

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Performance do perfume: modelagem e simulação da evaporação/difusão*

### Tese de Mestrado

de

Ana Clara Soares Carneiro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Laboratório de Processos de Separação e Reação (LSRE)



Orientador na FEUP: Prof. Dr. Alírio Egídio Rodrigues

Co-orientadores: Dr. Miguel Abreu Teixeira

Dr. Oscar Rodríguez



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

**Julho de 2012**

## Agradecimentos

Agradeço a Deus, o Autor e consumidor da vida, que me permitiu vivenciar este projeto, me capacitou e me fortaleceu, permitindo chegar até aqui. “...*graças ao Senhor porque ele é bom; o seu amor dura para sempre. Salmos 106:1*”

Aos meus pais, a quem devo eterna gratidão pelos conselhos e ensinamentos que contribuíram para a minha formação e caráter. Agradeço pelo grande incentivo e apoio durante a realização deste trabalho quando, mesmo de tão longe, estiveram tão presentes em minha vida e puderam acompanhar “de perto” cada passo dado.

Ao meu irmão Gustavo e minha cunhada Geanne, pelo encorajamento para encarar esse desafio e chegar até aqui. E mesmo distantes, estiveram sempre “perto” com palavras de incentivo e descontração nos momentos de tensão.

Ao meu namorado Frederico que também, mesmo distante, esteve presente em cada etapa deste trabalho. Pela paciência, amor, companheirismo e incentivo em todos os momentos, principalmente os difíceis, nos quais o seu apoio foi essencial. Pela “companhia diária”, na medida do possível. “Obrigada, meu amor! Vencemos juntos sempre!”

A toda a minha família e amigos, que estando no Brasil, estiveram presentes, à sua maneira, incentivando e torcendo pelo meu sucesso.

Ao professor Alírio Rodrigues, meu orientador, pelos ensinamentos, contribuindo com a construção do meu conhecimento e o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por me aceitar como aluna de intercâmbio, pela excelente orientação e por acreditar em mim.

Ao Dr. Miguel Teixeira, co-orientador deste trabalho, que esteve presente diariamente acompanhando e orientando cada etapa. Agradeço pelos ensinamentos e orientações e por aceitar tão bem o meu “jeito brasileiro”. E também ao Dr. Oscar Rodríguez, que acompanhou e participou da orientação deste trabalho.

Ao LSRE, pelos recursos e suporte oferecidos, assim como a FEUP e o DEQ.

Aos amigos que fiz no Porto, pela companhia e pelos momentos bons momentos juntos.

Aos meus professores do Brasil, os quais tem grande participação na construção do meu conhecimento. Em especial, aos meus orientadores Marcos Barroso e Cláudio Duarte, e à Lucienne, pelo apoio e por acreditarem em mim.

Ao CNPq, que através do Programa Ciência sem Fronteiras, financiou e possibilitou a realização do meu intercâmbio, e portanto, deste trabalho, parte integrante do programa.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste.

---

## Resumo

O trabalho desenvolvido consistiu do estudo da performance de um perfume através do estudo da evaporação/difusão de componentes puros e misturas de fragrâncias. Para tanto, utilizaram-se três ferramentas distintas para o estudo em questão: dados experimentais, simulação dinâmica de modelos preditivos e simulação fluidodinâmica computacional (CFD). Os resultados obtidos mostraram que o modelo utilizado para previsão dos perfis de concentração das fragrâncias, e conseqüentemente, previsão do cheiro predominante e avaliação da performance do perfume, descreveram bem os dados experimentais. Sendo assim, foi possível prever a performance do perfume indicando qual fragrância predominava em cada parâmetro de performance, e então, o odor dominante do perfume. Essa conclusão baseia-se na comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os resultados previstos pela simulação do modelo de difusão baseado na 2ª lei de Fick utilizando o software MATLAB. Os resultados obtidos a partir da simulação fluidodinâmica computacional servem de incentivo para trabalhos futuros mais complexos, uma vez que consegue prever satisfatoriamente o comportamento esperado para o processo de difusão.

**Palavras Chave (Tema):** performance de perfume, difusão, fragrâncias, intensidade do cheiro, simulação

---

## **Abstract**

This work consisted on the study, evaluation and characterization of perfume performance through the evaluation of both the evaporation and diffusion processes for pure components and a mixture of fragrances. For that purpose, three different tools were used: experimental evaluation, dynamic simulation of predictive models and computational fluid dynamics (CFD). The results showed that the model used to predict the concentration profiles of fragrances compares relatively well with experimental data. Such results allow a good evaluation of the perfume performance and prediction of the dominant odor. This conclusion is based on the comparison between the experimental data and the results predicted by the simulation of the diffusion model on MATLAB. The CFD results are an incentive for more complex studies, since they provide the expected behavior of the diffusion process for fragrance mixtures.

**Keywords (topic):** perfume performance, diffusion, fragrances, odor intensity, simulation

---

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

---

*Julho/2012*

---

# Índice

Índice .....	i
Notação e Glossário .....	ii
<b>1 Introdução .....</b>	<b>3</b>
1.1 A Engenharia do Produto: um novo ramo da Engenharia Química .....	3
1.2 A origem dos perfumes: uma breve história.....	5
1.3 O mercado das indústrias F&F .....	7
1.4 A performance do perfume e seus parâmetros .....	9
1.5 A Fluidodinâmica Computacional (CFD) aplicada à Engenharia dos Perfumes ...	11
<b>2 Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>13</b>
2.1 Perfumes: Matéria-Prima e Produção .....	13
2.2 Evaporação e difusão de fragrâncias .....	16
2.3 Modelo de difusão das fragrâncias no ar .....	19
2.4 Marketing Olfativo .....	23
2.5 A fluidodinâmica computacional (CFD) .....	24
<b>3 Metodologia.....</b>	<b>27</b>
3.1 Metodologia experimental da difusão de fragrâncias .....	27
3.2 Metodologia para a simulação dinâmica do modelo de difusão .....	31
3.3 Metodologia numérica para simulação fluidodinâmica computacional.....	33
<b>4 Resultados e Discussões.....</b>	<b>34</b>
4.1 Resultados experimentais em comparação com a simulação dinâmica .....	34
4.1.1 Experimento 1 - Limoneno.....	35
4.1.2 Experimento 2 - Mistura de 10 componentes .....	38
4.2 Resultados obtidos com a simulação fluidodinâmica .....	48
<b>5 Conclusão .....</b>	<b>50</b>
5.1 Sugestões para trabalhos futuros .....	51

## Notação e Glossário

$A_{lg}$	área da interface gás-líquido	$m^2$
$C_i^g$	concentração do componente $i$ na fase vapor	g/mL
$c$	concentração	g/mL
$D_{AB}$	coeficiente de difusividade de A em B	$m^2/h$
$M_{wi}$	massa molecular do componente $i$	g/mol
$m_{det}$	massa da amostra no detector	g
$N$	número total de fragrâncias	-
$n$	expoente de <i>Power Law</i>	-
$N_{iz}$	taxa molar de A na direção z	mol/h
$n_i$	número de mols do componente $i$ na fase líquida	mol
$OV$	<i>odor value</i>	-
$P$	pressão total	Pa
$P_i^{sat}$	pressão do vapor saturado	Pa
$R$	constante dos gases ideais	$Pa.m^3/(mol.K)$
$split$	razão de <i>split</i> utilizada no injetor do GC	-
$T$	Temperatura	K
$t$	Tempo	h
$Thr^d$	<i>odor detection threshold (ODT)</i>	-
$Thr^r$	<i>odor recognition threshold (ORT)</i>	-
$Thr^{ter}$	<i>terminal threshold</i>	-
$Thr^{dif}$	<i>difference threshold</i>	-
$V_{inj}$	volume da amostra injetada	mL
$x_i$	fração molar do líquido do componente $i$	-
$y_i$	fração molar do componente $i$ no <i>headspace</i>	-

### Letras gregas

$\gamma_i$	coeficiente de atividade do componente $i$ na solução
$K_{odor}$	potência do odorante
$\psi_i$	Intensidade do odor do componente $i$

### Índices

$i$	componente genérico
$T$	total

### Lista de Siglas

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
F&F	<i>Flavors and Fragrances</i>
FID	Flame Ionization Detector
GC	Cromatógrafo Gasoso
LSRE	Laboratório de Processos de Separação e Reação
PTFE	Politetrafluoretileno
SP	Porta de Amostragem no tubo

# 1 Introdução

## 1.1 A Engenharia do Produto: um novo ramo da Engenharia Química

A Engenharia Química, em geral, trata dos processos de transformação da matéria-prima em produto final a partir de conceitos químicos, físicos, matemáticos e até biológicos, através de plantas químicas construídas, projetadas e operadas pelo profissional da área. Em suma, é o estudo do que chamamos Operações Unitárias, ou seja, cada etapa dentro dos processos químicos. Porém, nas últimas décadas tem surgido um novo ramo dentro da Engenharia Química, a saber a Engenharia do Produto, que nada mais é que a criação de novos produtos de alto valor agregado utilizando conceitos combinados da Engenharia Química. Assim, a aplicação da Engenharia Química ao estudo de diversos fenômenos envolvendo fragrâncias e perfumes insere-se naquilo a que se pode chamar de Engenharia de Perfumes, um novo ramo dentro da Engenharia do Produto. O estudo da performance do perfume, tema deste trabalho, enquadra-se neste ramo, uma vez que envolve o *design* de um produto de alto valor agregado utilizando-se conceitos de Termodinâmica, Fenômenos de Transporte, Bioquímica e, também, Psicofísica.

Favre *et al.* (2008) avaliaram a evolução histórica da Engenharia Química e perceberam que esta reage tanto aos estímulos da ciência como também da indústria, uma vez que acreditam que a Engenharia Química é uma ponte entre ciência e processos químicos industriais como é representado na Figura 1. Assim, as necessidades da indústria ou da sociedade, tais como, energia, meio ambiente ou nanotecnologia, participam em conjunto com a evolução das ferramentas científicas para conduzir as mudanças. Ainda segundo os autores, as Operações Unitárias são muitas vezes consideradas como o primeiro paradigma (base) da Engenharia Química. Por volta de 1960, essa realidade mudou com o surgimento dos conceitos de Fenômenos de Transporte propostos por Bird, Stewart e Lightfoot (Bird *et al.*, 1960), sendo portanto considerado o segundo paradigma da Engenharia Química e sua evolução. Atualmente, o segundo paradigma é considerado tão antigo quanto o primeiro foi quando este livro foi lançado e a busca por um terceiro paradigma é constante, porém isso não significa que os paradigmas anteriores não continuam a ser utilizados. Sendo assim, acredita-se que as necessidades da sociedade moderna em conjunto com as novas descobertas da ciência, a nanotecnologia, as práticas da indústria, sobretudo as abordagens em larga escala e também a biologia podem se combinar e propor desafios promissores para o que podemos chamar de terceiro paradigma da Engenharia Química.

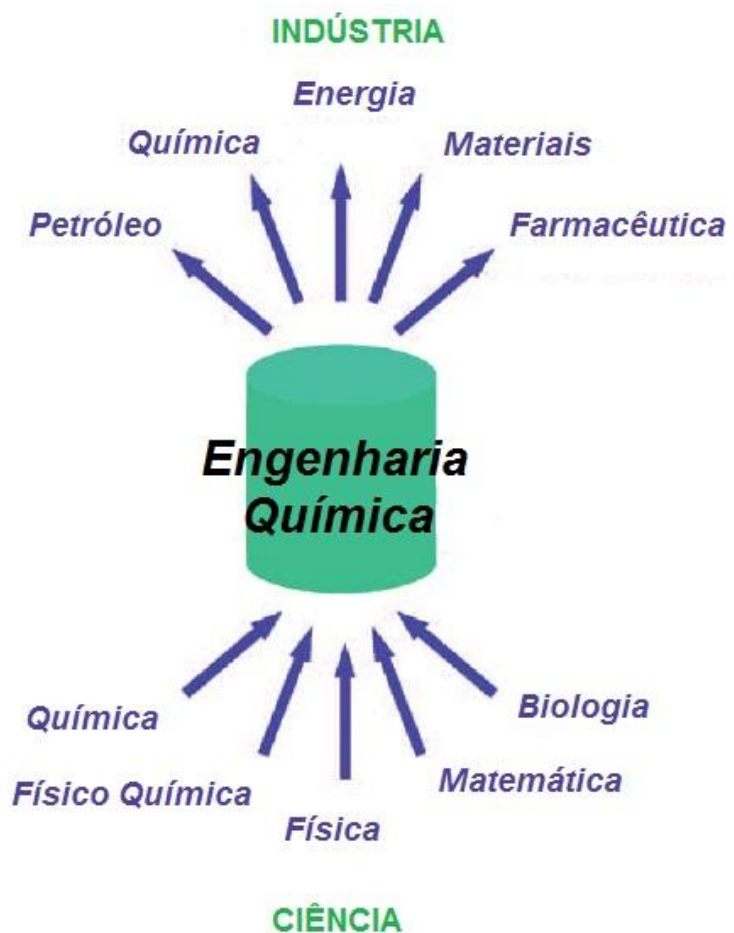


Figura 1 - Visão da Engenharia Química: uma ponte entre ciência e processos químicos industriais. (Fonte: modificado de Favre et al., 2008)

Ainda, no que diz respeito ao desenvolvimento da Engenharia Química e a sua indústria, Teixeira *et al.* (2010) destacaram que enquanto a indústria era voltada apenas para o setor de *commodities* há mais de 25 anos atrás juntamente com a expansão tecnológica e a produção em larga escala com margens de lucro reduzidas, atualmente está voltado para as especialidades químicas, e como esperado, com pesquisas voltadas para o desenvolvimento de produtos finais com alto valor agregado, seguindo as tendências da indústria em conjunto com o desenvolvimento da sociedade e o surgimento de novas necessidades dos consumidores. Acredita-se que a Engenharia do Produto seja um dos paradigmas emergentes do novo milênio, em analogia com o início (século passado) na altura do desenvolvimento das Operações Unitárias em Engenharia Química, em que atualmente a produção é impulsionada pelo mercado e produção em menor escala. A Figura 2 ilustra essa transição do mercado e produção das indústrias químicas e sua correlação com o binômio Engenharia de Processos *versus* Engenharia do Produto.

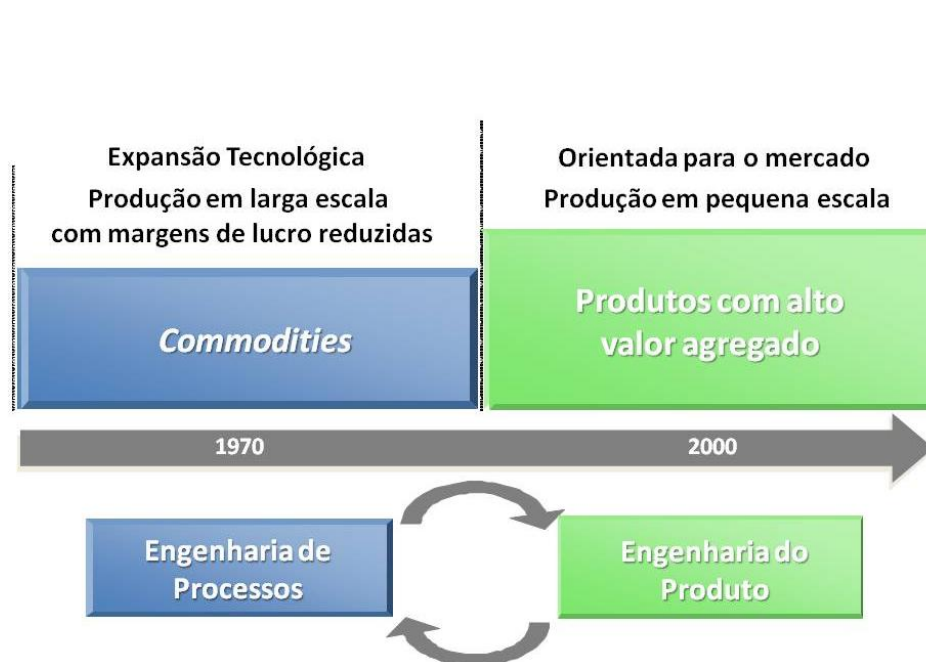


Figura 2 - O binômio Engenharia de Processos vs Engenharia do Produto e sua relação com o desenvolvimento e mudanças na indústria química. (Teixeira et al., 2011a)

## 1.2 A origem dos perfumes: uma breve história

Sturm e Peters (2005) afirmaram que a arte de misturar fragrâncias tem origens remotas, e durante o Renascimento, após a extração de óleos essenciais de plantas, folhas, cascas, madeiras e/ou ervas, a produção de perfumes teve rápidos avanços, tornando-se plenamente estabelecida. A perfumaria moderna iniciou-se por volta do final do século XIX, quando surgiram as primeiras fragrâncias sintéticas. Inicialmente haviam poucas fragrâncias conhecidas mas, posteriormente, em poucas décadas, esse número se tornou maior devido aos avanços na produção tecnológica e intensas pesquisas no campo dos perfumes. A importância da perfumaria teve grande crescimento desde então, incluindo tanto a produção de produtos finos (de luxo, como perfumes e colônias), como também o uso de fragrâncias em cosméticos, artigos de higiene pessoal, produtos de limpeza seja de uso doméstico ou industrial.

É importante destacar que as fragrâncias sintéticas representam um marco na história da perfumaria, uma vez que, segundo Fortineau (2004) os materiais sintéticos são, geralmente, mais baratos de produzir do que as matérias-primas naturais (pois conseguem-se obter elevadas eficiências de conversão por reação química, o que nem sempre acontece com o rendimento obtido por extração de óleos essenciais). Por consequência, o autor afirma ainda que, atualmente a fragrância representa apenas 3% do preço de produtos perfumados em geral, garantindo uma maior acessibilidade a todos os consumidores. Além disso, ao produzir-

se um material sintético, podem-se fazer moléculas mais robustas (quimicamente mais estáveis) que sobreviverão em qualquer meio, seja ácido, básico e até mesmo oxidante. Assim, uma vasta gama de produtos podem ser perfumados, algo que não se pode garantir através de óleos naturais devido à degradação de seus componentes, ocasionando mudança de cor e odor e até mesmo a formação de precipitados. Nesses casos em que os componentes podem ser mais reativos o que se faz é incluir na formulação dos produtos conservantes, estabilizantes químicos, antioxidantes, filtros UV, entre outros de modo prolongar a validade do produto (“*shelf life*”).

De acordo com Sturm e Peters (2005) as fragrâncias produzidas em laboratório podem ser classificadas em sintéticas e semissintéticas. Os produtos semissintéticos são obtidos pela modificação química de um material natural e podem ser produzidos a fim de minimizar efeitos tóxicos e desagradáveis ao consumidor, mantendo as propriedades organolépticas ou até melhorando-as. Já os sintéticos, tratam-se da produção de fragrâncias a partir da síntese completa de químicos básicos. Estes podem ser divididos ainda em produtos que são idênticos a um natural (“*natural-identical*”) ou produtos que não existem na natureza. Embora muitos produtos naturais ainda sejam indispensáveis à perfumaria, os produtos sintéticos desempenham um papel cada vez mais importante na variedade de matérias-primas disponíveis para o perfumista devido à sua disponibilidade quase ilimitada, qualidade constante e preço geralmente estável.

Segundo Müller *et al.* (2011) a produção e utilização de aromas e fragrâncias em escala industrial também começou no século XIX com a extração de substâncias químicas responsáveis pelo aroma característico a partir de materiais naturais, como plantas, frutos, folhas, entre outros. A síntese de substâncias químicas aromáticas que reproduzissem tanto o sabor, quanto o odor característico das naturais tornou-se comum dando origem a um novo ramo de especialidades químicas. A rápida ascensão de indústrias específicas deste novo campo durante os últimos 100 anos tem sido impulsionada por uma grande demanda de produtos que contêm aromas e fragrâncias. Na sociedade moderna as fragrâncias são muito utilizadas e estão presentes em diferentes ramos, desde produtos de higiene pessoal (tais como perfumes, sabonetes, shampoos, loções de banho e muitos outros cosméticos) até produtos de uso doméstico e industrial (produtos de limpeza em geral).

Ainda de acordo com Müller *et al.* (2011) a Europa, e especialmente a França, é considerada um tradicional centro de perfumarias e matérias-primas aromáticas (ao passo que Reino Unido e Países Baixos, são os originais centros da produção de aromas). Após a Segunda Guerra Mundial, os Estados Unidos emergiram como líderes da produção e mais importante consumidor das indústrias de aromas e fragrâncias, denominadas F&F. No entanto, atualmente, as indústrias F&F da Europa Ocidental têm recuperado a liderança e o Japão se

tornou um participante importante neste ramo. Além disso, China, Índia e Singapura tornaram-se fontes importantes de substâncias químicas aromáticas, e o Brasil, de substâncias com base cítrica.

### 1.3 O mercado das indústrias F&F

Segundo Brechbill (2010, *apud* Teixeira, 2011, p.2) o mercado das indústrias F&F envolve dois ramos diferentes de operação: a) produção de matérias-primas obtidas a partir de fontes naturais ou sintetizadas quimicamente; b) mistura de aromas e fragrâncias a fim de obter produtos de alto valor agregado. Em termos de desenvolvimento de perfumes, e considerando o mercado exclusivo dos mesmos, a indústria lançou mais de 1500 perfumes somente em 2009 (comparado com menos de 50 perfumes há vinte anos atrás), sendo assim, trata-se de um mercado promissor, uma vez que o número de consumidores passa a ser cada vez maior, devido à popularização do uso de perfumes e produtos que contenham fragrâncias o que gera competitividade do mercado, e portanto, aumentam-se as pesquisas para produção de novas fragrâncias e novos produtos que atraiam os consumidores e impulsionem o mercado.

As indústrias de aromas e fragrâncias são lideradas por um pequeno número de empresas que em 2010 deteve 74,5% das cotas do mercado total constituindo, portanto, o top 10 da indústria F&F em todo o mundo. Essa porcentagem corresponde em torno de US\$ 16,4 bilhões, sendo a estimativa do mercado total em torno de US\$ 22 bilhões. A distribuição das cotas, segundo dados de Leffingwell e Leffingwell (2011) pode ser vista na Figura 3. Vale ressaltar que apesar de várias oscilações monetárias ocorridas em 2010, particularmente nos países da União Europeia devido à instabilidade econômica, a maioria das grandes empresas tiveram um ano bem-sucedido. Estima-se que o mercado total teve um crescimento em torno de 9-10%, entre 2009 e 2010.

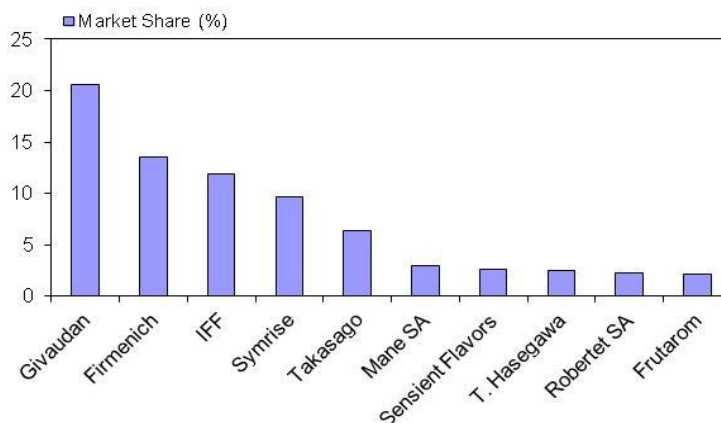


Figura 3 - Cotas de mercado do top 10 das indústrias F&F em todo o mundo - 2010 Fonte: Leffingwell e Leffingwell, 2012.

O crescimento previsto para as indústrias F&F será, em média, 3-4% ao ano, até 2015, essa estimativa se baseia tanto no próprio mercado das fragrâncias, mas também em conjunto com análises de crescimento de outros setores, como o têxtil, que estão intimamente ligados ao crescimento da população mundial. Espera-se que o crescimento das indústrias de fragrâncias para detergentes, produtos de uso doméstico e industrial se mantenha constante, ao contrário das composições de aromas (fragrâncias relativas ao sabor) que têm grande potencial de crescimento, uma vez que há uma forte demanda por parte dos países desenvolvidos no consumo de alimentos processados que sejam saborosos, saudáveis e de fácil preparação. Além disso, a grande preferência dos consumidores por aromas e, até mesmo, fragrâncias naturais, favorece cada vez mais o consumo de óleos essenciais caros e extratos de origem natural.

Teixeira (2011) diz que os perfumes são produtos de alto valor agregado e, portanto, considerados artigos de luxo e caros, mas hoje em dia, tanto os perfumes, quanto as fragrâncias funcionais, tais como as utilizadas em shampoos, detergentes e velas aromáticas, impulsionam este mercado e sua crescente competição, conduzindo à criação de novos aromas e sensações num processo que necessita ser cada vez mais rápido e econômico. Contudo, a formulação de perfumes é um processo longo e dispendioso, envolvendo múltiplas iterações (tentativa e erro) até se obter a formulação desejada. Por exemplo, o perfume Bois de Paradis demorou cerca de 2 anos a ser colocado no mercado, tendo sido necessárias mais de 300 formulações de teste até ao produto final. Além disso, o conhecimento neste campo é limitado, por um lado devido ao mistério imposto pelas grandes empresas em um negócio tão lucrativo, mas também porque ainda permanece como uma arte desenvolvida em grande parte por profissionais experientes (os perfumistas). No entanto, este último problema é, talvez, uma consequência da falta de conhecimento em compreender o sentido olfativo e os fenômenos que estão por trás da percepção olfativa. Além disso, a complexidade química resultante de perfumes é, principalmente, devido ao desejo de seus criadores em fornecer aos consumidores uma percepção complexa e intensa (o que implica por isso a inclusão de dezenas de fragrâncias químicas na formulação - misturas multicomponentes). Porém, isso aumenta significativamente os custos e a complexidade do perfume.

De acordo Calkin e Jellinek (1994) um perfume não é somente o resultado artístico de um conjunto de ingredientes misturados aleatoriamente para produzir um cheiro agradável. Em vez disso, tem em sua essência uma estrutura bem definida, onde a nível molecular, ocorrem simultaneamente uma multiplicidade de interações químicas influenciando os voláteis presentes no ar. Deste modo, uma mistura perfumosa é um arranjo ordenado de fragrâncias e notas com diferentes propriedades físico-químicas (e sensoriais também) que, conjuntamente produzem um cheiro agradável a partir de sua evaporação.

Sendo assim, o estudo das fragrâncias, de um modo geral, e conseqüentemente, o aperfeiçoamento das técnicas de extração de fragrâncias e aromas e avaliação da sua performance em produtos finais torna-se cada vez mais necessário, uma vez que os níveis de exigência dos consumidores são mais elevados e o mercado é cada vez mais competitivo. Assim, o estudo das fragrâncias está intimamente ligado aos fenômenos que acontecem no âmbito das misturas, liberação dos odores, duração e percepção dos mesmos, sendo a compreensão de tais fenômenos de suma importância.

## 1.4 A performance do perfume e seus parâmetros

A performance de um perfume está relacionada com a medida da capacidade das fragrâncias/perfumes em perdurarem ao longo do tempo após o início de sua evaporação e serem, portanto, percebidas no ambiente circundante ao longo do tempo e da distância à fonte de liberação. Assim, para avaliar a performance de uma fragrância/perfume utilizam-se percepções sensoriais olfativas não somente ao longo do tempo, mas também ao longo da distância (em relação à fonte de aplicação). Dessa maneira, avalia-se a maneira como os odores serão percebidos a partir da evaporação e difusão do perfume ao longo do ambiente em que foi aplicado e sabe-se que essa percepção será diferente ao longo dessas duas variáveis. Segundo Cortez-Pereira *et al.* (2009), Calkin e Jellinek (1994) e Mata *et al.* (2005) diferentes parâmetros de performance do odor podem ser distinguidos dependendo da posição e do tempo, são eles:

- Impacto - refere-se à eficácia (ou intensidade) de um perfume durante os primeiros momentos após a aplicação, por exemplo, quando cheiramos uma garrafa ou aplicamos o produto sobre a pele ( $z \in [0; 0,3 \text{ m}]$  e tempos curtos).
- Difusão - é a medida da distância a partir da fonte de aplicação na qual se percebem as diferentes fragrâncias químicas do perfume (neste caso, trata-se da percepção após um curto período de tempo, como é ilustrado na Figura 4) ( $z \in [1; 2 \text{ m}]$  e tempos curtos).
- Tenacidade - representa a eficácia a longo prazo do perfume aplicado em uma determinada superfície, porém perto da fonte de aplicação (ver também Figura 4) ( $z \in [0; 0,3 \text{ m}]$  e tempos longos).
- Volume - trata-se da eficácia do perfume em relação à distância, algum tempo após a aplicação ( $z \in [1; 2 \text{ m}]$  e tempos longos).

Os quatro parâmetros apresentados anteriormente são considerados os principais parâmetros de performance de um perfume e através da Figura 4 pode-se entender melhor suas relações com o tempo e a distância.

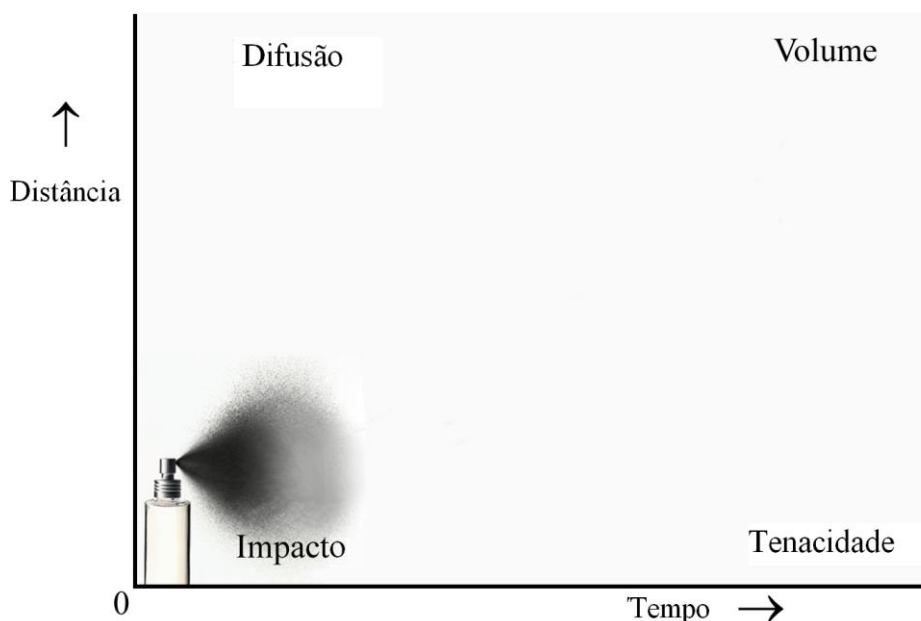


Figura 4 - Parâmetros de performance de um perfume avaliados através do tempo e da distância. (modificado de Teixeira, 2011)

Cortez-Pereira *et al.* (2009) afirma ainda que existem outros parâmetros que podem ser utilizados para avaliar a performance do perfume, tais como:

Substantividade - refere-se à capacidade de um perfume ou fragrância se aderir a uma superfície sólida (como a pele, por exemplo no caso de sabonetes e produtos de banho), quando diluído em dispersão aquosa.

Força intrínseca do odor - pode ser considerada a medida básica do valor de um odorante em termos de intensidade. A intensidade teórica de um odorante, sob qualquer conjunto específico de condições, pode ser grosseiramente expressa em termos do seu *odor value* (*OV*) sob essas condições. Esse último conceito será tratado com mais detalhes na seção 2.2 deste trabalho.

Assim, fenômenos como a evaporação e a difusão do perfume através do meio circundante são de grande importância no estudo da performance do perfume. A forma como o mesmo se propaga ao longo do meio e, conseqüentemente, como as fragrâncias podem ser percebidas estão intimamente ligadas à composição da mistura contida no perfume, às interações intermoleculares, tanto entre as moléculas do próprio perfume como também com a superfície sobre a qual foi aplicado (absorção/dessorção), às difusividades dos compostos no

ar e propriedades físico-químicas (volatilidade, densidade, pressão de saturação, entre outras), tanto do meio de propagação quanto dos próprios componentes da mistura. Dessa forma, o estudo da difusão é de grande importância para analisar o comportamento de cada uma dessas propriedades ao longo do ambiente em que se propagam as fragrâncias: a difusividade de cada componente, por exemplo, irá influenciar na percepção dos odores pelo nariz humano localizado a uma certa distância da fonte e as interações intermoleculares que irão exercer influência sobre o equilíbrio líquido-vapor que é estabelecido ao longo do processo, permitindo a evaporação/difusão.

De acordo com Teixeira *et al.* (2009) as fragrâncias de um perfume evaporando e difundindo através do ar são percebidas devido à sua evolução com o tempo e mudanças ao longo do espaço circundante. Portanto, é de se esperar que os componentes mais voláteis sejam percebidos pelo nariz humano primeiramente. Sendo assim, o estudo da evaporação e difusão do perfume é de extrema importância para a determinação da intensidade dos odores, e conseqüentemente, da qualidade dos perfumes, através de análises quantitativas e qualitativas das fragrâncias na fase vapor. E ainda, é válido ressaltar que esses estudos auxiliariam na criação de um perfume de sucesso, que agrade os consumidores e tenha seu propósito alcançado, o de ser agradável.

## **1.5 A Fluidodinâmica Computacional (CFD) aplicada à Engenharia dos Perfumes**

Uma ferramenta que pode ser muito útil no estudo da evaporação e difusão é a Fluidodinâmica Computacional (CFD) que possibilita a avaliação do escoamento e a determinação da fluidodinâmica das fases, através da solução numérica das equações de transporte. Ishida *et al.* (2011) utilizaram simulação fluidodinâmica computacional para calcular a concentração de um odor gerado por um display olfativo e, segundo os autores essa técnica requer significativos tempos computacionais, porém espera-se que os campos de concentração em vários ambientes sejam reproduzidos de forma bem próxima à realidade. Essa afirmação nos motiva a utilizar tal ferramenta em nossos estudos, uma vez que será possível avaliar o modo de propagação das fragrâncias não somente em um tubo de difusão, mas em qualquer ambiente conhecido. Com tal simulação os autores conseguiram calcular a concentração de vapor saturado de etanol numa geometria que representava um quarto onde o display olfativo se encontrava, porém tratava-se de um caso de fluxo turbulento com convecção, assim puderam prever aonde a concentração do etanol era maior ou menor no ambiente estudado.

Vários estudos (Teixeira, 2011; Cortez-Pereira *et al.*, 2009; Mata *et al.*, 2005; Stora *et al.*, 2001) já foram desenvolvidos e muitos outros ainda estão em andamento no que diz respeito ao estudo das fragrâncias e a utilização das mesmas nos mais diversos produtos. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é estudar a performance do perfume utilizando-se, para isto, tanto estudos já realizados (como por exemplo, estudos de difusão baseados na Lei de Fick) como também novas ferramentas, como a fluidodinâmica computacional (CFD) na solução de problemas de marketing olfativo, afim de otimizar a formulação e utilização das fragrâncias.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Perfumes: Matéria-Prima e Produção

Perfumes são o resultado de misturas de componentes fragrantes que têm por finalidade produzir um cheiro agradável. A sua produção trata-se de um processo delicado e complexo, que exige muito conhecimento e experiência do perfumista (que desenvolve a fórmula/composição do perfume), a fim de obterem-se novas fragrâncias que sejam aceitáveis pelos consumidores e, portanto, atraentes e rentáveis. De acordo com Sturm e Peters (2005) as matérias-primas utilizadas na produção de perfumes são fragrâncias puras, óleos essenciais, extratos de plantas ou secreções de animais, e substâncias químicas sintéticas (vale ressaltar que dentre as substâncias sintéticas existem aquelas que são idênticas à uma substância natural existente, e portanto é denominada “natural-idêntical”, e também aquelas que são puramente sintéticas pois não têm nenhuma semelhança com alguma existente).

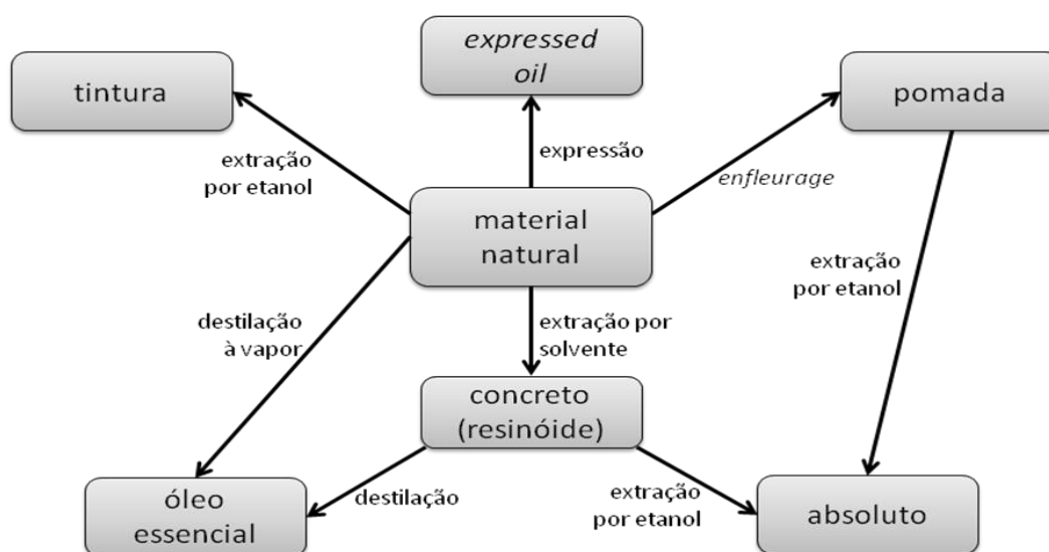


Figura 5 - Técnicas de extração de fragrâncias (modificado de Fortineau, 2004) em que o “oil expressed” trata-se de um óleo prensado a frio obtido da casca exterior de frutas cítricas por raspagem ou compressão. E enfleurage é uma técnica de extração em que o material natural é colocado em gordura purificada e após alguns dias os óleos perfumados se difundem na gordura que é então filtrada a fim de obter-se o óleo.

A Figura 5 anterior mostra um esquema proposto por Fortineau (2004) onde técnicas de extração são apresentadas e dessa forma, pode-se compreender melhor os conceitos de Sturm

e Peters (2005) apresentados logo a seguir da classificação das matérias-primas citadas anteriormente.

- a) *Matéria-prima de origem vegetal*, tais como óleos essenciais, concretos, resinas e absolutos
- b) *Matéria-prima de origem animal*, tal como o almíscar que pode ser obtido a partir de vários animais ou plantas, tais como o gato almíscarado ou óleo de semente ambreta;
- c) *Substâncias químicas aromáticas semissintéticas e sintéticas*, em que os produtos semissintéticos são resultantes da modificação química de um material natural e os produtos sintéticos são obtidos a partir da síntese completa de produtos químicos básicos.
- d) *Fixadores*, tais como resinas ou compostos químicos de origem animal em geral, substâncias sintéticas de baixa volatilidade e solventes praticamente inodoros e com baixa pressão de vapor (nesse caso podemos citar a água pois, segundo Teixeira *et al.* (2010a), devido à sua polaridade, tem a capacidade de reter substâncias polares, evitando a rápida evaporação e percepção do odor nos minutos iniciais, além de interagir com as substâncias apolares, tais como o limoneno, empurrando-as para fora da solução, sendo portanto mais fortemente percebidas pelo nariz humano). Os fixadores são utilizados para reter os componentes mais voláteis, fazendo com que os mesmos demorem mais tempo a serem liberados, e portanto, o cheiro do perfume é prolongado e percebido por um período de tempo maior.
- e) *Solventes*, em que podemos destacar o etanol extremamente puro como o solvente mais utilizado na perfumaria fina sendo solúvel em água até a concentração requerida. A água também é usada como solvente, em altas quantidades para o caso de formulações mais diluídas. E também há casos em que o perfume deve ser livre de álcool, sendo assim, utilizam-se fixadores sintéticos com baixo teor odorífero
- f) Há ainda a utilização de um vasto número de outros compostos químicos tais como, antioxidantes (tocoferol, hidroxitolueno butilado), estabilizantes (parabeno, fenoxietanol, álcool benzílico), filtros UV (benzofenona, salicilato de octilo) e agentes colorantes, entre outros.

Os perfumes podem ser classificados segundo alguns critérios e há dois tipos de classificação: uma refere-se à sua composição ou concentração do concentrado de perfume, de acordo com Pybus e Sell (1999). E uma outra classificação relativa à família olfativa, segundo Teixeira *et al.* (2010). Sendo a primeira uma classificação mais quantitativa e a segunda, mais qualitativa.

Carles (1962) propôs uma classificação em que os componentes de um perfume são divididos em notas de fragrâncias que podem ser: notas de topo, notas intermediárias e notas de base. As notas de topo são muito voláteis e não duram mais do que alguns minutos (ou segundos, em alguns perfumes) e são aquelas que são percebidas logo nos primeiros instantes quando abrimos um perfume. Exemplos de notas de topo são os óleos cítricos, como limão, lima ou menta. As notas intermediárias (também chamadas de notas de corpo) representam o corpo do perfume e são notadas depois das notas de topo terem desaparecido e permanecem até algumas horas após a aplicação. As notas florais, como rosa ou jasmim são exemplos desse tipo. E por último, é possível perceber mais intensamente as notas de base que têm baixa volatilidade, permanecendo por muitas horas após a aplicação (mais de 8 horas, às vezes dias ou meses). Podem ser usadas como fixadores nos perfumes, uma vez que diminuem a volatilidade das notas de topo e intermediárias, prolongando assim a intensidade do cheiro. A vanilina e os óleos de almíscar podem ser dados como exemplos de notas de base. Porém, é importante destacar que essa perspectiva proposta por Carles é muito simplista. De fato, quando abrimos um vidro de perfume ou mesmo aplicamos o mesmo em nossa pele, todas as fragrâncias começam a evaporar, porém a velocidades diferentes o que está diretamente ligado à volatilidade, difusividade (quando se trata da difusão, fenômeno que ocorre à distância da interface líquido-gás) e demais propriedades de cada composto que são diferentes, e portanto as fragrâncias serão percebidas pelo nariz humano de modo diferente, tanto em termos de intensidade como de qualidade.

A Engenharia dos Perfumes utiliza conceitos da Termodinâmica, Fenômenos de Transporte e Psicofísica para estudar as relações que acontecem a nível molecular entre os componentes das fragrâncias que formam o perfume e o modo de propagação das mesmas através da sua evaporação e difusão, bem como a sua percepção no ar pelo nariz humano. Porém, o estudo dos perfumes está intimamente ligado com as percepções sensoriais humanas, e portanto, avaliar o modo como os odores são percebidos e distinguidos pelo ser humano é de grande importância. Assim, a psicofísica - parte da psicologia que lida com a percepção humana e os processos sensoriais, segundo Teixeira *et al.* (2009) - permite tratar dos odores (bem como para outros sentidos) mensurando a percepção de dados odorantes em diferentes concentrações e a percepção de misturas. Mata *et al.* (2005) afirmam que embora o fenômeno olfativo ainda não seja completamente entendido, como uma alternativa, há métodos padrões disponíveis para medir os limiares de concentrações sensoriais, chamados de *threshold*.

De acordo com Teixeira (2011), a nomenclatura dos diferentes tipos de odor *threshold* envolve quatro parâmetros principais que devem ser considerados na percepção do odor: detectabilidade, reconhecimento, intensidade e caráter. Segundo Meilgaard *et al.* (1999) há

quatro tipos de odor *thresholds*: o  $Thr^d$  ou *ODT* (odor *detection threshold*), o  $Thr^r$  ou *ORT* (odor *recognition threshold*), o  $Thr^{ter}$  (*terminal threshold*) e o  $Thr^{dif}$  (*difference threshold*).

O *ODT* trata-se da concentração mínima em que um odorante pode ser detectado num determinado ambiente no qual materiais odoríferos estejam presentes. Sob o ponto de vista da percepção olfativa é calculado através de um painel de pessoas, sendo calculado como a concentração de um odorante para a qual 50% do painel apresenta uma resposta fisiológica (segundo ASTM Method E 679-91); o *ORT* trata-se da concentração mínima em que determinado odorante pode ser reconhecido pelo nariz humano, e não apenas detectado, portanto o *ORT* será (para o mesmo painel, mesmo método e mesma técnica experimental) maior que o correspondente *ODT*. O  $Thr^{dif}$  representa uma avaliação do odor comparativa ou relativa entre dois odorantes, sendo, por isso, uma medida do grau de variação do estímulo e o  $Thr^{ter}$  é também denominado o odor pungente.

## 2.2 Evaporação e difusão de fragrâncias

Como já mencionado anteriormente, o estudo do comportamento dos odores das fragrâncias é feito a partir da análise da evaporação da mistura líquida (perfume) e da difusão da mesma no ar circundante, levando em consideração as volatilidades e interações intermoleculares e difusividades no ar. Dessa forma, pode-se perceber que um equilíbrio de fases é estabelecido e os conceitos da Termodinâmica são utilizados para o entendimento desse equilíbrio líquido-vapor (ELV). A fase líquida é uma mistura de fragrâncias que pode ser considerada como uma solução não ideal (vale ressaltar que dependendo dos componentes, condições de pressão, entre outros, a solução poderá ser mais ou menos ideal) em equilíbrio com a fase gás (acima do líquido) que, nesse caso, é considerada um gás ideal, uma vez que os componentes se encontram altamente diluídos. E por se tratar de um sistema a baixas pressões, segundo Smith (1996) a lei de Raoult modificada possibilita descrever o equilíbrio líquido-vapor (ELV) segundo a Equação 2.1.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (i=1, \dots, N) \quad (2.1)$$

Em que,

- $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na solução, que neste trabalho é calculado usando o método UNIFAC (Smith *et al*, 1996) que se baseia na interação de

subgrupos moleculares e seu cálculo é formado por duas partes aditivas: um termo combinatorial (que leva em conta o tamanho e as diferenças de forma das moléculas, componente entrópica) e um termo residual (que leva em conta as interações energéticas entre os grupos moleculares, componente entálpica). Muitos estudos foram sendo desenvolvidos no sentido de aperfeiçoar o modelo UNIFAC, através da criação de grupos e subgrupos e o estabelecimento de novos parâmetros desenvolvidos por vários pesquisadores tais como Fredenslund *et al.* (1975), Anderson e Prausnitz (1978), Skjold-Jorgensen *et al.* (1979) e Wittig *et al.* (2003).

- $x_i$  é a fração molar do líquido na mistura com  $N$  componentes;
- $P_i^{sat}$  é a pressão do vapor saturado;
- $P$  é a pressão total na fase gás;
- $y_i$  é a fração molar do componente  $i$  no *headspace* (gás acima do líquido).

Deste modo, podemos calcular a concentração na fase de vapor através da Equação 2.2.

$$C_i^g = \frac{y_i M_{wi} P}{RT} \quad (2.2)$$

Em que,

- $M_{wi}$  é a massa molecular do componente  $i$ ;
- $R$  é a constante dos gases ideais;
- $T$  é a temperatura do sistema.

A intensidade de um componente (fragrância)  $i$  da mistura pode ser expressa em termos do *OV* (*odor value*) que é definido de acordo com Calkin e Jellinek (1994) pela Equação 2.3, em que  $ODT_i$  é a concentração *threshold* de  $i$  no ar. Isto é, a razão entre a concentração e o *threshold* do componente  $i$ .

$$OV_i = \frac{C_i^g}{ODT_i} \quad (2.3)$$

Substituindo a Equação 2.2 em 2.3, e considerando que o *threshold* que vamos utilizar é sempre o  $ODT$ , temos a Equação 2.4 como uma expressão que fornece o valor do  $OV$ , conhecendo-se as propriedades da mistura no ELV.

$$OV_i = \gamma_i x_i \left( \frac{P_i^{sat} M_i}{ODT_i} \right) \left( \frac{1}{RT} \right) \quad (2.4)$$

Na Equação 2.4 podemos perceber que apenas a variável  $x_i$  pode ser controlada pelo perfumista (que formula o perfume), portanto, pode-se dizer que é a mais importante dentre as demais variáveis que podem ser medidas experimentalmente ou terem seus valores preditos por modelos. Assim, a partir de qualquer composição  $x_i$ , é possível prever a intensidade do cheiro resultante para o composto em questão.

De forma geral os valores de  $\gamma_i$  não variam mais do que uma ordem de grandeza (aproximadamente entre 0 e 4 nos casos aqui estudados) enquanto os valores de  $x_i$  estão restringidos entre 0 e 1. Já os valores de  $ODT$  apresentam variações maiores para componentes diferentes, assim como as pressões de saturação também apresentam variações significativas para componentes distintos, sendo, muitas vezes de ordens de grandezas bem mais elevadas quando comparadas com a variação de  $\gamma_i$  e  $x_i$ . Sendo  $\left( \frac{1}{RT} \right)$  constante, pode-

se perceber que o termo  $\left( \frac{P_i^{sat} M_i}{ODT_i} \right) \left( \frac{1}{RT} \right)$  é o que realmente possibilita a avaliação da intensidade do cheiro. Assim define-se tal termo como sendo o  $K_{odor}$  que permite identificar a potência do odorante.

Encontram-se disponíveis na literatura vários modelos para predição do odor característico de um perfume a partir do OV dos componentes da mistura. O modelo utilizado neste trabalho é denominado *Stronger Component Model*, que pode ser visto com detalhes em Laffort e Dravnieks (1982) e Cain *et al.* (1995). Tal modelo estabelece que um componente  $i$ , presente em uma mistura líquida de  $N$  fragrâncias, é percebido fortemente pelo nariz humano quando o seu  $OV_i$ , no *headspace* acima do líquido é o mais alto entre os demais componentes. Essa relação pode ser representada pela Equação 2.5.

$$OV_{mix} = \max\{OV_i\}, \quad (i = 1, \dots, N) \quad (2.5)$$

A relação sugerida por Calkin e Jellinek (1994) para o  $OV$  (Equação 2.3) citada anteriormente, sugere uma relação linear entre a concentração do odorante e a magnitude da sua percepção sensorial. Sendo assim, quanto maior a concentração de um odorante, maior será o seu  $OV$ . Stevens (1957) em seus estudos constatou que na realidade essa relação não

é linear para toda a gama de concentrações. Essa constatação foi baseada na análise de todos os sentidos (visão, olfato, tato, audição e paladar) em que pode-se perceber que a partir de determinada intensidade essa relação deixa de ser linear. Assim, Stevens propôs uma lei psicofísica para a determinação da intensidade dos sentidos, também denominada *Power Law*, que aplicada ao olfato, apresenta-se na forma da primeira parte da Equação 2.6 (o restante desta equação foi proposto pelo grupo de pesquisadores do LSRE), em que  $\psi_i$  é a intensidade do componente  $i$  e  $n$  é o expoente de Power Law, o qual pode ser encontrado na literatura.

$$\psi_i = \left( \frac{C_i^g}{ODT_i} \right)^n = \left[ \gamma_i x_i \left( \frac{P_i^{sat} M_i}{ODT_i} \right) \left( \frac{1}{RT} \right) \right]^n \quad (2.6)$$

### 2.3 Modelo de difusão das fragrâncias no ar

O processo de difusão das fragrâncias pode ser descrito e melhor entendido a partir de algumas leis e hipóteses fundamentais dos fenômenos de transporte, e então, a partir desses conceitos e das condições do processo é possível modelar a difusão matematicamente. Em relação às leis, há geralmente duas escolhas: a mais fundamental, a Lei de Fick para a difusão, que de acordo com Bird *et al.* (2002) e Cussler (2007) definem parâmetros para o coeficiente de difusão e é muito utilizada para descrever estes processos; e a outra, que envolve o uso do coeficiente de transferência de massa.

Thomas Graham e Adolf Fick têm grande contribuição no estudo do processo de difusão tal como conhecemos hoje. De acordo com Philibert (2006) e Cussler (2007), o primeiro construiu um tubo para estudar a difusão de gases a pressão constante e também realizou testes para a difusividade de líquidos, mostrando que a difusão em líquidos é milhares de vezes mais lenta que a difusão em gases. Mais tarde, Fick também realizou estudos importantes nessa área e então, postulou a lei da difusão que, em analogia com a lei de Fourier para condução de calor ou a lei de Ohm para condução elétrica, pode ser descrita utilizando uma base matemática similar. Assim, desde então até os dias de hoje, a Segunda Lei de Fick pode ser expressa através da Equação 2.7, uma equação diferencial parcial (EDP) para uma seção constante.

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x,t) = D \nabla^2 c(x,t) \quad (2.7)$$

Em que,  $c$  é a concentração e  $D$  é o coeficiente de difusão. Teixeira (2011) explica que, simplificadamente, essa equação mostra que o processo de difusão é caracterizado pelo

movimento aleatório das moléculas, a nível microscópico. Adicionalmente, deve-se notar que o movimento de difusão puro deve ocorrer em ambientes onde as forças viscosas dominem (como por exemplo, a baixos números de Reynolds, o que indica que trata-se de um regime laminar sem a presença de convecção, seja natural ou forçada).

A Equação 2.7 trata da definição geral da 2ª Lei de Fick para a difusão, porém a aplicação desta em nosso caso pode ser melhor entendida a partir do desenvolvimento de equações proposto por Bird *et al.* (1960) que é apresentado a seguir. O caso de estudo em questão da difusão de fragrâncias trata-se de um sistema tal como o da Figura 6, onde o líquido A evapora e difunde-se no gás B, sendo  $N_A$  o número de moles de A que passam por uma unidade de área por unidade de tempo.

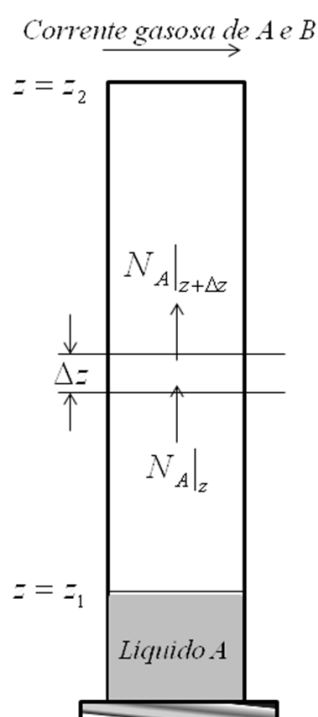


Figura 6 - Representação esquemática da difusão de A em B.

Efetuando-se um balanço de massa no elemento de volume da Figura 6 representado por  $\Delta z$ , temos a Equação 2.8.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{taxa mássica de} \\ \text{A entrando} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{taxa mássica de} \\ \text{A saindo} \end{array} \right\} = \text{acúmulo} \quad (2.8)$$

Assim, ainda segundo Bird *et al.* (1960) pode-se defini a taxa de A entrando ( $N_{Az}$ ), em termos molares, como se segue através a Equação 2.9.

$$N_{Az} = -c_T D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z} + y_A (N_{Az} + N_{Bz}) \quad (2.9)$$

Considerando-se que a espécie B (em nosso caso, o ar) é considerada como um fluido estagnante, tem-se que  $N_{Bz} = 0$ , e a Equação 2.8 pode ser reescrita na forma da Equação 2.10.

$$N_{Az} = \frac{-c_T D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z}}{1 - y_A} \quad (2.10)$$

Para avaliar a variação da concentração da espécie A em estado não-estacionário deriva-se  $N_{Az}$  tal como apresentado na Equação 2.11, a partir da definição dada pela Equação 2.10.

$$\frac{\partial N_{Az}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{c_T D_{AB} \frac{\partial y_A}{\partial z}}{1 - y_A} \right) = c_T \frac{\partial y_A}{\partial t} \quad (2.11)$$

A expressão final após a derivação proposta pela Equação 2.11 é dada pela Equação 2.12.

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} = \frac{D_{AB} \left[ \left( \frac{\partial y_A}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial y_A}{\partial z} \right) + (1 - y_A) \frac{\partial^2 y_A}{\partial z^2} \right]}{(1 - y_A)^2} \quad (2.12)$$

Assumindo-se que  $y_A \ll 1$  a Equação 2.12 se reduz à Equação 2.13, que é a 2ª Lei de Fick proposta pela Equação 2.7 aplicada ao nosso caso, para a fase gasosa.

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 y_A}{\partial z^2} \quad (2.13)$$

Por outro lado, o balanço de massa para a fase líquida é descrito pela Equação 2.14. Em que  $n_A$  é o número de mols do componente A na fase líquida e  $A_{lg}$  é a área da interface gás-líquido.

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = D_{AB} A_{lg} c_T \frac{\partial y_A}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (2.14)$$

De acordo com Graham (citado por Cussler, 2007) a taxa na qual ocorre a difusão é uma função do meio circundante: enquanto nos gases a difusão pode desenvolver-se a uma taxa de ~5 cm/min, ela cai para ~0,05 cm/min nos líquidos, e ainda mais no caso dos sólidos, em que a taxa pode ser somente ~0,00001 cm/min. Outro ponto a se destacar na Equação 2.7, é que ela não leva em conta os efeitos convectivos o que é comum em muitos problemas e por isso, muitas vezes, aponta para soluções diluídas.

Por ser um processo lento, a difusão acaba por ocorrer simultaneamente ou sequencialmente a outros fenômenos, tal como a evaporação já mencionada em seções anteriores. Segundo Teixeira (2011), a difusão é também inter-relacionada com o mecanismo de evaporação que, no caso das fragrâncias, desempenhará um papel importante na performance do odor. Isso acontece, pois a performance é usualmente avaliada em termos da intensidade do odor percebido e caráter a diferentes distâncias da fonte de liberação de fragrâncias.

Em suma, para a análise da performance de fragrâncias é necessária a junção de conceitos da Engenharia Química e da Psicofísica para converter concentrações em percepções sensoriais humanas. A metodologia desenvolvida por Teixeira *et al.* (2011) considera este problema desde a composição da mistura líquida até à concentração dos odorantes na fase vapor e sua percepção olfativa tanto em termos de intensidade como de qualidade. A Figura 7 representa as etapas envolvidas no processo de percepção dos cheiros e suas relações com cada ramo científico citado anteriormente.



Figura 7 - Representação das etapas do processo de modelagem da percepção do odor (modificado de Teixeira, 2011)

As etapas representadas na Figura 7 são detalhadas por Teixeira (2011):

- Evaporação do perfume (*Perfume Evaporation/release*) - essa etapa começa com a mistura líquida de fragrâncias e solventes, com composição molar ( $x_i$ ) conhecida, que

os consumidores borrifam na pele ou em suas roupas e que vai se evaporando para o ar.

- Difusão do perfume (*Perfume Diffusion/propagation*) - a seguir, essa mistura líquida começa a difundir através do ar em condições ambientes (acompanhada pela mudança na composição das fases gás ( $y_i$ ) e líquido ( $x_i$ )).
- Intensidade do Odor (*Odor Intensity*) - os vapores dos componentes fragrantes que se difundem através do ar circundante são percebidos com uma dada intensidade pelo nosso nariz em função da sua concentração.
- Qualidade do Odor (*Odor Character/hedonics*) - Além da percepção dos odorantes com determinada intensidade, o nariz humano é capaz também de reconhecer a qualidade (também chamada de caráter olfativo) de uma fragrância em questão.

## 2.4 Marketing Olfativo

De acordo com Teixeira (2011) o marketing olfativo trata-se de uma tendência recente na indústria em que se podem aplicar os conceitos da performance de um perfume. Em poucas palavras, o marketing olfativo trata-se do uso de fragrâncias para atrair consumidores. O apelo do mercado para os sentidos dos consumidores, tais como visuais e auditivos, mostra-se bastante eficaz, e no caso do olfato não deve ser diferente. A sensação olfativa, em conjunto com os outros sentidos, tem o poder de fazer o consumidor voltar sua atenção para o produto, o que potencializará as suas vendas.

Um *shopping* ou centro comercial pode usar, não somente o audiovisual para atrair seus clientes, mas também o sentido olfativo, com a liberação de fragrâncias no ambiente através dos sistemas de ventilação, por exemplo, causando assim boa sensação e impressão aos consumidores que, por sentirem-se confortáveis e em um ambiente agradável terão forte tendência em voltar a esse lugar. Este exemplo trata-se de um caso de marketing olfativo. Dentre tantos outros, podemos citar também o caso do sabão/detergente para lavar roupas, pois quando se abre a máquina de lavar, espera-se que as roupas cheirem bem a pequenas distâncias. Assim, o marketing olfativo atuará, nesse segundo caso, no sentido de liberar um cheiro agradável ao abrir-se a máquina, dando a sensação de limpeza da roupa e consequente eficácia do produto. Há ainda um outro exemplo, que é o do detergente para máquinas de lavar louças, onde pretende-se que um cheiro agradável seja liberado ao abrir a máquina após a lavagem, porém, não é desejável que as louças fiquem com esse cheiro (o de citrino, geralmente) o que torna esse caso complexo e intrigante do ponto de vista do surfactante, uma vez que ele não distingue as superfícies.

Bradfords e Desrochers (2009), em seus estudos, ressaltaram como os odores são usados em marketing. Eles subdividiram a “Indústria do Marketing dos Odores”, objeto de estudo dos mesmos, tal como se segue:

- Odor Comercial (*Marketer Scent*) - Odores utilizados para atrair a atenção para produtos e serviços como parte de uma tática promocional. Aqui pode-se citar como exemplo o cheiro de carro novo em uma concessionária de automóveis.
- Produtos com Odor (*Product Scent*) - Odores específicos desenvolvidos como produtos com o propósito de fornecer cheiros pessoais ou gerais que motivem comportamentos de desodorização. Essa categoria inclui perfumes, purificadores de ar e itens similares.
- Odor Ambiente (*Ambient Scent*) - Um odor geral não vindo de um produto (fonte), mas presente como parte de um ambiente de varejo. Nessa categoria há uma subdivisão chamada de Odor Ambiente Objetivo.
  - Odor Ambiente Objetivo (*Objective Ambient Scent*) - A aplicação da tecnologia do odor ambiente com a intenção de influenciar as atitudes e comportamentos dos consumidores para o benefício do varejista.

Estudos (Lindstrom, 2005 e Hirsh, 1995, *apud* Bradfords e Desrochers, 2009) comprovam a eficácia do marketing olfativo quando constataram em pesquisas que, por exemplo, 84% das pessoas entrevistadas eram mais propensas a comprar (sapatos), ou mais suscetíveis a fazê-lo, quando se encontravam em uma sala perfumada. E ainda, muitos disseram que pagariam mais 10-15% pelo produto. Outra pesquisa realizada nos casinos de Las Vegas relatou que o perfume agradável em uma área do cassino era responsável pela receita 45% maior comparada a ambientes de caça-níqueis não perfumados.

## 2.5 A fluidodinâmica computacional (CFD)

A Fluidodinâmica Computacional ou CFD (Computational Fluid Dynamics), como comumente é referida, trata-se da resolução numérica de problemas que envolvem escoamentos de fluidos através de pacotes computacionais. Empregando métodos numéricos e algoritmos que solucionam as Equações Gerais de Transporte (sejam elas Equações de Conservação de Massa, de Energia e da Quantidade de Movimento no tempo e espaço) essa ferramenta possibilita conhecer o comportamento fluidodinâmico do processo em questão através da obtenção de campos de concentração, pressão, velocidade e/ou temperatura, dentre outras propriedades. Muitas referências podem ser encontradas a respeito da definição e uso da ferramenta de fluidodinâmica computacional, tais como Pfluck (2010) e Shaw (1992).

De acordo com Pfluck (2010) o processo de simulação via CFD envolve várias etapas e o estudo preliminar do problema permite identificar as variáveis a serem analisadas e a melhor forma de construir a geometria. A etapa de construção da geometria é muito importante e deve ser feita com cautela afim de que a representação seja a mais fiel possível. A etapa seguinte consiste da aplicação de uma malha, que trata da subdivisão da geometria em pequenos volumes de controle onde serão resolvidas as equações envolvidas no processo. A última etapa diz-se da própria simulação, onde primeiramente são estabelecidas as condições de contorno do problema, as características físicas do processo, o tipo de fluido e de escoamento. Da etapa da simulação propriamente dita, o usuário pode definir apenas alguns parâmetros como critério de convergência, tempo de simulação e esquema de interpolação da solução numérica.

A simulação CFD tem se tornado cada vez mais promissora em diversos processos da Engenharia Química, pois permite a visualização tridimensional do escoamento possibilitando a identificação de todas as características tanto do fluido, como do seu movimento. Além disso, através da simulação computacional é possível prever o comportamento do escoamento de diversos fluidos, nos mais variados ambientes, desde que possam ser representados graficamente, e até mesmo em casos que não possam ser estudados experimentalmente devido às suas proporções e/ou complexidade.

O uso de CFD no estudo das fragrâncias, sobretudo a dispersão dos odores em ambientes fechados se mostra como uma ferramenta promissora na Engenharia dos Perfumes, uma vez que será possível visualizar o modo como os componentes fragrantes de cada mistura se propagam ao longo do ar circundante e associar esses resultados à sensibilidade do nariz humano, já bastante estudada nesse campo dos perfumes, a fim de avaliar também a maneira como cada cheiro é percebido pelas pessoas que estão no ambiente estudado. Dentre os artigos e estudos disponíveis na literatura os quais utilizam CFD como ferramenta de análise das condições de um determinado ambiente não foi possível encontrar qualquer utilização dessa ferramenta na análise da dispersão de fragrâncias, o que possibilita o estudo do conforto relacionado ao odor e do marketing olfativo citado no item anterior.

Muito se encontra na literatura sobre a utilização da fluidodinâmica computacional em estudos relacionados ao conforto térmico (Stamou *et al.*, 2008), condições de qualidade do ar no que diz respeito à presença de contaminantes (Pfluck, 2010; Kim *et al.*, 2001) ou mesmo estudos relacionados à capacidade olfativa do ser humano e a percepção de odores em geral (Kurtz *et al.*, 2004; Matsukura *et al.*, 2010) e tal informação pode servir como orientação inicial para este trabalho. Sendo assim, o uso de CFD neste caso configura-se como uma ferramenta inovadora no estudo das fragrâncias que, em conjunto com simulações dinâmicas

realizadas em MATLAB, podem auxiliar na previsão da performance do perfume e odor predominante.

## 3 Metodologia

### 3.1 Metodologia experimental da difusão de fragrâncias

Os experimentos de difusão foram realizados utilizando-se um aparelho experimental denominado tubo de difusão (Figura 8) com 2 metros de comprimento e 5 portas de amostragem (SP) que consistem de peças perfuradas enroscadas no tubo e estão posicionadas em diferentes alturas da base do tubo onde fica a amostra (interface gás-líquido). O tubo tem um diâmetro interno de 2,43 cm do topo até a base, incluindo a seção cônica do recipiente de vidro que serve como encaixe no tubo (Figura 8c) e é encamisado caso haja necessidade de manter-se uma temperatura diferente da ambiente. As portas de amostragens foram desenvolvidas para reforçar um septo de silicone/PTFE apoiado por dois anéis também de PTFE, em ambos os lados do septo, com orifícios centrais de 2 mm de diâmetro, com o objetivo de aumentar a superfície de contato e eliminar potenciais fugas. Para enroscar as portas no tubo, utilizou-se graxa de alto vácuo da Dow Corning, enroscando primeiro com a mão e, em seguida, com um quarto de volta de uma chave. No decorrer do experimento essas portas ainda foram vedadas com uma tampa de borracha e cobertas com fita adesiva com o intuito de diminuir ainda mais as eliminar perdas de gás.

Através de amostragens experimentais recolhidas nas diferentes portas é possível traçar o perfil de difusão de uma fragrância ou mistura de fragrâncias ao longo do tempo e ao longo da distância (na direção  $z$ ), juntamente com análise em um equipamento de cromatografia gasosa de *headspace* (HS-GC) tal como o da Figura 9 que permite a determinação da concentração das substâncias amostradas no tubo com um detector FID (flame ionization detector) para quantificação. As composições foram determinadas a partir de um cromatógrafo gasoso Varian CP-3800 que contem um injetor *split/splitless* e uma coluna capilar Chrompack CP-Wax 52 CB com 50 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,2  $\mu\text{m}$  de espessura.

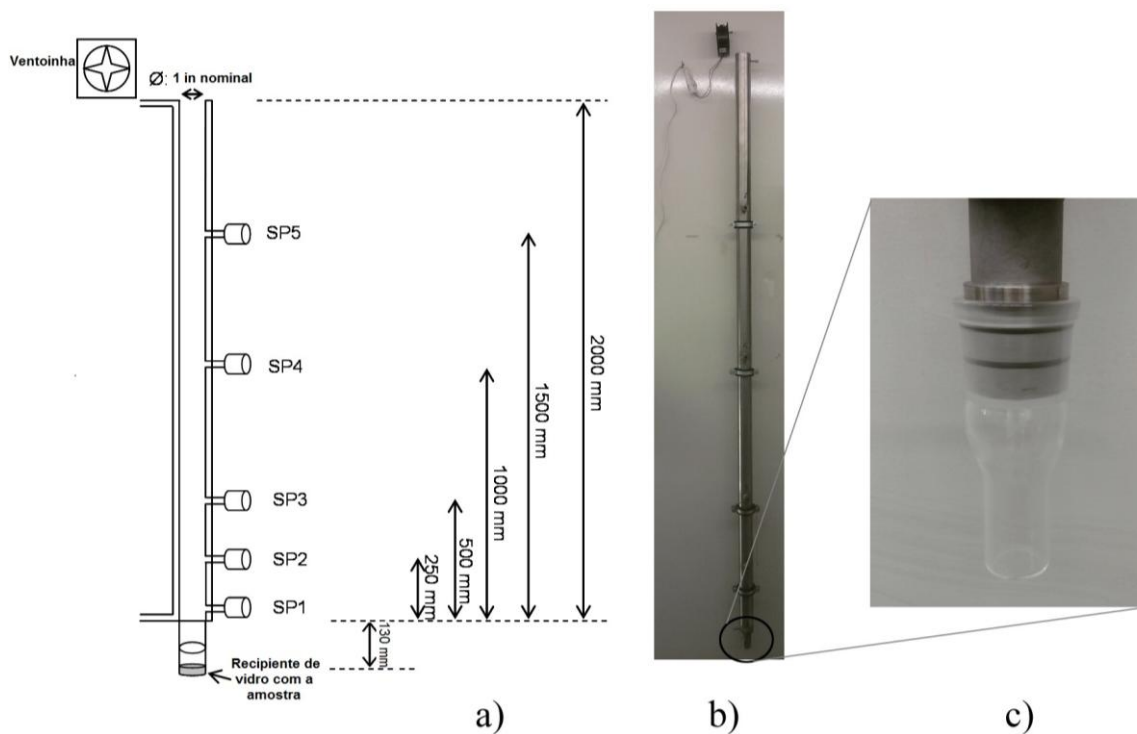


Figura 8 - Representação Esquemática da unidade experimental - tubo cilíndrico de aço inoxidável onde a difusão das moléculas da fase gás acontece apenas em uma única direção (direção axial z). a) Medidas das distâncias entre cada porta (SP) na direção z. b) Foto do tubo de difusão utilizado no laboratório. c) Recipiente de vidro onde são colocadas as amostras de perfume.



Figura 9 - Foto do cromatógrafo gasoso com espectrometria de massa (GC-MS) utilizado no LSRE.

Pode-se observar na Figura 8 que há uma ventoinha na parte superior do tubo para varrer o ar naquele ponto e tornar a concentração nula. Considera-se ainda que o ar circundante não se dissolve na mistura líquida, não há convecção e não existem interações intermoleculares significativas entre as moléculas gasosas das fragrâncias e o ar circundante (o que nos permite, nesse caso, considerar a fase gás como ideal como já visto em capítulos anteriores).

A metodologia experimental consiste em colocar uma amostra de 1 mL (que pode ser uma fragrância ou uma mistura de fragrâncias previamente preparada) no recipiente de vidro (correspondente à posição  $z = 0$  m do tubo de difusão), em que, com o auxílio de um cronômetro afere-se o tempo do experimento e então, em intervalos de tempo predefinidos, com o auxílio de uma seringa de gás-tight (utilizaram-se dois modelos de seringa: SGE de 1 mL e Hamilton CO. de 250  $\mu$ L), são colhidas amostras de 0,1 mL nas portas do tubo (posicionadas a uma distância de 0,13 m, 0,38 m, 0,63 m, 1,13 m e 1,63 m da interface gás-líquido) e injetadas no cromatógrafo gasoso para determinação da concentração das substâncias em análise. Os valores de concentração são obtidos com o auxílio de curvas de calibração feitas também durante este trabalho, a partir da análise da composição do *headspace* dos componentes puros obtendo-se uma correlação entre as áreas dos picos obtidos no GC e a massa no detector. Os dados são tratados em software específico (*Varian Saturn*) e torna-se possível, então, a determinação do perfil de concentração *versus* tempo em cada porta do tubo. Todos os experimentos foram conduzidos a uma temperatura de  $23 \pm 1$  °C, controlada por um sistema de ar condicionado.

Para a calibração, preparam-se amostras de 1 mL dos componentes puros em recipientes de 20 mL com tampa selada. Após 24 horas de repouso para que se estabelecesse o equilíbrio, recolheram-se amostras de 0,5 mL da fase gasosa com o auxílio de um sistema automático de amostragem acoplado ao GC (*auto sampler* HT250D da HTA S.r.L) ou por amostragem manual. Os dados foram colhidos em quadruplicata, mantendo-se a temperatura de  $23 \pm 1$  °C e variando-se o *split* de 5 a 225 (dependendo do componente a analisar) e em alguns casos o volume da amostra foi reduzido para 0,1 mL para aumentar-se a série de dados. No caso da amostragem manual o volume utilizado foi sempre 0,1 mL. Assim, a massa de cada amostra no detector do GC ( $m_{\text{det}}$ ) foi calculada utilizando-se a Equação 3.1.

$$m_{\text{det}} = \frac{P^{\text{sat}} V_{\text{inj}} M_{wi}}{RT \text{split}} \quad (3.1)$$

Em que  $P^{\text{sat}}$  é a pressão de saturação em Pa,  $V_{\text{inj}}$  é o volume da amostra injetada em  $\text{m}^3$ ,  $M_{wi}$  é a massa molecular do componente analisado em g/mol,  $R$  é a constante universal dos

gases em  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $T$  é a temperatura absoluta em K e *split* é a razão de *split* utilizada no injetor do GC.

Neste trabalho optou-se pela análise de fragrâncias separadas (notas de topo, notas intermediárias e notas de base) e também de misturas (com adição de solventes). A Tabela 1 apresenta as fragrâncias e misturas analisadas em cada experimento.

Tabela 1 - Fragrâncias utilizadas nos experimentos realizados em laboratório.

Exp. nº	Fragrâncias analisadas	Tipos de notas
1	R-(+)-Limoneno (CAS #5989-27-5, >97%, >98%, ee) <sup>1</sup>	Nota de topo
2	(-)- $\alpha$ -pineno (CAS #7785-26-4, >98%, purum) <sup>2</sup>	Nota de topo
	R-(+)-Limoneno (CAS #5989-27-5, >97%, >98%, ee) <sup>1</sup>	Nota de topo
	Decanal (CAS #112-31-2, >95%, GC) <sup>2</sup>	Nota intermediária
	( $\pm$ )-Linalol (CAS #78-70-6, >97%, GC) <sup>2</sup>	Nota intermediária
	Geraniol (CAS #106-24-1, >98%) <sup>1</sup>	Nota intermediária
	Acetato de benzila (CAS #140-11-4, >99%) <sup>4</sup>	Nota de topo
	2-fenil-etil álcool (CAS #60-12-8, >99%, FCC, FG) <sup>4</sup>	Nota intermediária
	Álcool cinâmico (CAS #104-54-1, 98%, GC) <sup>4</sup>	Nota de base
	Tonalide (CAS #21145-77-7) <sup>5</sup>	Nota de base (Fixativo)
Etanol (Absoluto para análises, >99,9%) <sup>3</sup>	Solvente	

<sup>1</sup>Fornecido pela Sigma-Aldrich. <sup>2</sup>Fornecido pela Fluka. <sup>3</sup>Fornecido pela Merck. <sup>4</sup>Fornecido pela Aldrich.

<sup>5</sup>Aroma & Fine Chemicals.

Para o experimento 1 em que temos o estudo de apenas uma fragrância, ou seja, componente puro (neste caso, Limoneno), o método utilizado no GC para quantificação das áreas foi isotérmico, mantendo-se a temperatura do forno a 100 °C, enquanto a temperatura do injetor era de 240 °C e do detector, de 250 °C com uma razão de *split* utilizada de 1:2.

Já no caso do experimento 2 em que temos 10 componentes para análise, o método utilizado foi não isotérmico com rampas de temperatura, sendo que inicialmente a temperatura do forno era 90 °C, permanecendo assim por 7 minutos, posteriormente, a temperatura do forno era incrementada à uma taxa de 20 °C/min fazendo chegar a 160 °C e assim permanecendo por mais 7 minutos e por fim, novamente à uma taxa de 20 °C/min a temperatura foi novamente incrementada fazendo chegar até 220 °C, permanecendo por 9,50 minutos, totalizando 30 minutos de análise. A temperatura do injetor e detector foram as mesmas utilizadas para o método isotérmico, 240 °C e 250 °C, respectivamente. A razão de *split* utilizada foi 1:10. É importante ressaltar que a distribuição de temperaturas do forno (método cromatográfico) utilizadas no experimento 2 foi otimizada afim de se obter o menor tempo de análise possível e, ao mesmo tempo permitir que todos os componentes pudessem

ser quantificados, uma vez que a mistura continha muitos componentes semelhantes para os quais os tempos de retenção dos picos são naturalmente muito semelhantes para uma mesma temperatura.

### 3.2 Metodologia para a simulação dinâmica do modelo de difusão

A partir do software MATLAB, Teixeira *et al.* (2009) desenvolveram um algoritmo para simulação dinâmica do modelo de difusão molecular das substâncias ao longo do tubo nas mesmas condições dos experimentos realizados. Vale ressaltar que se trata do modelo apresentado na seção 2.3 deste trabalho que teve por base a referência supracitada, onde pode ser visto detalhadamente. A Figura 10 apresenta um esquema de tal algoritmo para resolução do modelo de difusão. Ainda segundo os autores, estão relacionadas abaixo as Equações do Modelo (Equações 2.13 e 2.14 desenvolvidas na seção 2.3 anterior, páginas 20 e 21), as Condições Iniciais (CI) e também as Condições de Contorno (CC) que devem ser aplicadas a tais equações.

Equações:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = D_{i,ar} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} \quad (\text{fase gasosa}) \quad (3.2)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = D_{i,air} A_{lg} c_T \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (\text{fase líquida}) \quad (3.3)$$

CI para a fase gasosa:

$$t = 0 : y_i = y_{i_0} = 0 \quad (3.4)$$

CI para a fase líquida:

$$t = 0 : n_i = n_{i_0} \quad \text{ou} \quad x_i = x_{i_0} \quad (3.5)$$

CC ( $t > 0$ ):

$$z = 0 : y_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} x_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3.6)$$

$$z = z_{\max} = 2m : y_i = 0 \quad (3.7)$$

Para a resolução do sistema de equações diferenciais através do software MATLAB utilizou-se o pacote *pdepe*, o qual resolve problemas de valor inicial no contorno para sistema de equações parciais diferenciais (EDPs) parabólicas e elípticas na variável espaço ( $z$ ) e no tempo ( $t$ ) (MathWorks, 2011). A discretização ao longo do espaço fornece equações diferenciais ordinárias (EDOs) que são integradas utilizando-se o pacote ODE15s para obtenção de soluções aproximadas ao longo do tempo ( $t$ ) no espaço  $z$  cujo domínio é  $z \in [0, z_{\max}]$ , com uma tolerância de  $10^{-8}$  para as variáveis  $y_i$  e  $n_i$ . O pacote para ODEs utilizado é aplicável a problemas de valor inicial com equações diferenciais ordinárias do tipo *stiff* (numa definição mais geral, esse tipo pode ser definido como equações de difícil convergência), ordens diferentes e equações diferenciais algébricas. Tal pacote apresenta uma solução baseada em fórmulas de diferenciação numérica (NDFs) que são executadas com diferenças em relação ao valor imediatamente anterior.

O domínio de integração no espaço utilizado para o modelo de equações está restrito à fase gás (*headspace*) uma vez que  $z = 0$  corresponde à interface gás-líquido e o domínio de integração no tempo  $t$  é  $t \in [0, t_{\max}]$ , onde  $t_{\max}$  pode variar de horas até dias, dependendo do estudo em questão.

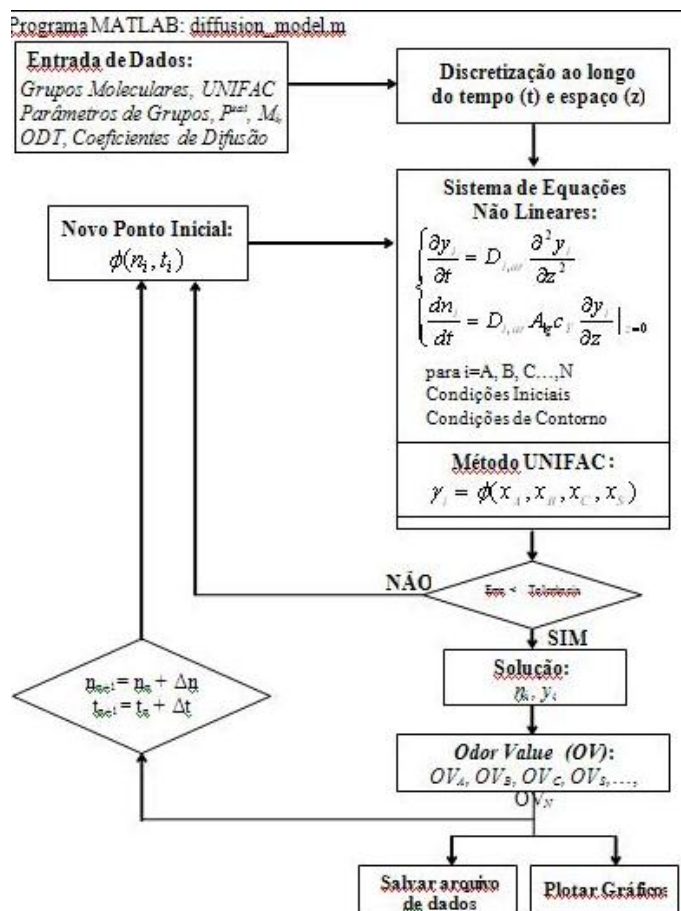


Figura 10 - Método iterativo de resolução das equações do modelo de difusão. (modificado de Teixeira *et al.*, 2009)

### 3.3 Metodologia numérica para simulação fluidodinâmica computacional

A modelagem numérica utilizando CFD inicia-se pela construção da geometria e malha computacional do equipamento a ser estudado. Como já citado anteriormente, essa etapa requer um cuidado e atenção específicos, uma vez que uma boa geometria e uma malha de qualidade são fatores que influenciam diretamente nos resultados obtidos das simulações, independente do resolvidor numérico a ser utilizado.

Neste trabalho, utilizou-se o pacote comercial ANSYS® 13.0, em que a geometria e malha foram construídas com o auxílio das aplicações Design Modeler e Meshing (contidas no pacote em questão) e as simulações foram feitas a partir do resolvidor numérico FLUENT® 13.0 (também contido no referido pacote comercial).

A geometria construída para este caso é bem simples trata-se de um tubo cilíndrico com 2 m de altura e raio 0,01215 m, tal como o tubo utilizado no procedimento experimental. A malha foi construída com refinamento na base do tubo e gerada automaticamente pelo software totalizando 105998 células.

Optou-se por realizar a simulação fluidodinâmica de um componente puro, por ser mais simples e os estudos nesse sentido ainda serem preliminares. Para componentes puros a fração mássica na interface gás-líquido é conhecida, sendo assim a simulação pode ser feita considerando-se apenas a difusão sem abordar a evaporação em conjunto para a qual o problema passaria a ser multifásico. Como a difusão é um processo lento, o modelo de turbulência utilizado foi o laminar. Utilizou-se o modelo de Transporte de Espécie onde foram especificadas as propriedades da mistura ar-componente puro. O método de discretização utilizado para o momento e transporte do componente puro foi o de 2ª ordem e o critério de convergência adotado foi de  $10^{-4}$ . As condições de contorno utilizadas foram a pressão na saída e a fração mássica conhecida na parede da base do tubo.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Resultados experimentais em comparação com a simulação dinâmica

Para resolução das equações do modelo é necessário estimar o valor dos coeficientes de difusividade para cada componente analisado. Essa estimativa foi feita a partir do método proposto por Fuller *et. al.* (1966) apresentado a seguir.

Tal método considera os coeficientes de difusividade como constantes em função da concentração para cada componente  $i$  no ar,  $j$ , uma vez que o processo de difusão se dá em um meio diluído e isotrópico (Fuller *et. al.*, 1966; Poling *et. al.*, 2004). Sendo este o nosso caso, o coeficiente de difusividade das fragrâncias e solventes utilizados foram estimados por este método.

$$D_{ij} = \frac{1.43 \times 10^{-3} \cdot T^{1,75}}{P \cdot M_{ij}^{1/2} \left[ \left( \sum_v \right)_i^{1/3} + \left( \sum_v \right)_j^{1/3} \right]^2} \quad (4.1)$$

Em que,

- $D_{ij}$  = coeficiente de difusão binária (cm<sup>2</sup>/s)
- $T$  = temperatura (K)
- $M_i, M_j$  = massa molecular de  $i$  e  $j$  (g/mol)
  - $M_{ij} = 2 \left[ \left( 1/M_i \right) + \left( 1/M_j \right) \right]^{-1}$
- $P$  = pressão (bar)
- $\sum_v$  = somatório dos volumes atômicos. Tais parâmetros podem ser encontrados na literatura. Segundo Poling *et. al.* (2004) esses parâmetros atômicos foram determinados a partir da análise de regressão de dados experimentais e são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores dos volumes atômicos e estruturais. (Fonte: Poling *et. al.*, 2004)

Volume atômicos e estruturais	
C	15,9
H	2,31
O	6,11
Anel Aromático	-18,3
Anel Heterocíclico	-18,3
Volume de Moléculas Simples	
Ar	19,7

#### 4.1.1 Experimento 1 - Limoneno

A curva de calibração obtida para o Limoneno está representada na Figura 11 e os valores das propriedades do Limoneno utilizados para o cálculo da massa através da Equação 2.15 e também para a resolução das equações no MATLAB são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades do Limoneno obtida a partir da literatura para os cálculos das equações envolvidas no processo.

Variável	Valor	Fonte
$P^{sat}$ (Pa)	205	DIPPR 98
$M_{wi}$ (g/mol)	136,23	Perry, 1997
$R$ (Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	8,314	Perry, 1997
$T$ (K)	296,15	-
$D_{i,ar}$ (m <sup>2</sup> /h)	$2,20 \cdot 10^{-2}$	Estimado a partir de Fuller <i>et al.</i> (1966)

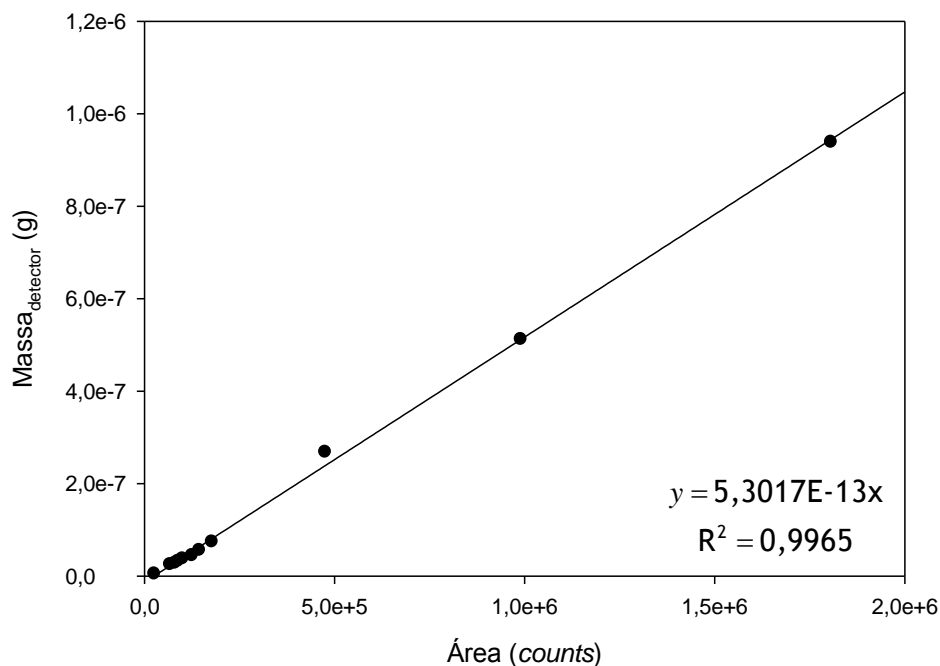


Figura 11 - Curva de calibração do headspace para o Limoneno.

As Figuras 12 a 14 apresentam os perfis de concentração do limoneno para as portas de amostragem SP2 a SP4 respectivamente, do tubo de difusão onde estão representados os resultados obtidos através da simulação dinâmica e os dados experimentais.

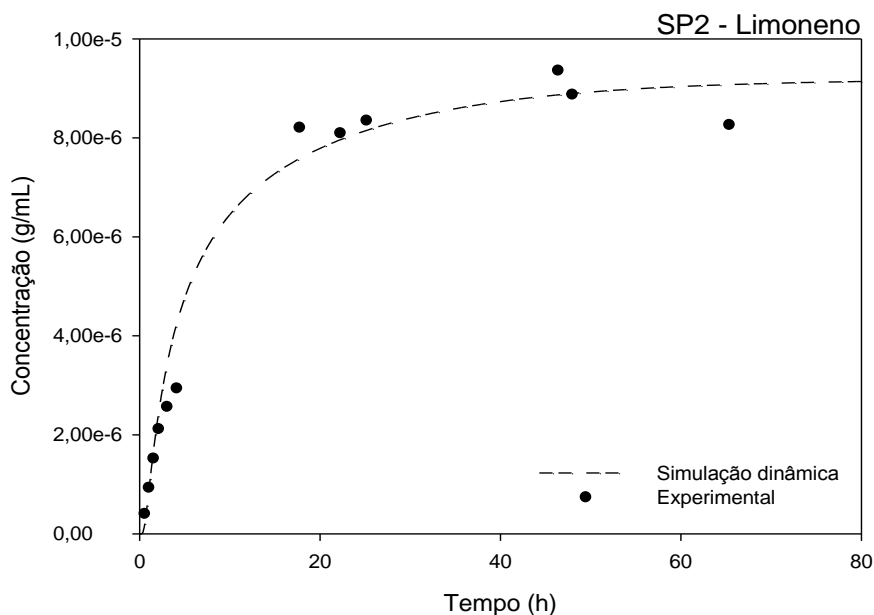


Figura 12 - Perfil de concentração do Limoneno para SP2.

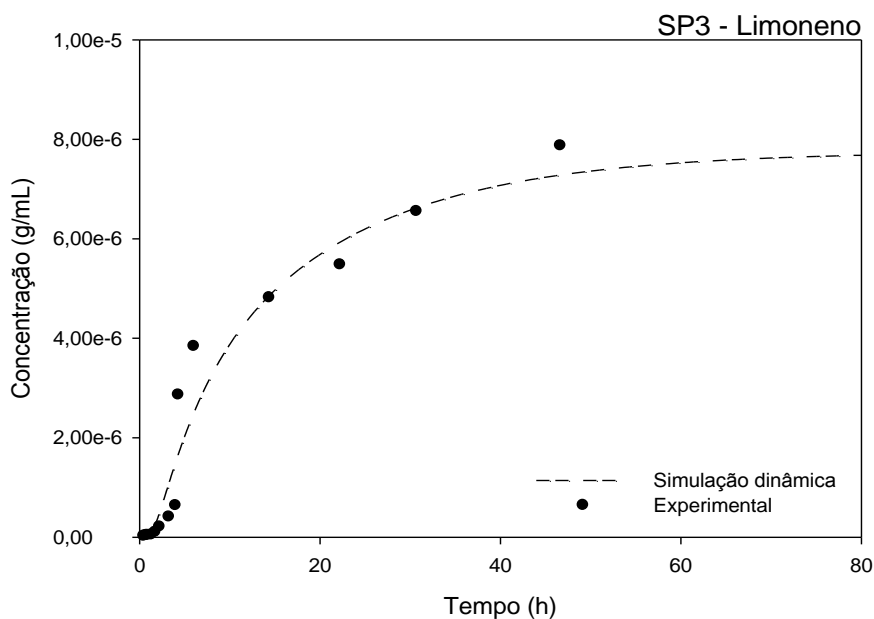


Figura 13 - Perfil de concentração do Limoneno para SP3.

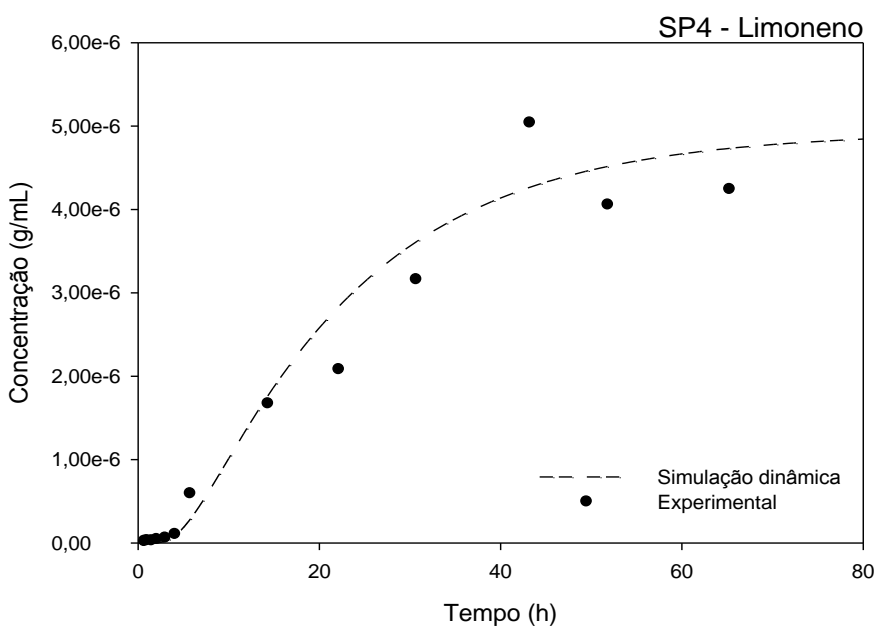


Figura 14 - Perfil de concentração do Limoneno para SP4.

Pode-se observar através dos gráficos das figuras anteriores que para as primeiras horas ( $\leq 5$  horas) visualmente tem-se uma boa representação dos dados experimentais em relação à simulação dinâmica, ou seja, há pequenos desvios entre os pontos experimentais e os valores previstos pela simulação. Para as demais horas, apesar dos desvios serem maiores, pode-se concluir que os valores experimentais obtidos seguem a mesma tendência da curva para a simulação dinâmica. Assim, pode-se dizer que o procedimento experimental realizado tem boa capacidade de previsão do perfil de concentração ao longo do tempo para substâncias puras, nas diferentes posições do tubo, o que indica que os resultados esperados para o

processo de evaporação/difusão são alcançados satisfatoriamente, ainda pode-se avaliar que o coeficiente de difusividade estimado pelo método de Fuller *et. al* (1966) foi satisfatório. É importante ressaltar que tais desvios podem estar associados a erros experimentais ou eventuais fugas ao longo do tubo a partir das portas de amostragem.

Pode-se observar que ao longo do tempo as concentrações do Limoneno aumentam até chegar a um patamar e esse é um comportamento previsto pelo modelo de difusão estudado (uma vez que o volume de limoneno utilizado não se esgota durante a experiência). Tal situação pode ser constatada tanto para a simulação quanto para os dados experimentais, que apesar de apresentarem alguns desvios, após algumas horas chegam a esse patamar e as concentrações ficam sempre à volta do mesmo valor.

#### 4.1.2 Experimento 2 – Mistura de 10 componentes

A mistura de 10 componentes utilizada foi preparada por gravimetria com o auxílio de uma balança analítica (AB265-S Mettler Toledo) de precisão  $\pm 0,2$  mg. A Tabela 4 apresenta a composição final da mistura de 10 mL preparada.

Tabela 4 - Composição mássica e molar e frações molares ( $x_i$ ) da mistura analisada.

Componente	Massa (g)	Nº mols	$x_i$
$\alpha$ -pineno	0,88480	$6,500 \cdot 10^{-3}$	0,086
Limoneno	0,87830	$6,452 \cdot 10^{-3}$	0,085
Decanal	1,48620	$9,518 \cdot 10^{-3}$	0,125
Linalol	1,62780	$1,056 \cdot 10^{-2}$	0,139
Geraniol	1,60290	$1,040 \cdot 10^{-2}$	0,137
Acetato de benzila	0,97370	$6,488 \cdot 10^{-3}$	0,086
2-fenil etil álcool	0,80180	$6,568 \cdot 10^{-3}$	0,087
Álcool cinâmico	0,78511	$5,856 \cdot 10^{-3}$	0,077
Tonalide	1,51613	$5,867 \cdot 10^{-3}$	0,077
Etanol	0,35270	$7,661 \cdot 10^{-3}$	0,101

As propriedades físico-químicas e psicofísicas utilizadas para o cálculo da massa no detector de cada componente da mistura através da Equação 2.15 e também utilizados nos cálculos do MATLAB são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores utilizados para o cálculo da massa no detector das amostras de cada componente da mistura do Experimento nº 2 a partir da Equação 14.

Componente	$P^{sat}$ (Pa) <sup>1</sup>	$M_{wi}$ (g/mol) <sup>2</sup>	$ODT$ (g/m <sup>3</sup> ) <sup>3</sup>	$n^4$	$D_{i,ar}$ <sup>5</sup>
$\alpha$ -pineno	513	136,13	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,49	$2,17 \cdot 10^{-2}$
Limoneno	231	136,13	$2,45 \cdot 10^{-3}$	0,37	$2,17 \cdot 10^{-2}$
Decanal	13,7	156,15	$5,67 \cdot 10^{-5}$	0,39	$2,07 \cdot 10^{-2}$
Linalol	31	154,14	$3,72 \cdot 10^{-4}$	0,35	$2,10 \cdot 10^{-2}$
Geraniol	2,7	154,14	$2,48 \cdot 10^{-5}$	0,36	$2,10 \cdot 10^{-2}$
Acetato de benzila	210	150,07	$1,72 \cdot 10^{-4}$	0,38	$3,73 \cdot 10^{-2}$
2-fenil etil álcool	9,9	122,07	$8,71 \cdot 10^{-5}$	0,34	$4,64 \cdot 10^{-2}$
Álcool cinâmico	1,6	134,07	$6,91 \cdot 10^{-6}$	0,34	$3,95 \cdot 10^{-2}$
Tonalide	$6,7 \cdot 10^{-5}$	258,40	$1,82 \cdot 10^{-5}$	0,34	$1,92 \cdot 10^{-2}$
Etanol	7400	46,04	$5,5 \cdot 10^{-2}$	0,58	$4,41 \cdot 10^{-2}$

<sup>1</sup>Pressão de vapor obtidas para os componentes puros a 296,15 K, Chemspider (2012). <sup>2</sup>Valores obtidos a partir de Perry (1997). <sup>3</sup>Valores obtidos a partir de van Gemert (2003). <sup>4</sup>Valores obtidos a partir de Devos *et. al.* (2002). <sup>5</sup>Valores estimados pelo método de Fuller *et. al.* (1966).

Para a uma mistura de 10 componentes, nem todos os componentes são possíveis de serem quantificados através da metodologia utilizada (amostragem com seringas gás-tight e análise por cromatografia gasosa) e apresentados graficamente, pois pode-se ter áreas muito pequenas, ou seja, com valores inferiores aos quais o equipamento consegue quantificar. Sendo assim, amostras de 0,1 mL foram retiradas do tubo para as portas de amostragem SP2 e SP4 e foi possível quantificar 3 componentes, sendo eles: Etanol, Limoneno e  $\alpha$ -pineno.

Curvas de calibração foram construídas para os componentes supracitados, exceto para o Limoneno em que foi utilizada a mesma curva utilizada para o Experimento 1, e são apresentadas nas Figuras 15 e 16 a seguir.

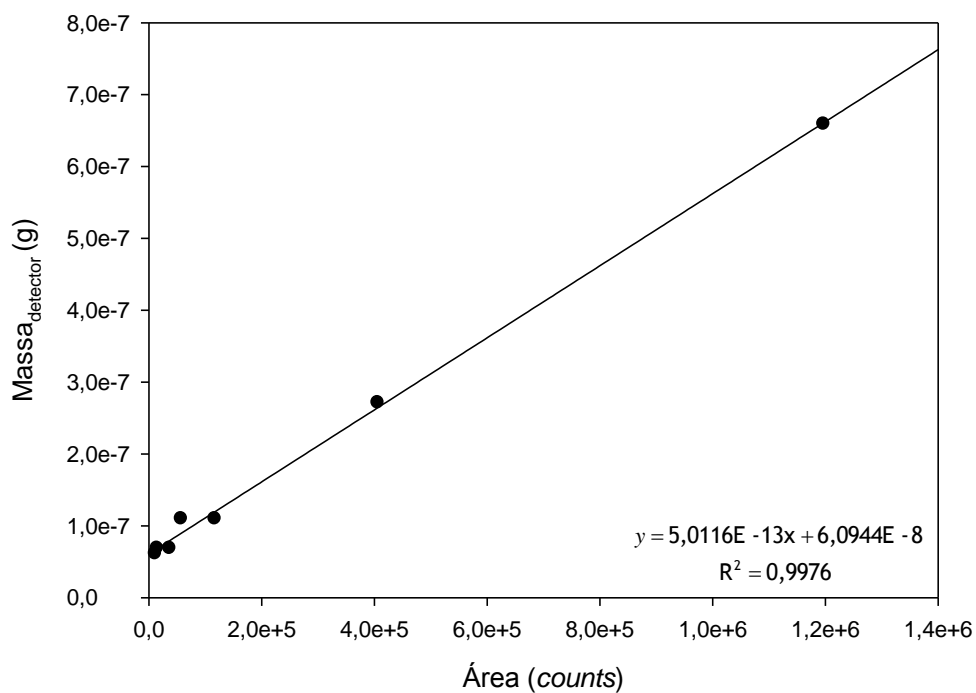


Figura 15 - Curva de Calibração do headspace para o Etanol.

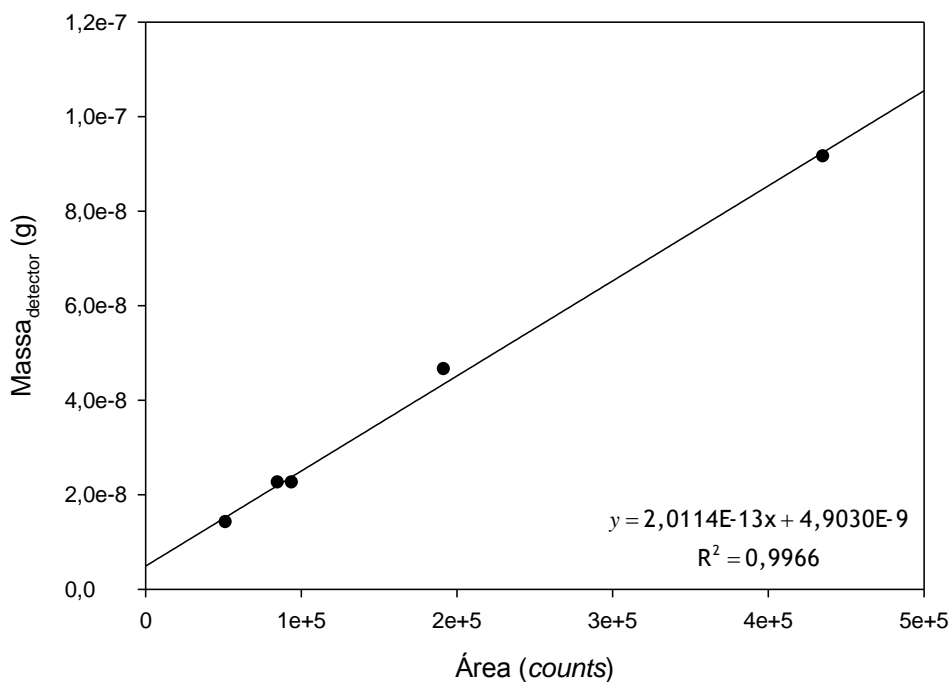


Figura 16 - Curva de Calibração do headspace para o  $\alpha$ -pineno.

Aqui, é importante ressaltar que o esperado para as curvas de calibração é que não tivessem ordenada na origem, uma vez que não havendo massa, não há área a ser quantificada. Porém, o detector, não é linear para toda a gama de concentrações (bem como variações de temperatura em métodos não-isotérmicos podem provocar oscilações na linha de base e, conseqüentemente na detecção/quantificação). Quando da construção das curvas de calibração, é necessário que se tenham valores correspondentes à gama de áreas/concentrações amostrados experimentalmente. Portanto, tais curvas foram escolhidas por serem as que melhor representaram o ajuste para a gama de áreas amostradas.

As Figuras 17 a 18 apresentam os gráficos de concentração ao longo do tempo para o experimento feito com a mistura de 10 componentes, no qual retiraram-se amostras nas portas SP2 e SP4.

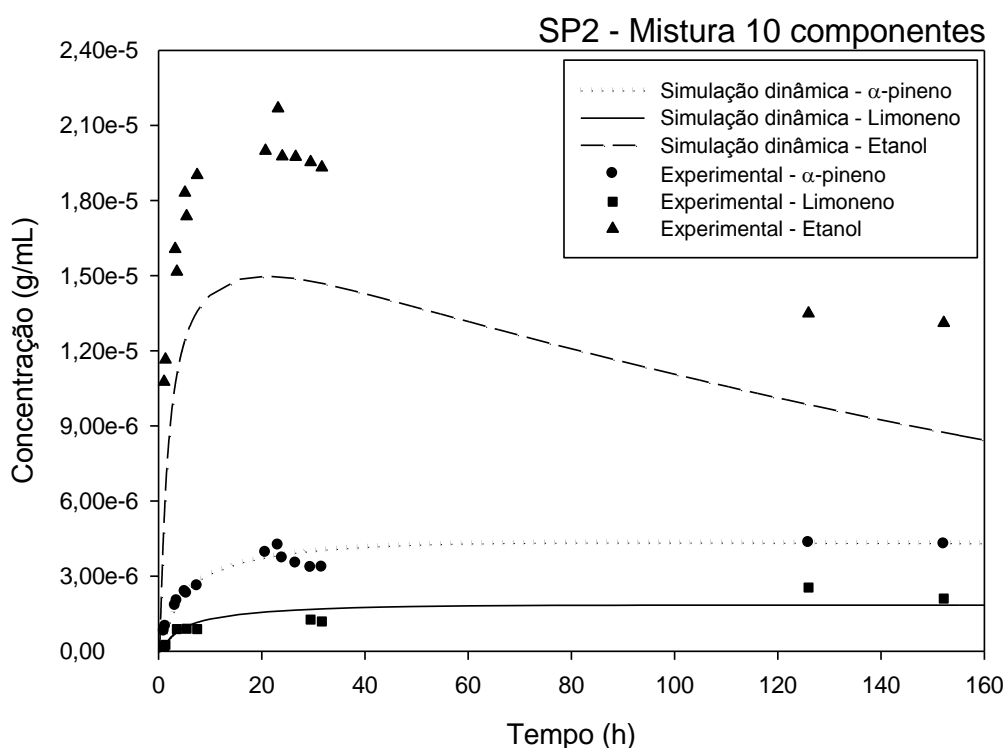


Figura 17 - Perfil de Concentração dos componentes  $\alpha$ -pineno, Limoneno e Etanol para SP2.

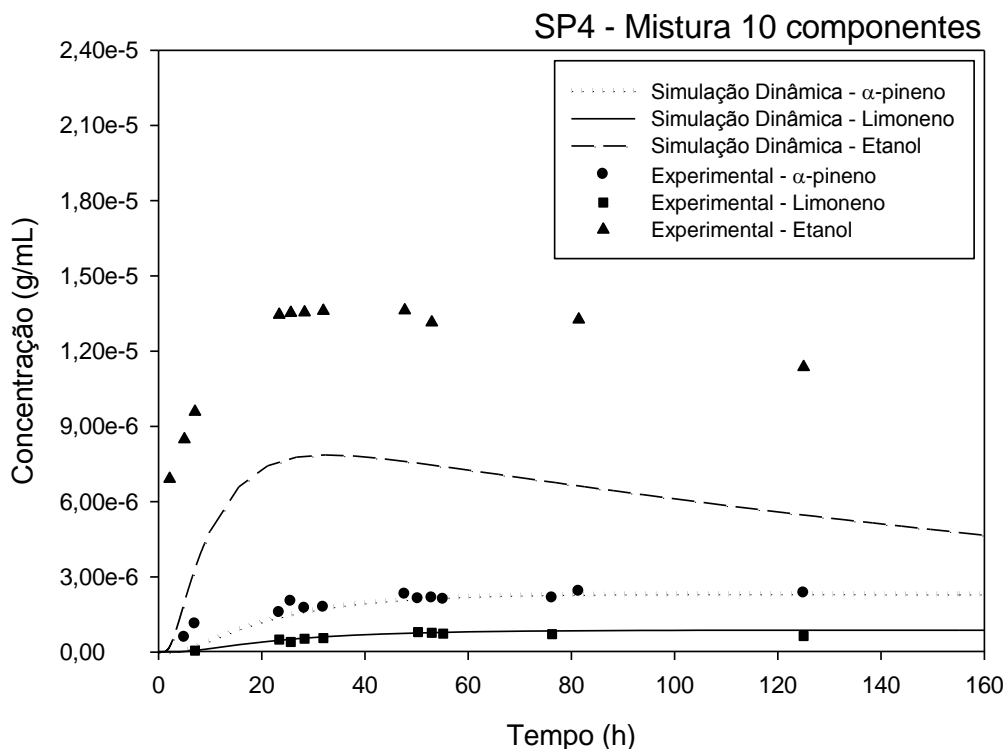


Figura 18 - Perfil de Concentração dos componentes  $\alpha$ -pineno, Limoneno e Etanol para SP4.

Os dados apresentados nos gráficos anteriores mostram que o modelo utilizado para previsão dos perfis de concentração se ajustam relativamente bem para os dados experimentais com erros relativos em torno de 11% e 20%, respectivamente para o  $\alpha$ -pineno e limoneno na porta SP2 e em torno de 7% e 12%, respectivamente para o  $\alpha$ -pineno e limoneno na porta SP4), mas com valores da mesma ordem de grandeza. O etanol, se configura como uma exceção nesse caso, com erros relativos em torno de 31% para a porta SP2 e 83% para a porta SP4, porém ainda assim apresenta um perfil de comportamento semelhante quando dados experimentais e simulação são comparados. Os desvios, em geral, podem estar associados ao cálculo do equilíbrio líquido vapor ser feito pelo método UNIFAC, que neste caso é aplicado a uma mistura multi-componente com 10 espécies químicas diferentes.

Como dito anteriormente, a concentração na interface gás-líquido muda ao longo do tempo, uma vez que as moléculas dos componentes podem interagir-se de maneiras diferentes. Assim, para a simulação dinâmica, as concentrações na interface são calculadas a partir do modelo UNIFAC e tal modelo pode estar sujeito a erros (em torno de 10 a 20%) que irão se refletir nos resultados finais (valores das concentrações dos componentes). Contudo, é importante ressaltar que as simulações aqui apresentadas são puramente preditivas (coeficiente de difusividade, previsão ELV e velocidade de difusão das fragrâncias são parâmetros estimados por diferentes métodos), pelo que o modelo utilizado se apresenta como uma ferramenta vantajosa para a previsão da performance de um perfume como é

avaliado a seguir. Sendo assim, nesse caso os dados são melhor comparados e compreendidos qualitativamente, ao invés de quantitativamente como é possível para o caso de componentes puros em que a concentração na interface permanece constante ao longo do tempo. Por fim, observando-se os resultados e apresentados nos gráficos pode-se dizer que o perfil de difusão previsto pela simulação dinâmica e o obtido pelos dados experimentais é muito semelhante, o que nos possibilitará, posteriormente, o estudo da performance da mistura multi-componente.

Para o etanol, pode-se observar nos gráficos que há um comportamento diferente do esperado para o componente puro, ou seja, as concentrações do etanol não chegam a um patamar, mas são incrementadas ao longo do tempo e a partir de certo tempo começa a decrescer. Esse comportamento está associado a três fatores: a  $P^{sat}$  do etanol, a  $D_{i,ar}$  e a sua composição na mistura estudada. A pressão de saturação está relacionada com o processo de evaporação, e portanto, observando-se a Tabela 5 é possível verificar que a  $P^{sat}$  do etanol é muito maior quando comparada aos demais componentes, sendo assim, ele irá evaporar mais rapidamente. Ainda na Tabela 5, pode-se ver que a  $D_{i,ar}$  do etanol é praticamente o dobro das difusividades dos demais componentes (à exceção do 2-fenil etil álcool e do álcool cinâmico), e isso influenciará o processo de difusão do etanol, que por esse motivo será bem mais rápido que os demais. Por fim, através da Tabela 4 pode-se constatar que a massa de etanol na mistura é bem menor em relação aos demais componentes. Sendo assim, o etanol, além de evaporar-se e difundir-se mais rapidamente, apresenta-se em menor quantidade na mistura, portanto o etanol sairá mais rapidamente do tubo e se continuássemos o experimento por mais horas, é provável que não se conseguisse quantificar etanol.

Do ponto de vista dos perfumistas, não é desejável que um perfume cheire a etanol predominantemente, porém sabe-se que na composição dos perfumes comerciais, em geral, tem-se em torno de 70% de etanol. O que acontece na realidade em relação aos perfumes e o comportamento do etanol, é que apesar da grande quantidade de deste, no processo de aplicação do perfume, a quantidade de perfume utilizada é muito menor e ainda, este processo está sujeito à convecção, seja forçada ou natural. Assim, apesar da quantidade elevada de etanol, este tende a evaporar e difundir-se mais rapidamente, pelos motivos já mencionados anteriormente, e portanto sairá mais rapidamente devido à convecção, permanecendo assim as demais fragrâncias, e portanto o odor desejável para o perfume.

Portanto, esse comportamento diferente do etanol em relação às demais fragrâncias, é o esperado e desejável do ponto de vista dos perfumes, uma vez que, o odor do etanol não deve ser o predominante em um perfume comercial. É importante ressaltar ainda que para o nosso caso, a composição da mistura que foi escolhida para o experimento não se trata de

uma mistura comercial e o etanol encontra-se em pequena quantidade na composição (quantidade suficiente para garantir uma mistura homogênea) pois o volume de amostra analisado (1 mL) é relativamente grande e o processo é de difusão pura, sem convecção e, portanto, mais lento. Dessa forma, se houvesse mais etanol na mistura, a sua intensidade olfactiva seria demasiado elevada.

Calcularam-se também os valores do  $K_{odor}$  para todos os componentes da mistura e estes estão apresentados na Tabela 6. Como já discutido na seção 2.2 anterior, este valor calculado

a partir da relação  $\left(\frac{P_i^{sat} M_i}{ODT_i}\right)\left(\frac{1}{RT}\right)$  representa a potência do odorante.

Tabela 6 - Valores  $K_{odor}$  calculados para os componentes da mistura.

Componente	$K_{odor}$
$\alpha$ -pineno	$6,76 \cdot 10^3$
Limoneno	$5,21 \cdot 10^3$
Decanal	$1,53 \cdot 10^4$
Linalol	$5,22 \cdot 10^3$
Geraniol	$6,74 \cdot 10^3$
Acetato de benzila	$7,44 \cdot 10^3$
2-fenil etil álcool	$5,62 \cdot 10^3$
Álcool cinâmico	$1,26 \cdot 10^4$
Tonalide	$3,86 \cdot 10^{-1}$
Etanol	$2,52 \cdot 10^3$

Os valores da Tabela 6 por si só mostram que as intensidades das fragrâncias andam à volta da mesma ordem de grandeza, à exceção do tonalide, em que tal valor mais baixo reforça sua classificação como fixativo. Por isso, podemos dizer que as concentrações na interface e coeficientes de atividade dos componentes ao longo do tempo, influenciarão a intensidade do cheiro da mistura e seu odor característico. Esses resultados, comprovam ainda, que a avaliação do comportamento da mistura apenas pela pressão de saturação dos compostos (método utilizado nos estudos preliminares sobre a perfumaria e, ainda hoje, utilizados como parâmetros de classificação dos tipos de notas, em alguns casos) não se mostra como uma boa

avaliação, pois a exemplo do etanol e  $\alpha$ -pineno, a pressão de saturação do primeiro é quase quatro vezes maior que do segundo (Tabela 5), porém os seus valores de intensidade baseados nas propriedades físicas ( $K_{odor}$ ) apresentam ordem de grandeza semelhante, e portanto não é o etanol o cheiro dominante em todo o processo (isso também é constatado através dos resultados apresentados para a mistura analisada).

Através das simulações dinâmicas em MATLAB foi possível calcular a intensidade do cheiro  $\psi$  pelo modelo de *Power Law* para a mistura e a Figura 19 apresenta um gráfico do  $\psi_{max}$  da mistura ao longo do tubo para as primeiras 20 horas. Os valores de  $\psi_{max}$  são representados pelas isolinhas que aparecem no gráfico. Nessa Figura também estão representados alguns pontos experimentais ( $\psi_{max}^{exp}$ ).

O menor valor de  $\psi_{max}$  que aparece no gráfico é 1 e isso se deve ao fato de que para valores menores que 1 o nariz humano não consegue detectar o cheiro pelo que não faz sentido avaliar a performance do perfume. Isso se deve ao fato de que o cálculo de  $\psi$  é feito a partir

da relação  $\left(\frac{C_i^g}{ODT_i}\right)^n$ , sendo o  $ODT$  a concentração mínima em que um odorante pode ser detectado, o que reforça o fato de que para  $\psi < 1$  o cheiro não pode ser detectado.

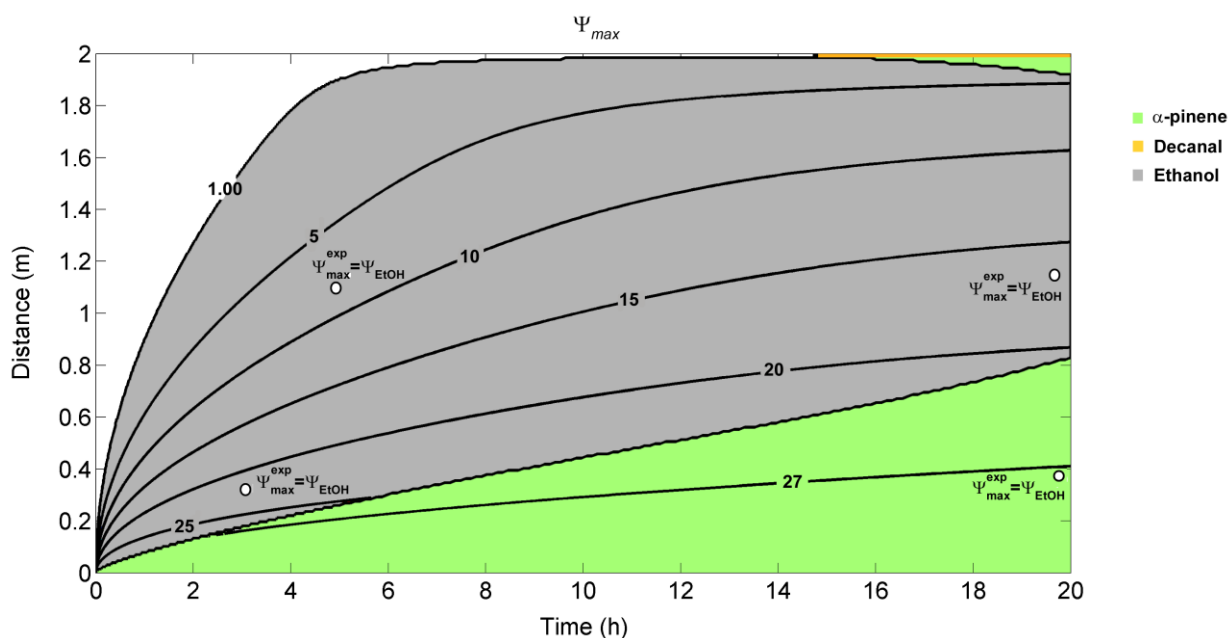


Figura 19 - Representação do  $\psi_{max}$  ao longo da distância e do tempo.

Os valores de  $\psi_{max}$  experimentais foram calculados a partir da Equação 2.6, dividindo-se a concentração medida pelo  $ODT$ , elevando-se essa relação ao expoente de Power Law ( $n$ ). Os valores de  $ODT$  e  $n$  utilizados estão dispostos na Tabela 5 apresentada anteriormente.

Para a porta SP2 situada à distância de 0,38 m da interface gás-líquido, os valores da intensidade do odor para os componentes quantificados estão dispostos em função do tempo no gráfico da Figura 20. O mesmo foi feito para a porta SP4 situada à distância de 1,13 m e os resultados estão representados na Figura 21.

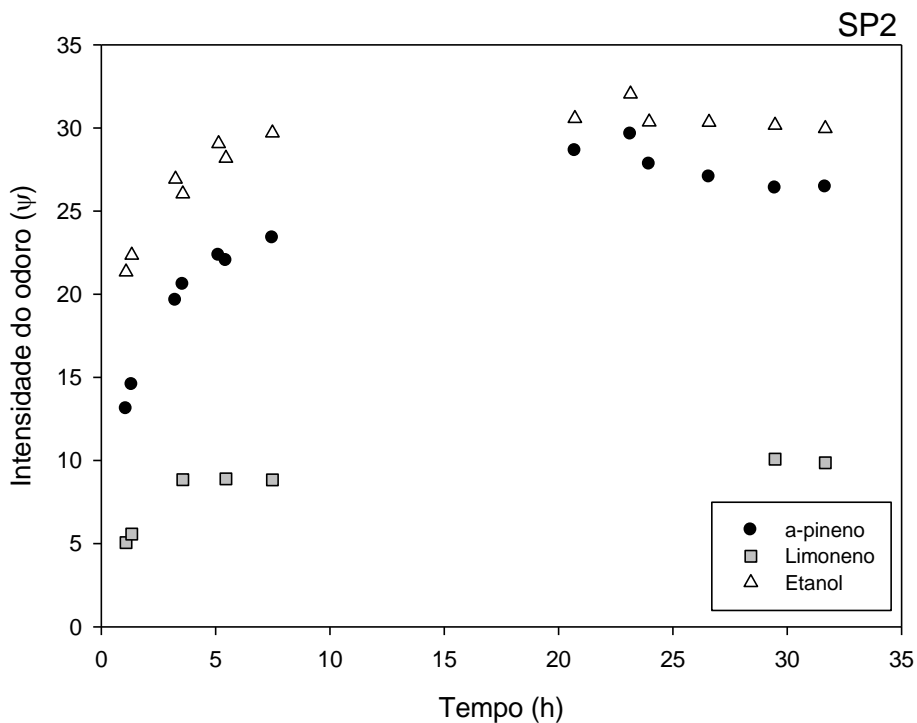


Figura 20 - Intensidade do odor do  $\alpha$ -pineno, Limoneno e Etanol para SP2.

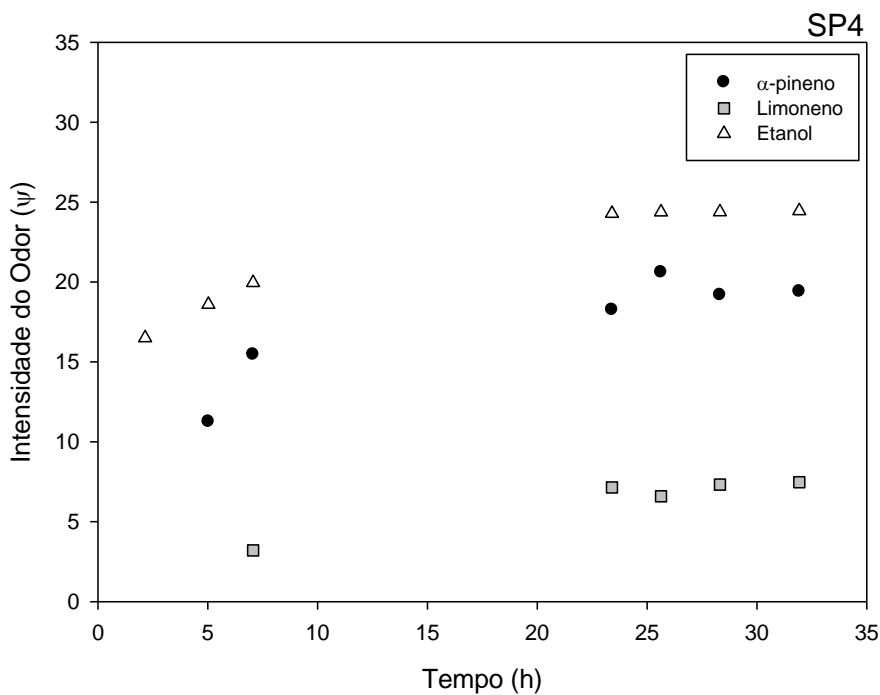


Figura 21 - Intensidade do odor do  $\alpha$ -pineno, Limoneno e Etanol para SP4.

A Figura 20 mostra que para a porta SP2 nas primeiras horas  $\psi_{\max} = \psi_{E\text{tanol}}$  e para 20 horas ou mais, ainda predomina o etanol. A Figura 21 mostra que para a porta SP4, para o mesmo período temos também  $\psi_{\max} = \psi_{E\text{tanol}}$ . Em comparação com a Figura 19 podemos constatar que os dados experimentais se adequam à simulação dinâmica, prevendo a intensidade máxima do cheiro para a mistura ao longo da distância e do tempo, à exceção da porta SP2 para 20 horas ou mais. Tal situação pode ser melhor entendida pela Tabela 7, que apresenta em valores absolutos e relativos a comparação do  $\psi_{\max}$  previsto pelo modelo e obtido experimentalmente.

Tabela 7 - Comparação das intensidades experimentais  $\psi^{\text{exp}}$  e simuladas  $\psi^{\text{sim}}$ .

PORTA SP2						
TEMPO	$\psi^{\text{exp}}$		$\psi^{\text{sim}}$		Erro relativo	
	a-pineno	etanol	a-pineno	etanol	a-pineno	etanol
3,2500	19,6	26,9	18,8	21,0	4,36%	22,11%
26,5833	29,6	32,0	28,2	25,7	4,64%	19,88%
PORTA SP4						
TEMPO	$\psi^{\text{exp}}$		$\psi^{\text{sim}}$		Erro relativo	
	a-pineno	etanol	a-pineno	etanol	a-pineno	etanol
5,0333	11,2	18,6	4,3	7,9	61,93%	57,28%
23,4000	18,3	24,3	16,3	17,2	10,54%	29,16%

Observa-se que para o caso da porta SP2 em períodos de tempo superiores a 20 horas, os valores experimentais obtidos para a intensidade do etanol e do  $\alpha$ -pineno são muito próximos, sendo assim, em valores absolutos o etanol tem maior intensidade, mas poderíamos considerar, neste caso, a presença de  $\alpha$ -pineno, como previsto pelo modelo de difusão. Na seção 1.4 deste trabalho discutiu-se sobre a performance de um perfume e alguns parâmetros que são associados à essa análise. Sendo assim, para a mistura analisada pode-se perceber que o cheiro dessa mistura não será o mesmo ao longo da distância e do tempo e isso pode ser melhor entendido a partir da análise dos parâmetros de performance para este caso. Observando-se novamente a Figura 21 é possível identificar qual a fragrância que dominará cada parâmetro de performance.

A partir dos dados experimentais a fragrância que domina o impacto é o etanol, mas se analisarmos a simulação dinâmica para distâncias mais próximas da interface e tempo relativamente menores percebe-se que há um ligeiro equilíbrio entre etanol e  $\alpha$ -pineno no

domínio do impacto. Isso quer dizer que nessa região haverá um equilíbrio na intensidade do cheiro dessas duas fragrâncias e portanto o cheiro percebido nessa região será uma mistura de etanol com  $\alpha$ -pineno, com predominância do etanol.

A fragrância que domina a propriedade de difusão é o etanol e isso é constatado seja pelos dados experimentais ou pela simulação dinâmica. Isso quer dizer que num curto espaço de tempo para distâncias maiores que 1 m, o etanol dominará a difusão e o cheiro da mistura nessa região será o do etanol. A tenacidade desta mistura é dominada pelo etanol (considerando os dados experimentais, porém pode haver um equilíbrio entre etanol e  $\alpha$ -pineno, pelos fatos já mencionados anteriormente, com predominância do etanol), ou seja, a longo prazo, mas ainda perto da interface gás-líquido, o cheiro dominante é o do  $\alpha$ -pineno. E por fim, a fragrância que domina o volume nessa mistura também é o etanol, o que indica que à distâncias maiores que 1 m e tempos longos, o cheiro predominante será o do etanol.

## 4.2 Resultados obtidos com a simulação fluidodinâmica

Como descrito na metodologia na seção 3.3 anterior, o processo simulado foi apenas o processo de difusão que ocorre no tubo que inicialmente contém ar e uma fração mássica conhecida na base do tubo. O componente puro simulado foi o Limoneno com time step de 0,1 s e 15 iterações por time step. Apesar de ser um caso simples, exige muito esforço computacional devido às dimensões do tubo e as simulações podem levar vários dias ou meses a depender do processador utilizado uma vez que a difusão é um processo lento e o time step deve ser pequeno tal como o estipulado.

Os estudos no campo da fluidodinâmica computacional se configuram apenas como preliminares, uma vez que devem servir, neste caso, somente para analisar como são os resultados obtidos quando se tem a difusão de uma substância ao longo do tubo e posteriormente, esse estudo pode ser estendido à evaporação e difusão de substâncias em ambientes maiores, como uma sala, para problemas de marketing olfativo. Porém é importante ressaltar que neste último caso o esforço computacional seria bem maior e o problema envolveria também convecção, tornando-se um problema mais complexo em sua totalidade. Assim, a Figura 24 apresenta os perfis de fração mássica do Limoneno ao longo do tubo para diferentes tempos.

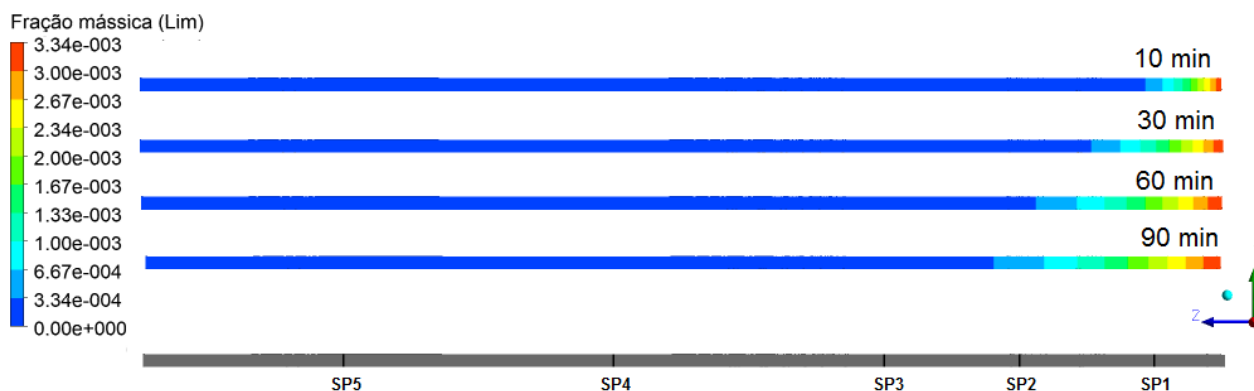


Figura 22 - Resultados CFD para fração mássica do Limoneno ao longo do tubo de difusão.

A partir da figura pode ser perceber que nos primeiros minutos somente é possível quantificar Limoneno na porta SP1 do tubo e à medida que o tempo é incrementado é possível perceber que o Limoneno vai se difundindo através do tubo e podendo então ser identificado nas demais portas de amostragem, quando até então só havia ar. Dessa maneira, é possível afirmar que o FLUENT consegue simular com boa precisão o processo de difusão que ocorre ao longo do tubo.

## 5 Conclusão

Os resultados apresentados na seção 4 deste trabalho mostram que o procedimento experimental utilizado para determinação do perfil de concentração das fragrâncias apresenta resultados bastante próximos daqueles simulados a partir do modelo preditivo proposto quando se utilizam fragrâncias puras. Sendo assim, pode-se dizer que o procedimento experimental permite uma boa previsão do comportamento das fragrâncias frente à difusão no tubo. Para o caso de substâncias puras o erro relativo é menor que 10% em média para menores distâncias à partir da interface gás-líquido ao longo do tubo. Para as demais distâncias, esse erro é maior que 10%, porém ainda assim a técnica pode ser considerada satisfatória para determinação do perfil de concentração, uma vez que apesar desses erros relativos, de maneira geral os valores obtidos experimentalmente são da mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos através da simulação dinâmica e ainda, seguem uma tendência crescente até chegar um patamar após algumas horas.

Para o caso da mistura multi-componente analisada apesar dos valores experimentais obtidos apresentarem erros relativos em média de 7-20% para as duas portas, à exceção do etanol que apresentou erros relativos da ordem de 31% e 83% para SP2 e SP4, respectivamente, em relação aos valores previstos pelo modelo utilizado. Para o  $\alpha$ -pineno e o limoneno esses valores apresentam ordem de grandeza semelhante e o comportamento esperado ao longo do tempo também seguem a mesma tendência como pode ser visto na seção 4. Para o etanol, apesar dos erros relativos serem maiores, conseguiu-se prever a ordem de grandeza das concentrações e tem-se um comportamento ao longo do tempo semelhante ao esperado. Assim, foi possível identificar os parâmetros de performance da mistura satisfatoriamente, obtendo conformidade entre o previsto pela simulação dinâmica e o obtido experimentalmente à exceção da tenacidade, identificando o como cheiro característico da mistura o etanol. Tais resultados levam à conclusão de que o procedimento experimental permite uma boa avaliação da performance de um perfume, mesmo quando os valores de *ODT* utilizados são os disponíveis na literatura.

Através dos resultados apresentados pode-se perceber que o procedimento experimental possibilitou uma boa previsão do cheiro que terá a mistura ao longo da distância e do tempo através da análise do  $\psi_{\max}$  comparando o previsto pelo modelo com o obtido experimentalmente. Assim de maneira geral, o cheiro do etanol é o que predomina na mistura para curtos tempos. Mas a tempos mais elevados o modelo previu que cheiro do  $\alpha$ -pineno deveria ser o predominante na região próxima à interface gás-líquido e experimentalmente verificou-se que também foi o etanol o cheiro predominante, porém,

como os valores de intensidade desses dois componentes nessa região foram muito semelhantes, pode-se dizer que o cheiro predominante, neste caso, foi uma mistura de etanol e  $\alpha$ -pineno. Portanto, conseguiu-se prever corretamente a performance da mistura e o cheiro predominante.

Os resultados para a simulação fluidodinâmica computacional permitem concluir que o FLUENT apresenta uma previsão satisfatória do comportamento da substância no processo de difusão e serve como incentivo para estudos posteriores e casos mais complexos.

## 5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Muitas dificuldades foram encontradas durante o trabalho no que dizia respeito em conciliar a realização dos experimentos, o desenvolvimento do modelo de difusão e a realização das simulações via CFD, sendo este último uma inovação no seguimento destes estudos. Assim sugere-se que para trabalhos futuros a simulação fluidodinâmica computacional seja mais explorada através do estudo das seguintes situações:

- Simulação multifásica de um componente puro no tubo de difusão.
- Simulação multifásica de uma mistura binária no tubo de difusão
- Simulação de um caso de marketing olfativo, como por exemplo, dispersão de um perfume em um ambiente.

## Referências

- ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Application of UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase-equilibria - 1. Vapor-liquid-equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* [S.l.], v. 17, n. 4, p. 552-561, 1978.
- BIRD, R.; STEWART, W.; LIGHTFOOT, E. *Transport Phenomena*. 2. ed. Singapore: John Wiley & Sons, 1960.
- BIRD, R.; STEWART, W.; LIGHTFOOT, E. *Transport Phenomena*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- BRADFORD, K. D.; DESROCHERS, D. M. The Use of Scents to Influence Consumers: The Sense of Using Scents to Make Cents. *Journal of Business Ethics* [S.l.], v. 90, p. 141-153, 2009.
- CAIN, W. S.; SCHIET, F. T.; OLSSON, M. J.; DE WIJK, R. A. Comparison of Models of Odor Interaction. *Chemical Senses* [S.l.], v. 20, p. 625-637, 1995.
- CALKIN, R.; JELLINEK, S. *Perfumery: Practice and Principles*. New York: John Wiley, 1994.
- CARLES, J. A method of creation in perfumery. *Soap Perfumery Cosmet.* [S.l.], v. 35, p. 328-335, 1962.
- CHEMSPIDER. Database of Chemical Structures and Property Predictions - Royal Society of Chemistry. n. <http://www.chemspider.com/Default.aspx>, acessado em junho de 2012.
- CORTEZ-PEREIRA, C. S.; BABY, A. R.; KANEKO, T. M.; VELASCO, M. V. R. Sensory approach to measure fragrance intensity on the skin. *Journal of Sensory Studies* [S.l.], v. 24, n. 6, p. 871-901, 2009.
- CUSSLER, E. L. *Diffusion: Mass Transfer in Fluids*. 3. ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007.
- DEVOS, M.; ROUAULT, J.; LAFFORT, P. *Standardized olfactory power law exponents*. Dijon - France: Editions Universitaires-Sciences 2002.
- FAVRE, E.; FALK, V.; ROIZARD, C.; SCHAER, E. Trends in chemical engineering education: Process, product and sustainable chemical engineering challenges. *Education for Chemical Engineers* [S.l.], v. 3, n. 1, 2008.

- FORTINEAU, A.-D. Chemistry Perfumes Your Daily Life. *Journal of Chemical Education* [S.l.], v. 81, n. 1, p. 45-50, 2004.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R.; PRAUSNITZ, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal* [S.l.], v. 21, n. 6, p. 1086-1099, 1975.
- FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry* [S.l.], v. 58, n. 5, p. 19-27, 1966.
- ISHIDA, H.; YOSHIDA, H.; NAKAMOTO, T. Introducing Computational Fluid Dynamics Simulation into Olfactory Display. *Electrical Engineering in Japan* [S.l.], v. 177, n. 1, p. 65-72, Oct 2011.
- KIM, D. H.; GAUTAM, M.; GERA, D. On the prediction of concentration variations in a dispersing heavy-duty truck exhaust plume using k- $\epsilon$  turbulent closure. *Atmospheric Environment* [S.l.], v. 35, p. 5267-5275, 2001.
- KURTZ, D. B.; ZHAO, K.; HORNING, D. E.; SCHERER, P. Experimental and Numerical Determination of Odorant Solubility in Nasal and Olfactory Mucosa. *Chemical Senses* [S.l.], v. 29, p. 763-773, 2004.
- LAFFORT, P.; DRAVNIKES, A. Several models of suprathreshold quantitative olfactory interaction in humans applied to binary, ternary and quaternary mixtures. *Chemical Senses* [S.l.], v. 7, n. 2, p. 153-174, 1982.
- LEFFINGWELL, J. C.; LEFFINGWELL, D. n. 21 de fev. 2012. <http://www.leffingwell.com/odorthre.htm>2011.
- MATA, V. G.; GOMES, P. B.; RODRIGUES, A. E. Engineering Perfumes. *AIChE Journal* [S.l.], v. 51, n. 10, p. 2834-2852, 2005.
- MATHWORKS. Partial Differential Equation Toolbox - ComsolLab MATLAB's Users Guide. 2011.
- MATSUKURA, H.; YOSHIDA, H.; NAKAMOTO, T.; ISHIDA, H. Synchronized presentation of odor with airflow using olfactory display. *Journal of Mechanical Science and Technology* [S.l.], v. 24, p. 253-256, 2010.
- MEILGAARD, M.; CIVILLE, G. V.; CARR, B. T. *Sensory Evaluation Techniques*. 3. ed. New York: CRC Press, 1999.
- MÜLLER, S.; KISHI, A.; BIZZARI, S.; YANG, V. Flavor and Fragrances - Abstract. n. 21 de fev. 2012. <http://chemical.ihs.com/SCUP/Public/Reports/FLAVO000/2011>.

- PERRY, R. H. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7. ed. United States of America: McGraw-Hill, 1997.
- PFLUCK, C. E. D. F. *Simulação Fluidodinâmica da Dispersão de Poluentes na Atmosfera*. (2010). 114 f. (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- PHILIBERT, J. One and a Half Century of Diffusion: Fick, Einstein, Before and Beyond. *Journal for the Basic Principles of Diffusion Theory, Experiment and Application* [S.I.], v. (Diffusion Fundamentals), 4, n. 6.1 - 6.19, 2006.
- POLING, B.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. *The Properties of Gases and Liquids*. 5. ed.: McGraw-Hill, 2004.
- PYBUS, D. H.; SELL, C. S. *Chemistry of Fragrances*. RSC Paperbacks, 1999.
- SHAW, C. T. *Using Computational Fluid Dynamics*. Department of Engineering, University of Warwick: Prentice Hall, 1992.
- SKJOLD-JORGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid-equilibria by unifac group contribution. Revision and Extension. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* [S.I.], v. 18, n. 4, p. 714-722, 1979.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H.C., ABBOT, M.M. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 5. ed. New York: McGraw Hill, 1996.
- STAMOU, A. I.; KATSIRIS, I.; SCHAELEIN, A. Evaluation of thermal comfort in Galatsi Arena of the Olympics "Athens 2004" using a CFD model. *Applied Thermal Engineering* [S.I.], v. 28, p. 1206-1215, 2008.
- STEVENS, S. S. On the Psychological Law. *The Psychological Review* [S.I.], v. 64, n. 3, p. 153-181, 1957.
- STORA, T.; ESCHERA, S.; MORRIS, A. The Physicochemical Basis of Perfume Performance in Consumer Products. *Chimia* [S.I.], v. 55, p. 406-412, 2001.
- STURM, W.; PETERS, K. *Perfumes Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; MATA, V. G.; RODRIGUES, A. E. The Diffusion of Perfume Mixtures and Odor Performance. *Chemical Engineering Science* [S.I.], v. 64, p. 2570-2589, 2009.

- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; RODRIGUES, A. E. Perfumery Radar: A Predictive Tool for Perfume Family Classification. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.l.], v. 49, p. 11764-11777, 2010.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; RODRIGUES, A. E. The Perception of Fragrance Mixtures: a comparison of odor intensity models. *AIChE Journal* [S.l.], v. 56, n. 4, p. 1090-1106, 2010a.
- TEIXEIRA, M. A. A. *Perfume Performance and Classification: Perfumery Quaternary-Quinary Diagram (PQ2D®) and Perfumery Radar*. (2011). 388 f. (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química e Bioquímica, Universidade do Porto, Porto, 2011.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; MOTA, F. L.; MACEDO, E. A.; RODRIGUES, A. E. Evaluation of group-contribution methods to predict VLE and odor intensity of fragrances. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.l.], v. DOI: 10.1021/ie200290r, 2011.
- TEIXEIRA, M. A.; RODRÍGUEZ, O.; RODRIGUES, A. E. Introduction Olfaction into Product Engineering. *ChemPor 2011 - 11<sup>th</sup> International Chemical and Biological Engineering Conference*. Lisboa - Portugal 2011a.
- VAN GEMERT, L. J. Compilations of odour threshold values in air, water and other media. The Netherlands: Oliemans Punter & Partners BV, 2003.
- WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [S.l.], v. 42, n. 1, p. 183-188, Jan 2003.