensuráveis e que provém os critérios para o equilíbrio mecânico e térmico, respectivamente, o potencial químico, critério para o equilíbrio químico, é um conceito abstrato e com comportamento matemático complexo. Sendo assim, é preferível expressar o equilíbrio químico em função de outra variável termodinâmica, a fugacidade, apresentada na Equação 2.4 (KORETSKY, 2012).

$$f_i^V = f_i^L, i = 1, \dots, C \quad (2.4)$$

A baixas e moderadas pressões, as fugacidades podem ainda ser expressas por duas funções auxiliares: o coeficiente de fugacidade ( $\varphi$ ), utilizado para a fase vapor, e o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ), utilizado para a fase líquida. Sendo assim, na chamada abordagem  $\varphi - \gamma$  a isofugacidade pode ser descrita pela Equação 2.5.

$$y_i \varphi_i^V P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \varphi_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (2.5)$$

em que  $y_i$  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 é chamado de correção de Poynting e representa o efeito da pressão sobre a fase líquida.

Se a pressão do sistema for baixa o suficiente, pode-se ainda fazer uso de outra simplificação na descrição da isofugacidade: a lei de Raoult modificada, que consiste em considerar a fase vapor como ideal, assumindo que, devido à



baixa pressão, os efeitos intermoleculares dessa fase sejam insignificantes. Assim, a lei de Raoult modificada, descrita pela Equação 2.6, leva em conta apenas as não idealidades da fase líquida. Nessa condição, o termo de correção de Poynting também é desprezado (COELHO, 2011; FALLEIRO, 2012; KORETSKY, 2012; RODRIGUES, 2020; SMITH et al., 2017).

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.6)$$

### 2.2.1 Pressão de vapor

A pressão exercida pelo vapor de uma substância que está em equilíbrio termodinâmico é chamada de pressão de vapor ou pressão de saturação. Pode representar também a tendência de vaporização de substâncias puras ou suas volatilidades (ALMEIDA, 2016; MONTE, 2018).

Existem diversas equações empíricas empregadas no cálculo da pressão de vapor. A maioria delas baseia-se em formas integradas da equação de Clausius, sendo a equação de Antoine (Equação 2.7) a mais difundida delas. As constantes utilizadas neste tipo de equação devem ser estimadas através de dados experimentais, e seus intervalos de aplicação são restritos por estes dados, assim, não é recomendado o uso de extrapolação (ALMEIDA, 2016).

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (2.7)$$

### 2.2.2 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade é uma propriedade comumente utilizada na descrição da fase líquida do equilíbrio líquido-vapor. Dependente da temperatura e da composição da fase líquida, o coeficiente de atividade representa o quão idealmente se comporta a mistura, isto é, quanto mais o seu valor se aproximar da unidade, mais ideal é a mistura (POLING et al., 2001). Mistura ideal é aquela em que todas as interações intermoleculares são iguais, condição alcançada no limite de composição em que a fração molar de um dos componentes tende a 1 (KORETSKY, 2012).

Em forma de logaritmo, representa a variação da energia livre de Gibbs em excesso, conforme Equação 2.8, descrevendo a diferença entre as energias livres de Gibbs em excesso do componente *i* quando em solução real em relação

a quando em solução ideal.

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial \left( \frac{nG^E}{RT} \right)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.8)$$

em que  $\gamma_i$  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  $n_i$  é o número de moles do componente  $i$ . Esta igualdade é válida quando a pressão, temperatura e número de moles do componente  $j$  são constantes, como atestam os índices sobescritos  $P$ ,  $T$  e  $n_j$  (KORETSKY, 2012; POLING et al., 2001; RODRIGUES, 2020).

Existem diversos modelos consagrados para o cálculo do coeficiente de atividade, sendo os modelos de Wilson, Margules, van Laar, NRTL e UNIQUAC alguns dos mais conhecidos. Apesar de bastante difundidos, todos estes modelos citados possuem a desvantagem de necessitarem de dados experimentais específicos de cada mistura para a estimação de parâmetros, não possuindo caráter preditivo (ALMEIDA, 2016).

Um dos modelos mais utilizados para a predição de coeficientes de atividade é o método UNIFAC e suas variações. Chamado de método de contribuição de grupos, tratando misturas líquidas não como uma solução de moléculas, mas como uma solução de grupos como  $\text{CH}_3$  e  $\text{OH}$ , o UNIFAC é um método de fácil e confiável aplicação. O método, no entanto, apresenta algumas restrições, como a incapacidade de diferenciar isômeros e a necessidade de grande quantidade de dados experimentais para a obtenção de parâmetros de interação de cada grupo. Ainda que a base de dados já tenha sido atualizada algumas vezes, como por Hansen (1991) e Wittig (2003), alguns grupos ainda não possuem parâmetros publicados (FREDENSLUND, 1989; HANSEN et al., 1991; KIKIC et al., 1980; KOLBE et al., 1979; WITTIG; LOHMANN; GMEHLING, 2003).

### 2.2.3 Determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor

O estudo do equilíbrio líquido-vapor de componentes de produtos naturais, como óleos essenciais, requer metodologias que empreguem o uso de baixas pressões, a fim de reduzir a temperatura de ebulição e, assim, evitar a degradação térmica dos compostos a serem estudados. Uma técnica utilizada para a obtenção de dados de equilíbrio a baixas pressões é a ebulliometria, em que se verifica a temperatura de ebulição da mistura ou do componente puro à pressão constante (ABBOTT, 1986).

A ebulliometria é dividida em métodos estáticos e dinâmicos. No primeiro, é medida a pressão, a uma dada temperatura, na qual o vapor é formado sobre um líquido estático. O segundo consiste na utilização de equipamentos chamados ebulliômetros, que podem ser de recirculação ou de fluxo, e de diferentes tipos. Ebulliômetro de recirculação é aquele em que ao menos uma das fases recircula pelo sistema, enquanto ebulliômetro de fluxo é aquele em que o equilíbrio se dá durante o escoamento da mistura líquido vapor, em tubulações aquecidas. O presente trabalho utiliza o ebulliômetro de Fischer, um tipo de ebulliômetro de recirculação (RODRIGUES, 2020).

O ebulliômetro de Fischer consiste em uma célula dinâmica de medição de dados de equilíbrio líquido vapor. O princípio básico do equipamento é a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se estabeleça o estado de equilíbrio (estacionário). Após adicionada no frasco de mistura (célula de equilíbrio), a mistura líquida é aquecida até entrar em ebulição na câmara. Um agitador magnético, juntamente com as bolhas formadas pelo fornecimento de calor, agita o líquido em ebulição.

Bolhas de vapor desprendidas da fase líquida sobem através do tubo, denominado bomba de Cottrell, carregando consigo gotículas de líquido. Para que isso ocorra, o nível de líquido no refervedor deve estar situado abaixo da entrada do tubo ascendente e acima da resistência de aquecimento. Ao chegar ao final da bomba de Cottrell, a mistura entra em contato com um termopar, registrando a temperatura de equilíbrio naquele momento. Quando ambas as fases apresentam fluxo contínuo de recirculação e não há variação sensível na temperatura de equilíbrio por um período, usualmente, de 30 min, são retiradas amostras da fase líquida e vapor simultaneamente. Posteriormente, as amostras são analisadas por cromatografia gasosa ou densímetro digital e tem-se todas

as propriedades necessárias para a caracterização do equilíbrio líquido-vapor: composição das fases, pressão e temperatura (OLIVEIRA, 2003).

### 3. Materiais e métodos

A metodologia empregada neste trabalho foi baseada na metodologia proposta por Rodrigues (2020). Os experimentos para o levantamento de dados de pressão de vapor do geraniol (Sigma-Aldrich, 97% pureza) e citrônolol (Sigma-Aldrich, 95% pureza) puros e do equilíbrio líquido-vapor da mistura foram realizados em um ebulliômetro da Fischer Technology, modelo VLE 602, com recirculação das fases líquida e gasosa. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Este equipamento permite o estudo do equilíbrio líquido vapor de substâncias com alto ponto de ebulição, cujos dados de equilíbrio são obtidos em termos de temperatura, pressão e composição de cada fase. O estudo do equilíbrio através deste equipamento é realizado com pressão controlada, de 0 a 4 bar, pelo emprego de uma bomba externa, para aumentar ou diminuir a pressão, e de um jogo de válvulas controladoras de fluxo. Assim, foi acoplada ao ebulliômetro uma bomba de vácuo da marca Fisatom, modelo 826T.



Figura 3.1. Ebulliômetro Fischer com banho termostatizado.

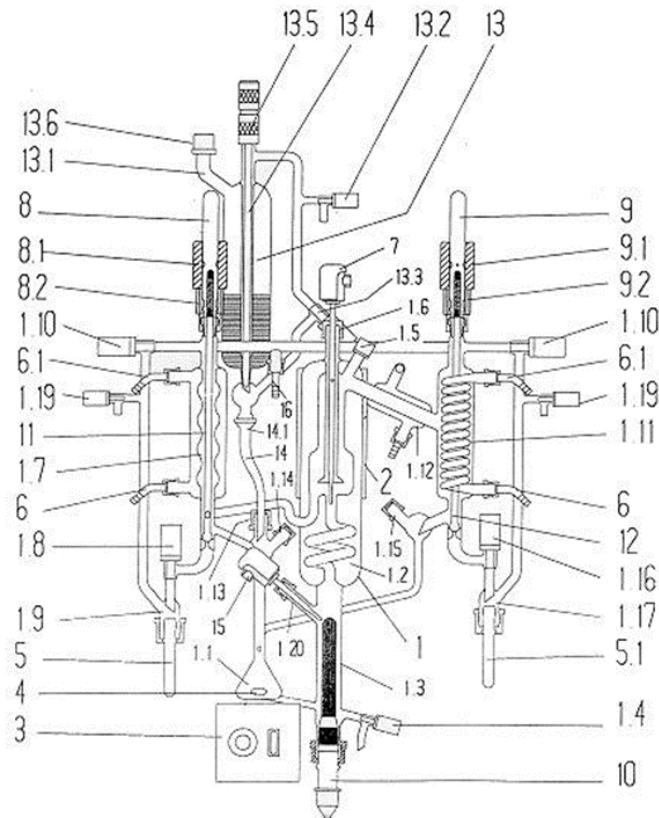


Figura 3.2. Esquema do ebuliômetro Fischer 602 (Oliveira, 2003).

Juntamente com a bomba de vácuo, foi também acoplado ao ebuliômetro um banho termostatzado da marca TECNAL, modelo 0214S2, fornecendo água a 5°C para resfriamento e condensação da fase gasosa. Algumas partes do equipamento, como a vidraria de aquecimento, foram ainda revestidas com papel alumínio, a fim de evitar a oxidação dos compostos por exposição à luz.

### 3.1 Curvas de pressão de vapor

As pressões de vapor ( $P^{sat}$ ) do citrionelol e do geraniol foram determinadas experimentalmente por ebuliometria. O método consiste em adicionar um dos compostos no ebuliômetro (cerca de 90 mL, volume que, para este modelo de ebuliômetro, satisfaz a condição citada no item 2.2.3) e aquecer até que, a uma pressão pré-determinada e fixada, o líquido entre em ebulição e em equilíbrio. Quando o sistema estabiliza, o par pressão de vapor e temperatura é identificado, e a pressão do equipamento é então modificada para outra condição pré-determinada.

Após a obtenção de um conjunto de dados, os dados experimentais de pressão de vapor e temperatura foram inseridos no software Aspen Plus ® Versão 10, em que foram calculados os parâmetros da equação de Antoine estendida (Equação 3.1) para cada composto pela regressão dos dados experimentais obtidos.

$$\ln P^{sat}(Pa) = A + \frac{B}{C + T} + DT + E \ln T + F(T)^G \quad (3.1)$$

sendo A, B, C, D, E, F e G parâmetros ajustáveis a partir de dados experimentais.

### 3.2 Dados de equilíbrio líquido-vapor

Os ensaios experimentais para a obtenção de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) da mistura citronelol / geraniol também foram realizados no ebuliômetro de Fischer. Acionado o banho termostático, cerca de 90 mL de citronelol foram introduzidos no equipamento pelo frasco (13), até chegarem ao frasco de mistura (1.1) e frasco de aquecimento (1.3). O experimento foi iniciado com citronelol puro, pois ele apresenta menor ponto de ebulição em comparação com o geraniol. Após a adição de líquido, as válvulas (1.19) são fechadas e as válvulas (1.8), (1.10) e (1.16) são abertas, de modo a manter a pressão do sistema estável durante a corrida experimental. A bomba de vácuo é então acionada e, através da válvula micrométrica controladora de fluxo, a pressão do sistema é ajustada até a condição desejada para o experimento, de 0,05 ou 0,10 bar, no caso deste trabalho. Essas duas condições de pressão foram definidas para o estudo do equilíbrio da mistura em virtude da natureza termolábil dos compostos, para assim diminuir a temperatura de volatilização e de equilíbrio da mistura, evitando a degradação de ambos os componentes.

A pressão é medida por um transmissor da marca Wika, com faixa de operação de 0 a 4 bar, com precisão de  $\pm 1,5$  mbar.

Juntamente com a bomba de vácuo, o aquecimento do sistema, uma resistência imersa no líquido, e um agitador magnético, que garante que a mistura será aquecida de maneira uniforme, também são acionados e então inicia-se o experimento.

Primeiro, deve-se aguardar até que a mistura entre em ebulição,

acompanhando a temperatura medida pelo termopar (15) da câmara (1.3). Após o início da ebulição, deve-se ainda aguardar o aparecimento de uma recirculação contínua das fases, isso é, o retorno da fase vapor, na forma de um gotejamento constante de líquido condensado, aquecido por uma resistência para evitar o desequilíbrio ao retornar ao frasco (1.1), ao equipamento através da vidraria (1.15) e o retorno da fase líquida através da vidraria (1.13).

Quando a temperatura no ponto de equilíbrio entre as fases, indicada pelo termopar (7), se mantiver constante por um período de, ao menos, 30 minutos, e observar-se uma recirculação contínua das fases, pode-se dizer que o sistema está em equilíbrio, e a coleta de alíquotas da fase líquida e vapor pode ser realizada.

Para a coleta de alíquotas, primeiro anota-se a pressão (bar) do sistema e a temperatura (°C) do sistema em seu estado de equilíbrio, e, então, aciona-se o controle das válvulas (11) e (12). No presente trabalho, a análise da composição das alíquotas da fase líquida e vapor foi realizada utilizando cromatografia gasosa com detector de chamas (FID) e as composições foram então determinadas com o auxílio de curvas de calibração em massa previamente determinadas.

Devido a baixa pressão do sistema, para retirar as amostras presentes nos tubos (5) e (5.1) é necessário fechar as válvulas (1.8) e (1.16), seguido pelas válvulas (1.10) e, por fim, abrir as válvulas (1.19), de modo a levar a vidraria de coleta à pressão externa (ambiente), assim, pode-se retirar as amostras para a análise sem perturbar o resto do sistema.

Da mesma forma que são retiradas as alíquotas, após o fim do experimento retira-se aproximadamente 10 mL do volume de amostra do sistema e então adiciona-se 10 mL de geraniol, de forma a mudar a composição do sistema, para obter dados de equilíbrio líquido-vapor em diferentes condições. Modificada a composição do sistema, inicia-se novamente a corrida experimental.

Os termopares (7) e (15) presentes no equipamento, responsáveis pela leitura da temperatura do sistema, são do tipo Pt-100, Classe A, com precisão de  $\pm 0,15$  °C.

### 3.3 Modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor

A regressão dos dados de equilíbrio líquido-vapor (T-x-y) para a obtenção dos parâmetros de interação binária  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  dos modelos de coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) Wilson, UNIQUAC e NRTL para a mistura citronelol (1) / geraniol (2), obtidos por ebuliometria a pressão constante, foi realizada no software Aspen Plus® versão 10, pelo método de máxima verossimilhança, cujos cálculos são realizados pelo software. Todo o equacionamento empregado na simulação encontra-se disponível no manual do Aspen Plus® versão 10, (SCHEFFLAN, 2016).

O equacionamento envolvendo os parâmetros de interação binária,  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$ , para o modelo NRTL é apresentado nas Equações 3.2 e 3.3 (Aspen Properties versão 10 – Aspen Plus®).

$$t_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (3.2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha t_{ij}) \quad (3.3)$$

sendo  $T$  a temperatura,  $t_{ij}$  um parâmetro de interação binária entre os compostos  $i$  e  $j$ ,  $\alpha$  um parâmetro de não-aleatoriedade da mistura, que independe da temperatura e  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  (em K) os parâmetros binários ajustáveis do modelo para o cálculo do coeficiente de atividade, conforme Equações 3.4 e 3.5.

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left[ t_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} t_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (3.4)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left[ t_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} t_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3.5)$$

O equacionamento envolvendo os parâmetros de interação binária,  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$ , para o modelo de Wilson é apresentado nas Equações 3.6 e 3.7 (Aspen Properties versão 10 – Aspen Plus®).



$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k} \quad (3.6)$$

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (3.7)$$

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

Para o modelo UNIQUAC, o coeficiente de atividade é definido pelas Equações 3.8 a 3.14 (Aspen Properties versão 10 – Aspen Plus ®).

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q'_i \ln t'_i - q'_i \sum_j \theta'_j t_{ij} / t'_j + l_i + q'_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (3.8)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T} \quad ; \quad q_T = \sum_k q_k x_k \quad (3.9)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{q'_T} \quad ; \quad q'_T = \sum_k q'_k x_k \quad (3.10)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T} \quad ; \quad r_T = \sum_k r_k x_k \quad (3.11)$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (3.12)$$

$$t'_i = \sum_k \theta'_k t_{ki} \quad (3.13)$$

$$t_{ij} = \exp \left( a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \right) \quad (3.14)$$

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

Inicialmente, os dados dos compostos puros estudados são inseridos no software, e, então, abre-se o ambiente de simulação.

No ambiente de simulação, primeiramente são inseridos os dados de pressão de vapor previamente estudados, seguidos pelos dados de composição e temperatura obtidos experimentalmente. O Aspen Plus ® versão 10, conta com os três modelos de coeficiente de atividade estudados neste trabalho em sua base de dados, possuindo todo o equacionamento necessário para a estimação dos parâmetros de interação binária. Sendo assim, após inseridos os dados experimentais seleciona-se o modelo que é objeto de estudo e o simulador realiza os cálculos.

### 3.3.2 Teste de consistência termodinâmica

Foram realizados dois diferentes testes de consistência termodinâmica nos dados de equilíbrio líquido-vapor: o teste da área de Redlich-Kister e o teste de pontos de Van Ness, ambos com auxílio do software Aspen Plus ® versão 10.

O teste da área de Redlich-Kister consiste em teste de integral, derivado da equação de Gibbs-Duhem, que analisa o conjunto de dados como um todo, enquanto o teste de Van Ness analisa a consistência de cada ponto individualmente.

Dados isobáricos de equilíbrio líquido-vapor são ditos consistentes pelo teste da área quando o valor resultante é inferior a 10 e pelo teste de pontos se o valor médio do desvio é inferior a 1 (CASIMIRO et al., 2014; SUN et al., 2017; WISNIAK; APELBLAT; SEGURA, 1997).

### 3.4 Análise dos compostos em CG/FID

As análises dos compostos utilizados foram realizadas por um cromatógrafo gás da marca *Agilent Technologies*, modelo 7890A GC System com detector por

ionização de chama (*Flame Ionization Detector* - FID). O sistema foi equipado com uma HP-5MS (5% fenil metil silox, 30 m x 250 µm de diâmetro interno com espessura de filme de 0,25 µm). A programação de temperatura do forno começa em 60°C, aumentando a 20°C/min até 250°C, mantendo esta temperatura por 2 min. O gás de arraste utilizado foi Hélio, com fluxo de 0,8 mL/min, temperatura do injetor 250°C, volume de injeção 1 µl, no modo split, razão de split 1:55. A temperatura detector foi mantida a 250 °C.

As alíquotas coletadas nos experimentos de ELV foram analisadas com o auxílio de padrões de citronelol e geraniol e quantificadas através de curvas de calibração previamente construídas (Apêndices A e B).

#### 4. Resultados e Discussões

##### 4.1 Pressão de vapor dos componentes puros

Um total de 11 pontos experimentais de pressão de vapor por temperatura foram obtidos para cada um dos componentes, citronelol e geraniol, e seus valores foram inseridos no software Aspen Plus®, versão 10, em que foram regredidos para a obtenção das constantes da equação de Antoine estendida, apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. 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 (x10 <sup>15</sup> )	G	T min	T máx
Citronelol	156,27	27280,62	-885616	0	6,18	-4595,16	-2,79	6	403,65	471,35
Geraniol	154,25	31358,06	-1023993	0	7,04	-5275,23	-3,08	6	410,85	478,55

Através da análise das Figuras 4.1 e 4.2, geradas no software Excel, é possível concluir que o modelo escolhido representa adequadamente os dados experimentais. Nos dados de pressão de vapor do citronelol, o modelo apresenta um desvio absoluto médio  $dP = 0,27$  kPa e desvio máximo  $dP_{máx} =$

0,85kPa, enquanto nos dados de pressão de vapor do geraniol estes valores foram de  $dP = 0,28$  kPa e  $dP_{máx} = 1,1$ kPa.

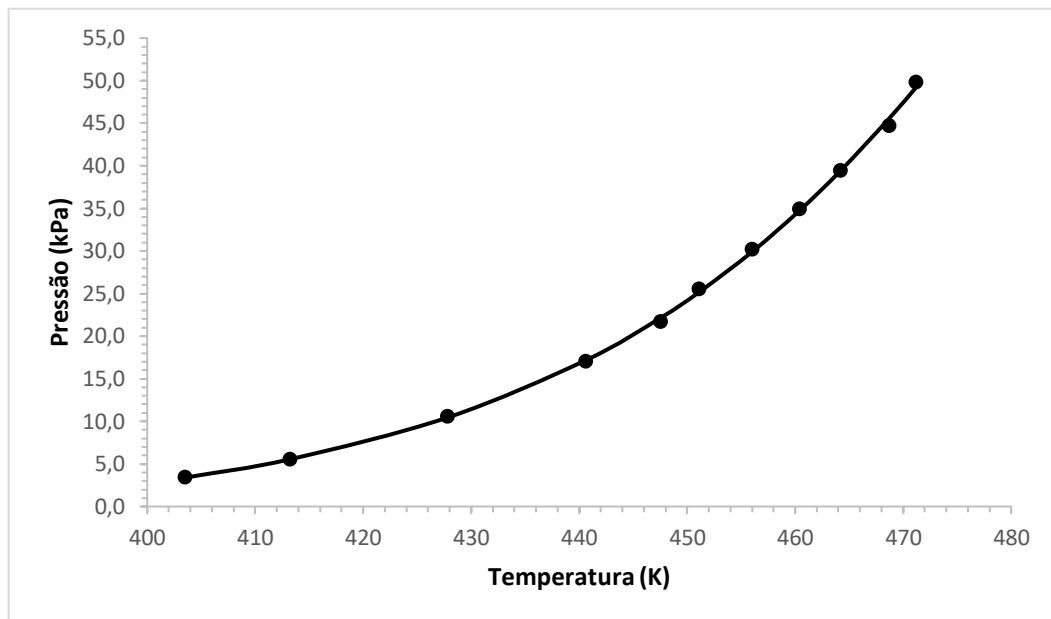


Figura 4.1. Curva da pressão de vapor *versus* temperatura para o citrônio.

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

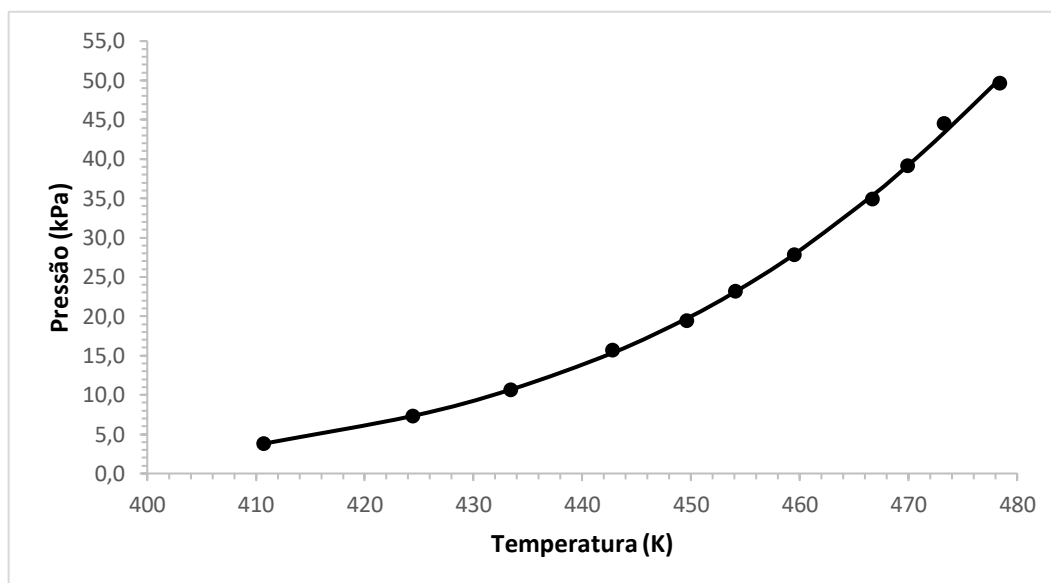


Figura 4.2. Curva da pressão de vapor *versus* temperatura para o geraniol.

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

#### 4.2 Equilíbrio líquido-vapor

Foram obtidos dados de equilíbrio líquido-vapor ( $T$ - $x$ - $y$ ) em duplicata para a mistura binária citrônio (1) /geraniol (2) em duas diferentes pressões: 5,0 e 10,0 kPa. Os dados médios estão apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, em que

$\gamma_i^{exp}$  foi calculado pela equação de Raoult modificada (Equação 2.6).

Os pontos  $x_1=1,0000$  e  $x_1=0,0000$ , correspondentes aos componentes puros, não apresentam desvios para as duas condições de pressão, pois a temperatura foi calculada diretamente pela equação de Antoine estendida (Equação 3.1).

Observando as duas tabelas, conclui-se que, nas condições de pressão estudadas, a mistura apresenta comportamento próximo da idealidade, isto é, valores de coeficiente de atividade próximos de 1 em toda a faixa de composições, que significa que as forças intermoleculares que atuam entre moléculas de mesma espécie são semelhantes às forças intermoleculares que atuam entre moléculas de espécies diferentes.

Tabela 4.2. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebulliômetro Fischer para a mistura binária citrionelol(1) / geraniol (2) a 5,0 kPa.

T (°C)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_2^{exp}$
138,1 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000	1,0000	-
138,4 ± 0,25	0,9254 ± 0,0012	0,9464 ± 0,0049	1,0126	0,9193
138,8 ± 0,20	0,8495 ± 0,0032	0,8685 ± 0,0190	0,9929	1,0947
139,4 ± 0,05	0,7102 ± 0,0070	0,7863 ± 0,0228	1,0448	0,8955
139,7 ± 0,00	0,6749 ± 0,0098	0,7262 ± 0,0129	1,0010	1,0071
140,1 ± 0,00	0,5749 ± 0,0011	0,6423 ± 0,0064	1,0198	0,9857
140,5 ± 0,00	0,5041 ± 0,0013	0,5659 ± 0,0074	1,0056	1,0048
140,7 ± 0,10	0,4480 ± 0,0017	0,4997 ± 0,0010	0,9898	1,0298
141,0 ± 0,35	0,3864 ± 0,0000	0,4580 ± 0,0079	1,0372	0,9886
141,3 ± 0,10	0,3293 ± 0,0055	0,3942 ± 0,0068	1,0330	0,9957
143,1 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000	-	1,0000

Tabela 4.3. Dados experimentais de ELV obtidos no Ebulliômetro Fischer para a mistura binária citrionelol(1) / geraniol (2) a 10,0 kPa.

T (°C)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_2^{exp}$
--------	-------	-------	------------------	------------------

153,7 <sup>a</sup>	1,0000	1,0000	1,0000	-
154,2 ± 0,30	0,9252 ± 0,0005	0,9443 ± 0,0031	1,0074	0,9075
154,5 ± 0,05	0,8495 ± 0,0007	0,8793 ± 0,0021	1,0092	0,9651
154,6 ± 0,15	0,8422 ± 0,0011	0,8729 ± 0,0023	1,0065	0,9651
154,9 ± 0,15	0,7531 ± 0,0046	0,7974 ± 0,0066	1,0158	0,9709
155,2 ± 0,15	0,6667 ± 0,0034	0,7257 ± 0,0050	1,0316	0,9615
155,6 ± 0,40	0,5762 ± 0,0019	0,6446 ± 0,0037	1,0433	0,9634
155,9 ± 0,35	0,5024 ± 0,0010	0,5643 ± 0,0061	1,0349	0,9934
156,2 ± 0,10	0,4470 ± 0,0024	0,5006 ± 0,0002	1,0177	1,0136
156,4 ± 0,10	0,3850 ± 0,0018	0,4716 ± 0,0260	1,0705	0,9815
156,7 ± 0,30	0,3274 ± 0,0010	0,3941 ± 0,0054	1,0682	0,9912
158,8 <sup>a</sup>	0,0000	0,0000	-	1,0000

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

Não há um comportamento de equilíbrio padrão para misturas envolvendo compostos terpênicos. O sistema  $\beta$ -pineno / fenchona, estudado por Batiu (2004) a 13,33 kPa, apresentou desvios positivos da lei de Raoult, enquanto o sistema  $\beta$ -cariofileno / limoneno, estudado por Huang et. al. (2020) a 100,7 kPa apresentou desvios negativos da lei de Raoult, e o sistema limoneno /  $\alpha$ -pineno, também estudado por Huang et. al. (2020) a 100,7 kPa apresentou comportamento próximo da idealidade.

O comportamento próximo da idealidade apresentado pelo sistema citronelol (1) / geraniol (2), no entanto, era esperado, devido a similaridade entre as duas moléculas, como também ocorre no sistema  $\alpha$ -pineno /  $\beta$ -pineno, estudado por Tucker e Hawkins (2002) em 6 diferentes pressões, tendo a mistura apresentado comportamento próximo ao ideal em todas as pressões estudadas.

#### 4.2.1 Modelagem

Os diagramas de ELV, gerados no software Excel com base tanto nos dados experimentais quanto pela modelagem termodinâmica para os modelos

de coeficiente de atividade NRTL, UNIQUAC e Wilson, nas duas condições de pressão estudadas, são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4.

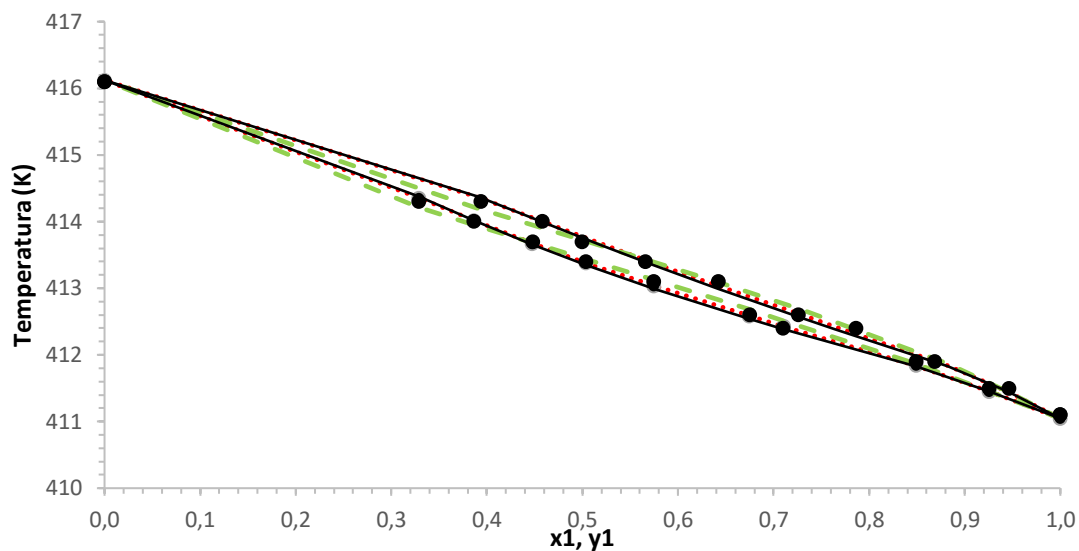


Figura 4.3 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária citronelol(1) / geraniol (2) à pressão de 5,0 kPa.

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

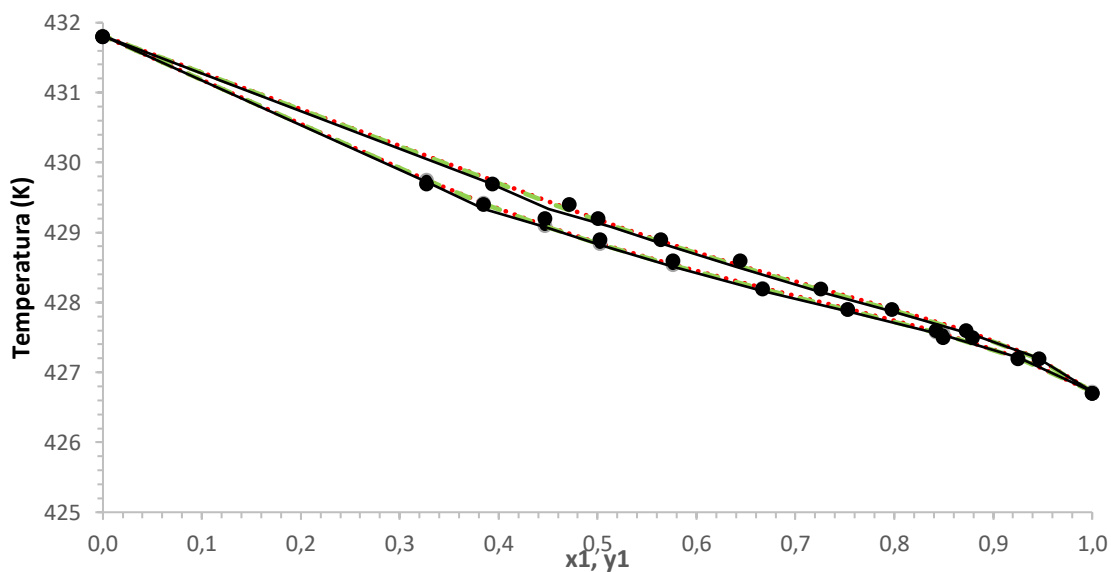


Figura 4.4 Dados de equilíbrio líquido vapor da mistura binária citronelol(1) / geraniol (2) à pressão de 10,0 kPa.

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

Tabela 4.4. Parâmetros de interação binária dos modelos NRTL, Wilson e UNIQUAC e desvios de temperatura e composição molar do vapor para a mistura citronelol (1) / geraniol (2).

Parâmetros	NRTL <sup>a</sup>		Wilson <sup>b</sup>		UNIQUAC <sup>c</sup>	
	5 kPa	10 kPa	5 kPa	10 kPa	5 kPa	10 kPa
$a_{ij}$	92,79368	129,46130	30,25090	12,64676	-0,98110	-46,44895
$a_{ji}$	-34,88892	-19,78011	-115,78520	-159,43590	-1,15005	18,86765
$b_{ij}$ (K)	-37793,17	-54748,47	-12190,88	-5060,89	413,63	19583,88
$b_{ji}$ (K)	14027,77	8002,75	47319,79	67646,41	467,67	-7858,54
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	0,3	0,3	-	-	-	-
AAD T (K) <sup>d</sup>	0,03707604	0,03404871	0,05097675	0,04128695	0,05064940	0,03544919
AAD y <sup>d</sup>	0,00853524	0,00526198	0,00883995	0,00480613	0,00875752	0,00545345
RMSD T (K) <sup>e</sup>	0,04128577	0,04386155	0,05737592	0,05360376	0,05819819	0,04713055
RMSD y <sup>e</sup>	0,01146094	0,00808134	0,01140610	0,00776488	0,01126861	0,00811483
AMD T (K)	0,0641407	0,0992794	0,1076366	0,1181328	0,1114611	0,1083925
AMD y	0,0224510	0,0171497	0,0221117	0,0212895	0,0249883	0,0178701

$$AADT = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |T_i^{exp} - T_i^{cal}|, AAD y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i^{exp} - y_i^{cal}|,$$

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

Na Tabela 4.4, as siglas AAD, RMSD e AMD significam, respectivamente, *Average Absolute Deviation*, *Residual Mean Square Deviation* e *Absolute Maximum Deviation*, ou seja, o desvio absoluto médio, o desvio quadrático médio residual e o desvio absoluto máximo, calculados pelo próprio software durante a regressão dos dados experimentais. O termo  $\alpha_{ij}$  foi mantido em 0,3 para o sistema por recomendação do software, devido aos tipos de molécula envolvidos na mistura (*Aspen Properties* versão 10 – *Aspen Plus*®). Os três modelos representaram bem os dados experimentais e, portanto, podem ser utilizados em simulações envolvendo a mistura citrionelol-geraniol. Como é citado por Carlson (1996), os três modelos, NRTL, Wilson e UNIQUAC, são os mais recomendados para simulações envolvendo misturas polares com pressões abaixo de 10 bar, mas, por apresentar menores valores numéricos dos 3 desvios, tanto em relação a temperatura nas duas condições de pressão quanto da composição molar da fase vapor na pressão 5 kPa, o uso do modelo NRTL é mais indicado para este sistema em relação aos demais.



#### 4.2.2 Teste de consistência termodinâmica

A confiabilidade dos dados de equilíbrio líquido-vapor obtidos foi verificada através do teste de área e do teste de pontos, realizados no próprio software Aspen Plus®, versão 10. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5

Tabela 4.5. Resultados dos testes de área e teste de pontos de consistência termodinâmica dos dados experimentais para o sistema citronelol (1) / geraniol (2).

Conjunto de dados	Pressão (kPa)	Teste de área (%)	Teste de pontos		Resultado
			$\Delta P$ (%)	$\Delta y$ (%)	
1	5,0	6,7	0,0176	0,768	Aprovado
2	10,0	6,2	0,0097	0,450	Aprovado

Conforme é mostrado na Tabela 4.5, ambos os conjuntos de dados experimentais foram aprovados nos testes de consistência termodinâmica. Como é citado no item 3.2.2, para que os dados possam ser classificados como termodinamicamente consistentes, o valor resultante dos testes deve ser inferior a 10% para o teste de área e inferior a 1% para o teste de pontos. O resultado dos testes independe do modelo de coeficiente de atividade utilizado, visto que é aplicado aos pontos experimentais (BATIU, 2005; HUANG et al., 2020; TUCKER; HAWKINS, 2002).

## 5. Conclusão

Neste trabalho, foi realizada a modelagem termodinâmica e estimação de parâmetros de interação binária de 3 diferentes modelos de coeficiente de atividade do sistema citronelol (1) / geraniol (2) através de dados, de equilíbrio, da mistura, e de pressão de vapor, dos componentes puros, obtidos experimentalmente por ebuliometria.

A metodologia empregada para a obtenção de dados de pressão de vapor dos compostos puros mostrou-se eficaz, sendo um método rápido, com baixo uso de amostra e cuja modelagem dos dados experimentais pela equação de Antoine estendidas apresenta erros considerados baixos, com  $dP_{m\acute{a}x}$  de

1,1kPa.

Os dados de equilíbrio da mistura binária citronelol (1) / geraniol (2), foram obtidos com sucesso nas pressões de 5kPa e 10kPa no Ebuliômetro de Fischer. Os resultados experimentais mostram que, nas duas condições de pressão estudadas, o sistema apresenta comportamento próximo da idealidade, como esperado baseado em dados de outros sistemas com características semelhantes presentes na literatura, e os modelos de coeficiente de atividade estudados, NRTL, Wilson e UNIQUAC representaram corretamente os dados experimentais, apresentando maior desvio médio absoluto de 0,051 e 0,0088 para a temperatura e composição molar da fase vapor de citronelol, respectivamente, sendo o modelo NRTL o mais indicado para simulações envolvendo a mistura estudada, visto que apresentou menores desvios. Os dados termodinâmicos obtidos neste estudo são inéditos para a mistura em questão, e ampliam a base de dados termodinâmicos de terpenos.

## 6. Referências

- ABBOTT, M. M. **Low-pressure phase equilibria: Measurement of VLE**. Fluid Phase Equilibria, v. 29, p. 193–207, out. 1986.
- ACZKA, W. M. , et al. **One hundred faces of geraniol**, 2020.
- ALMEIDA, R. **Processo de Retificação de Óleos Essenciais por Destilação em Batelada: Termodinâmica, Modelagem e Simulação**, 2016.
- ANDRADE, B. F. M. T. A. **The impact of Cymbopogon martinii-derived essential oils on the human skin microbiota and its interaction with the dermis and epidermis**, 2018.
- APARECIDA, L.; DE MORAIS, S. **Influência dos fatores abióticos na composição química dos óleos essenciais**. 2009.
- BAKKALI, F. et al. **Biological effects of essential oils—a review**, 2008.
- BATIU, I. **Vapor–liquid equilibria in the binary system (–)-beta-pinene + (+)-fenchone: Analysis in terms of group contributions models of some binary systems containing terpenoids**. Fluid Phase Equilibria, v. 227, n. 1, p. 113–124, 2005.
- BATUBARA, I. et al. **Effects of inhaled citronella oil and related compounds on rat body weight and brown adipose tissue sympathetic nerve**, v. 7, p. 1859–1870, 2015.
- BIZZO, H. et al. **Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas**. SciELO Brasil, 2009.
- BIZZO, H. R.; REZENDE, C. M. **O Mercado de Óleos Essenciais no Brasil e no Mundo na Última Década**, v. 00, 2022.
- BRITO, R. et al. **Citronellol, a natural acyclic monoterpene, attenuates mechanical hyperalgesia response in mice: Evidence of the spinal cord lamina I inhibition**, 2015.

- CARLSON, E.C. **Don't gamble with physical properties for simulations**, 1996.
- ÇENGEL, Y.; BOLES, M. **Termodinâmica**. 7. ed. São Paulo: AMGH Editora, 2013.
- CHEN, W.; VIJLOEN, A.M. **Geraniol—a review of a commercially important fragrance material**, 2019.
- COELHO, R. **Equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários envolvendo ésteres etílicos do biodiesel (Glicerol ou água)+ Etanol**, 2011.
- CSERHÁTI, T. **Chromatography of Aroma Substances and Fragrances. Chromatography of Aroma Compounds and Fragrances**, p. 1–11, 2010.
- 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.
- ELZEY, B. 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, R. **Determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias de ésteres graxos etílicos e ácidos graxos através de calorimetria exploratória**, 2012.
- FELIPE, L.; ESCOLA, J. **Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais**, 2018.
- FREDENSLUND, A. **UNIFAC and related group-contribution models for phase equilibria**, 1989.
- HANIF, M. A. et al. **Essential Oils**, p. 3–17, 2019.
- HANSEN, H. K. et al. **Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension**, Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 30, n. 10, p. 2352–2355, 1991.
- HUANG, Y. et al. **Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems with  $\beta$ -Caryophyllene, Dipentene, and  $\alpha$ -Pinene at 100.7 kPa**, Journal of Chemical and Engineering Data, v. 65, n. 8, p. 3770–3777, 2020.
- KIKIC, I. et al. **On the combinatorial part of the UNIFAC and UNIQUAC models**, The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 58, n. 2, p. 253–258, 1980.
- KOLBE, B. et al. **Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution**, Revision and extension. ACS Publications, v. 18, n. 4, p. 714, 1 out. 1979.
- KORETSKY, M. **Engineering and chemical thermodynamics**, 2012.
- LAPCZYNSKI, A. et al. **Fragrance material review on dl-citronellol**, 2008.
- LI, W. et al. **Antifungal effects of citronella oil against *Aspergillus niger* ATCC 16404**, Springer, v. 97, n. 16, p. 7483–7492, 2012.
- LIRA, M. et al. **Antimicrobial activity of geraniol: An integrative review**, Taylor & Francis, v. 32, n. 3, p. 187–197, 2020.
- MAHMOUD, A. -L E. **Antifungal action and antiaflatoxigenic properties of some essential oil constituents**, Letters in Applied Microbiology, v. 19, n. 2, p. 110–113, 1994.

CASIMIRO, F.M.A.C. **Determinação experimental do equilíbrio líquido-vapor em misturas com relevância na indústria das biorrefinarias**, 2014.

MONTE, M. **Pressão de Vapor**, Revista de Ciência Elementar, 2018.

OLIVEIRA, H. **Determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para sistemas hidrocarbonetos e desenvolvimento de uma nova célula dinâmica**, 2003.

POLING, B. E. et al. **Properties of gases and liquids**, 2001.

POOLE, C. **Gas Chromatography**, Elsevier Science, 2012.

RODRIGUES, V. **Destilação fracionada em batelada do óleo essencial de cravo-da-índia: experimentos, modelagem termodinâmica e simulação**, 2020.

SCHEFFLAN, R. **Teach yourself the basics of Aspen Plus**, 2016.

SCHERER, R. et al. **Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa**, SciELO Brasil, p. 442–449, 2009.

SMITH, J. et al. **INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS**. 8. ed. McGraw Hill, 2017.

SOUZA, S. et al. **Óleos essenciais: aspectos econômicos e sustentáveis**, conhecer.org.br, 2010.

SUN, F. 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 and Engineering Data, v. 62, n. 11, p. 3872–3877, 9 nov. 2017.

TEIXEIRA, M. et al. **Perfume engineering: design, performance and classification**, 2012.

TUCKER, W. C.; HAWKINS, J. E. **Vapor-Liquid Equilibria of Alpha-Pinene-Beta-Pinene System**, Industrial & Engineering Chemistry, v. 46, n. 11, p. 2387–2390, 2002.

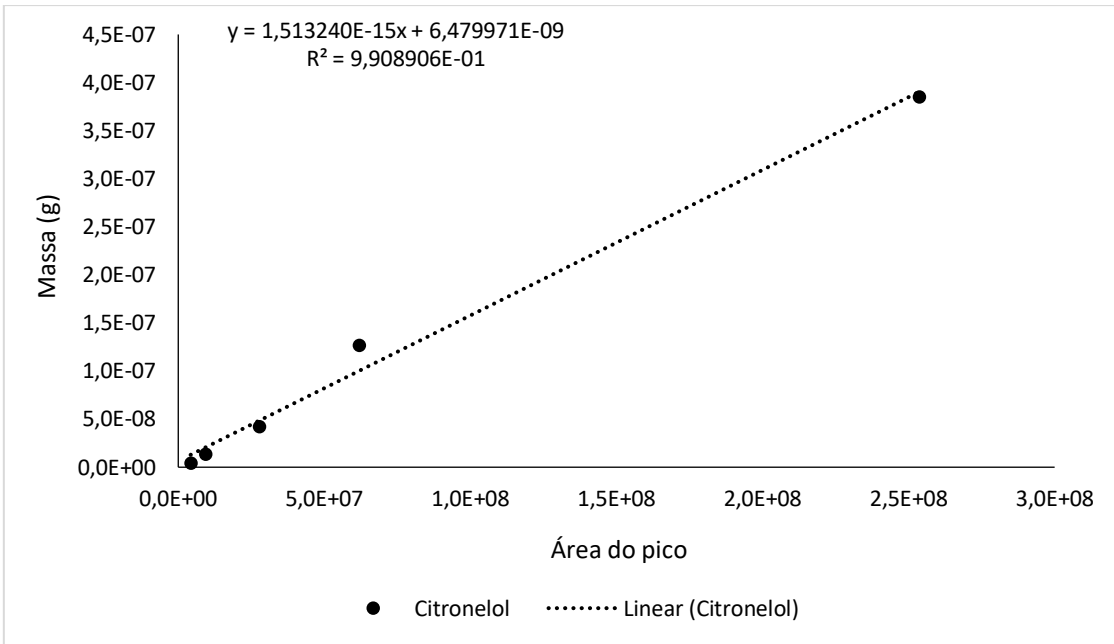
WISNIAK, J.; APELBLAT, A.; SEGURA, H. **An assessment of thermodynamic consistency tests for vapor-liquid equilibrium data**, Physics and Chemistry of Liquids, v. 35, n. 1, p. 1–58, 1997.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. **Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension**, Industrial and 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.

## Apêndices

### Apêndice A – Curva de calibração para o citronelol



### Apêndice B – Curva de calibração para o geraniol

