UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Felipe Gois Mota

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES E CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO E *DEEP EUTECTIC SOLVENT* (MENTOL + EUCALIPTOL) – ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM

Florianópolis
2026

Felipe Gois Mota

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES E CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO E *DEEP EUTECTIC SOLVENT* (MENTOL + EUCALIPTOL) – ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza
Coorientador: Dr. Evertan Antonio Rebelatto

Florianópolis
2026

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, por meio do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gois Mota, Felipe
EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES E CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO E DEEP EUTECTIC SOLVENT (MENTOL + EUCALIPTOL) - ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM / Felipe Gois Mota ; orientador, Marcelo Lanza, coorientador, Evertan Antonio Rebelatto, 2026.
113 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. Equilíbrio de Fases. 3. DES de L-mentol e Eucaliptol. 4. Dióxido de carbono supercrítico. 5. Modelagem termodinâmica. I. Lanza, Marcelo. II. Antonio Rebelatto, Evertan. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Título.

Felipe Gois Mota

EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES E CONSIDERAÇÕES SOBRE A FORMAÇÃO DE SISTEMAS CONTENDO DIÓXIDO DE CARBONO E *DEEP EUTECTIC SOLVENT* (MENTOL + EUCALIPTOL) – ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 27 de fevereiro de 2026, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Evertan Antonio Rebelatto
Universidade Federal de Santa Catarina

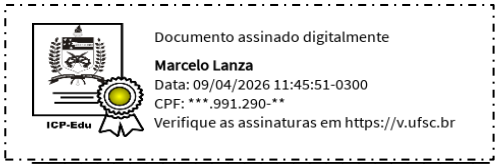
Prof.(a) Dr.(a) Irede Angela Lucini Dalmolin
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.(a) Dr.(a) Sandra Regina Salvador Ferreira
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Dr. Marcelo Lanza
Orientador

Florianópolis, 2026.

Dedico este trabalho aos meus pais

<3 João Batista Coelho Mota & Odiceia Prata Gois <3 I love u 4 eternity <3.

AGRADECIMENTOS

"*The only thing that's left is the manuscript*" (Taylor Alison Swift, 2024).

Agradeço aos meus pais, João Batista Coelho Mota e Odiceia Prata Gois, isso tudo só seria possível graças ao amor e a educação dados por vocês. Serei eternamente grato. *Thank God.*

Ao professor Marcelo Lanza pela orientação, apoio, confiança, conhecimentos ensinados e oportunidades para a realização deste estudo e que contribuiu para minha formação como profissional. Ao coorientador Dr. Evertan Antonio Rebelatto pela colaboração, auxílio, atenção, paciência e ensinamentos valiosos a esse estudo. Às professoras Elena Ibáñez e Sandra R. S. Ferreira pela cooperação no projeto. Ao professor Cláudio Dariva pela oportunidade de complementar esse trabalho. Aos membros da banca examinadora por aceitarem a avaliação do estudo aqui realizado e por suas contribuições significativas.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC por todo o conhecimento repassado. Aos colegas de laboratório do LATESC pelo acolhimento e por todos os momentos durante a realização do estudo, em especial à Gabriela P. Ribeiro. Ao *Foodomics Laboratory* do CIAL-CSIC em Madrid pela colaboração mútua no desenvolvimento deste trabalho, especialmente à Luana e Monique. Ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) da Universidade Tiradentes em Aracaju pelo apoio neste trabalho, em especial ao Jordan R. L. Nascimento. À aluna de iniciação científica Maria Isadora a qual tive a honra de orientar e auxiliar.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e ao CAPES pelo aperfeiçoamento.

Às minhas *besties* de longa data: Ítala, Anna, Rayane, Maiara, Larissa, Day, Yasmin e Sza. Às minhas *friends* da *the estaciona tour*. Eu amo muito todos vocês.

Agradeço também aos meus familiares e amigos de São Paulo e Sergipe que me acolheram: Fran, João, Gio, Luís, Mirinha, Vicente, Dona Maria, Nete, tia Ozita, tia Tetê, Jéssica e Patrícia.

Às minhas professoras Thamara e Juliana por terem me incentivado no ensino médio a seguir carreira acadêmica. A professora Tatiana Pacheco e Angelise Durigon por terem me dado essa oportunidade de continuar a carreira acadêmica na UFSC.

E por fim, mas não menos importante, às minhas maiores inspirações: Gaga, Taylor, Ariana, Dua, Ava, Britney, Olívia, Sabrina, Addison, Anitta, Pabllo, Marina

Sena, Duda, Madonna, Kylie Minogue, Kim, Lana, Lily, Marina, Melanie, Doja, Chappell, Beyoncé, Bridgit, Carly, Kacey, Jade, Kali e ABBA.

"*So i say thank you for the music, for giving it to me*" (ABBA, 1978).

Fiz história novamente, e foi isso gente, um beijo do Felipe e nos vemos no doutorado!

“*Esse projeto tomou conta da minha vida totalmente amor. Da maneira que só o trabalho para super-heróis toma. Minha melhor obra eu tenho que admitir. Simples, elegante e BÁRBARO, vai babar!”*

(Edna Moda, 2004)

RESUMO

A combinação do *Deep eutectic solvent* (DES) à base de mentol e eucaliptol com a tecnologia supercrítica é uma área ainda pouco explorada, sendo de suma importância o conhecimento do equilíbrio de fases e das propriedades termofísicas sob diferentes condições de pressão, temperatura e composição para a determinação das condições operacionais necessárias sob alta pressão. Determinou-se o equilíbrio de fases de misturas envolvendo os sistemas binários contendo dióxido de carbono (CO_2) (1) + L-mentol (2), CO_2 (1) + eucaliptol (2) e CO_2 (1) + DES Men:Eu (2) e o sistema ternário contendo CO_2 (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). Empregou-se o método visual sintético com as razões molares de CO_2 variando de 0,60 a 0,99 nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K. Para o sistema CO_2 + L-mentol, o equilíbrio líquido-vapor (ELV), com as transições como o ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO), foi observado na faixa de pressão de 6,87 a 17,88 MPa. No sistema CO_2 + eucaliptol, as mesmas transições (ELV-PB e ELV-PO) foram observadas entre 5,31 e 11,76 MPa. Considerando o sistema CO_2 + DES Men:Eu, visualizou-se o ELV com o PB e PO, além do equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) entre 6,19 e 14,08 MPa. Já para o sistema ternário CO_2 + eucaliptol + L-mentol, essas mesmas transições (ELV-PB, ELV-PO, ELL e ELLV) foram visualizadas entre 6,33 e 14,38 MPa. Ambos os sistemas exibiram o comportamento *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), por meio do aumento das pressões de transição com o aumento da temperatura. Por fim, a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura de *van der Waals* (PR_vdW) e *Wong-Sandler* (PR_WS) foi utilizada para correlacionar os dados obtidos experimentalmente, representando de forma satisfatória os dados de equilíbrio de fases, com os desvios menores que 0,304 MPa. Logo, os resultados obtidos fornecem uma base para futuros estudos sobre o uso do DES de L-mentol e eucaliptol em altas pressões, uma vez que ainda são escassos os dados de equilíbrio de fases disponíveis na literatura científica para os sistemas investigados neste trabalho.

Palavras-chave: *Deep Eutectic Solvent*; Equilíbrio de fases; Mentol; Eucaliptol; Modelagem termodinâmica.

ABSTRACT

The combination of Deep Eutectic Solvent (DES) based on menthol and eucalyptol with supercritical technology is a still little explored area, and knowledge of phase equilibrium and thermophysical properties under different pressure, temperature and composition conditions is of paramount importance for determining the operating conditions under high pressure. The phase equilibrium of mixtures involving binary systems containing carbon dioxide (CO_2) (1) + L-menthol (2), CO_2 (1) + eucalyptol (2) and CO_2 (1) + DES Men:Eu (2) and the ternary system containing CO_2 (1) + eucalyptol (2) + L-menthol (3) is determined. The synthetic visual method was employed with CO_2 molar ratios varying from 0.60 to 0.99 at temperatures of 313.15, 323.15, and 333.15 K. For the CO_2 + L-menthol system, vapor-liquid equilibrium (VLE), with transitions such as the bubble point (BP) and dew point (DP), was observed in the pressure range of 6.87 to 17.88 MPa. In the CO_2 + eucalyptol system, the same transitions (VLE-BP and VLE-DP) were observed between 5.31 and 11.76 MPa. Considering the CO_2 + DES Men:Eu system, VLE with BP and DP, as well as liquid-liquid equilibrium (LLE) and liquid-liquid-vapor equilibrium (VLLE), were visualized between 6.19 and 14.08 MPa. For the ternary system CO_2 + eucalyptol + L-menthol, these same transitions (VLW-BP, VLE-DP, LLE, and VLLE) were observed between 6.33 and 14.38 MPa. Both systems exhibited Lower Critical Solution Temperature (LCST) behavior, with increasing transition pressures and increasing temperature. Finally, Peng-Robinson state finding with van der Waals (PR_vdW) and Wong-Sandler (PR_WS) mixing rules was used to correlate the experimentally obtained data, satisfactorily representing the phase equilibrium data, with deviations smaller than 0.304 MPa. Therefore, the results obtained provide a basis for future studies on the use of L-menthol and eucalyptol DES at high pressures, since phase equilibrium data for the systems investigated in this work are still scarce in the scientific literature.

Keywords: Deep Eutectic Solvent; Phase Equilibrium; Menthol; Eucalyptol; Thermodynamic Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de fases pressão-temperatura para uma substância pura 27
Figura 2 – Diagrama de fases do dióxido de carbono (CO_2) 28
Figura 3 – Variações das propriedades do dióxido de carbono (CO_2) supercrítico 29
Figura 4 – Diagramas de fases de sistemas binários 33
Figura 5 – Superfície *PTz* e projeção *PT* para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária com diagrama de fases do tipo I 35
Figura 6 – Projeções *Px*, *PT* e *Tx* do diagrama de fases do tipo II 36
Figura 7 – Projeções *Px*, *PT* e *Tx* do diagrama de fases do tipo III 37
Figura 8 – Projeções *Px*, *PT* e *Tx* do diagrama de fases do tipo V 38
Figura 9 – Aparato do equilíbrio de fases a alta pressão 48
Figura 10 – Célula de equilíbrio 49
Figura 11 – Espectro FTIR do L-mentol 53
Figura 12 – Espectro FTIR do eucaliptol 53
Figura 13 – Espectro FTIR do DES Men:Eu (1:1) 54
Figura 14 – Espectro FTIR do DES Men:Eu (1:1) após o equilíbrio de fases a alta pressão com o dióxido de carbono supercrítico 56
Figura 15 – Espectro FTIR do L-mentol e eucaliptol após o equilíbrio de fases a alta pressão com o dióxido de carbono supercrítico 56
Figura 16 – Curvas da análise de DSC para o L-mentol 57
Figura 17 – Curvas da análise de DSC para o eucaliptol 57
Figura 18 – Curvas da análise de DSC para o DES Men:Eu (1:1) 58
Figura 19 – Visualização dos tipos de transição de fases que são observados no interior da célula de equilíbrio durante o experimento: 1) Região de única fase líquida; 2) Início da transição de fase líquido → vapor (ELV-PB); 3) Início da transição de fase líquido → líquido (ELL); 4) Início da transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido vapor (ELLV); 5) Início da transição de fase líquido → vapor (ELV-PO) 66
Figura 20 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + L-mentol (2). As linhas pretas indicam os valores calculados usando o modelo PR_vdW 68
Figura 21 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2). As linhas pretas indicam os valores calculados usando o modelo PR_vdW 69

Figura 22 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). As linhas vermelhas indicam os valores calculados usando o modelo PR_WS 72
Figura 23 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) onde as linhas vermelhas indicam os valores calculados usando o modelo PR_WS para cada temperatura isoladamente (313,15, 323,15 e 333,15 K) 74
Figura 24 – Diagrama de pressão-composição para o sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). As linhas pretas indicam os valores calculados usando o modelo PR_vdW e as linhas vermelhas indicam os valores calculados usando o modelo PR_WS 76
Figura 25 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2). As linhas contínuas pretas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR_vdW com os parâmetros ajustados para a temperatura global 78
Figura 26 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema binário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2). As linhas contínuas pretas indicam os valores calculados aplicando o modelo PR_vdW com os parâmetros ajustados para a temperatura global 79
Figura 27 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). Os símbolos como linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR_WS (linha vermelha) com os parâmetros ajustados para a temperatura global 80
Figura 28 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). Os símbolos como linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando os modelos PR_vdW (linha preta) e PR_WS (linha vermelha) com os parâmetros ajustados para a temperatura global 81
Figura 29 – Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) na temperatura de 313,15 K 82
Figura 30 – Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e

dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) na temperatura de 323,15 K 83
Figura 31 – Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) na temperatura de 333,15 K 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composto, número CAS, fórmula molecular, estrutura molecular e pureza das substâncias empregadas neste estudo 46
Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas e físicas dos componentes puros e do DES Men:Eu 60
Tabela 3 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono e x_2 a fração molar de L-mentol. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO); T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual 61
Tabela 4 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema binário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono e x_2 a fração molar de eucaliptol. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO); T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual 62
Tabela 5 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono e x_2 a fração molar do DES Men:Eu. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO) e, o LLE denota o equilíbrio líquido-líquido; o ELLV denota o equilíbrio líquido-líquido-vapor; T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual 63
Tabela 6 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono, x_2 a fração molar de eucaliptol e x_3 a fração molar de L-mentol. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO) e, o ELL denota o equilíbrio líquido-líquido; o ELLV denota o equilíbrio líquido-líquido-vapor; T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual 64

Tabela 7 – Parâmetros de interação binário para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) e dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) ajustados do modelo PR_vdW usado neste trabalho 70
Tabela 8 – Parâmetros de interação binário ajustados do modelo PR_WS usado neste trabalho para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) 73
Tabela 9 – Parâmetros de interação binário ajustados do modelo PR_WS usado neste trabalho para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) por isotermas 74
Tabela 10 – Parâmetros de interação ajustados pelo modelo PR_vdW usado neste trabalho para o sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) 77
Tabela 11 – Parâmetros de interação ajustados pelo modelo PR_WS usado neste trabalho para o sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) 77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDE	Equação de Estado
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
ELLV	Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
Eu	Eucaliptol
DES	*Deep eutectic solvent*
HBA	Aceptor de ligação de hidrogênio
HBD	Doador de ligação de hidrogênio
LL	Líquido-Líquido
LCEP	*Lower Critical End Point*
LCST	*Lower Critical Solution Temperature*
Men	L-mentol
Men:Eu	DES de mentol e eucaliptol (1:1)
NADES	*Natural deep eutectic solvent*
NRTL	*Non-Randon-Two-Liquid*
ONU	Organização das Nações Unidas
PB	Ponto de bolha
PO	Ponto de orvalho
PR	Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson
PR_vdW	Peng-Robinson com a regra de mistura de *van der Waals*
PR_WS	Peng-Robinson com a regra de mistura de *Wong-Sandler*
P-T	Diagrama Pressão-Temperatura
P-x	Diagrama Pressão-Composição
T-x	Diagrama Temperatura-Composição
UCEP	*Upper Critical End Point*
UCST	*Upper Critical Solution Temperature*

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro atrativo da equação de *van der Waals*
b	Parâmetro repulsivo da equação de *van der Waals*
f	Fugacidade
k	Parâmetro ajustável da regra de mistura quadrática para o cálculo de α_{ij}
l	Parâmetro ajustável da regra de mistura quadrática para o cálculo de b_{ij}
n	Número de componentes
nobs	Número de observações experimentais
MAD	Desvio absoluto médio
OF	Função objetivo
P	Pressão
R	Constante universal dos gases perfeitos
$RMSD$	Desvio quadrático médio
T	Temperatura
V	Volume molar
x	Fração molar na fase líquida
y	Fração molar na fase vapor
Z	Fator de compressibilidade

Letras gregas

γ	Coeficiente de atividade
μ	Potencial químico
σ	Desvio padrão
φ	Coeficiente de fugacidade
ω	Fator acêntrico

Subscritos

$x_{1,2}$	Componente 1 ou 2
P_c	Propriedade crítica
$k_{i,j}$	Componente i ou j da mistura

Sobrescritos

G^E	Energia livre de Gibbs em excesso
V^{cal}	Valor calculado
V^{exp}	Valor obtido experimentalmente
F^L	Fase líquida
F^V	Fase vapor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17

1.1 OBJETIVO 20

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 22

2.1 *DEEP EUTECTIC SOLVENT* 22

2.1.1 DES COMPOSTO POR MENTOL E EUCALIPTOL 25

2.2 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS 27

2.3 EQUILÍBRIO E DIAGRAMA DE FASES EM ALTAS PRESSÕES 30

2.3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS BINÁRIOS 33

2.3.2 MÉTODO SINTÉTICO VISUAL PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES 39

2.4 EMPREGO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA NO EQUILÍBRIO DE FASES 40

2.4.1 EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA E REGRAS DE MISTURA 40

2.5 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE 44

3 MATERIAIS E MÉTODOS 46

3.1 MATERIAIS 46

3.2 MÉTODOS 46

3.2.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO DES 46

3.2.1.1 PREPARO DO DES 46

3.2.1.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – *FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY* (FTIR) 47

3.2.1.3 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – *DIFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY* (DSC) 47

3.2.2 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO 47

3.2.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA 51

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 53

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DES 53

4.2 EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO E MODELAGEM TERMODINÂMICA 60

5 CONCLUSÃO **86**
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS **88**
REFERÊNCIAS **90**

1 INTRODUÇÃO

Os DESs (*Deep Eutectic Solvents*) são solventes que podem ser combinados com as tecnologias sustentáveis para extrair ou recuperar os compostos naturais de resíduos agroindustriais (Picot-Allain et al., 2021). Além disso, a expansão contínua da pesquisa e das aplicações envolvendo os DESs tem atraído uma considerável atenção nos últimos anos, em razão das novas oportunidades na área da química analítica verde (Shishov et al., 2024). Esses solventes formam-se a partir de compostos que interagem por meio de interações intermoleculares específicas, resultando em uma mistura eutética com o ponto de fusão menor ao dos compostos iniciais (Rabiei et al., 2024). Cabe ressaltar, os NADESs (*Natural Deep Eutectic Solvents*) diferem dos DESs por serem elaborados exclusivamente a partir de compostos naturais, constituindo, portanto, um subconjunto dos DESs (Bragagnolo et al., 2024). As tecnologias emergentes consideram a combinação de métodos de extração com o DES/NADES para melhorar a utilização da matéria-prima, reduzir os custos, o tempo e consumo de energia, além disso, esses solventes apresentam a alta capacidade de extrair os compostos bioativos, sendo ecologicamente corretos e menos tóxicos do que os solventes de extração convencionais (Benvenutti; Zielinski; Ferreira, 2019).

O mentol é um álcool monoterpeno cíclico extraído de plantas pertencentes à família da menta, sendo um composto bioativo predominante no óleo essencial da hortelã-pimenta (*Mentha piperita)* (Goswami et al., 2024; Rezaeinia et al., 2024). Já o eucaliptol, é um composto natural derivado de plantas como o eucalipto (Hoch et al., 2023). Por exemplo, o DES baseado em mentol e eucaliptol tem sido empregado na extração de compostos mais lipofílicos, como os carotenoides, bem como em processos de extração líquido-líquido de compostos fenólicos (Bragagnolo et al., 2024; Viñas-Ospino et al., 2024; Rodríguez-Llorente et al., 2023).

O dióxido de carbono supercrítico destaca-se como um solvente de extração devido à sua baixa temperatura crítica, baixa viscosidade, alta densidade, não toxicidade, não inflamabilidade e, entre outras vantagens (Cheng et al., 2020). Além disso, esse apresenta o elevado potencial de aplicação devido ao seu reduzido impacto ambiental, resultante da alta eficiência dos processos de extração e do uso mínimo de solventes orgânicos (Ma et al., 2024). Uma área ainda pouco explorada consiste na combinação do DES com o dióxido de carbono supercrítico, uma vez que

essa tecnologia possibilita a dissolução do solvente e a formação de uma fase supercrítica (Pérez et al., 2023).

Compreender o equilíbrio de fases dos sistemas compostos por DES em meio supercrítico é de suma importância para o conhecimento termodinâmico dos aspectos operacionais, avaliando o aparecimento de diferentes fases de acordo com a temperatura, pressão e composição global. A modelagem termodinâmica possibilita a predição dos dados de equilíbrio de fases a partir de modelos matemáticos, resultando em modelos que permitem a otimização do processo a alta pressão, bem como a determinação das condições operacionais para o sistema estudado. Por fim, este trabalho justifica-se pela necessidade da obtenção de dados de equilíbrio de fases a altas pressões, os quais constituem uma área ainda inexplorada e fornecem dados de referência para a avaliação e comparação de modelos termodinâmicos aplicados a sistemas envolvendo o DES de mentol e eucaliptol em meio supercrítico.

1.1 OBJETIVO

Determinar o comportamento de fases a altas pressões dos sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES (Men:Eu)) e do sistema ternário envolvendo o dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol em diferentes razões molares e temperaturas, sendo avaliado por meio dos dados obtidos experimentalmente e da modelagem termodinâmica.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Preparar e caracterizar o DES composto por L-mentol e eucaliptol;
b) Determinar experimentalmente os dados de equilíbrio de fases para o sistema binário (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES Men:Eu) e ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) em diferentes temperaturas;
c) Realizar a modelagem termodinâmica dos dados experimentais empregando a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de *van der Waals* e *Wong-Sandler*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *DEEP EUTECTIC SOLVENT*

A química analítica circular abrange os doze objetivos que visam facilitar a transição da química analítica para um setor com mais eficiência no aproveitamento dos recursos e sem desperdício, indo em direção ao desenvolvimento sustentável (Psillakis; Pena-Pereira, 2024). De forma semelhante aos princípios da química analítica verde, que abordam o emprego de práticas ecologicamente corretas para uma sociedade mais sustentável e com um menor impacto ambiental (Ballesteros-Vivas et al., 2021). Sabe-se que ao escolher um solvente para a extração, devem ser avaliadas algumas propriedades, como o ponto de ebulição, a viscosidade, a pressão de vapor, a segurança e a toxicidade, além da avaliação do seu impacto ambiental (Cannavacciuolo et al., 2024). Nesse sentido, o solvente verde DES (*Deep Eutectic Solvent*) apresenta um alto potencial de aplicação em tal área (Długosz; Banach, 2024).

O DES é uma mistura eutética de dois ou mais componentes com baixo ponto de fusão em comparação com a temperatura de fusão dos constituintes puros, além disso, é líquido à temperatura ambiente. A temperatura no ponto eutético deve ser inferior à de uma mistura líquida ideal, sendo que para identificá-lo e caracterizá-lo, seu diagrama de fase deve ser conhecido (Martins; Pinho e Coutinho, 2019). Esse é classificado segundo os constituintes usados em sua preparação. Dos tipos I até III, envolvem um sal orgânico combinado com um sal metálico (Tipo I), um sal metálico hidratado (Tipo II) ou um doador de ligação de hidrogênio (HBD) (Tipo III). Já o tipo IV consiste em um sal metálico combinado com um HBD. O tipo V é obtido por meio da mistura de um aceptor de ligação de hidrogênio (HBA) com um HBD em uma razão molar determinada (Kfoury et al., 2022; Lima e Souza et al., 2024; Sulejmanović et al., 2025; Ghanbari-Kalajahi; Haghtalab, 2023). As pontes de hidrogênio reduzem o ponto de fusão da mistura em comparação aos componentes individuais, possibilitando a existência de um líquido à temperatura ambiente (Sergio de-la-Huerta-Sainz et al., 2025).

Esse ponto eutético representa a composição e temperatura mínima de fusão ao longo das duas curvas de fusão que se intersectam no equilíbrio sólido-líquido (Gamsjäger et al., 2008). Ainda segundo Martins, Pinho e Coutinho (2019), o DES não

se forma apenas em razões molares específicas, muitas vezes associadas a ligações de hidrogênio muito fortes, mas sim em uma faixa de fração molar para cada mistura.

O DES é um solvente sustentável com baixa ou nenhuma toxicidade, além de apresentar uma alta capacidade de solvatação e versatilidade (Benvenutti; Zielinski; Ferreira, 2019). Adicionalmente, esse possui as propriedades e polaridades ajustáveis de acordo com os constituintes hidrofóbicos ou hidrofílicos selecionados para a sua elaboração (Jagirani; Soylak, 2022). Os métodos de preparação são simples e incluem: o aquecimento, a evaporação, a moagem e a liofilização, além da não geração de resíduos (Gao et al., 2024; Sulejmanović et al., 2025).

Por conta dessas características vantajosas, nota-se o DES como o solvente da próxima geração, onde a literatura demonstra sua aplicação e seu potencial em diversos ramos da ciência (Hansen et al., 2020). Possuindo a capacidade de solubilizar diversos compostos, incluindo as substâncias polares e não polares, logo, tal poder de solvatação torna o DES favorável para as aplicações em processos de extração (Rabiei et al., 2024). Recentemente, os DESs estão sendo estudados como uma alternativa mais eficiente aos solventes convencionais para a extração de pigmentos de recursos naturais (Airouyuwa et al., 2024). Os estudos demonstram que esses melhoram o rendimento na extração de componentes bioativos de subprodutos de laranja, além de preservar a atividade antioxidante dos extratos (Nunes da Silva et al., 2024). Relata-se também a extração de polifenois, flavonoides e outros componentes bioativos de materiais vegetais (Szopa et al., 2024). Além disso, o emprego dos DESs em técnicas de microextração resultou na maior seletividade, recuperação, eficiência de extração e preservação do extrato (Khan et al., 2025). Além de extração de compostos bioativos (Fan et al., 2021; Wang et al., 2020b), esses podem ser empregados em áreas como da saúde e farmacêutica (Oliveira et al., 2023), bem como na química, petroquímica (Su et al., 2023) e biorrefinaria (Hilali et al., 2024). Uma área ainda pouco explorada é a combinação do DES com os processos de extração sob altas pressões, como por exemplo, os estudos de Benvenutti, Zielinski e Ferreira (2022a) e Benvenutti, Zielinski e Ferreira (2022b) que demonstram a extração por fluido pressurizado e, água subcrítica modificada por DES para recuperar a pectina e antocianina do subproduto da jabuticaba, possuindo os rendimentos de extração maiores do que a extração convencional. Logo, apresentando um potencial de aplicação na elaboração de alimentos.

A substituição dos solventes perigosos por alternativas mais seguras, como o DES, oferece uma abordagem ecologicamente correta alinhada aos 12 Princípios da Química Verde e 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (Bragagnolo et al., 2024). A utilização desse solvente emergente pode possibilitar um futuro seguro e verde para as várias indústrias (Dehaghani et al., 2024). Quando os DES é elaborado com os compostos de origem natural, temos que esse é denominado como NADES (*Natural Deep Eutectic Solvent*) (Sulejmanović et al., 2025). Os NADESs são formados por compostos naturais renováveis, uma vez que seus componentes são derivados de fontes sustentáveis, como as plantas e os microrganismos (Osch et al., 2019). Por exemplo, os terpenos e terpenoides estão sendo utilizados para a produção de DES /NADES e, na extração de substâncias bioativas de várias matérias-primas, sendo possível observar a potencial substituição dos solventes tradicionais por estes (Airouyuwa et al., 2024).

2.1.1 DES COMPOSTO POR MENTOL E EUCALIPTOL

O mentol, um álcool terpeno cíclico natural, é um dos principais componentes dos óleos essenciais da hortelã-pimenta (*Mentha piperita* L.), sendo amplamente utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e cosmética (Mansurov et al., 2025). Sua estrutura cristalina pode ser apresentada como os diferentes polimorfos sólidos, além de variações enantioméricas (L, D- e DL-), com diferentes temperaturas e entalpias de fusão (Štejfa et al., 2019). Entre os oito isômeros do mentol, destaca-se o L-mentol pelo seu característico efeito refrescante, associado a um odor e sabor mentolado intenso, o que o torna preferido em uma ampla gama de aplicações, como os aditivos alimentares e produtos de cuidados pessoais (Mansurov et al., 2025; Mushtaq et al., 2024). O eucaliptol (1,8-cineole), um terpenoide, está presente em vários óleos essenciais derivados de plantas, como o óleo de eucalipto, sendo empregado em muitos alimentos (Murad; Alqurashi, 2024; Baskaran et al., 2024). Como um solvente verde, é considerado um meio promissor e biocompatível para o desenvolvimento de diferentes sistemas (Kundu et al., 2023).

Segundo a literatura, emprega-se o L-mentol, um composto natural e economicamente viável, na formulação de misturas eutéticas destinadas à extração de biomoléculas a partir de resíduos. Além disso, os DESs à base de L-mentol são abordados como uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais usados em processos extrativos (Tereshatov et al., 2023; Chen et al., 2024; Díaz-Álvarez et al., 2023). Fan et al. (2021) avaliaram que esses DESs são solventes de extração verdes eficazes e não tóxicos, com a capacidade de extrair os compostos bioativos de materiais vegetais de forma eficaz. De acordo com Mota et al. (2026), o DES à base de monoterpenoides pode ser empregado como solvente sustentável para as diversas aplicações, como a obtenção de extratos de cascas de frutas e vegetais, a extração de compostos naturais de resíduos agroindustriais, a solubilidade em fármacos e a biorrefinaria de algas.

A formação do DES/NADES e a interação entre os seus componentes podem ser estudadas com a espectroscopia *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), já que os solventes eutéticos possuem os componentes capazes de associar-se entre si por meio de ligações de hidrogênio, sendo evidenciado pelos deslocamentos nos picos representativos das ligações envolvidas nos espectros (Abri et al., 2019). Comparando-se os espectros obtidos para o DES de L-mentol:eucaliptol com os de

compostos individuais, observa-se as semelhanças entre os espectros, contendo apenas algumas variações, como o deslocamento do grupo hidroxila do mentol que indica a formação do DES (Viñas-Ospino et al., 2024; Shaaban et al., 2023). Além disso, a *Análise Differential Scanning Calorimeter* (DSC) possibilita estudar as propriedades térmicas dos componentes individuais e de suas misturas, onde a medição da energia absorvida (processo endotérmico) permite medir a temperatura de fusão (Silva; Fabi, 2022). Estima-se uma temperatura de fusão próxima de -22,68 °C para o DES de L-mentol:eucaliptol (1:1) (Zamora et al., 2022). Zamora et al. (2022) também abordam que o DES de L-mentol:eucaliptol possui uma baixa densidade e viscosidade, além disso, o equilíbrio sólido-líquido previsto avaliou as composições eutéticas próximas das proporções molares de 1:1,5, entretanto, a proporção de 1:1 produziu a solução eutética em laboratório, assim, tal proporção de 1:1 foi considerada para o trabalho experimental. Strieder et al. (2024) também utilizaram a proporção 1:1 de L-mentol:eucaliptol para a síntese do DES e seu emprego na extração de compostos a partir de coprodutos lácteos de origem vegetal.

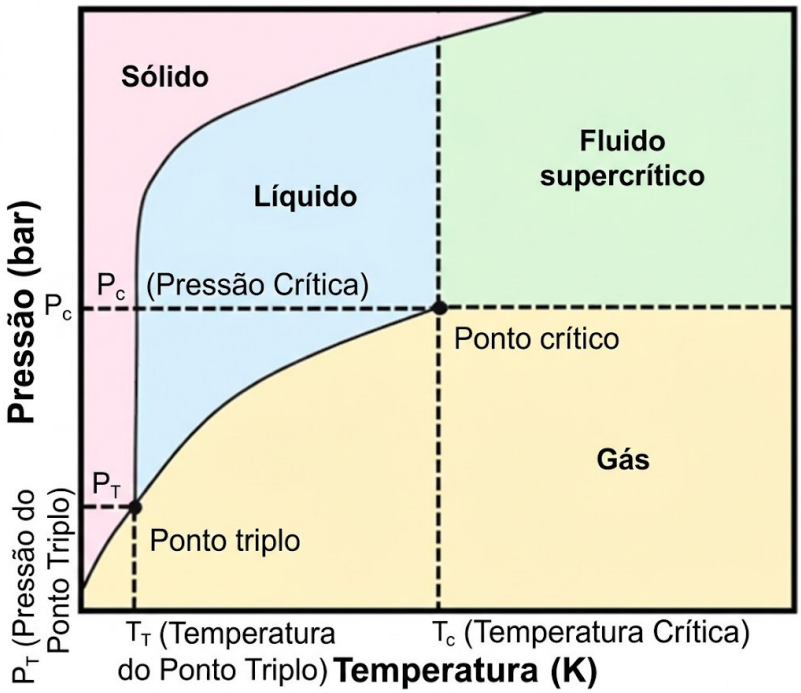
Trabalhos como os de Viñas-Ospino et al. (2023a), Viñas-Ospino et al. (2023b), Viñas-Ospino et al. (2023c) e Viñas-Ospino et al. (2024) demonstraram que o DES de L-mentol:eucaliptol na proporção 1:1 apresentou o desempenho de extração de carotenoides da casca de laranja semelhante ao hexano. Os extratos obtidos apresentaram os maiores rendimentos de carotenoides, além de exibirem uma elevada atividade antioxidante e alta estabilidade durante o período de armazenamento (Viñas-Ospino et al., 2023a, Viñas-Ospino et al., 2023b).

Cabe ressaltar que o potencial de extração desse DES pode ser combinado com os diversos métodos de extração, como o ultrassom, o micro-ondas e a tecnologia supercrítica. Uma das maiores desvantagens do DES é a sua alta viscosidade ocasionada pelas ligações de hidrogênio entre o HBA e HBD, logo, a eficiência de extração requer técnicas auxiliares, como a tecnologia supercrítica, sendo necessário os conhecimentos das propriedades termofísicas do DES sob as condições de temperatura e pressão (Huang et al., 2022; Jagirani; Soylak, 2022; Benito et al., 2023).

2.2 FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Define-se como fluido supercrítico qualquer substância que se encontra em condições de temperatura e pressão acima de seus respectivos valores críticos (Wang et al., 2020a). Pela Figura 1 a seguir, conforme a temperatura e pressão aumentam, a fase gasosa torna-se mais densa, já a densidade da fase líquida diminui. Uma vez no ponto crítico, as fases líquida e gasosa são idênticas, assim, acima do ponto crítico, o fluido é denominado como um fluido supercrítico (Costa; Neto, 2021). Os fluidos supercríticos têm despertado o interesse de diversas indústrias nas últimas décadas, sendo a extração com o fluido supercrítico uma das aplicações mais promissoras para a obtenção de compostos valiosos das matrizes sólidas de origem vegetal (Banafi et al., 2023). Tal popularidade de aplicação está relacionada às suas propriedades favoráveis, como a densidade ajustável, a capacidade de solvatação e as boas propriedades de transporte (Gutiérrez; Kruse, 2020).

Figura 1 – Diagrama de fases pressão-temperatura para uma substância pura

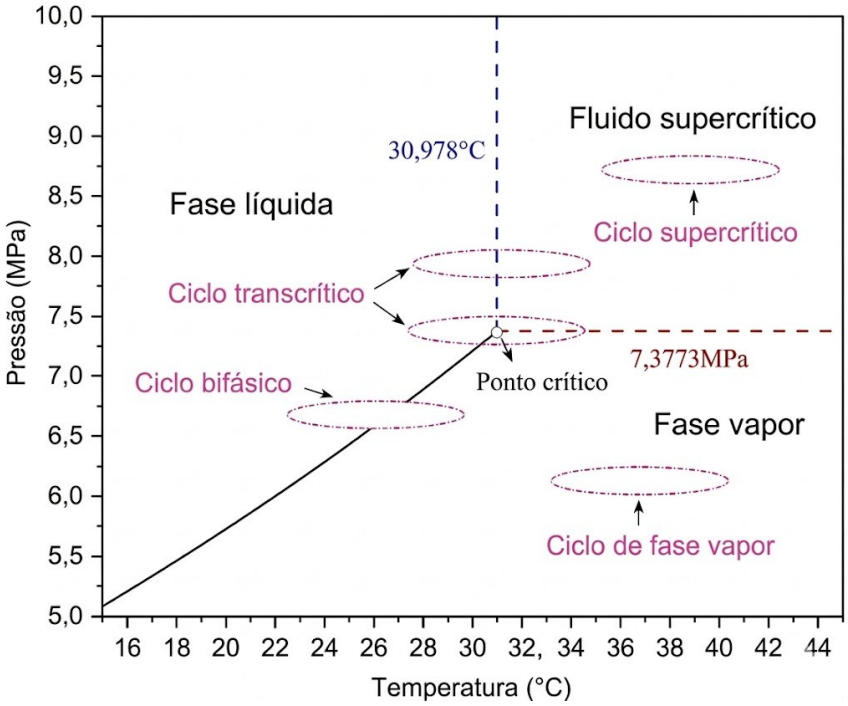


Fonte: Adaptado de Costa e Neto, 2021.

A extração com o dióxido de carbono (CO_2) supercrítico surgiu como uma tecnologia inovadora, especialmente, para a extração de compostos bioativos e

remoção de poluentes ambientais (Arumugham et al., 2021). Sabe-se que, a utilização do dióxido de carbono em seu estado supercrítico (Figura 2) tem substituído os solventes orgânicos altamente tóxicos em processos de extração, em virtude de sua alta compressibilidade, não toxicidade e não inflamabilidade (Vinitha et al., 2022). A região crítica do dióxido de carbono origina-se em torno de 31,1 °C e 73 atm. Nessas condições, o fluido comporta-se tanto como um gás quanto como um líquido, tendo a alta densidade de um líquido e a difusividade e viscosidade de um gás (Arumugham et al., 2021).

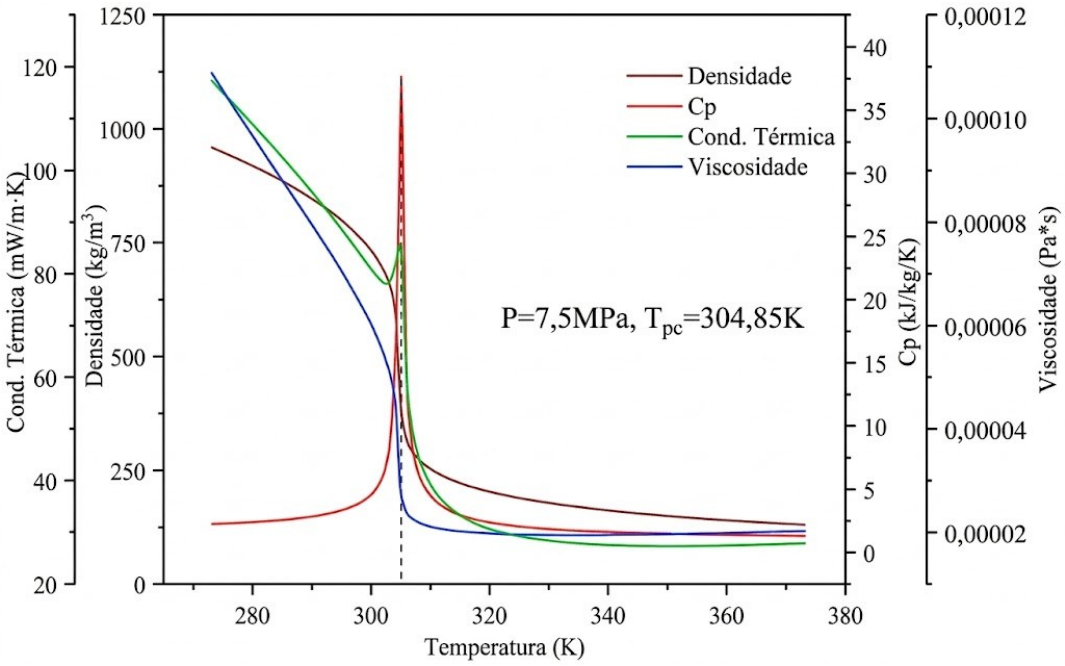
Figura 2 – Diagrama de fases do dióxido de carbono (CO_2)



Fonte: Adaptada de Luo et al., 2024.

Outrossim, as condições de temperatura e pressão regulam a densidade do dióxido de carbono, influenciando o rendimento e a seletividade dos componentes durante a extração (Arumugham et al., 2021). As propriedades físicas do dióxido de carbono (Figura 3) como a densidade, a viscosidade, o calor específico e a condutividade térmica sofrem mudanças significativas na região crítica (Luo et al., 2024).

Figura 3 – Variações das propriedades do dióxido de carbono (CO_2) supercrítico



Fonte: Adaptado de Luo et al., 2024.

Pérez et al. (2023) observaram que o dióxido de carbono é substancialmente solúvel em DES composto por mentol sob condições moderadas de temperatura e pressão. Al-Bodour et al. (2022) demonstraram que a solubilidade do dióxido de carbono em DES de mentol e eucaliptol (1:1) aumentou com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura. Strieder et al. (2025) utilizaram os solventes à base de terpenoides como o mentol:eucaliptol (1:1) com o dióxido de carbono supercrítico para extrair os ácidos graxos, os compostos bioativos e as proteínas dos resíduos da biorrefinaria de amêndoa e amendoim. Tal combinação possibilitou o aumento no rendimento da extração de compostos bioativos e lipídios, além de permitir o reaproveitamento do solvente empregado. Áreas ainda inexploradas apresentam novas oportunidades interessantes do ponto de vista tecnológico, como a investigação de suas propriedades termofísicas sob as diferentes condições de pressão e temperatura, bem como a combinação do DES à base de monoterpenoides com dióxido de carbono supercrítico e o estudo do seu equilíbrio de fases (Mota et al., 2026).

Santos et al. (2025) estudaram a extração de lipídios de larvas de *G. mellonella* por meio da combinação da extração com o dióxido de carbono supercrítico

e DES hidrofóbico de mentol e eucaliptol (1:1), possibilitando a maior eficiência no processo de extração. As relações entre as forças intermoleculares com as propriedades termofísicas do DES composto de mentol são mantidas sob condições de alta pressão, indicando a importância das ligações de hidrogênio na determinação das propriedades desses (Benito et al., 2023). Segundo a literatura, o comportamento de fases do sistema contendo o dióxido de carbono supercrítico com o DES de mentol:eucaliptol possui uma fase líquida homogênea sob altas pressões, ou seja, sendo homogênea nas condições de extração e potencializando a maior transferência de massa na extração com a tecnologia supercrítica (Strieder et al., 2025; Santos et al., 2025). Portanto, conhecer as propriedades termodinâmicas e os fenômenos de transporte dos fluidos é fundamental para a sua implementação em diferentes áreas (Sancho-Blasco et al., 2025).

2.3 EQUILÍBRIO E DIAGRAMA DE FASES EM ALTAS PRESSÕES

O conhecimento do comportamento e equilíbrio de fases é essencial para a compreensão de todos os processos que ocorrem em altas pressões (Dohrn et al., 2024). Esse conhecimento abrange desde a compreensão científica de processos naturais até a otimização de processos industriais que ocasiona na redução de custos de processamento (Peper; Fonseca; Dohrn, 2019). O desenvolvimento de estudos sobre o equilíbrio de fases a alta pressão, bem como as transições de fases e as interações entre os componentes nos sistemas sob pressão, temperatura e composição são importantes para a implementação em projetos de processos a alta pressão (Pereira, 2018). Sabe-se que a pressão, uma das variáveis de estado que determinam o equilíbrio termodinâmico, tem forte influência sob a existência e a composição das fases coexistentes, onde altas pressões possibilitam o aumento da solubilidade de substâncias em uma única fase, como o de líquidos e sólidos em um fluido supercrítico de alta densidade (Dohrn et al., 2024).

A aplicação de alta pressão contribui para os processos associados à redução do volume, como por exemplo, a transição de fase de vapor para líquido (Dohrn et al., 2024). Altas pressões de transições de fases nas quais um aumento da pressão de transição ocorre em função do aumento da temperatura se dá o nome de *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), isto é $(\partial P/\partial T)x > 0$. Nesse tipo de transição, supõe-se que ocorra uma redução das diferenças entre o volume livre do soluto e do

solvente com o aumento da pressão, fazendo com que os mesmos se tornem mais “compatíveis”. Já no caso em que ocorre um decréscimo na temperatura, tem-se o comportamento chamado de *Upper Critical Solution Temperature* (UCST) que é caracterizado pela diminuição da pressão de transição de fases com o aumento da temperatura, ou seja, $(\partial P/\partial T)x < 0$. Se as temperaturas estiverem entre o UCST e LCST, o sistema será miscível para todas as composições (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

O equilíbrio de fases é importante para os diversos processos a alta pressão empregando o dióxido de carbono como o solvente de extração ou meio de reação, sendo utilizado para o processamento de componentes alimentícios ou a produção de alimentos para o consumo humano (Balbinot Filho et al., 2023). Segundo a revisão bibliográfica de Dohrn et al. (2024), em torno de 47,1% de todos os sistemas binários avaliados no período da revisão de 2013-2016 contêm CO_2 como um dos componentes principais no equilíbrio de fases sob alta pressão. Dos 1204 sistemas binários publicados entre 2000 e 2004, 681 (57%) possuem o dióxido de carbono como um dos componentes nos sistemas (Dohrn; Peper; Fonseca, 2010). Dessa maneira, os dados experimentais de equilíbrios de fases em alta pressão com o dióxido de carbono ainda permanecem uma fonte indispensável na literatura (Dohrn et al., 2024). Mesmo que a obtenção precisa desses dados experimentais seja demorada e exija o conhecimento experimental na área (Fonseca; Dohrn; Peper, 2011).

Os estudos reportam que os lipídios (ácidos graxos, ésteres e triacilgliceróis) e óleos essenciais são os componentes alimentícios mais empregados no equilíbrio de fases, seguido dos sistemas contendo os biopolímeros (Balbinot Filho et al., 2023). Como por exemplo, Pérez et al. (2023) avaliaram o diagrama de fases a alta pressão e o equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema DES composto por mentol e timol com o dióxido de carbono a 20 MPa entre 308,15-333,15 K, sendo utilizado uma célula de volume variável.

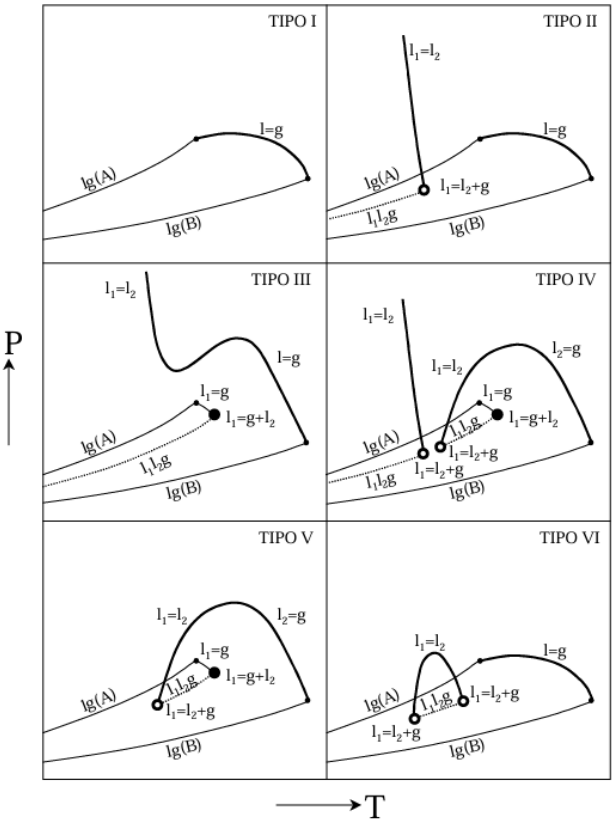
Al-Bodour et al. (2022) avaliaram a capacidade de absorção de dióxido de carbono em NADESs elaborados com o eucaliptol, o mentol, a carvona e o timol. Os resultados obtidos demonstraram que a solubilidade do dióxido de carbono em tais NADESs aumenta com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura. Estudos como de Santos et al. (2025) e Strieder et al. (2025) demonstraram que a transição de fases do sistema contendo CO_2 e DES Men:Eu (1:1) apresenta uma fase líquida

homogênea, contribuindo para o rendimento da extração em condições supercríticas. Todavia, ainda são limitados os estudos envolvendo o comportamento de fases de DES/NADES, principalmente, o composto por mentol e eucaliptol em combinação com o dióxido de carbono (Pérez et al., 2023).

2.3.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS BINÁRIOS

Os diagramas de equilíbrio de fases para os sistemas binários podem ser classificados segundo a classificação de Scott e Van Konynenburg (1970) em cinco tipos descritos qualitativamente a partir da equação de *van der Waals*. Já Rowlinson e Swinton (1982) apresentaram o sexto tipo encontrado normalmente em sistemas contendo água, onde a descrição só pode ocorrer por meio de funções potenciais. As diferenças observadas no comportamento de fases dessas misturas binárias podem ser relacionadas de forma qualitativa em termos das mudanças nas propriedades termodinâmicas próximas aos pontos críticos dos componentes (Van Konynenburg; Scott, 1980). A Figura 4 a seguir apresenta os seis tipos de classificação para os diagramas que podem ocorrer em função da assimetria molecular (diferença de tamanho, polaridade e funcionalidade molecular) entre os componentes dos sistemas. Todavia, com exceção do tipo I, todos os diagramas apresentam imiscibilidade líquido-líquido (LL).

Figura 4 – Diagramas de fases de sistemas binários



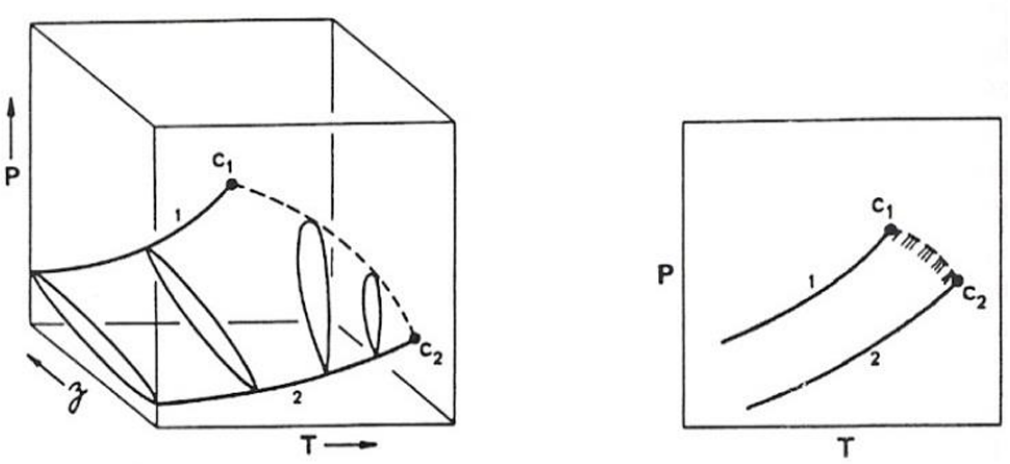
Fonte: Scott e Konynenburg, 1970.

Ainda segundo a Figura 4, l_1 ou l_2 indicam as fases líquidas com as composições diferentes; $l_1 l_2 g$ (líquido-líquido-vapor) é o equilíbrio trifásico; os pontos críticos da mistura ($l = g$) ilustram a curva formada por todos os pontos onde coexistem uma fase líquida e uma fase gasosa com a mesma composição; $l_1 = l_2$ ilustram a curva composta por duas fases líquidas; $l_1 = l_2 + g$ são os pontos nos quais duas fases líquidas críticas (com a mesma composição) estão em equilíbrio com uma fase gasosa; ; $l_1 = g + l_2$ apresenta a coexistência de uma fase líquida com uma fase gasosa (de igual composição) em equilíbrio com outra fase líquida. No caso de $l_1 = l_2 + g$ e $l_1 = g + l_2$, temos o desaparecimento de uma fase líquida na pressão e na temperatura que representam esses pontos.

Se ocorrer o aumento da temperatura, temos o *Upper Critical End Point* (UCEP), se ocorrer o desaparecimento por meio da redução da temperatura, temos o *Lower Critical End Point* (LCEP). Cabe ressaltar que esses pontos são diferentes dos pontos críticos da solução (UCST e LCST). O UCEP e LCEP demonstram o desaparecimento de uma fase líquida no equilíbrio trifásico líquido-líquido-vapor por causa das variações de temperatura (Rebelatto, 2018). Quando os componentes da mistura binária possuem a natureza química similar temos o diagrama de fases do tipo I, sendo observado em misturas de moléculas não polares como o dióxido de carbono e oxigênio (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

Na Figura 5 a seguir temos a representação gráfica do diagrama de fases do tipo I, onde C_1 e C_2 apresentam os pontos críticos de cada um dos componentes puros; a linha pontilhada são os pontos críticos da solução em diferentes composições fixadas da mistura envolvendo o componente 1 e 2; a curva de pressão de vapor do componente puro 1 é ilustrada pela linha contínua que termina em C_1; a curva de pressão do componente puro 2 é representada pela linha contínua que termina em C_2 (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

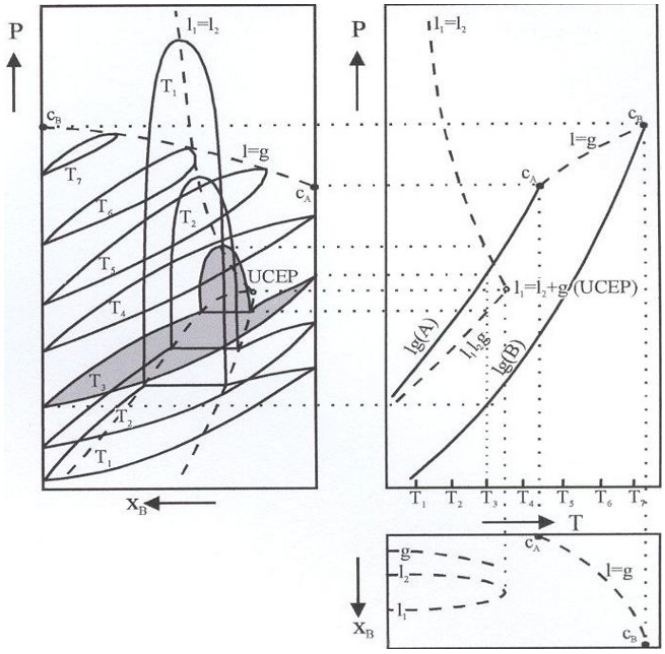
Figura 5 – Superfície *PTz* e projeção *PT* para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura binária com diagrama de fases do tipo I



Fonte: Prauznitz, Lichtenthaler e Azevedo, 1999.

Quanto ao diagrama de fases do tipo II, é notório que esse possui um comportamento semelhante ao tipo I, todavia, observa-se que há a formação de uma imiscibilidade LL em temperaturas inferiores a temperatura crítica do composto mais volátil da mistura (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999). A Figura 6 a seguir demonstra o diagrama de fases do tipo II por meio de diagramas *Px* e *PT*, onde a linha descontínua $l = g$ estendida de C_A até C_B une todos os pontos críticos da mistura binária, já a linha llg no diagrama *PT* une todos os pontos de equilíbrio trifásico. O diagrama *Px* mostra o comportamento de sete isotermas (com aumento de T_1 até T_7), sendo possível observar que em T_1, T_2 e T_3 há o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido (ELL), já em T_4 a T_7 há apenas o ELV (Rebelatto, 2018).

Figura 6 – Projeções *Px*, *PT* e *Tx* do diagrama de fases do tipo II

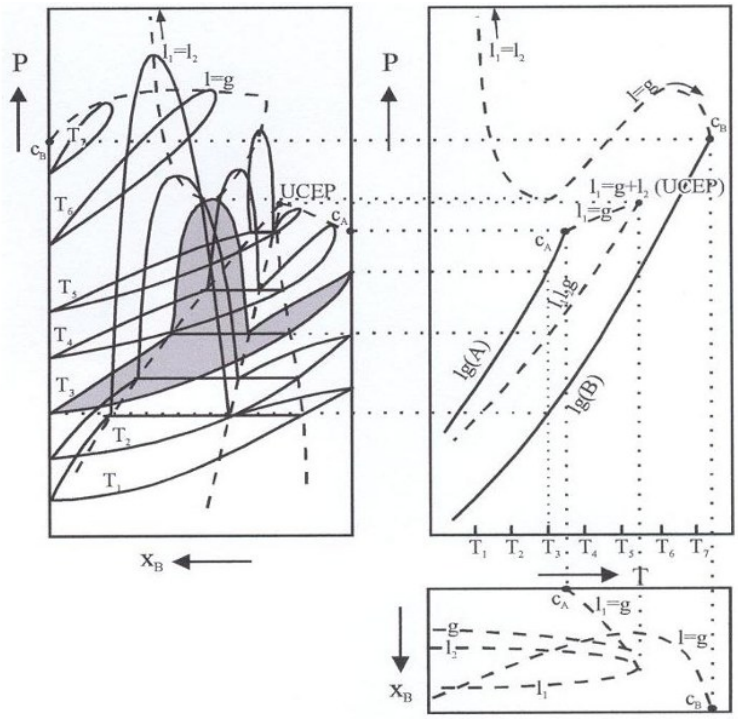


Fonte: Espinosa, 2001 apud Ndiaye, 2004.

Adicionalmente, ainda pela Figura 6, nota-se que as isotermas abaixo das temperaturas críticas dos compostos A e B interceptam os eixos verticais nas pressões de vapor dos componentes puros. Para as isotermas acima do ponto crítico do componente A, observa-se um ponto crítico de mistura cada vez mais perto de B à medida que ocorre o aumento na temperatura. Avaliando a isoterma T_3, a fase vapor está em equilíbrio com a fase líquida quando sob baixas pressões, logo, o aumento da pressão provoca a divisão da fase líquida em duas, l_1 e l_2, de composições diferentes, havendo uma pressão com as três fases em equilíbrio para cada temperatura. Por fim, o ELL diminui de acordo com o aumento da temperatura até a segunda fase líquida desaparecer, atingindo o ponto $l_1 = l_2 + g$ ou UCEP (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999; Ndiaye, 2004; Bender, 2014).

O diagrama de tipo III possui a interseção de regiões de coexistência de fases, bem como uma linha divergente de pontos críticos. Nesse caso, na região trifásica tem-se as condições muito próximas às do ponto crítico do componente mais volátil, assim, a imiscibilidade LL da mistura é significante enorme. Pela Figura 7 a seguir, visualiza-se a evolução da imiscibilidade LL em diferentes temperaturas, onde o eixo da linha crítica ELL desloca-se para as temperaturas mais elevadas, sendo capaz de interceptar a linha crítica do ELV e dividi-o em duas ramificações (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

Figura 7 – Projeções *Px*, *PT* e *Tx* do diagrama de fases do tipo III



Fonte: Espinosa, 2001 apud Ndiaye, 2004.

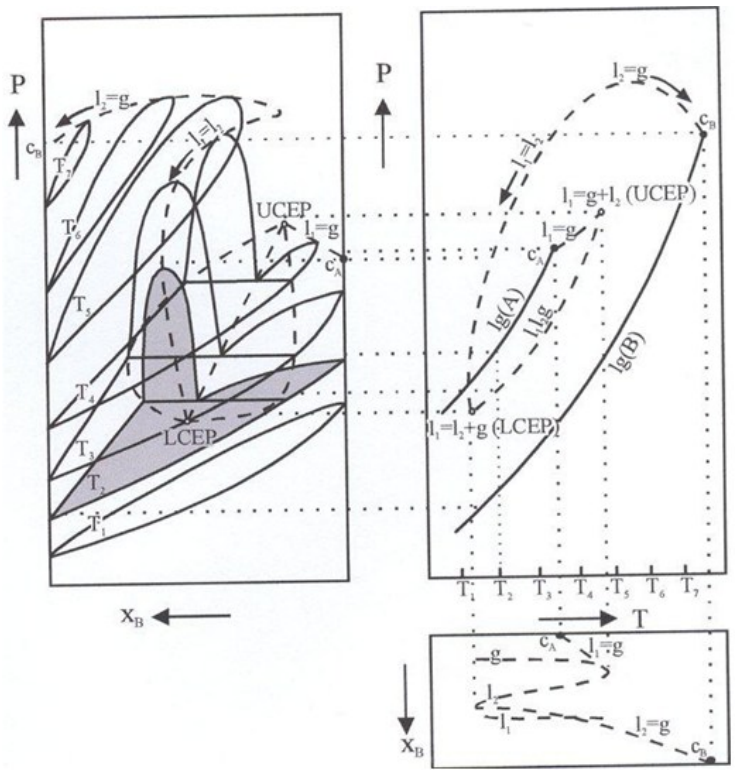
A primeira ramificação começa no ponto crítico do componente menos volátil e vai até a linha l_1= l_2 quando sob altas pressões. A segunda ramificação tem início no ponto crítico do composto mais volátil até interceptar a linha trifásica no ponto l_1= $g + l_2$ ou UCEP. Observa-se ainda na Figura 7 pelo diagrama *Px* a influência do aumento de temperatura a partir de C_B na alteração da forma da região bifásica, passando de equilíbrio lg para ELV, estendendo-se desde do ponto crítico do componente menos volátil até a zona de alta pressão (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

O diagrama de fases do tipo IV (Figura 4) apresenta uma interseção de regiões de coexistência de fases e possui uma linha crítica que vai do início do ponto crítico do composto menos volátil até convergir com a linha de equilíbrio trifásico, onde uma transição continua de lg a ll pode ser visualizada no diagrama. Tal sistema contém um ELL que desaparece no ponto l_1= $g + l_2$ quando sob baixas temperaturas, característica do UCEP. Outrossim, nesse mesmo sistema quando sob altas temperaturas, temos a presença do ponto l_1= $l_2 + g$ no surgimento de uma segunda fase líquida, característica do LCEP, no qual o equilíbrio trifásico atinge um terceiro

ponto $l_1 = l_2 + g$ onde o desaparecimento de uma das fases líquida significa a presença de um segundo UCEP (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999; Ndiaye, 2004).

Segundo a Figura 8, uma semelhança é encontrada entre o diagrama do tipo IV e o tipo V. Desse modo, o diagrama de fases do tipo V é o diagrama do tipo IV com o LCEP oculto devido à presença de uma fase sólida no sistema. Observa-que na Figura 8 com as projeções *Px*, *PT* e *Tx* para um sistema binário de comportamento pertencente ao tipo V, ao contrário do diagrama do tipo IV, os líquidos são completamente miscíveis abaixo do LCEP (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999; Ndiaye, 2004).

Figura 8 – Projeções *Px*, *PT* e *Tx* do diagrama de fases do tipo V



Fonte: Espinosa, 2001 apud Ndiaye, 2004.

Por último, o diagrama de fases do tipo VI (Figura 4) é visualizado principalmente nos sistemas binários contendo os componentes com algum grau de associação. Nota-se que uma região de imiscibilidade LL com uma linha crítica que se inicia em um LCEP e converge para um UCEP. Não só isso, a linha crítica $l = g$ assemelha-se a ilustrada no diagrama do tipo I. Tal comportamento é encontrado em misturas onde um (ou ambos) componente é auto associado por ligações de

hidrogênio. Logo, na imiscibilidade LL, a linha trifásica slg pode interceptar a linha de equilíbrio llg, provocando modificações nos diagramas presentes na Figura 4 (Rebelatto, 2018; Bender, 2014).

2.3.2 MÉTODO SINTÉTICO VISUAL PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES

Segundo a literatura, existem diversos métodos diferentes para obter os dados de equilíbrio de fase sob alta pressão (Dohrn et al., 2024). No geral, as três categorias (dinâmicos, estáticos e com recirculação) podem ser utilizadas para investigar o equilíbrio multifásico, bem como o método empregado (extrativo, contínuo, sintético ou analítico) para analisar a composição das fases ou a maneira que uma fase se desloca em relação a outra (Dohrn; Brunner, 1995; Dariva, 2000). Para os métodos estáticos sintéticos, temos que o sistema é fechado e as análises das fases são realizadas por técnicas não intrusivas (Dariva, 2000). A porcentagem de utilização dos métodos sintéticos para o equilíbrio de fases apresentou um aumento de 29% no primeiro período (1988–1993) para 62% no quarto período (2005–2008, já 64,3% dos estudos utilizaram o método sintético-visual nesse mesmo período da revisão (Dohrn et al., 2024).

Nesse método, a célula de equilíbrio, uma vez carregada, permanece fechada até o equilíbrio ser atingido e as composições das fases em equilíbrio são determinadas de forma indireta, a composição global é conhecida devido a introdução na célula de quantidades pré-determinadas de cada componente, sem a necessidade de realizar amostragem (Debien, 2014). Logo, um sistema de composição precisamente conhecida é preparado e o comportamento das fases é visualizada em uma célula de equilíbrio, enquanto algumas propriedades (como a pressão e temperatura) são medidas quando o estado de equilíbrio de fases é atingido (Dohrn et al., 2024; Peper; Fonseca; Dohrn, 2019).

A célula de equilíbrio de volume variável para tal método é composta por uma janela de safira, que permite a visualização interna, e um pistão que garante a variação do volume usadas para alterar a pressão sem alterar a composição geral (Debien, 2014; Dohrn et al., 2024). O método sintético-visual consiste inicialmente do aumento da pressão do sistema até a formação de uma única fase, seguido da redução da

mesma, até o aparecimento ou desaparecimento de bolhas, turvamento da solução ou um menisco (Dohrn et al., 2024; Debien, 2014; Peper; Fonseca; Dohrn, 2019).

2.4 EMPREGO DA MODELAGEM TERMODINÂMICA NO EQUILÍBRIO DE FASES

Os métodos computacionais empregados para a modelagem no equilíbrio de fases fizeram progressos significativos nas últimas décadas, todavia, independentemente da capacidade preditiva de um modelo termodinâmico elaborado, os dados experimentais são necessários para a sua validação (Dohrn et al., 2024). A determinação das condições de temperatura, pressão e composição onde ocorre o equilíbrio termodinâmico (igualdade das fugacidades de cada componente em todas as fases) é realizada por meio de cálculos de fugacidade utilizando os modelos empíricos ou baseados em modelos moleculares simplificados (equação de estado de *van der Waals* e coeficientes de atividade) (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

Dos modelos termodinâmicos mais empregados, a equação de estado (EDE) cúbica de Peng-Robinson (PR) é derivada da teoria de *van der Waals*, possuindo uma predição do comportamento de fases muito ampla, resultado da sua simplicidade matemática (Medeiros; Tellez-Arredondo, 2008). A junção das EDE clássicas com as regras de mistura é uma ferramenta confiável para aprimorar a modelagem de sistemas com comportamentos de fase complexos e multicomponentes (Balbinot Filho et al., 2023). Embora a modelagem termodinâmica possibilite na redução do número de experimentos, temos que a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases é de suma importância para o ajuste dos parâmetros do modelo de interação na modelagem (Dohrn; Brunner, 1995).

2.4.1 EQUAÇÃO DE ESTADO CÚBICA E REGRAS DE MISTURA

A equação de estado cúbica (forma polinomial) em relação ao volume é proveniente da função e partição generalizada de *van der Waals* por meio das ferramentas da termodinâmica estatística, onde a relativa facilidade de resolução dessa equação justifica a sua popularidade (Sandler, 1999; Bender, 2014). A equação de Peng e Robinson (1976) é um dos modelos mais usados na representação do equilíbrio de fases a altas pressões, sendo largamente difundidas e usadas na indústria, uma vez que proporcionam uma estrutura matemática relativamente simples

com boa capacidade de predição para as misturas compostas por componentes de caráter apolar ou fracamente polar (Rebelatto, 2018).

As equações de estado cúbicas tipo *van der Waals* são representadas por meio da seguinte equação geral (Reid; Prausnitz; Poling, 1987):

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2+ubv+qb^2} = 0 \tag{2.1}$$

Dessa maneira, fixando os valores de u = 2 e q = -1, temos que a Equação de estado cúbica de Peng-Robinson (Equação 2.2) é obtida:

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{[v(v+b)+b(v-b)]} \tag{2.2}$$

Para a equação de estado cúbica de Peng-Robinson temos também que:

$$a = \frac{0{,}45724R^2T_c^2}{P_c}[1 + (0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})]^2 \tag{2.3}$$

$$b = 0{,}07779607\frac{RT_c}{P_c} \tag{2.4}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{2.5}$$

Onde P é a pressão absoluta do sistema; T é a temperatura absoluta; v é o volume molar; a é o parâmetro de energia (medida das forças de atração intermoleculares); b é o parâmetro de covolume (medida do tamanho da molécula); ω é o fator acêntrico; T_c é temperatura crítica do componente; P_c é a pressão crítica do componente e T_r é a temperatura reduzida (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999). Peng e Robinson (1976) abordam que os parâmetros devem ser expressáveis em termos de propriedades críticas e fator acêntrico, bem como o modelo deve ter razoável precisão próximo ao ponto crítico, além das regras de mistura não empregarem mais de um único parâmetro de interação binário, que devem ser independentes da temperatura, pressão e composição. Observando tais equações (2.1 a 2.5), é notável a dependência apenas de três parâmetros para cada componente presente na mistura, sendo esses: a pressão crítica, a temperatura crítica e o fator acêntrico. Segundo Elliot e Lira (1999), por meio da equação de Peng-

Robinson é possível predizer com precisão os dados do ELV, já que o fator acêntrico especifica a curva de pressão de vapor do componente.

De acordo com o levantamento realizado por Balbinot Filho et al. (2023), a equação de estado de Peng-Robinson combinada com as regras de mistura do tipo *van der Waals* ainda é o principal modelo termodinâmico aplicado para modelar o equilíbrio de fases, apesar desse apresentar algumas limitações correlativas em relação a misturas multicomponentes contendo moléculas polares. Como os sistemas aqui estudados possuem mais de um componente, o emprego de regra de mistura é essencial, pois essa relaciona os pares de componentes presentes na mistura (Bender, 2014). Na sequência são apresentadas as regras de misturas utilizadas neste trabalho:

A regra de mistura de *van der Waals* (regra de mistura quadrática) biparamétrica (vdW) possui dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) para a obtenção dos parâmetros *a* e b (Bender, 2014). As seguintes equações 2.6 a 2.9 apresentam esses parâmetros a serem obtidos:

$$a = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j a_{ij} \tag{2.6}$$

$$b = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j b_{ij} \tag{2.7}$$

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0,5}(1 - k_{ij}) \tag{2.8}$$

$$b_{ij} = 0{,}5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \tag{2.9}$$

Onde a_{ij} é o parâmetro atrativo entre as moléculas dos componentes i e j; b_{ij} é o parâmetro de repulsão entre as moléculas do sistema; os parâmetros a_{ii}, a_{jj}, b_{ii} e b_{jj} são individuais para cada um dos componentes puros do sistema; k_{ij} (energia de atração entre as moléculas da mistura) e l_{ij} (energia de repulsão entre tais moléculas) são os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura (Orbey; Sandler, 1998; Bender, 2014).

A regra de mistura de *Wong-Sandler* (WS) (Wong; Sandler, 1992) combina uma EDE cúbica com um modelo de energia em excesso (GE), incorporando o modelo de coeficiente de atividade NRTL (*Non-Randon-Two-Liquid*). Sendo imposto que a energia livre de Helmholtz em excesso na EDE à pressão infinita ($a_{\infty}^{E,EDE}$), seja igual a mesma propriedade calculada a partir de um modelo de energia livre em excesso, assim como o modelo de coeficiente de atividade NRTL, ou seja:

$$a_{\infty}^{E,EDE} = a_{\infty}^{E} \tag{2.10}$$

A equação 2.11 a seguir apresenta a regra de mistura de WS com o modelo NRTL (2.12) proposto por Renon e Prausnitz (1968) para o cálculo da energia livre molar de Gibbs em excesso:

$$\left(b_{ij} - \frac{RT}{v-b}\right) = \frac{1}{2}\left(b_{ii} - b_{jj}\right) - \frac{\sqrt{a_{ii}a_{jj}}}{RT}(1 - k_{ij}) \tag{2.11}$$

$$\frac{G^{EX}}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \frac{\sum_{i=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^{nc} G_{ij} x_i} \tag{2.12}$$

Os parâmetros *a* e *b* são dados a partir das seguintes equações segundo Castier e Sandler (1997):

$$\frac{a}{RT} = Q\frac{D}{1-D} = Db \tag{2.13}$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \tag{2.14}$$

$$D = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT}\right) \tag{2.15}$$

Já para a EDE-PR, a constante c é:

$$c = -\frac{1}{\sqrt{2}} ln\left(1 + \sqrt{2}\right) \tag{2.16}$$

$$a_{\infty}^{E} = G^{Ex(T,P,X)} \tag{2.17}$$

$$Q = \frac{a_{\infty}^{E}}{cRT} + \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i a_{ii}}{RTb_i} \tag{2.18}$$

Para a equação 2.12, temos que os G_{ij} e G_{ji} são obtidos pelas Equações 2.22 e 2.23, e os τ_{ij} e τ_{ji} são calculados pelas seguintes equações:

$$G_{ij} = exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \tag{2.19}$$

$$G_{ji} = exp(-\alpha_{ij}\tau_{ji}) \tag{2.20}$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \tag{2.21}$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} \tag{2.22}$$

Os Δg_{ij} e Δg_{ji} são parâmetros relacionados à energia característica da interação entre as moléculas do tipo i e j; α_{ij} é o parâmetro relacionado com a aleatoriedade da mistura. Os parâmetros Δg_{ij}, Δg_{ji}, k_{ij} e α_{ij} são específicos para um par de partículas das espécies i e j, sendo independentes da composição e da temperatura (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999). Por fim, o coeficiente de atividade para uma solução multicomponente expresso em termos do modelo NRTL é obtido por meio da Equação 2.23:

$$ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_i G_{ij}}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^{nc} \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \right) \tag{2.23}$$

2.5 CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DO ESTADO DA ARTE

Segundo os resultados promissores apresentados na revisão de literatura, temos que o DES à base de L-mentol e eucaliptol é descrito como um solvente sustentável e não tóxico, sendo visto como uma alternativa aos solventes orgânicos tradicionais, além de serem aplicados em diversas áreas, como na indústria de alimentos e química. A combinação do DES de mentol e eucaliptol (1:1) com a tecnologia supercrítica para os processos de extração foi reportado recentemente por Strieder et al. (2025) e Santos et al. (2025). Todavia, nenhum estudo detalhado envolvendo o estudo e a modelagem do equilíbrio de fases desse solvente com dióxido de carbono supercrítico foi encontrado na literatura aberta.

A determinação dos dados de equilíbrio de fases, bem como a modelagem termodinâmica envolvendo o dióxido de carbono supercrítico com o DES de mentol e eucaliptol (1:1) ainda não foi relatada na literatura, definindo assim o caráter inovador desse estudo. A necessidade dos conhecimentos termodinâmicos e dos parâmetros operacionais do DES de mentol e eucaliptol (1:1) sob alta pressão justifica o estudo do equilíbrio de fases dos sistemas contendo esse solvente em meio supercrítico empregando o dióxido de carbono. Além disso, a predição do comportamento do equilíbrio de fases desses sistemas por meio da modelagem termodinâmica possibilita nessa obtenção das melhores condições operacionais sob alta pressão.

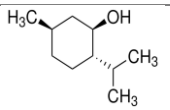
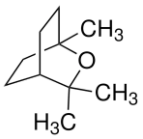
Dessa maneira, a seção a seguir apresenta os materiais e métodos utilizados para a determinação e modelagem dos dados experimentais do equilíbrio de fases dos sistemas avaliados nesse trabalho.

3 . MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O L-mentol (Men, n° CAS 2216-51-5) e eucaliptol (Eu, n° CAS 470-82-6) foram adquiridos na Sigma-Aldrich (Estados Unidos da América). O dióxido de carbono (n° CAS 124-38-9, 99,9% de pureza mínima, líquido) foi adquirido na White Martins S.A (Brasil) em um cilindro de 25 kg. A Tabela 1 apresenta as características das substâncias utilizadas neste estudo.

Tabela 1 – Composto, número CAS, fórmula molecular, estrutura molecular e pureza das substâncias empregadas neste estudo

Composto	n° CAS[a]	Fórmula molecular	Estrutura molecular	Pureza (%)[a]
L-mentol	2216-51-5	$C_{10}H_{20}O$		≥99%
Eucaliptol	470-82-6	$C_{10}H_{18}O$		≥99%
Dióxido de carbono	124–38–9	CO_2		≥99,9%

Legenda: [a] Informações fornecidas pelos fornecedores.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO DES

3.2.1.1 PREPARO DO DES

A mistura de L-mentol (HBD) e eucaliptol (HBA) foi mensurada numa balança de precisão (Marca: Shimadzu, Modelo: AY220) com a precisão de 0,0001 g, sendo preparada em um frasco com tampa de rosca na proporção molar de 1:1 empregada na literatura (Strieder et al., 2025; Santos et al., 2025). Agitou-se e aqueceu-se a mistura resultante em um uma chapa de aquecimento magnética a 60 °C por cerca de 15 a 20 min até a obtenção de um líquido claro.

3.2.1.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – *FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY* (FTIR)

Para a análise do espectro de absorção e das bandas referentes aos grupos funcionais das amostras (L-mentol, eucaliptol, DES Men:Eu (1:1), DES Men:Eu (1:1) após o processo sob alta pressão e, L-mentol e eucaliptol após o processo sob alta pressão), utilizou-se o espectrômetro Spectrum Two FT-IR da marca Perkin Elmer em um intervalo de 4000-550 cm^{-1}. A amostra sólida (L-mentol) foi preparada segundo a técnica da pastilha de brometo de potássio (KBr).

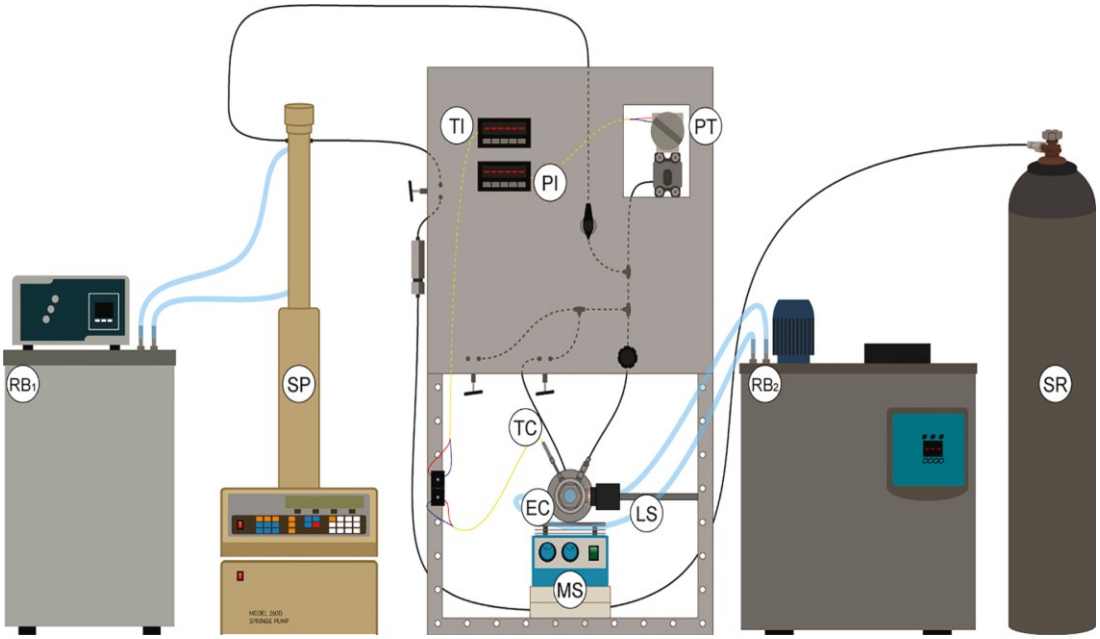
3.2.1.3. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – *DIFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY* (DSC)

Para a realização das análises de DSC e do comportamento térmico das amostras (L-mentol, eucaliptol e DES Men:Eu (1:1)), empregou-se o calorímetro de varredura diferencial DSC 6000 AS da marca Perkin Elmer, sob atmosfera de nitrogênio gasoso para as temperaturas entre -64,5 e 300 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

3.2.2 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO

Empregou-se o método sintético visual para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas avaliados. Adicionalmente, tanto a metodologia quanto o aparato experimental utilizado foram validados em outros trabalhos para os diversos sistemas, sendo esses: (Girardi et al., 2023; Rebelatto et al., 2023). Tal método consiste na visualização das transições de fases em uma mistura com composição fixa conhecida. A Figura 9 a seguir demonstra o aparato experimental do equilíbrio de fases a alta pressão.

Figura 9 – Aparato do equilíbrio de fases a alta pressão

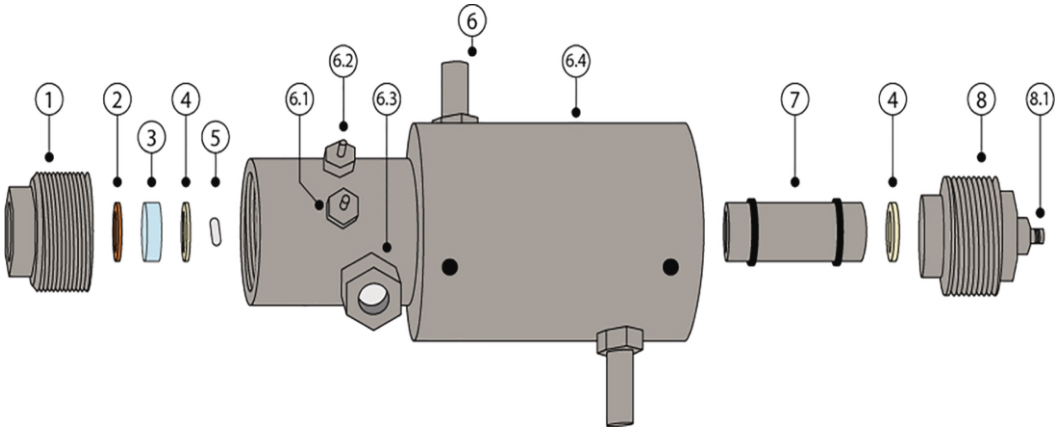


Fonte: Girardi et al., 2023.

Legenda: (SR) reservatório do solvente; (RB) banho de recirculação frio; (RB) banho de recirculação quente; (SP) bomba seringa; (EC) célula de equilíbrio; (MS) agitador magnético; (LS) fonte de luz; (TI) indicador de temperatura; (TC) termopar; (PI) indicador de pressão; (PT) transdutor de pressão.

O aparato (Figura 9) consiste de um reservatório de solvente contendo dióxido de carbono, além do banho de recirculação frio para manter a temperatura constante de 280,15 K na camisa da bomba seringa de alta pressão (Marca: ISCO, Modelo: 260D). Essa bomba seringa permite a alimentação de solvente na célula e o controle da pressão no pistão. O aparato também apresenta uma válvula de esfera instalada por segurança no centro da placa da bancada, podendo ser fechada para separar a bomba seringa no caso de vazamento de gás na célula, bem como uma outra válvula de esfera usada para despressurizar o sistema na finalização do experimento. Adicionalmente, o banho com recirculação quente é utilizado para o aquecimento da célula. A Figura 10 a seguir apresenta a célula de equilíbrio de volume variável.

Figura 10 – Célula de equilíbrio



Fonte: Girardi et al., 2023.

Legenda: (nº 1) rosca frontal; (nº 2) anel de cobre; (nº 3) janela de safira frontal; (nº 4) anel de vedação; (nº 5) barra magnética; (nº 6) célula de visualização de volume variável; (nº 6.1) conexão de alimentação; (nº 6.2) conexão do termopar; (nº 6.3) janela de safira lateral; (nº 6.4) camisa da célula de equilíbrio; (nº 7) pistão; (nº 8) rosca traseira; (nº 8.1) conexão da rosca traseira.

Em relação a célula de equilíbrio de volume variável (Figura 10), temos que essa é constituída de aço inoxidável. A janela de safira frontal da célula permite a visualização interna, já a janela de safira lateral possibilita a entrada da fonte de luz. A conexão da alimentação é conectada a uma válvula micrométrica que possibilita o fluxo do solvente até a célula, sendo controlado pela bomba seringa. Na conexão da rosca traseira, o dióxido de carbono aplica a pressão no pistão da célula devido a abertura da válvula de esfera. Além dos indicadores de temperatura e pressão como o termopar e transdutor de pressão que mede a pressão aplicada na célula pelo pistão, bem como o agitador magnético que provoca a homogeneização do sistema devido ao movimento da barra magnética dentro da célula.

O experimento inicia-se com a transferência do dióxido de carbono do cilindro até a câmara interna da bomba seringa, assim, o solvente adicionado é utilizado como o componente do sistema e fluido pressurizador. Em seguida, a pressão na bomba seringa é ajustada para 15 MPa e a temperatura no banho de recirculação frio é mantida em 280,15 K, uma vez que nessas condições de pressão e temperatura o valor da densidade do dióxido de carbono é conhecido, possibilitando o controle do volume adicionado na célula de equilíbrio. Dessa forma, a linha é então pressurizada.

Para a montagem da célula de equilíbrio de fases, temos que o pistão é inserido de forma que esse possa deslizar internamente e ao mesmo tempo impedir a passagem de fluido entre a parte frontal e traseira da célula. Logo, a barra de agitação

magnética e a massa dos componentes ou solvente conhecida é adicionada no interior da célula. A massa dos componentes e do solvente foi mensurada na balança de precisão. Após isso, a célula é fechada e colocada sobre o agitador magnético.

Adicionalmente, a carga de dióxido de carbono é adicionada na célula até o valor desejado, sendo calculada pelo decréscimo do volume interno do cilindro da bomba seringa. Vale ressaltar, que a composição final do sistema na célula de equilíbrio é ajustada por meio dessa alimentação de dióxido de carbono. Em uma etapa posterior, a pressão da bomba seringa é reduzida até 5,5 MPa e, por meio da conexão da rosca traseira, o solvente entra em contato com o fundo do pistão para pressurizar o sistema. Por fim, as mangueiras de silicone conectam o banho de recirculação quente à célula encamisada.

A determinação do equilíbrio de fase foi realizada sob as temperaturas fixas de 313,15, 323,15 e 333,15 K para cada composição do sistema, sendo que o uso de temperaturas moderadas como essas é essencial para preservar os compostos sensíveis ao calor durante os processos sob altas pressões. A composição do sistema em base molar foi fixada no dióxido de carbono no intervalo de frações molares de 0,60 até 0,99, tais frações são necessárias para garantir a homogeneização do sistema bem como a sua operação na região do equilíbrio.

Para a obtenção dos dados, inicialmente aumentou-se a pressão na célula de equilíbrio por meio da bomba seringa para a obtenção de uma fase única e homogênea, promovida pelo deslocamento do pistão e da agitação magnética. Em seguida, mantendo a temperatura constante e ainda com o auxílio da bomba seringa, realizou-se a despressurização (0,3 MPa/min) do sistema até o surgimento de uma nova fase.

O ponto de bolha (PB) representa a pressão onde é possível visualizar o aparecimento da primeira bolha de vapor no topo da célula a partir desse decréscimo da pressão. O ponto de orvalho (PO) ocorre por meio do surgimento de uma fina névoa no topo da célula. O equilíbrio líquido-líquido (ELL) é caracterizado pelo aparecimento de uma nova fase no topo da célula, acompanhado de um turvamento imediato. Por meio da redução da pressão nessas mesmas condições, o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) ocorre com a visualização de uma terceira fase vapor no topo da célula. Para garantir a condição de equilíbrio, as transições de fases devem ser verificadas mantendo a pressão e temperatura constante por um período de tempo. O procedimento foi repetido 3 vezes para a verificação da reprodutibilidade dos dados.

As isotermas de pressão por composição para cada temperatura foram elaboradas por meio dos valores obtidos do ponto PB, PO, ELL e ELLV.

3.2.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Para a formulação do problema de equilíbrio, temos que a formulação phi-phi (φ-φ) foi empregada neste estudo uma vez que esse tipo de formulação possibilita que ambas as fases sejam modeladas empregando a mesma equação de estado. Além disso, o critério de isofugacidade guia às formulações phi-phi (φ-φ) (Equação 3.1), sendo principalmente empregada para os cálculos de ELV sob altas pressões (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

$$y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l \tag{3.1}$$

Onde ϕ_i^v é o coeficiente de fugacidade para a fase vapor e ϕ_i^l é o coeficiente de fugacidade para a fase líquida.

A equação de estado de Peng-Robinson (Equação 2.2 a 2.5) com a regra de mistura de *van der Waals* (Equação 2.6 a 2.9) e *Wong-Sandler* (Equação 2.11 a 2.23) com os parâmetros de interação foram utilizadas para correlacionar os dados obtidos experimentalmente, uma vez que tais modelos são os principais empregados para modelar o equilíbrio de fases sob alta pressão.

Conduziu-se o modelo empregando um código FORTRAN descrito por Ferrari et al. (2009) para a estimação dos parâmetros de interação binária k_{ij} e l_{ij} utilizando o método Simplex para minimizar a função objetivo (OF) (Equação 3.2), assim, sendo calculado as composições das fases e pressões de saturação dos sistemas no equilíbrio. Essa OF converge por meio de dois algoritmos numéricos de otimização que inicialmente, realiza uma busca inicial dos valores dos parâmetros e depois aprimora a busca por meio do algoritmo de otimização Simplex, reduzindo a possibilidade da convergência para um mínimo local (Rebelatto, 2018). Além disso, os valores de pressão calculados foram comparados com os obtidos no experimento, já os desvios foram obtidos pelo desvio absoluto médio (MAD) (Equação 3.3) e desvio quadrado médio (RSMD) (Equação 3.4).

$$OF = \sum_{i}^{nobs}(P_i^{calc} - P_i^{exp})^2 \quad (3.2)$$

$$MAD = \sum_{i=1}^{nobs} \frac{|P_i^{cal} - P_i^{exp}|}{nobs} \quad (3.3)$$

$$RMSD = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{cal} - P_i^{exp})^2}{nobs}} \quad (3.4)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO DES

As Figuras 11, 12 e 13 a seguir apresentam os espectros FTIR para o L-mentol, eucaliptol e DES Men:Eu (1:1).

Figura 11 – Espectro FTIR do L-mentol

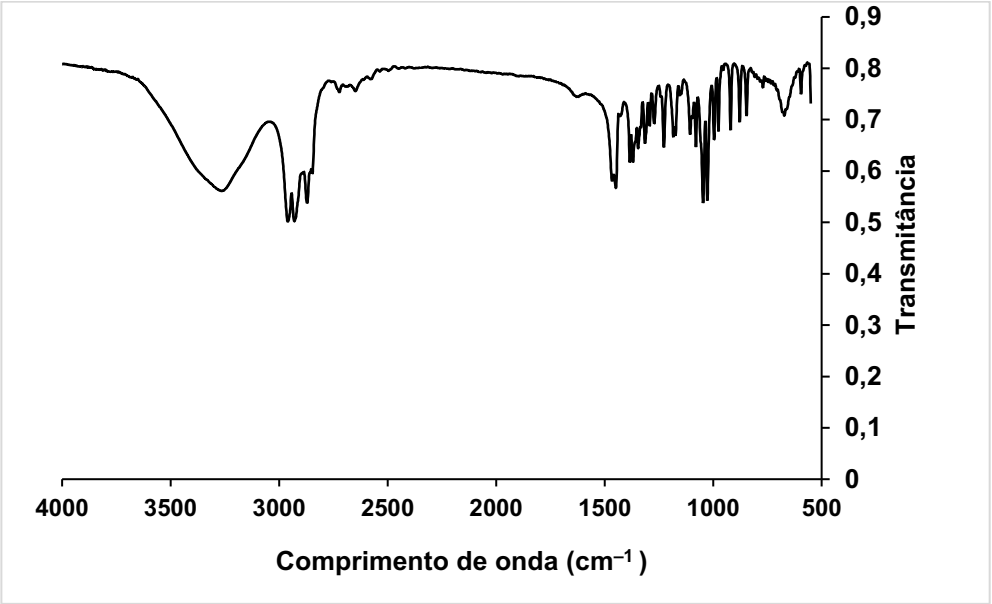


Figura 12 – Espectro FTIR do eucaliptol

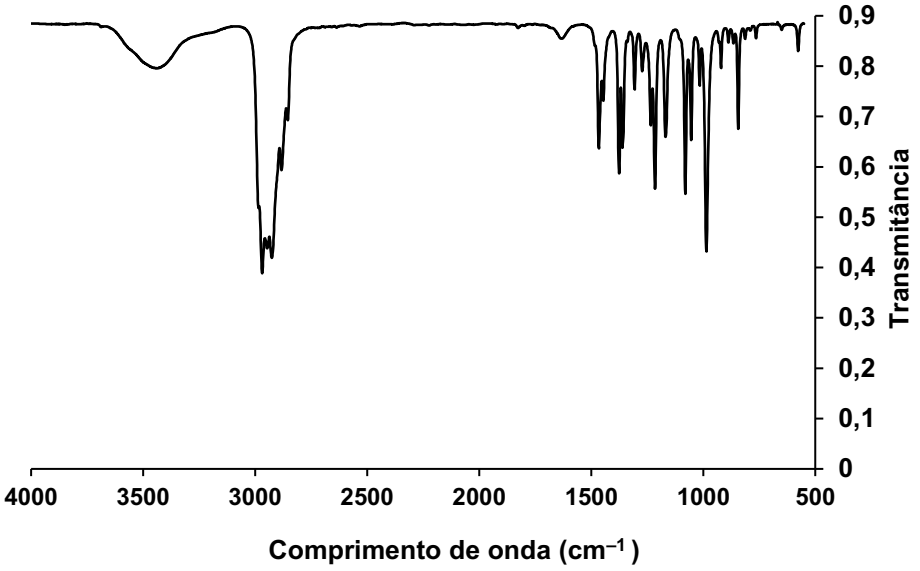
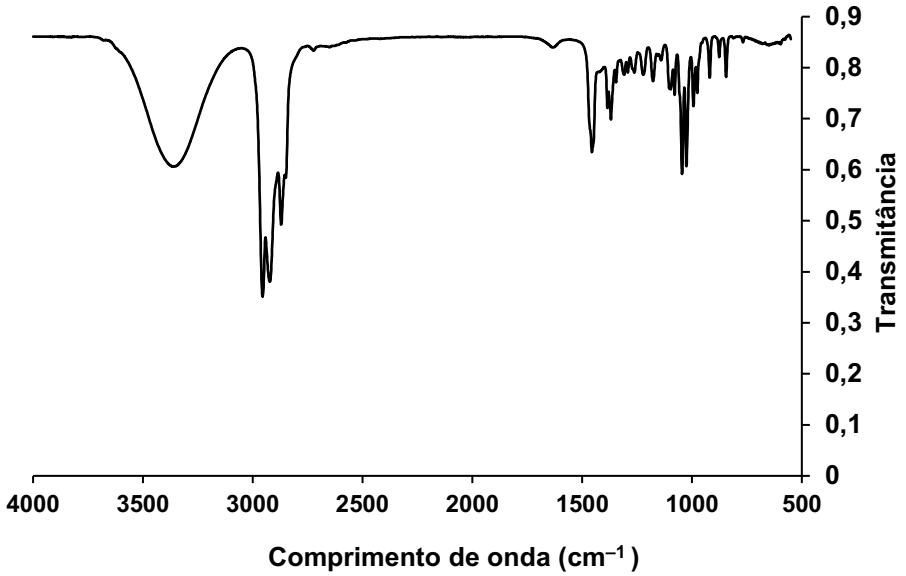


Figura 13 – Espectro FTIR do DES Men:Eu (1:1)



No espectro do espectro do L-mentol (Figura 11), observa-se uma banda larga de absorção na região de 3200-3400 cm^{-1}, atribuída ao estiramento do grupo hidroxila (OH), o qual possibilita sua atuação como o doador de ligação de hidrogênio (HBD) na síntese do DES. Hussin et al. (2020) relataram que a presença do grupo de estiramento hidroxila do DL-mentol mostrou as bandas de absorção na região de 3258 cm^{-1}, valor próximo ao obtido neste estudo. De modo semelhante, Ali et al. (2021) observaram um pico largo em aproximadamente 3300 cm^{-1}, correspondente ao grupo hidroxila do L-mentol. Adicionalmente, conforme indicado na Figura 11, observa-se que há bandas intensas entre 2960 e 2850 cm^{-1}, correspondentes aos estiramentos do grupo metil (CH_3). O pico forte em 2956-2869 cm^{-1} é devido ao estiramento do grupo metil (Hussin et al., 2020). Os picos na faixa de 2940-2870 cm^{-1} correspondem a uma ligação C–H (Ali et al., 2021). Ali et al. (2021) abordam também que as bandas para o L-mentol na região de 1500 a 600 cm^{-1} são de difícil interpretação.

Todavia, diferente do espectro anterior, vemos que o espectro do eucaliptol (Figura 12) não apresenta bandas na região da hidroxila e, as bandas intensas observadas na região de 2980-2850 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos das ligações C–H dos grupos metila (CH_3). O eucaliptol possui alguns picos característicos nas bandas em 2968-2854 cm^{-1}, sendo os estiramentos das ligações C–H, além de estiramentos das ligações C–O em 1080-1016 cm^{-1} (Rashed et al., 2019). Entre as

bandas 1250 e 980 cm^{-1}, temos então o estiramento da ligação C-O, grupo que permite atuar como o HBA na elaboração do DES.

As interações moleculares, como a formação de pontes de hidrogênio entre os componentes do DES, podem ser investigadas usando a espectroscopia FTIR (Huang et al., 2022). Outrossim, analisando o espectro do DES Men:Eu (1:1) (Figura 13), nota-se que o perfil vibracional do solvente é composto principalmente pela superposição dos espectros dos componentes individuais, o L-mentol e eucaliptol. De acordo com Viñas-Ospino et al. (2024), quando se comparam os espectros obtidos para o DES com dos compostos individuais, nota-se que o espectro do DES é semelhante aos espectros dos seus constituintes, embora apresente algumas variações. A formação do DES torna-se evidente pelo deslocamento do grupo hidroxila do mentol que ocorre na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} (Shaaban et al., 2023). A prevalência da banda da hidroxila, ligeiramente alargada, indica a existência de interações intermoleculares da ponte de hidrogênio estabelecidas entre o grupo hidroxila do mentol com o oxigênio do grupo éter do eucaliptol, sendo de suma importância essa interação para a redução do ponto de fusão e a formação da fase líquida estável à temperatura ambiente do solvente, assim, confirmando a síntese do DES Men:Eu (1:1) devido a formação das ligações de hidrogênio. Essa modificação pode indicar a formação de ligações de hidrogênio entre os compostos para formar o solvente à base de terpeno de L-mentol e eucaliptol (Strieder et al., 2024).

Os espectros do DES de mentol e eucaliptol (1:1) possuem mais de 5 bandas de absorção, demonstrando que o solvente não é formado por compostos orgânicos simples (Al-Bodour et al., 2022). Com as regiões de ligações simples (4000-2500 cm^{-1}), as ligações de hidrogênio (3650-3250 cm^{-1}), bem como os grupos alifáticos (3000 cm^{-1}), a ausência de ligações triplas conforme a falta de picos na faixa de 2500-2000 cm^{-1}, além da região de ligações duplas entre 2000-1500 cm^{-1} e da região de impressão digital entre 1500 e 600 cm^{-1} (Al-Bodour et al., 2022). Logo, valores próximos aos obtidos neste trabalho.

As Figuras 14 e 15 a seguir apresentam os espectros FTIR para o DES Men:Eu (1:1) e, L-mentol e eucaliptol após o equilíbrio de fases a alta pressão com o dióxido de carbono supercrítico.

Figura 14 – Espectro FTIR do DES Men:Eu (1:1) após o equilíbrio de fases a alta pressão com o dióxido de carbono supercrítico

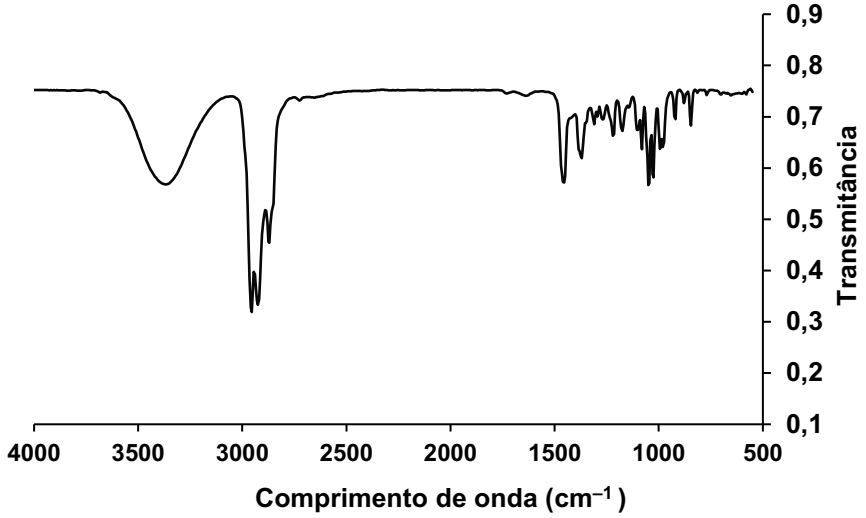
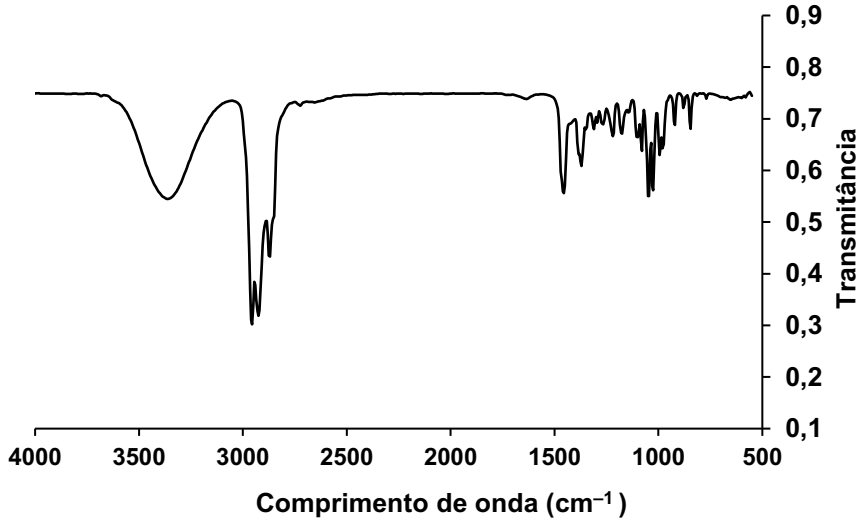


Figura 15 – Espectro FTIR do L-mentol e eucaliptol após o equilíbrio de fases a alta pressão com o dióxido de carbono supercrítico



Compreender a estabilidade química desse solvente após a aplicação em processos de alta pressão é fundamental para avaliar sua capacidade de reutilização, dessa forma, as Figuras 14 e 15 demonstram o espectro do DES e, do L-mentol e eucaliptol após o equilíbrio de fases com o dióxido de carbono supercrítico. Visualiza-se que, comparando os espectros do DES antes (Figura 13) e após o contato com dióxido de carbono supercrítico (Figuras 14 e 15), não há alterações significativas nos deslocamentos ou na intensidade das bandas principais, como o deslocamento do grupo hidroxila do mentol na região entre 3600 e 3000 cm^{-1} e a presença do grupo

éter do eucaliptol nas bandas de 1255 a 985 cm^{-1}, indicando a presença da interação de ponte de hidrogênio estabelecida entre o grupo hidroxila com o oxigênio do grupo éter desses componentes. Assim, demonstrando a capacidade desse solvente permanecer íntegro e estável após estar sob condições supercríticas. Além disso, a semelhança entre os dois espectros (Figura 14 e 15) demonstram a síntese do DES sob condições de altas pressões. Segundo Zamora et al. (2022), o DES Men:Eu (1:1) interage com o dióxido de carbono por meio do seu HBA com as interações do tipo *van der Waals*. Cabe ressaltar, que a inclusão de dióxido de carbono não interrompe a interação entre o HBA e HBD do DES, dessa forma, preservando a integridade estrutural do solvente (Zamora et al., 2022).

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam as curvas da análise de DSC para o L-mentol, eucaliptol e DES Men:Eu (1:1).

Figura 16 – Curvas da análise de DSC para o L-mentol

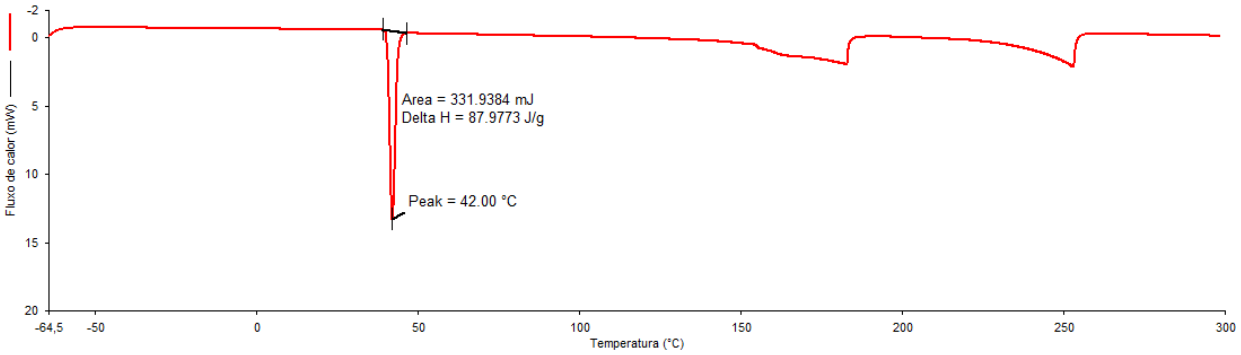


Figura 17 – Curvas da análise de DSC para o eucaliptol

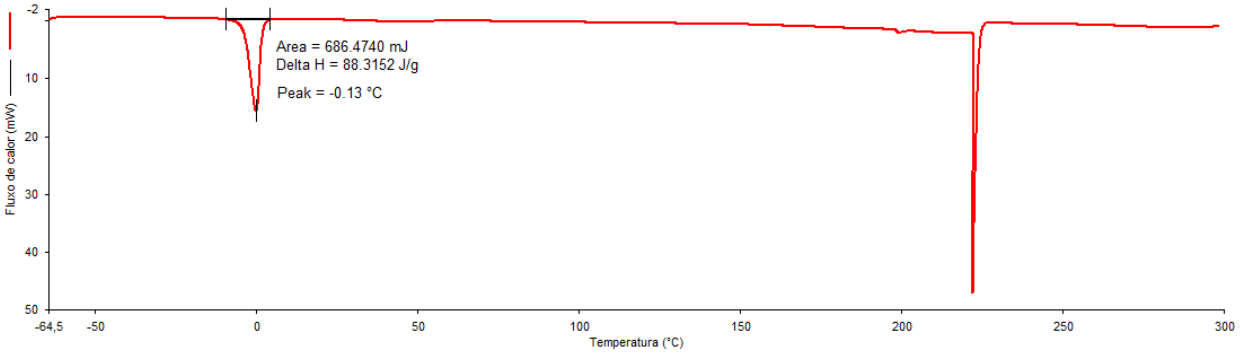
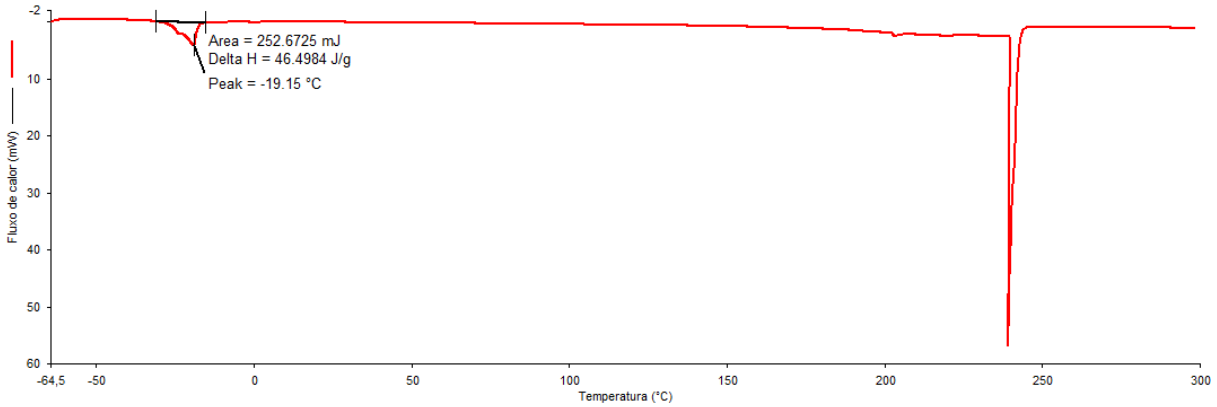


Figura 18 – Curvas da análise de DSC para o DES Men:Eu (1:1)



Os componentes individuais e o DES podem ser caracterizados por DSC para estudar as mudanças nas transições de fases, como de sólido para líquido (Hussin et al., 2020). As curvas para o L-mentol e eucaliptol (Figuras 16 e 17) apresentam os pontos endotérmicos correspondentes ao ponto único de fusão do L-mentol a 42 °C e do eucaliptol a -0,13 °C, além da entalpia de fusão desses de 87,98 J/g e 88,32 J/g e área de 331,94 mJ e 686,47 mJ, respectivamente. Sendo os dados obtidos em concordância com os de Cordeiro et al. (2017) e Verma e Banerjee (2018) que obtiveram os pontos de fusão na faixa de 35-39,2 °C e a entalpia de fusão de 96 J/g para o mentol. De acordo com Trenzado et al. (2023), o eucaliptol, molécula caracterizada por uma região de alta densidade eletrônica em torno do grupo éter, possui um ponto de fusão próximo de -3,15 °C, valor também próximo ao obtido neste estudo. A curva do L-mentol (Figura 16) mostra alguns eventos endotérmicos irregulares como a ebulição gradual desse componente entre 180 °C e 250 °C, sendo resultado da decomposição desse sob altas temperaturas. Para a curva do eucaliptol (Figura 17), é possível notar um pico endotérmico abrupto ao final da curva, ocorrendo próximo de 220 °C e resultado da ebulição do componente nessas condições.

Quanto a curva do DES de mentol e eucaliptol (1:1) (Figura 18), as diferenças são observadas no comportamento térmico em comparação com os componentes individuais, assim, temos que esse solvente promoveu uma alteração drástica no perfil térmico, sendo observado um ponto de fusão com a temperatura de pico deslocada para -19,15 °C com a entalpia de fusão de 46,50 J/g e área de 252,67 mJ. Além disso, tal redução significativa do ponto de fusão de 61,15 °C em relação ao L-mentol e de 19,02 °C em relação ao eucaliptol demonstra a síntese do solvente DES, sendo resultado das fortes interações das pontes de hidrogênio do DES, permanecendo na

fase líquida em temperatura ambiente e até mesmo em baixas temperaturas. Os pontos de fusão muito menores de qualquer um dos componentes individuais são consistentes com as expectativas teóricas e com a literatura (Tu et al., 2022).

Zamora et al. (2022) avaliaram também a síntese do DES Men:Eu na proporção 1:1, estimando uma temperatura de fusão de -22,68 °C, valor próximo ao obtido neste estudo. Em relação a estabilidade térmica, segundo Al-Bodour et al. (2022), o DES de mentol e eucaliptol (1:1) não é afetado pelo aquecimento até 40 °C e, todo o solvente DES evapora até 92 °C. Além disso, por meio da curva do DES Men:Eu (1:1) (Figura 18), observa-se um pico abrupto no final da curva próximo de 240 °C, sendo um pico característico de vaporização/degradação intensa desse solvente sob altas temperaturas.

4.2 EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO E MODELAGEM TERMODINÂMICA

As propriedades críticas (pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c) e fator acêntrico (ω)) estimadas pelo método de contribuição de grupo de Joback e Reid (1987) e, entre outros parâmetros dos componentes puros, estão apresentadas na Tabela 2. As propriedades críticas para o dióxido de carbono foram obtidas segundo os dados de Reid (1977) e para o DES Men:Eu (1:1) segundo a Regra de Kay proposta por Kay (1936).

Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas e físicas dos componentes puros e do DES Men:Eu

Componentes	Massa molar (g/mol)	T_c/K	P_c/MPa	ω
L-mentol	156,27	719,67[b]	2,66[b]	0,7217[b]
Eucaliptol	154,25	689,12[b]	2,96[b]	0,3416[b]
DES Men:Eu (1:1)	155,26	704,93[c]	2,63[c]	0,460[c]
Dióxido de carbono	44,01	304,21[a]	7,38[a]	0,2236[a]

Legenda: [a] Reid (1977); [b] Joback e Reid (1987); [c] Kay (1936); Tc, Temperatura crítica; Pc, Pressão crítica; ω, fator acêntrico.

As Tabelas 3 e 4 demonstram os dados obtidos experimentalmente para o equilíbrio de fases dos sistemas binários: dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) e dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) nas temperaturas entre 313,15 e 333,15 K, respectivamente. Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os dados experimentais obtidos para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) e o ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3), respectivamente, na mesma faixa de temperaturas. Sendo visualizadas as transições de fases do tipo: equilíbrio líquido-vapor (ELV) com o ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). Além disso, apresentando os valores da pressão de transição (P) com o desvio padrão (σ).

Tabela 3 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono e x_2 a fração molar de L-mentol. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO); T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual

***T*/K**	***P*/MPa**	***σ*/MPa**	**Tipo de transição**
x_1 = 0,5982 (x_2 = 0,4018)			
313,15	6,87	0,02	ELV-PB
323,15	8,09	0,04	ELV-PB
333,15	10,26	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,6665 (x_2 = 0,3335)			
313,15	7,91	0,03	ELV-PB
323,15	9,20	0,04	ELV-PB
333,15	11,76	0,04	ELV-PB
x_1 = 0,6999 (x_2 = 0,3001)			
313,15	8,37	0,02	ELV-PB
323,15	10,06	0,03	ELV-PB
333,15	12,65	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,7506 (x_2 = 0,2494)			
313,15	9,19	0,04	ELV-PB
323,15	11,10	0,03	ELV-PB
333,15	13,65	0,07	ELV-PB
x_1= 0,8023 (x_2 = 0,1977)			
313,15	10,38	0,03	ELV-PB
323,15	13,04	0,05	ELV-PB
333,15	15,32	0,06	ELV-PB
x_1 = 0,8507 (x_2 = 0,1493)			
313,15	11,94	0,03	ELV-PB
323,15	14,48	0,05	ELV-PB
333,15	16,72	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,9000 (x_2 = 0,1000)			
313,15	13,04	0,04	ELV-PB
323,15	15,18	0,03	ELV-PB
333,15	17,88	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,9248 (x_2 = 0,0752)			
313,15	12,99	0,05	ELV-PO
323,15	15,12	0,04	ELV-PO
333,15	17,83	0,03	ELV-PO
x_1 = 0,9500 (x_2 = 0,0500)			
313,15	12,52	0,02	ELV-PO
323,15	14,67	0,03	ELV-PO
333,15	12,52	0,05	ELV-PO
x_1 = 0,9800 (x_2 = 0,0200)			
313,15	9,95	0,02	ELV-PO
323,15	11,99	0,04	ELV-PO
333,15	15,11	0,03	ELV-PO
x_1 = 0,9900 (x_2 = 0,0100)			
313,15	8,62	0,04	ELV-PO
323,15	10,79	0,04	ELV-PO
333,15	13,19	0,02	ELV-PO

Legenda: Incertezas variáveis expandidas com nível de confiança de 95% e fator de cobertura k = 2: u (T) = 0,50 K; u (P) = 0,50 MPa; u (x) = 0,0213.

Tabela 4 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema binário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono e x_2 a fração molar de eucaliptol. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO); T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual

***T*/K**	***P*/MPa**	***σ*/MPa**	**Tipo de transição**
x_1 = 0,5994 (x_2 = 0,4006)			
313,15	5,31	0,05	ELV-PB
323,15	6,28	0,03	ELV-PB
333,15	7,25	0,04	ELV-PB
x_1 = 0,6664 (x_2 = 0,3336)			
313,15	5,83	0,04	ELV-PB
323,15	7,08	0,03	ELV-PB
333,15	8,21	0,04	ELV-PB
x_1 = 0,7489 (x_2 = 0,2511)			
313,15	6,39	0,02	ELV-PB
323,15	7,84	0,05	ELV-PB
333,15	9,52	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,8015 (x_2 = 0,1985)			
313,15	6,83	0,04	ELV-PB
323,15	8,35	0,03	ELV-PB
333,15	10,27	0,04	ELV-PB
x_1= 0,8499 (x_2 = 0,1501)			
313,15	7,19	0,03	ELV-PB
323,15	8,99	0,04	ELV-PB
333,15	10,73	0,02	ELV-PB
x_1 = 0,9002 (x_2 = 0,0998)			
313,15	7,56	0,05	ELV-PB
323,15	9,28	0,06	ELV-PB
333,15	11,35	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,9249 (x_2 = 0,0751)			
313,15	7,80	0,04	ELV-PB
323,15	9,50	0,05	ELV-PB
333,15	11,54	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,9499 (x_2 = 0,0501)			
313,15	7,93	0,03	ELV-PB
323,15	9,87	0,06	ELV-PB
333,15	11,76	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,9649 (x_2 = 0,0351)			
313,15	7,95	0,02	ELV-PB
323,15	9,68	0,07	ELV-PO
333,15	11,49	0,04	ELV-PO
x_1 = 0,9801 (x_2 = 0,0199)			
313,15	7,97	0,05	ELV-PB
323,15	9,51	0,02	ELV-PO
333,15	10,98	0,04	ELV-PO
x_1 = 0,9900 (x_2 = 0,0100)			
313,15	8,03	0,04	ELV-PB
323,15	8,28	0,02	ELV-PO
333,15	8,91	0,03	ELV-PO

Legenda: Incertezas variáveis expandidas com nível de confiança de 95% e fator de cobertura k = 2: u (T) = 0,50 K; u (P) = 0,50 MPa; u (x) = 0,0222.

Tabela 5 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono e x_2 a fração molar do DES Men:Eu. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO) e, o LLE denota o equilíbrio líquido-líquido; o ELLV denota o equilíbrio líquido-líquido-vapor; T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual

***T*/K**	***P*/MPa**	**σ/MPa**	**Tipo de transição**
x_1 = 0,6005 (x_2 = 0,3995)			
313,15	6,19	0,03	ELV-PB
323,15	7,38	0,04	ELV-PB
333,15	8,59	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,6668 (x_2 = 0,3332)			
313,15	6,92	0,05	ELV-PB
323,15	8,08	0,04	ELV-PB
333,15	9,67	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,7002 (x_2 = 0,2998)			
313,15	7,15	0,05	ELV-PB
323,15	8,49	0,06	ELV-PB
333,15	10,11	0,04	ELV-PB
x_1 = 0,7501 (x_2 = 0,2499)			
313,15	7,55	0,03	ELV-PB
323,15	9,09	0,07	ELV-PB
333,15	10,79	0,04	ELV-PB
x_1= 0,8000 (x_2 = 0,2000)			
313,15	7,95	0,04	ELV-PB
323,15	9,74	0,05	ELV-PB
333,15	11,50	0,03	ELV-PB
x_1 = 0.8508 (x_2 = 0,1492)			
313,15	8,26	0,06	ELV-PB
323,15	10,34	0,05	ELV-PB
333,15	12,28	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,9000 (x_2 = 0,1000)			
313,15	8,56	0,05	ELV-PB
323,15	10,75	0,06	ELV-PB
333,15	13,08	0,04	ELV-PB

***T*/K**	***P*/MPa**	**σ/MPa**	**Tipo de transição**
x_1 = 0,9125 (x_2 = 0,0875)			
313,15	8,59	0,04	ELV-PB
323,15	11,17	0,05	ELL
323,15	10,77	0,05	ELLV
333,15	13,42	0,04	ELL
333,15	13,05	0,03	ELLV
x_1 = 0,9248 (x_2 = 0,0752)			
313,15	8,63	0,04	ELV-PB
323,15	11,44	0,03	ELL
323,15	10,78	0,04	ELLV
333,15	13,88	0,05	ELL
333,15	13,06	0,06	ELLV
x_1 = 0,9500 (x_2 = 0,0500)			
313,15	8,67	0,06	ELV-PB
323,15	11,58	0,04	ELL
323,15	10,81	0,03	ELLV
333,15	14,08	0,03	ELL
333,15	13,03	0,04	ELLV
x_1 = 0,9649 (x_2 = 0,0351)			
313,15	8,68	0,03	ELV-PB
323,15	11,32	0,04	ELL
323,15	10,80	0,05	ELLV
333,15	13,87	0,02	ELL
333,15	13,02	0,04	ELLV
x_1 = 0,9800 (x_2 = 0,0200)			
313,15	8,69	0,05	ELV-PB
323,15	11,01	0,03	ELL
323,15	10,79	0,05	ELLV
333,15	13,51	0,04	ELL
333,15	13,00	0,04	ELLV

Tabela 5.1 – Continuação

***T*/K**	***P*/MPa**	***σ*/MPa**	**Tipo de transição**
x_1 = 0,9900 (x_2 = 0,0100)			
313,15	8,69	0,04	ELV-PB
323,15	10,29	0,07	ELV-PO
333,15	12,47	0,05	ELV-PO

Legenda: Incertezas variáveis expandidas com nível de confiança de 95% e fator de cobertura k = 2: u (T) = 0,50 K; u (P) = 0,50 MPa; u (x) = 0,0218.

Tabela 6 – Dados do equilíbrio de fases para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). Onde: x_1 denota a fração molar de dióxido de carbono, x_2 a fração molar de eucaliptol e x_3 a fração molar de L-mentol. O ELV denota o equilíbrio líquido-vapor, do tipo ponto de bolha (PB) ou ponto de orvalho (PO) e, o ELL denota o equilíbrio líquido-líquido; o ELLV denota o equilíbrio líquido-líquido-vapor; T, a temperatura do sistema, P, a pressão do sistema, σ, o desvio padrão das medições triplicadas dos valores da pressão de transição de fase em um experimento individual

***T*/K**	***P*/MPa**	***σ*/MPa**	**Tipo de transição**	***T*/K**	***P*/MPa**	***σ*/MPa**	**Tipo de transição**
x_1 = 0,5998 (x_2 = 0,2023; x_3 =0,1979)				x_1 = 0,9125 (x_2 = 0,0440; x_3 =0,0435)			
313,15	6,33	0,04	ELV-PB	313,15	8,40	0,05	ELV-PB
323,15	7,42	0,05	ELV-PB	323,15	11,17	0,06	ELL
333,15	8,37	0,06	ELV-PB	323,15	10,90	0,04	ELLV
x_1 = 0,6663 (x_2 = 0,1673; x_3 =0,1664)				333,15	13,52	0,05	ELL
313,15	7,09	0,05	ELV-PB	333,15	13,22	0,04	ELLV
323,15	8,57	0,03	ELV-PB	x_1 = 0,9247 (x_2 = 0,0379; x_3 =0,0375)			
333,15	9,74	0,05	ELV-PB	313,15	8,47	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,6966 (x_2 = 0,1519; x_3 =0,1515)				323,15	11,52	0,04	ELL
313,15	7,34	0,03	ELV-PB	323,15	10,95	0,05	ELLV
323,15	8,99	0,04	ELV-PB	333,15	13,89	0,04	ELL
333,15	10,29	0,04	ELV-PB	333,15	13,19	0,06	ELLV
x_1 = 0,7481 (x_2 = 0,1270; x_3 =0,1248)							
313,15	7,66	0,05	ELV-PB				
323,15	9,61	0,04	ELV-PB				
333,15	10,96	0,04	ELV-PB				

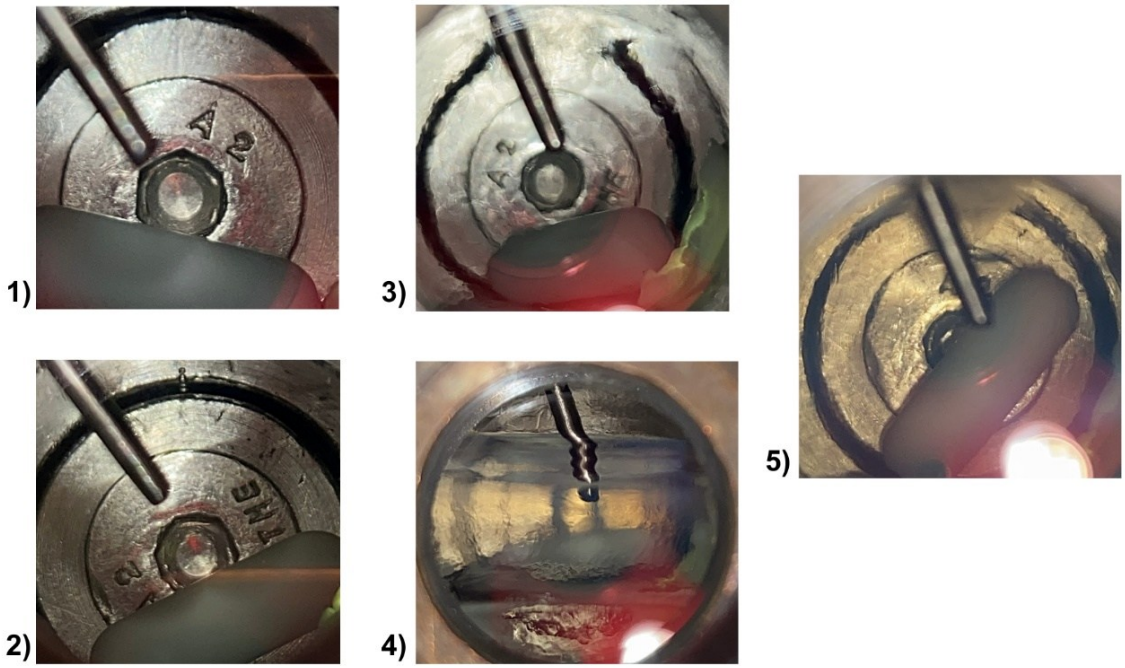
Tabela 6.1 – Continuação

T/K	*P*/MPa	*σ*/MPa	Tipo de transição
x_1= 0,8002 (x_2 = 0,0998; x_3 =0,1000)			
313,15	7,93	0,05	ELV-PB
323,15	9,92	0,04	ELV-PB
333,15	11,60	0,03	ELV-PB
x_1 = 0,8507 (x_2 = 0,0744; x_3 =0,0749)			
313,15	8,11	0,06	ELV-PB
323,15	10,28	0,04	ELV-PB
333,15	12,31	0,05	ELV-PB
x_1 = 0,9000 (x_2 = 0,0500; x_3 =0,0500)			
313,15	8,30	0,05	ELV-PB
323,15	11,12	0,06	ELV-PB
333,15	13,25	0,04	ELV-PB
x_1 = 0,9503 (x_2 = 0,0247; x_3 =0,0250)			
313,15	8,50	0,05	ELV-PB
323,15	11,55	0,06	ELL
323,15	10,91	0,05	ELLV
333,15	14,38	0,05	ELL
333,15	13,18	0,04	ELLV
x_1 = 0,9649 (x_2 = 0,0178; x_3 =0,0173)			
313,15	8,55	0,06	ELV-PB
323,15	11,36	0,05	ELL
323,15	10,85	0,04	ELLV
333,15	13,90	0,03	ELL
333,15	13,20	0,04	ELLV
x_1 = 0,9802 (x_2 = 0,0097; x_3 =0,0101)			
313,15	8,59	0,04	ELV-PB
323,15	11,19	0,05	ELL
323,15	10,86	0,04	ELLV
333,15	13,65	0,04	ELL
333,15	13,17	0,05	ELLV
x_1 = 0,9897 (x_2 = 0,0053; x_3 =0,0050)			
313,15	8,61	0,03	ELV-PB
323,15	10,07	0,05	ELV-PO
333,15	11,92	0,04	ELV-PO

Legenda: Incertezas variáveis expandidas com nível de confiança de 95% e fator de cobertura k = 2: u (T) = 0,50 K; u (P) = 0,50 MPa; u (x) = 0,0229.

A Figura 19 ilustra os tipos de transições de fases observadas no interior da célula de equilíbrio durante o experimento, transições essas como: ELV-PB, ELL, ELLV e ELV-PO.

Figura 19 – Visualização dos tipos de transição de fases que são observados no interior da célula de equilíbrio durante o experimento: 1) Região de única fase líquida; 2) Início da transição de fase líquido → vapor (ELV-PB); 3) Início da transição de fase líquido → líquido (ELL); 4) Início da transição de fase líquido-líquido → líquido-líquido vapor (ELLV); 5) Início da transição de fase líquido → vapor (ELV-PO)



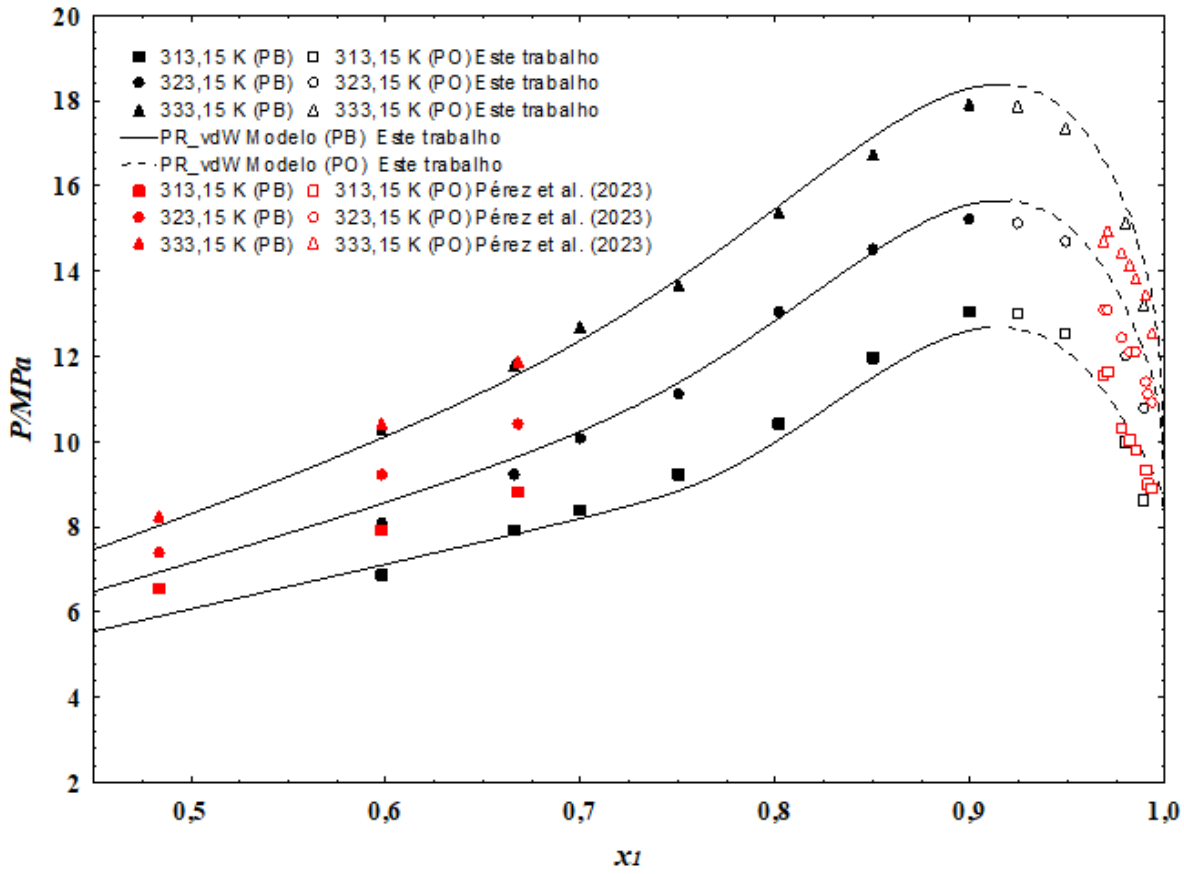
Os diagramas P-x nas temperaturas avaliadas (313,15, 323,15 e 333,15 K) são apresentados nas Figuras 20, 21, 22, 23 e 24 com o intuito de facilitar a compreensão e a discussão do comportamento de fases. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) no modelo PR_vdW para os sistemas binários dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) e o dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2), além do MAD (desvio absoluto médio) e do RMSD (desvio quadrático médio).

Para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) exposto na Tabela 3 e Figura 20, temos que para as razões molares de dióxido de carbono até 0,9, a transição do tipo ELV-PB foi visualizada nas três faixas de temperatura, onde tal ponto de bolha (PB) é visualizado quando há a formação de bolhas no topo da célula de equilíbrio durante o processo de despressurização do sistema. Já a transição do tipo ELV-PO foi visualizada nas razões molares de dióxido de carbono entre 0,9248 e 0,99, também nas três faixas de temperatura, sendo que esse ponto de orvalho (PO)

é observado quando há o aparecimento de uma fina névoa ou até mesmo a presença de gotículas líquidas no topo da célula de equilíbrio. Adicionalmente, observa-se que esse sistema possui a maior pressão de transição em 17,88 MPa na razão molar x_1 = 0,9 de dióxido de carbono na temperatura de 333,15 K, assim, maiores pressões são requeridas para alcançar uma região homogênea/monofásica nessas mesmas condições. Para as faixas estudadas de temperatura, pressão e composição, o diagrama de fases obtido indica o comportamento do tipo I sem separação de fases líquido-líquido segundo a classificação de sistemas de Van Konynenburg e Scott (1980), sendo esse resultado possivelmente ocasionado pela similaridade das propriedades químicas dos componentes presentes nesse sistema (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

De acordo com a literatura, Sovová, Stateva e Galushko (2007) foram os pioneiros em avaliar o comportamento de fases do mentol com o dióxido de carbono supercrítico, buscando obter os dados necessários para otimizar a extração supercrítica do mentol de fontes naturais. O comportamento de fases para o sistema dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) é parecido com os sistemas binários em que a diferença entre a temperatura de fusão do soluto (L-mentol) é ligeiramente maior que a temperatura crítica do solvente (dióxido de carbono) (Sovová; Stateva; Galushko, 2007). Além disso, esse sistema também foi estudado ao longo dos anos por Sovová e Jež (1994), Thakur e Gupta (2005), Mukhopadhyay e De (1995), Galushko et al. (2006) e Maier e Stephan (1984). Por exemplo, o diagrama P-x (Figura 20) inclui as comparações com o trabalho de Pérez et al. (2023), sendo possível observar que os dados experimentais obtidos neste estudo estão de acordo com a literatura, com as transições dos tipos ELV-PB e ELV-PO, que obtiveram o PB entre 6,5 e 11,8 MPa nas razões de dióxido de carbono de 0,5 a 0,65 e, o PO entre 8,9 e 14,9 MPa nas razões de dióxido de carbono de 0,97 a 0,99. Ainda segundo Pérez et al. (2023), mesmo o ponto de fusão do mentol sendo próximo de 313,15 K, observou-se durante o experimento que, após a adição de dióxido de carbono, o mentol fundiu na célula de equilíbrio à temperatura ambiente, o mesmo comportamento observado no trabalho aqui realizado, uma vez que para alguns componentes na presença de dióxido de carbono, os seus pontos de fusão podem diminuir significativamente.

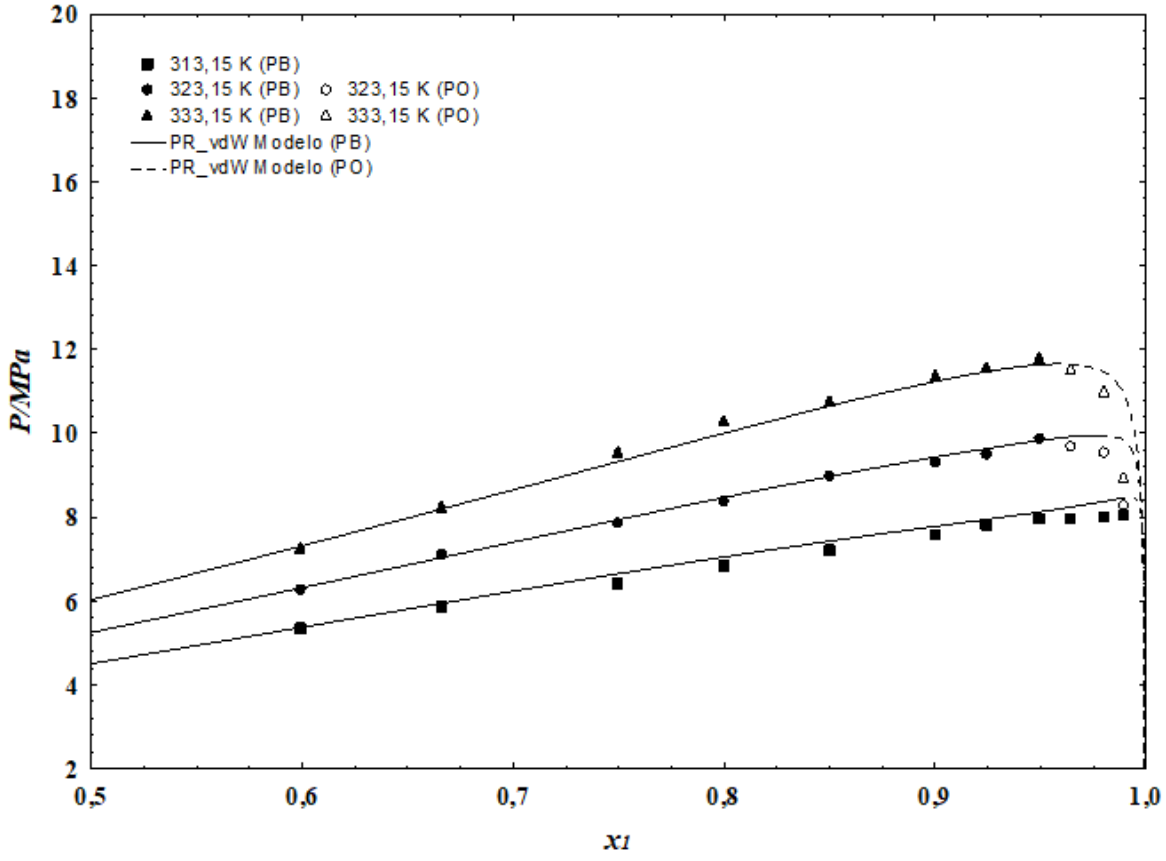
Figura 20 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + L-mentol (2). As linhas pretas indicam os valores calculados usando o modelo PR_vdW



Para o sistema binário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) exposto na Tabela 4 e Figura 21, nota-se que nas razões molares de dióxido de carbono de 0,6 a 0,99, apenas a transição do tipo ELV-PB foi visualizada na temperatura de 313,15 K, não havendo a transição do tipo ELV-PO. Outrossim, nas temperaturas de 323,15 e 333,15 K, além da transição ELV-PB observada, a transição ELV-PO foi visualizada em razões molares de dióxido de carbono entre 0,9649 e 0,99. Observou-se também que esse sistema possui uma maior pressão de transição em 11,76 MPa na razão molar x_1= 0,9499 de dióxido de carbono em 333,15 K. Considerando as faixas de pressão, temperatura e composição estudadas, vemos que o diagrama de fases desse sistema indica o comportamento do tipo I sem a separação de fases líquido-líquido segundo a classificação de sistemas de Van Konynenburg e Scott (1980), sendo também resultado da similaridade entre as propriedades dos componentes presentes no sistema (Prausnitz; Lichtenthaler; Azevedo, 1999).

Até o momento, nenhum trabalho ou relato foi encontrado na literatura aberta sobre o estudo deste sistema envolvendo o comportamento de fases de sistemas contendo o eucaliptol e dióxido de carbono supercrítico. Bittencourt Dutra de Sousa et al. (2016) avaliaram o equilíbrio de fases do dióxido de carbono supercrítico com o óleo de eucalipto e, observaram a formação de uma segunda fase líquida, apresentando o comportamento de fases do Tipo III segundo a classificação de Van Konynenburg e Scott (1980). Tal comportamento difere do obtido neste trabalho, já que o óleo essencial de eucalipto contém outros componentes além do eucaliptol (63,1%), como o p-cimeno (7,7%), α-pineno (7,3%) e α-limoneno (6,9%) (Čmiková et al., 2023), logo, sendo um sistema multicomponente que pode explicar essa diferença.

Figura 21 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2). As linhas pretas indicam os valores calculados usando o modelo PR_vdW



Conforme apresentado na Tabela 7, observa-se que os parâmetros de interação do modelo para ambos os sistemas binários apresentaram um bom ajuste aos dados obtidos experimentalmente, onde o modelo PR_vdW possibilitou a

correlação da transição de fases no equilíbrio, com o MAD e RMSD menores ou iguais a 0,3 MPa para o sistema dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) e, 0,2 MPa para o sistema dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2), respectivamente. Além disso, pelas Figuras 20 e 21, o modelo termodinâmico PR_vdW se ajustou bem aos dados de ELV para os sistemas binários avaliados, representando os diferentes tipos de equilíbrio de fases, como o ELV-PB e ELV-PO na faixa de 313,15 K a 333,15 K. Contudo, a não convergência da equação de estado nos dados próximos ao ponto crítico está relacionada com à aproximação do ponto crítico das misturas no sistema, o que dificulta o ajuste ideal para as razões molares maiores de dióxido de carbono.

Tabela 7 – Parâmetros de interação binário para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2) e dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) ajustados do modelo PR_vdW usado neste trabalho

	***T*/K**	k_{ij}	l_{ij}	***RMSD*/MPa**	***MAD*/MPa**
L-mentol	313,15-333,15	0,0467	0,0339	0,304	0,276
Eucaliptol	313,15-333,15	0,0419	0,0240	0,189	0,153

Para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) apresentado na Tabela 5 e Figura 22, observa-se que a transição do tipo ELV-PB foi visualizada em todas as razões molares de dióxido de carbono na faixa de temperatura de 313,15 K, bem como nas razões molares de dióxido de carbono de 0,6 até 0,9 a 323,15 e 333,15 K. Adicionalmente, nas razões molares de dióxido de carbono entre 0,9125 e 0,98 nas temperaturas de 323,15 e 333,15 K, a transição ELL foi identificada pelo aparecimento de uma nova fase no topo da célula de equilíbrio, seguida da turbidez imediata. Após a redução da pressão do sistema nessas mesmas condições, a transição ELLV foi observada pelo surgimento de uma terceira fase vapor no topo da célula de equilíbrio. A transição ELV-PO, por sua vez, foi detectada na razão molar 0,99 de dióxido de carbono nas temperaturas de 323,15 e 333,15 K. Destaca-se que a maior pressão de transição observada foi de 14,08 MPa, correspondente à razão molar x_1= 0,95 de dióxido de carbono para a temperatura de 333,15 K.

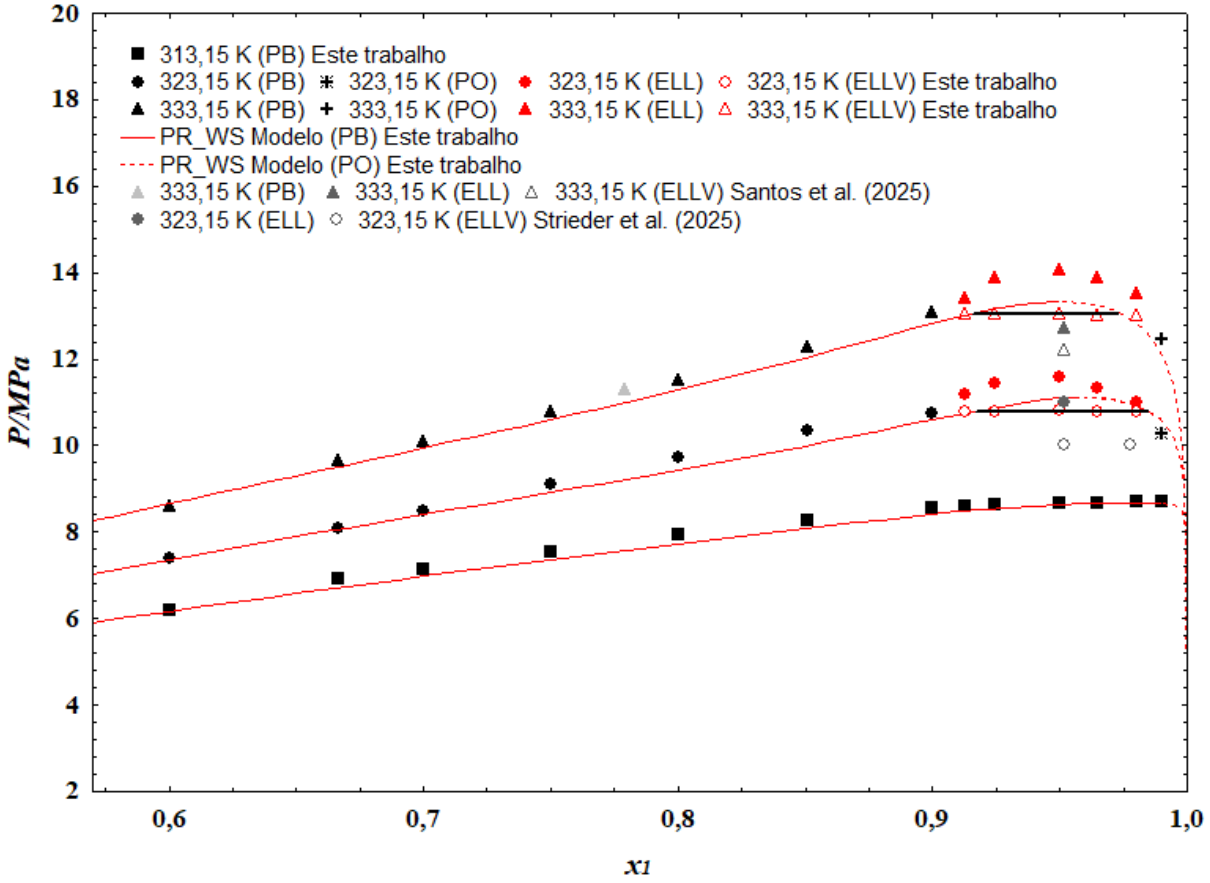
Avaliando essas faixas de pressão, temperatura e composição analisadas, temos que o diagrama de fases para esse sistema indica um provável comportamento do tipo V com a separação de fases líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV)

segundo a classificação de sistemas de Van Konynenburg e Scott (1980). De acordo com Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), este diagrama do tipo V é encontrado também em misturas binárias contendo os álcoois. Contudo, até o momento deste estudo, nenhum trabalho abrangente foi relatado na literatura aberta sobre o equilíbrio de fases de DES/NADES à base de mentol e eucaliptol com o dióxido de carbono supercrítico, sendo apenas alguns trabalhos encontrados, como os de Strieder et al. (2025) e Santos et al. (2025) que avaliaram os sistemas contendo o DES de mentol e eucaliptol em razões molares de 0,779, 0,952 e 0,978 de dióxido de carbono supercrítico nas temperaturas de 323,15 e 333,15 K.

O diagrama P-x (Fig. 22) também apresenta a comparação com os dados obtidos nos estudos de Strieder et al. (2025) e Santos et al. (2025), sendo possível observar que os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com a literatura, com as transições como o ELV-PB, ELL e ELLV detectados para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). Além do mais, Santos et al. (2025) explicam que, na razão molar de 0,779 de dióxido de carbono e na temperatura de 333,15 K, esse sistema binário permaneceu homogêneo a uma pressão de 12,5 MPa, com a transição ELV-PB ocorrendo na pressão de 11,29 MPa, ou seja, valor bem próximo ao obtido neste trabalho. Porém, considerando a razão molar de 0,952 de dióxido de carbono na mesma temperatura (333,15 K), observou-se que o sistema ficou homogêneo na pressão de 14 MPa, com a transição ELL em 12,7 MPa e a transição ELLV em 12,2 MPa, portanto, sendo valores inferiores aos obtidos neste estudo.

De acordo com os relatos de Strieder et al. (2025), foram observadas as fases líquidas homogêneas a 323,15 K em 20 MPa na razão molar de 0,952 de dióxido de carbono e, em 10,5 MPa na razão molar de 0,978. Tal comportamento já era esperado, uma vez que os compostos hidrofóbicos como o solvente de mentol:eucaliptol, à base de compostos terpenoides, possuem uma ótima solubilidade em dióxido de carbono supercrítico. Para a razão molar de 0,952 de dióxido de carbono em 323,15 K, observaram-se o ELL em 11,0 MPa e o ELLV em 10,0 MPa, enquanto que, na razão molar de 0,978, o ELLV foi visualizado em 11,0 MPa (Strieder et al., 2025). Conclui-se que esses valores reportados na literatura são inferiores aos obtidos neste trabalho, pois essa discrepância nas pressões de transição (ELL e ELLV) pode ser relacionada com as dificuldades inerentes à identificação visual desses pontos durante o experimento, o que pode ocasionar em tais diferenças entre os dados da literatura e os resultados aqui obtidos.

Figura 22 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). As linhas vermelhas indicam os valores calculados usando o modelo PR_WS



Pela Tabela 8 a seguir, são apresentados os valores calculados para os parâmetros de interação binária (Δg_{ij}, Δg_{ji}, k_{ij} e α_{ij}) segundo o modelo termodinâmico PR_WS para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2), junto com o RMSD e MAD. Assim, por meio da Tabela 8 e Figura 22, visualiza-se que, os parâmetros de interação do modelo para esse sistema apresentaram um bom ajuste aos dados obtidos experimentalmente nas faixas de temperaturas (313,15, 323,15 e 333,15 K), correlacionando aos dados de equilíbrio de fases com o RMSD e MAD menores ou iguais a 0,270 MPa. Com exceção na região próxima do ponto crítico, que dificulta o ajuste ideal para as razões molares elevadas de dióxido de carbono.

Tabela 8 – Parâmetros de interação binário ajustados do modelo PR_WS usado neste trabalho para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2)

***T*/K**	**Δg_{ij}/K**	**Δg_{ji}/K**	**α_{ij}**	**k_{ij}**	***RMSD*/MPa**	***MAD*/MPa**
313,15-333,15	1121,99	-343,81	0,2058	0,1127	0,270	0,192

Com o intuito de aprimorar a modelagem dos dados obtidos para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2), foi realizado a modelagem por isotermas para esse sistema, sendo apresentado na Figura 23 a seguir. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para os parâmetros de interação binária (Δg_{ij}, Δg_{ji}, k_{ij} e α_{ij}) segundo o modelo termodinâmico PR_WS para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) por isotermas, além do RMSD e MAD. Nessas condições, temos que os parâmetros de interação da mistura são obtidos de forma independente para cada temperatura avaliada, ou seja, o modelo ajusta-se às particularidades da mistura naquelas condições de temperatura, em vez de calcular um valor médio que atenda a todos os intervalos de temperatura. Dessa forma, nota-se que pela Tabela 9 e Figura 23, os parâmetros de interação do modelo para esse sistema apresentaram um bom ajuste aos dados obtidos experimentalmente em comparação com o sistema binário anterior, possuindo o RMSD e MAD menores ou iguais a 0,289 MPa. Esse melhor ajuste do modelo aos dados é resultado da modelagem individual para cada faixa de temperatura, o que possibilita em RMSD e MAD menores. Assim, quando o ajuste é realizado por isoterma, o modelo empregado consegue se ajustar melhor aos dados naquela faixa de temperatura do que a modelagem global. Semelhante ao sistema anterior, com a exceção na região próxima do ponto crítico, que dificulta o ajuste ideal para as razões molares elevadas de dióxido de carbono.

Figura 23 – Diagrama de pressão-composição para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) onde as linhas vermelhas indicam os valores calculados usando o modelo PR_WS para cada temperatura isoladamente (313,15, 323,15 e 333,15 K)

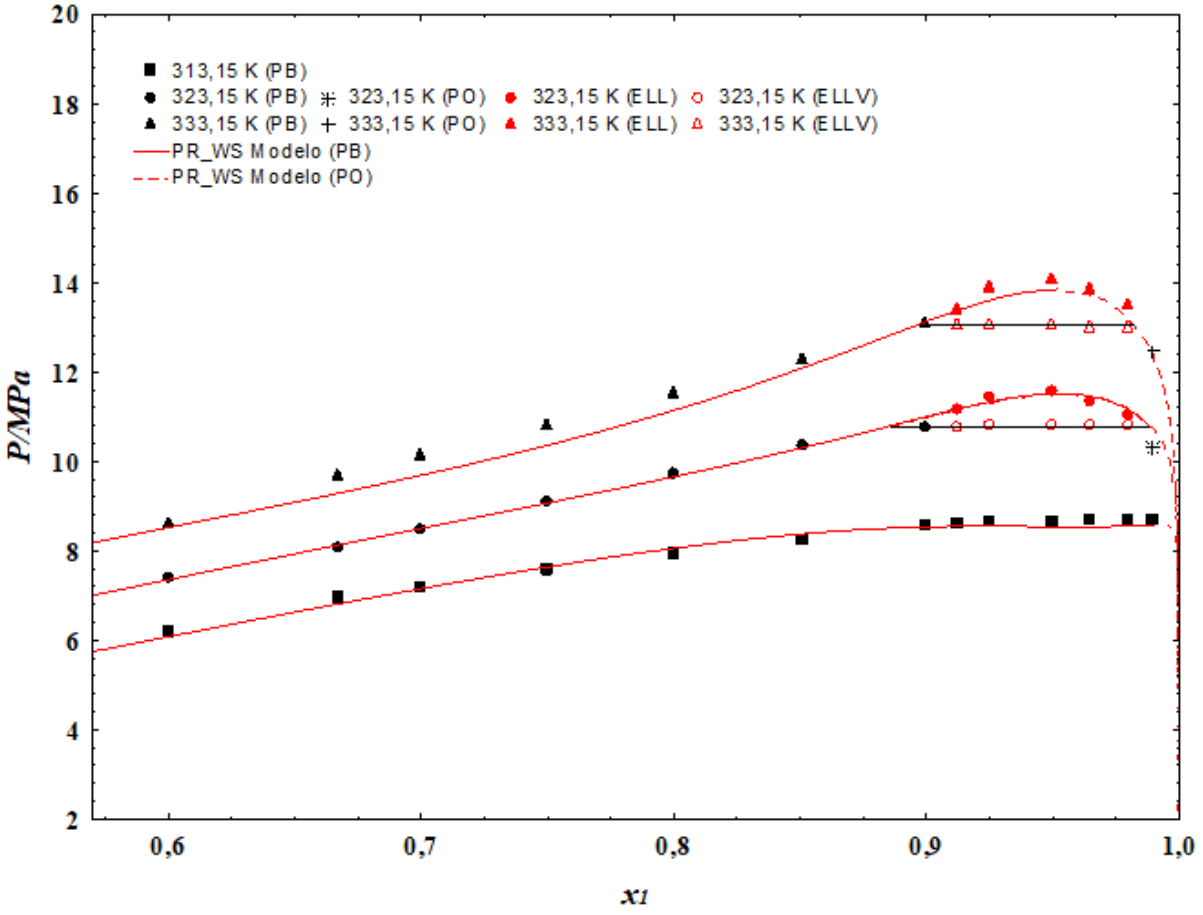


Tabela 9 – Parâmetros de interação binário ajustados do modelo PR_WS usado neste trabalho para o sistema binário contendo dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) por isotermas

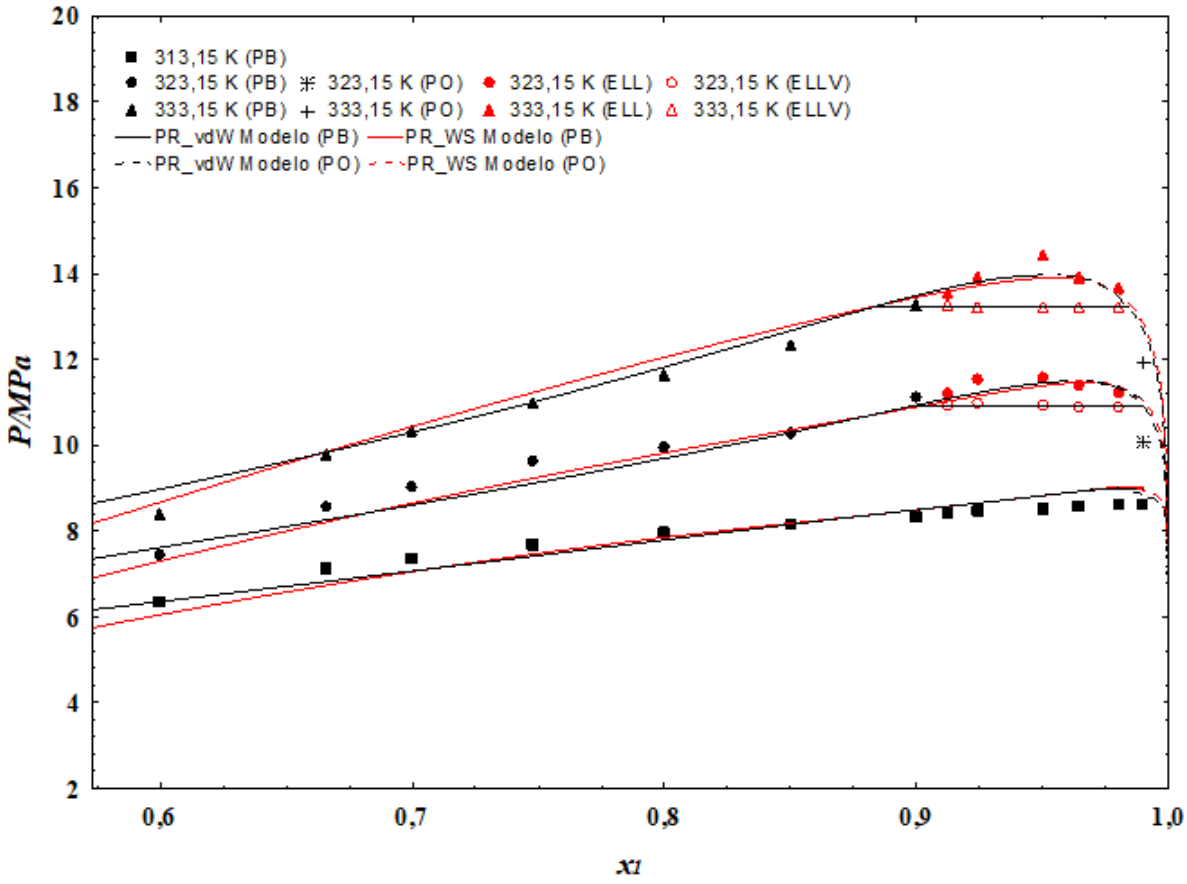
T/K	Δg_{ij}/K	Δg_{ji}/K	α_{ij}	k_{ij}	*RMSD*/MPa	*MAD*/MPa
313,15	975,43	3343,31	0,5376	0,0850	0,102	0,093
323,15	765,53	-72,99	0,3971	0,1221	0,095	0,065
333,15	560,06	123,64	0,4547	0,1359	0,289	0,251

Para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) exposto na Tabela 6 e na Figura 23, vemos que de forma parecida com o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2), na temperatura de 313,15 K, a transição ELV-PB foi visualizada em todas as razões molares de dióxido de carbono

e, para 323,15 e 333,15 K nas razões até 0,9. Todavia, as transições de fases como o ELL e ELLV foram observadas nas razões molares de 0,9125 a 0,9802 em temperaturas de 323,15 e 333,15 K. A transição ELV-PO foi observada na razão molar de 0,9897 em 323,15 e 333,15 K. Por fim, havendo a maior pressão de transição em 14,38 MPa na razão molar x_1= 0,95 de dióxido de carbono para a temperatura de 333,15 K. A espectroscopia FTIR do L-mentol e eucaliptol (Figura 15) após o equilíbrio de fases indicou a formação do DES sob condições de altas pressões, assim, explicando tal semelhança entre as transições de fases para o sistema ternário contendo dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol e binário contendo dióxido de carbono + DES Men:Eu, ambos os sistemas se comportam nessas condições de pressão e temperatura como uma mistura pseudo-binária com o dióxido de carbono.

Comparando o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) (Figura 22) com o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) (Figura 23), é possível observar também um comportamento possivelmente do tipo V com a separação de fases LL e LLV segundo a classificação de sistemas de Van Konynenburg e Scott (1980). No entanto, não foram encontrados dados na literatura aberta sobre o comportamento de fases do sistema ternário contendo o dióxido de carbono, eucaliptol e mentol, demonstrando, assim, a importância de expandir esses estudos para a comunidade científica quanto a compreensão do equilíbrio de fases envolvendo esses solventes verdes com dióxido de carbono supercrítico.

Figura 24 – Diagrama de pressão-composição para o sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). As linhas pretas indicam os valores calculados usando o modelo PR_vdW e as linhas vermelhas indicam os valores calculados usando o modelo PR_WS



Pela Tabela 10 a seguir, são expostos os resultados calculados para os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) de acordo com o modelo PR_vdW para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). A Tabela 11 a seguir apresenta os valores calculados para os parâmetros de interação binária (Δg_{ij}, Δg_{ji}, k_{ij} e α_{ij}) segundo o modelo PR_WS para o mesmo sistema ternário. O RMSD e MAD para cada modelo são apresentados em suas respectivas tabelas. Cabe ressaltar que os parâmetros dos modelos (PR_vdW e PR_WS) (Tabela 10 e 11) ajustaram-se de forma adequada aos dados obtidos experimentalmente para o sistema ternário (Figura 24), correlacionando as transições do equilíbrio de fases nas temperaturas avaliadas (313,15, 323,15 e 333,15 K) e, possuindo o RMSD e MAD menores ou iguais a 0,279 MPa. Já a não convergência da equação de estado nos dados próximos ao ponto crítico está relacionada com a dificuldade do ajuste para as

razões molares elevadas dióxido de carbono. Não só isso, realizando uma breve comparação entre o sistema binário contendo DES Men:Eu (Figura 22) e ternário (Figura 23), observa-se que a modelagem do sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) destaca-se por possuir um melhor ajuste que o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2), onde o maior número de parâmetros de interação no sistema ternário permitem um ajuste mais preciso do que os parâmetros do sistema binário, explicando assim, tal diferença. Também com a exceção na região próxima do ponto crítico, que dificulta o ajuste ideal para as razões molares elevadas de dióxido de carbono.

Tabela 10 – Parâmetros de interação ajustados pelo modelo PR_vdW usado neste trabalho para o sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3)

***T*/K**	***i-j***	k_{ij}	l_{ij}	***RMSD*/MPa**	***MAD*/MPa**
313,15-333,15	1-2	0,0900	0,0162	0,270	0,230
	1-3	-0,0539	-0,0408		
	2-3	-0,0420	0,0887		

Tabela 11 – Parâmetros de interação ajustados pelo modelo PR_WS usado neste trabalho para o sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3)

***T*/K**	***i-j***	Δg_{ij}/K	Δg_{ji}/K	α_{ij}	k_{ij}	***RMSD*/ MPa**	***MAD*/MPa**
313,15-333,15	1-2	180,35	410,96	0,2971	0,1024	0,279	0,248
	1-3	-516,25	176,89	0,3336	-0,1266		
	2-3	1124,38	-980,04	0,4633	9,2227		

Os diagramas P-T para os sistemas binários: dióxido de carbono (1) + L-mentol (2), dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) e dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) e, para o sistema ternário: dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) são apresentados nas Figuras 25, 26, 27 e 28 a seguir. Nesses digramas, cada ponto representa uma composição específica do sistema de acordo com as temperaturas, sendo também possível comparar os dados experimentais obtidos com

aqueles valores obtidos por meio da modelagem termodinâmica (PR_vdW e PR_WS). Ambos os diagramas (Figura 25, 26, 27 e 28) ilustram o aumento na pressão necessária para a solubilização do sistema com o aumento da temperatura, um comportamento característico do *Lower Critical Solution Temperature* (LCST). Tal comportamento é resultado da expansão do dióxido de carbono (o composto mais volátil) com o aumento da temperatura no sistema, já que ele tende a se expandir muito mais do que o L-mentol ou eucaliptol, promovendo um aumento no volume desse no sistema, logo, a homogeneização do sistema acontece pela aplicação de pressões mais elevadas. Esse mesmo tipo de comportamento foi encontrando na literatura para o sistema contendo o dióxido de carbono com o L-mentol (Sovová; Stateva; Galushko, 2007; Galushko et al., 2006) e para o sistema contendo o dióxido de carbono + óleo essencial de eucalipto (Bittencourt Dutra de Sousa et al., 2016).

Figura 25 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema binário dióxido de carbono (1) + L-mentol (2). As linhas contínuas pretas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR_vdW com os parâmetros ajustados para a temperatura global

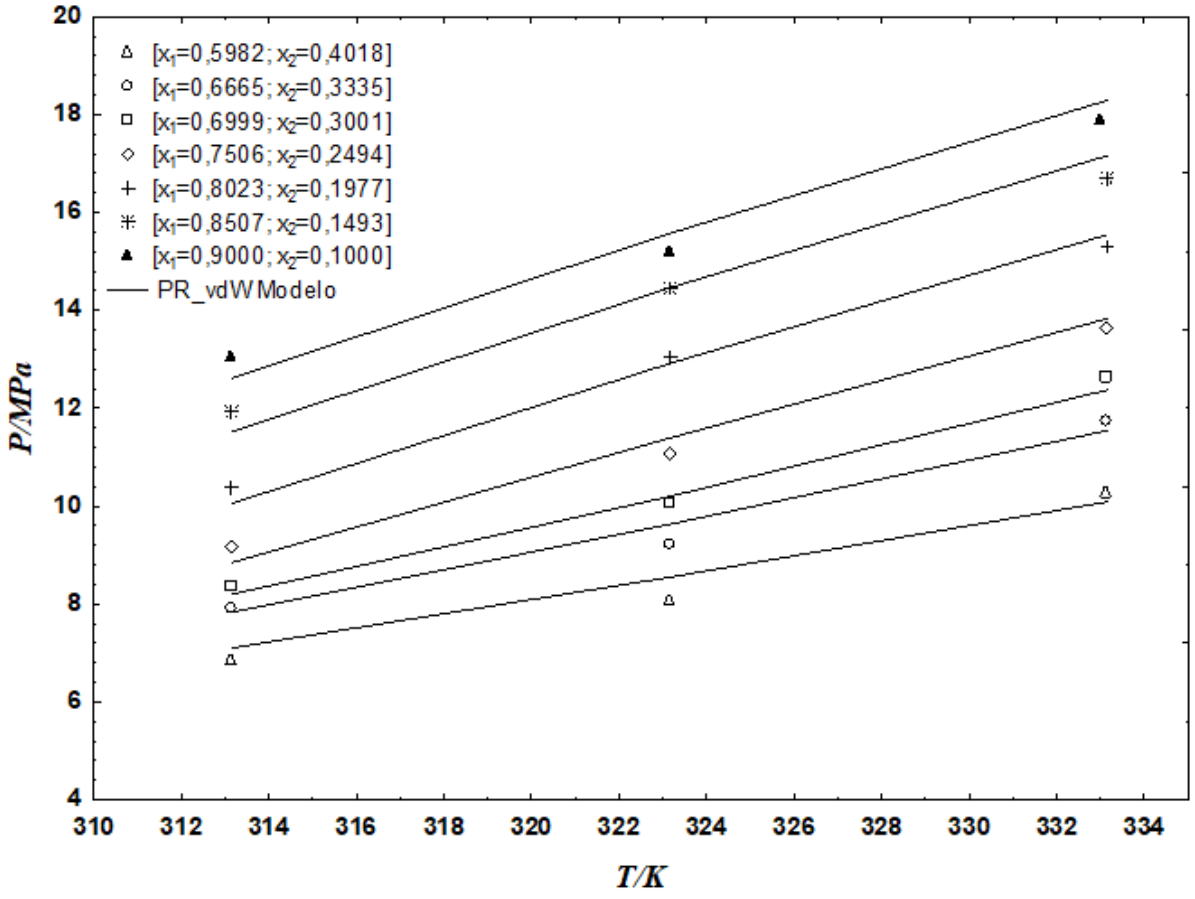


Figura 26 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema binário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2). As linhas contínuas pretas indicam os valores calculados aplicando o modelo PR_vdW com os parâmetros ajustados para a temperatura global

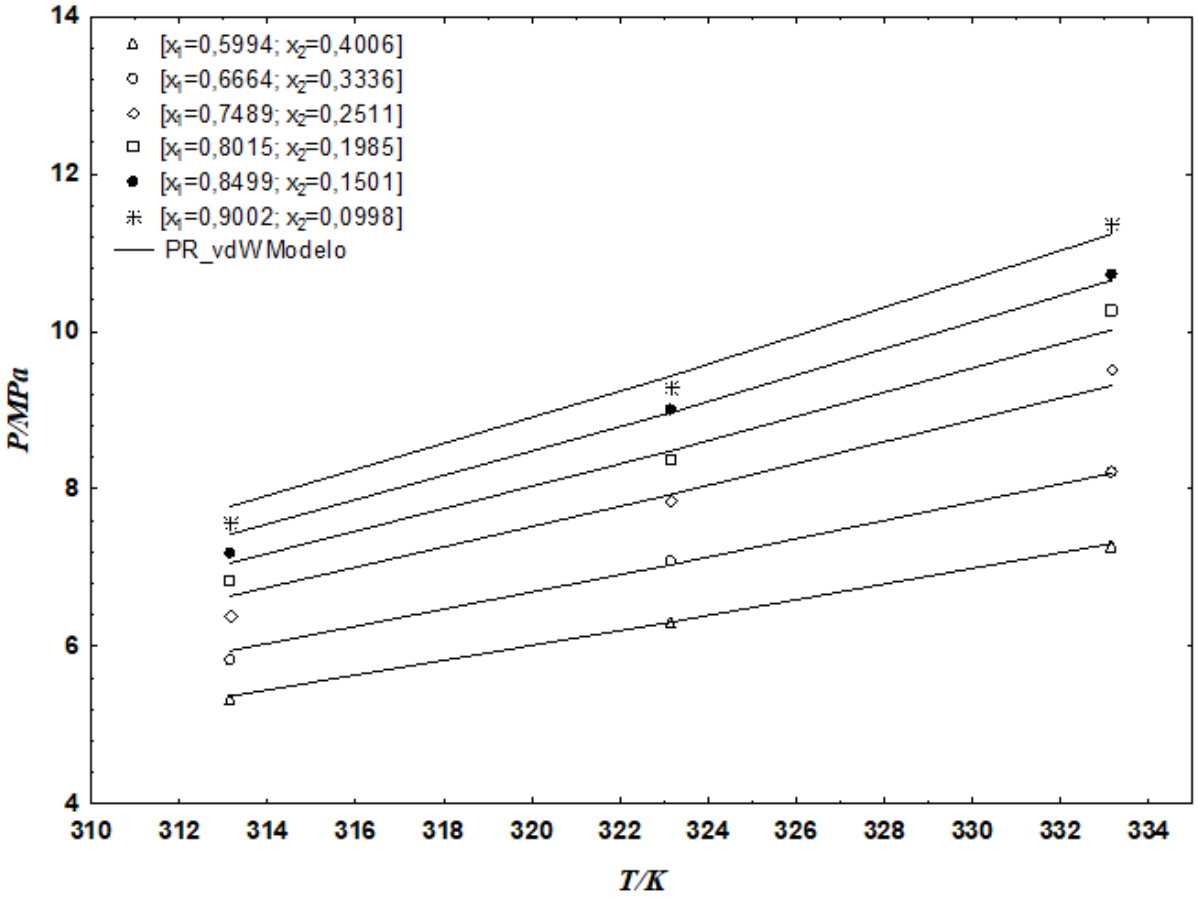


Figura 27 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema binário dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2). Os símbolos como linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR_WS (linha vermelha) com os parâmetros ajustados para a temperatura global

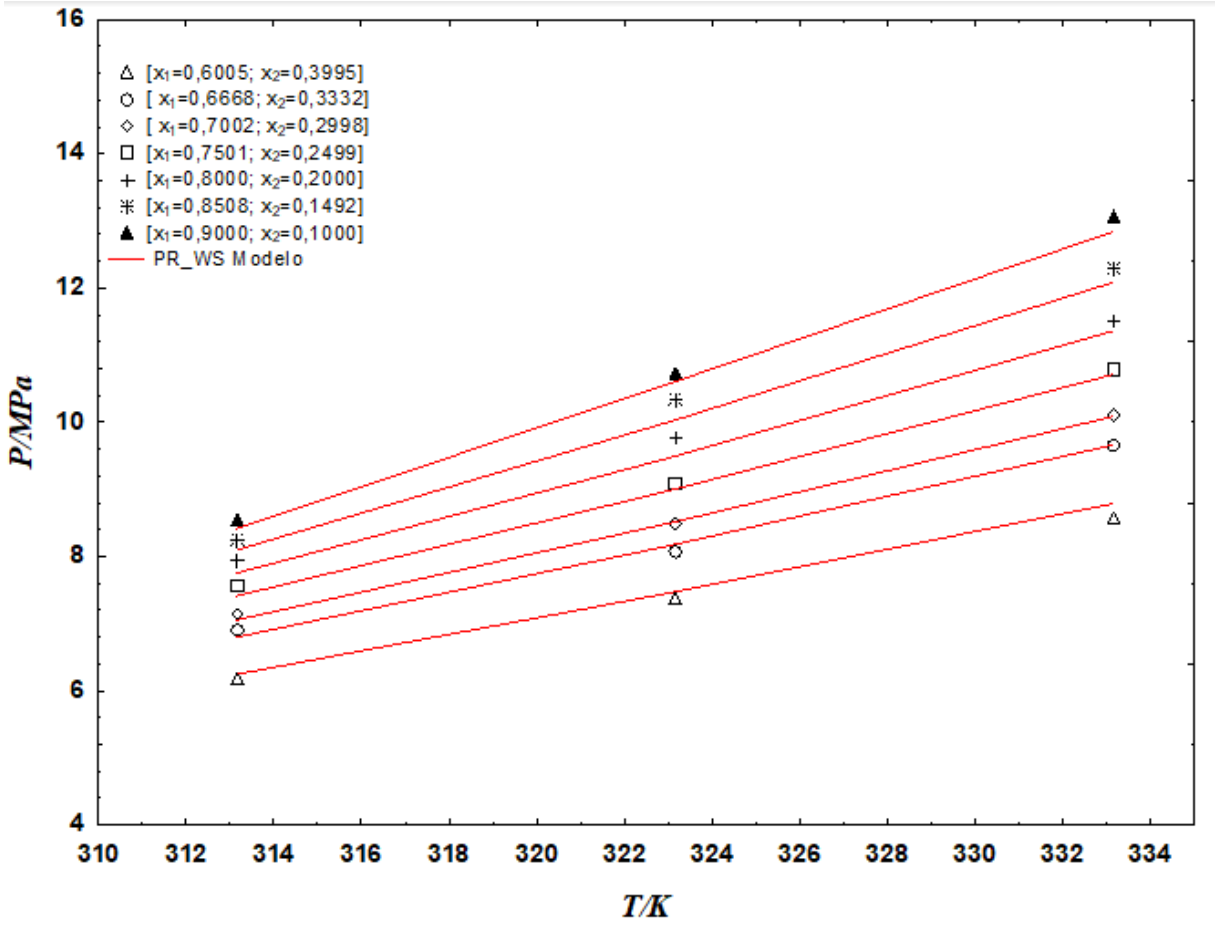
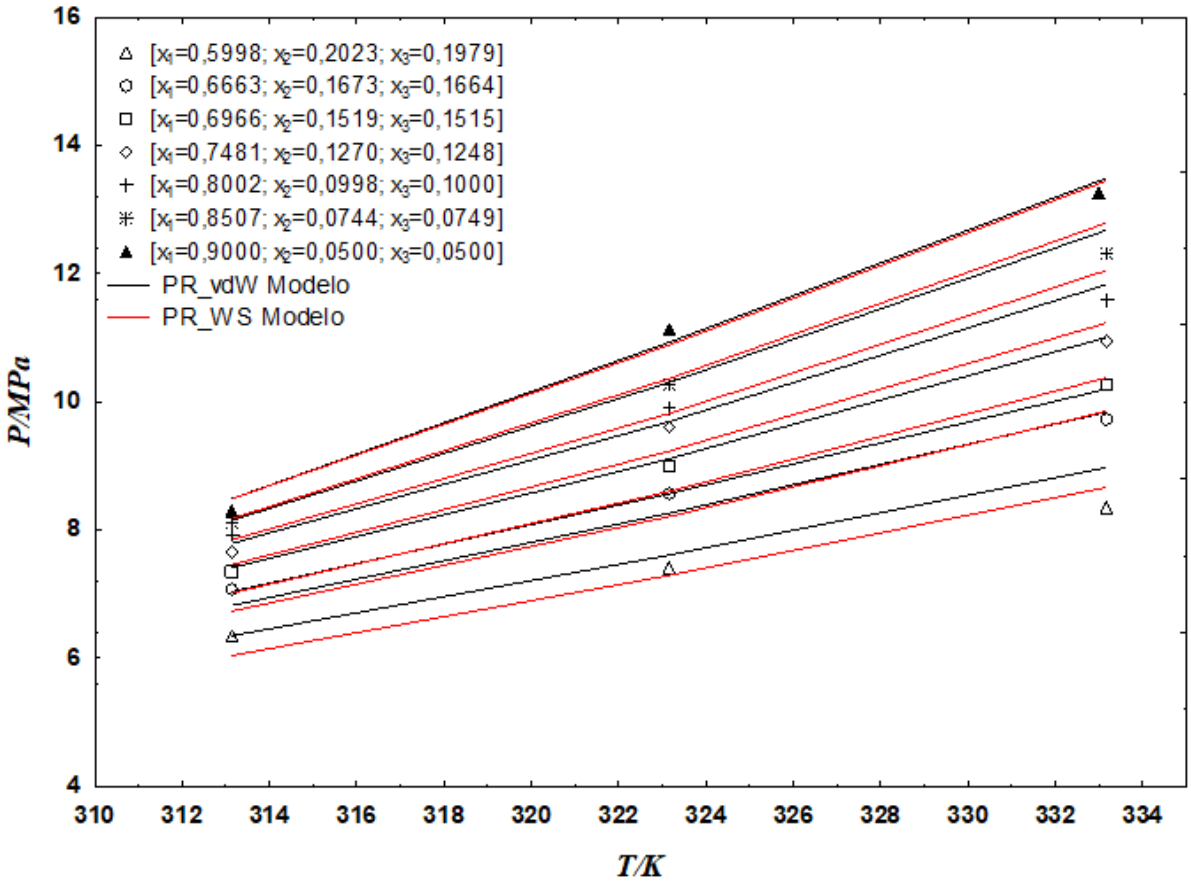


Figura 28 – Diagrama de pressão-temperatura para o sistema ternário dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3). Os símbolos como linhas contínuas denotam os valores calculados aplicando os modelos PR_vdW (linha preta) e PR_WS (linha vermelha) com os parâmetros ajustados para a temperatura global



As Figuras 29, 30 e 31 apresentam a comparação entre os dados experimentais obtidos neste estudo para os sistemas binários contendo o dióxido de carbono (1) + L-mentol, dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) e dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) e o sistema ternário contendo o dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K, respectivamente. Por meio dessa comparação, observa-se que os dados para o sistema binário (dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) possuem as pressões intermediárias quando comparadas com os dados dos sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol e dióxido de carbono + eucaliptol) nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K, ou seja, os sistemas contendo os componentes individuais do DES com o dióxido de carbono. Além disso, nota-se que ambos os sistemas (dióxido de carbono + DES

Men:Eu (1:1) e dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) apresentam semelhanças nos pontos de transições de fases, com as transições como o ELV-PB e ELV-PO a 313,15 K e, ELV-PB, ELV-PO, ELL e ELLV entre 323,15 e 333,15 K.

Figura 29 – Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) na temperatura de 313,15 K

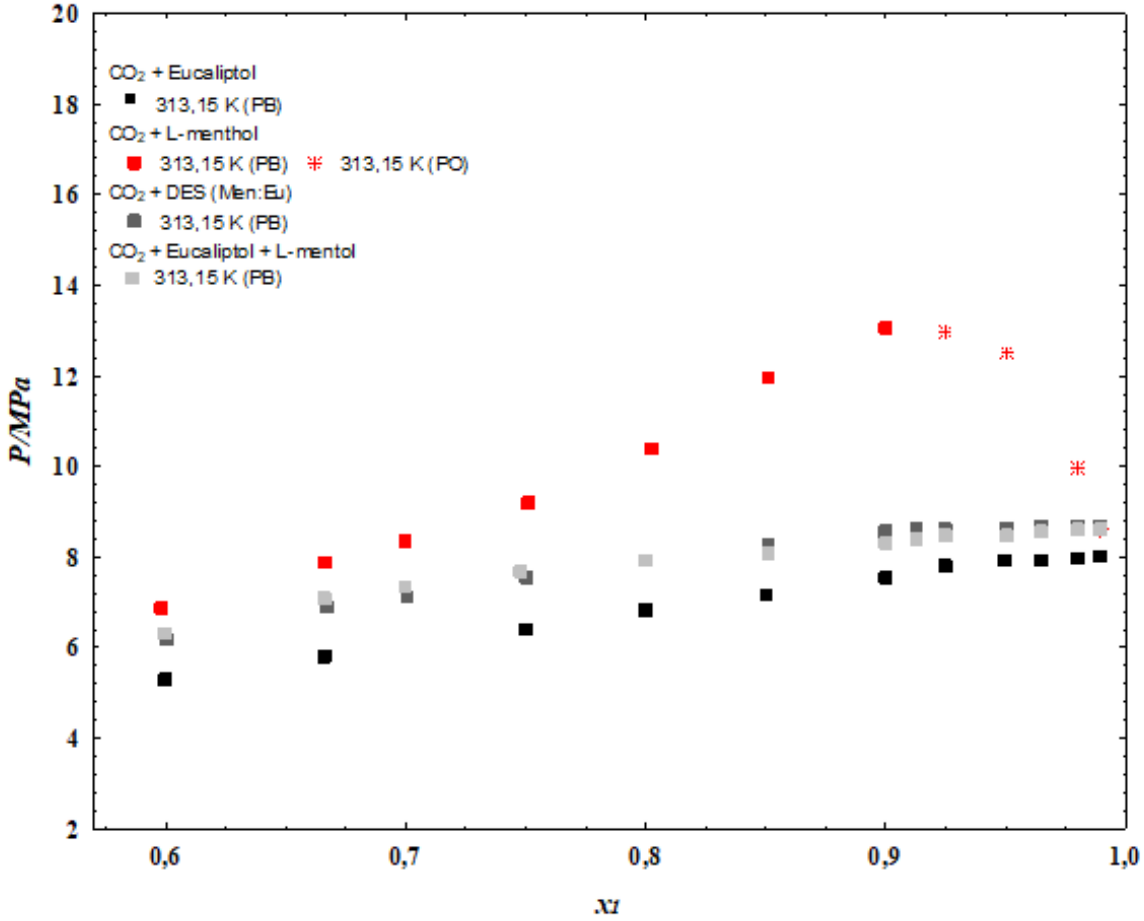


Figura 30 – Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) na temperatura de 323,15 K

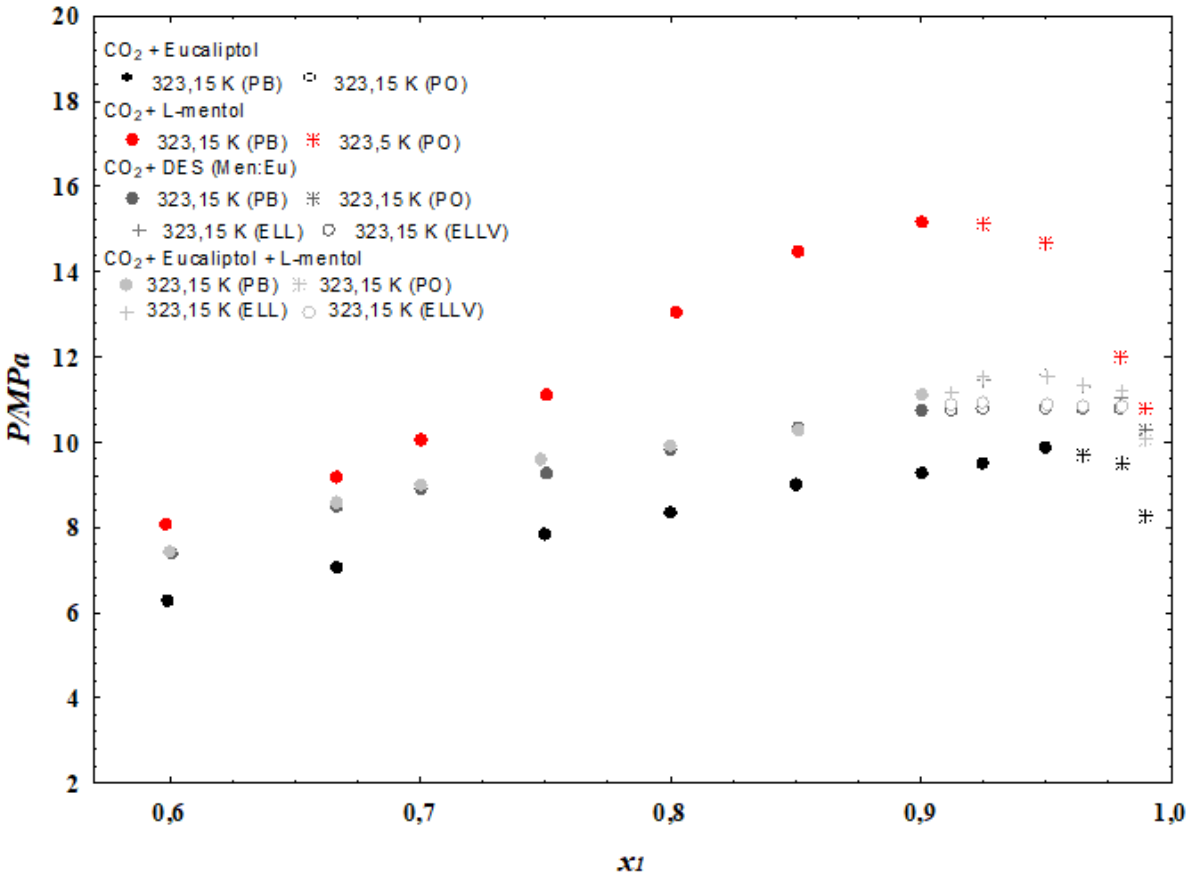
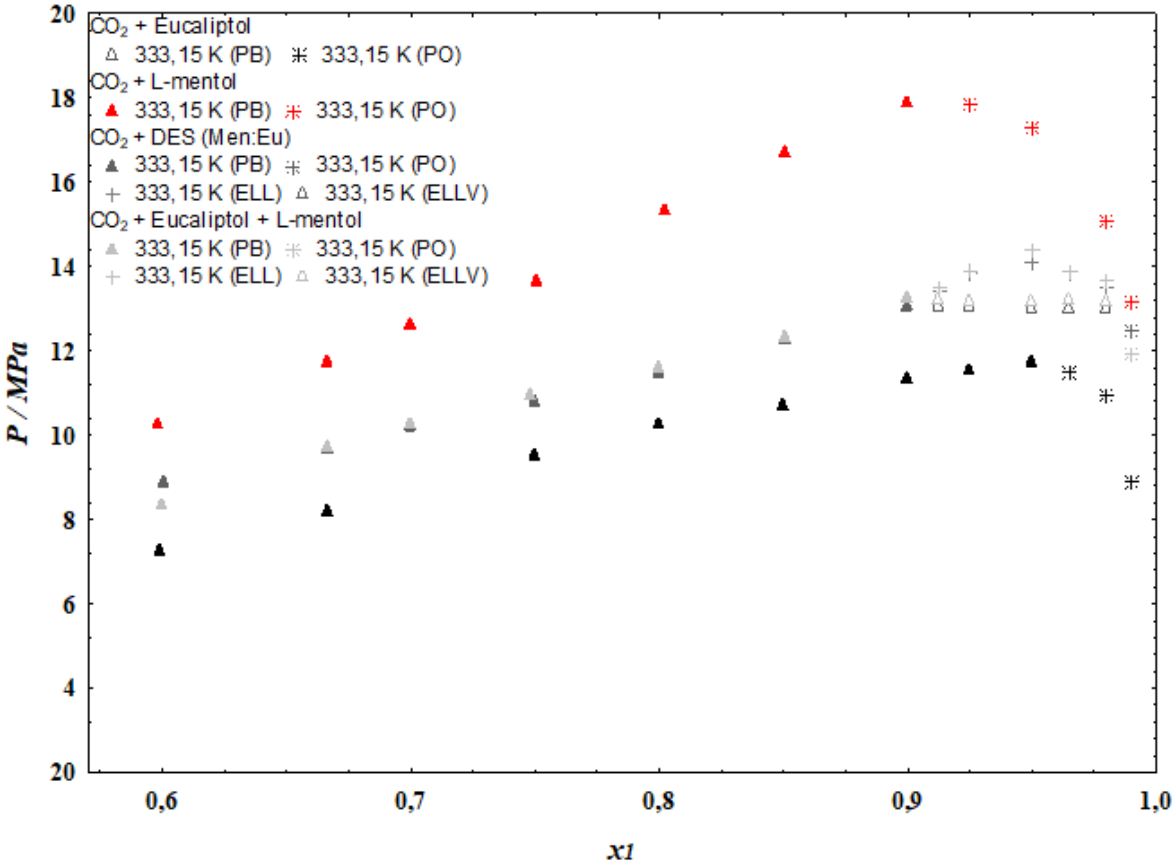


Figura 31 – Comparação entre os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários (dióxido de carbono + L-mentol, dióxido de carbono + eucaliptol e dióxido de carbono + DES Men:Eu (1:1)) e o sistema ternário (dióxido de carbono + eucaliptol + L-mentol) na temperatura de 333,15 K



Podemos concluir que os resultados demonstram que o estudo do comportamento de fases em alta pressão dos sistemas binários contendo dióxido de carbono (1) + L-mentol, dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) e dióxido de carbono (1) + DES Men:Eu (2) e do sistema ternário contendo dióxido de carbono (1) + eucaliptol (2) + L-mentol (3) fornecem dados importantes para a aplicação desse solvente verde em condições de alta pressão, bem como a determinação dos parâmetros operacionais requeridos para seu uso em processos com a tecnologia supercrítica, onde a modelagem termodinâmica aprimora a compreensão do comportamento de fases de sistemas contendo dióxido de carbono e DES composto por mentol e eucaliptol.

5. CONCLUSÃO

O equilíbrio de fases dos sistemas binários contendo o L-mentol, eucaliptol e DES Men:Eu (1:1) e, do sistema ternário contendo o eucaliptol e L-mentol, foi investigado experimentalmente na presença de dióxido de carbono supercrítico, com as razões molares de dióxido de carbono variando de 0,6 a 0,99 em temperaturas entre 313,15 e 333,15 K. Para a síntese do DES, o L-mentol (sólido à temperatura ambiente) e eucaliptol (líquido à temperatura ambiente) foram misturados e aquecidos a 333,15 K na proporção molar 1:1, sendo obtido um líquido homogêneo e transparente. A síntese foi confirmada por meio da caracterização do DES, com o ponto de fusão de -19,15 °C.

A partir dos diagramas pressão-composição (P-x), para os sistemas CO_2 + L-mentol e CO_2 + eucaliptol, o equilíbrio líquido-vapor (ELV) foi identificado por meio de transições de fases do tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO) entre 5,31 e 17,88 MPa nas temperaturas de 313,15, 323,15 e 333,15 K. Para os sistemas CO_2 + DES Men:Eu e CO_2 + eucaliptol + L-mentol, as transições ELV-PB e ELV-PO também foram visualizadas entre 323,15 e 333,15 K, porém, apenas o ELV-PB foi visualizado em 313,15 K. Além disso, para esses mesmos sistemas, as transições como o equilíbrio líquido-líquido (ELL) e o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) foram visualizados entre 10,77 e 13,90 MPa em 323,15 e 333,15 K.

Por meio dos diagramas pressão-temperatura (P-T), observou-se que todos esses sistemas exibiram o comportamento *Lower Critical Solution Temperature* (LCST), resultado do aumento das pressões de transição com o aumento da temperatura.

Em relação à modelagem termodinâmica, a equação de estado de Peng-Robinson com as regras de mistura clássicas de *van der Waals* (PR_vdW) e *Wong-Sandler* (PR_WS) mostraram as correlações satisfatórias com os dados experimentais de ELV-PB e ELV-PO obtidos, com os desvios menores que 0,304 MPa.

Portanto, os resultados aqui obtidos fornecem os dados inéditos e relevantes para que a comunidade científica compreenda e estude o comportamento de fases desses sistemas contendo os solventes verdes sob alta pressão e condições supercríticas, sendo dados necessários para a determinação de parâmetros operacionais sob altas pressões.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes considerações para os trabalhos futuros na área podem ser consideradas a partir das observações avaliadas durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se sugerir:

- Realizar a modelagem termodinâmica dos dados do equilíbrio de fases para o DES de mentol e eucaliptol e misturas físicas em outras proporções molares;
- Aplicar os conhecimentos obtidos neste estudo para o desenvolvimento de processos de extração a alta pressão com dióxido de carbono supercrítico e DES de mentol e eucaliptol;
- Avaliar a possibilidade do uso de um cossolvente orgânico com o intuito de reduzir as pressões de transição de fases do DES de mentol e eucaliptol em dióxido de carbono supercrítico.

REFERÊNCIAS

ABRI, A.; BABAJANI, N.; ZONOUZ, A. M.; SHEKAARI, H. Spectral and thermophysical properties of some novel deep eutectic solvent based on l-menthol and their mixtures with ethanol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 477-487, 2019.

AIROUYUWA, J. O.; SIVAPRAGASAM, N.; REDHA, A. A.; MAQSOOD, S. Sustainable green extraction of anthocyanins and carotenoids using deep eutectic solvents (DES): A review of recent developments. **Food Chemistry**, v. 448, p. 139061, 2024.

ALI, M. A.; RAHMAN, M. S.; ROY, R.; GAMBILL, P.; RAYNIE, D. E.; HALIM. M. A. Structure Elucidation of Menthol-Based Deep Eutectic Solvent using Experimental and Computational Techniques. **ACS The Journal of Physical Chemistry A**, v. 125, n. 12, p. 2402-2412, 2021.

AL-BODOUR, A.; ALOMAR, N.; GUTIÉRREZ, A.; APARICIO, S.; ATILHA, M. High-pressure carbon dioxide solubility in terpene based deep eutectic solvents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108237, 2022.

ARUMUGHAM, T.; K, R.; HASAN, S. W.; SHOW, P. L.; RINKLEBE, J.; BANAT, F. Supercritical carbon dioxide extraction of plant phytochemicals for biological and environmental applications – A review. **Chemosphere**, v. 271, p. 129525, 2021.

BALBINOT FILHO, C. A.; DIAS, J. L.; REBELATTO, E. A.; LANZA, M. High-pressure phase equilibrium data of carbon dioxide/food-relevant systems (2011-2022): Experimental methods, multiphase behavior, thermodynamic modeling, and applications. **Fluid Phase Equilibria**, v. 572, p. 113851, 2023.

BALLESTEROS-VIVAS, D.; SOCAS-RODRÍGUEZ, B.; MENDIOLA, J. A.; IBÁÑEZ, E.; CIFUENTES, A. Green food analysis: Current trends and perspectives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 31, p. 100522, 2021.

BANAFI, A.; WEE, S. K.; TIONG, A. N. T.; KONG, Z. Y.; SAPTORO, A.; SUNARSO, J. Modeling of supercritical fluid extraction bed: A critical review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 193, p. 685-712, 2023.

BASKARAN, D.; SATHIAMOORTHY, M.; GOVINDARASU, R.; BYUN, H.- S. Comparing diverse extraction methodologies to infer the performance of 1,8-cineole extraction from Eucalyptus cinerea: process optimization, kinetics, and interaction mechanisms. **RSC Advances**, v. 14, n. 48, p. 35529-35552, 2024.

BENDER, J. P. **Equilíbrio de fases do monômero l, l-lactídeo em altas pressões: dados experimentais e modelagem**. 201 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

BENITO, C.; ALCALDE, R.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. High-pressure properties of type V Natural Deep Eutectic Solvents: The case of menthol: thymol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 376, p. 121398, 2023.

BENVENUTTI, L.; ZIELINSKI, A. A. F.; FERREIRA, S. R. S. Pressurized aqueous solutions of deep eutectic solvent (DES): A green emergent extraction of anthocyanins from a Brazilian berry processing by-product. **Food Chemistry: X**, v. 13, 2022a.

BENVENUTTI, L.; ZIELINSKI, A. A. F.; FERREIRA, S. R. S. Subcritical water extraction (SWE) modified by deep eutectic solvent (DES) for pectin recovery from a Brazilian berry by-product. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 189, 2022b.

BENVENUTTI, L.; ZIELINSKI, A. A. F.; FERREIRA, S. R. S. Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES?. **Trends in Food Science & Technology**, v. 90, p. 133-146, 2019.

BITTENCOURT DUTRA DE SOUSA, E. M.; TOUSSAINT, V. A.; SHARIATI, A., FLORUSSE, L. J.; CHIAVONE-FILHO, O., MEIRELES, M. A. A.; PETERS, C. J. Phase behavior of systems consisting of supercritical carbon dioxide and eucalyptus or rosemary essential oil. **Fluid Phase Equilibria**, v. 428, p. 32-37, 2016.

BRAGAGNOLO, F. S.; STRIEDER, M. M.; PIZANI, R. S.; MESQUITA, L. M. S.; GONZÁLEZ-MIQUEL, M.; ROSTAGNO, M. A. Revisiting natural deep eutectic solvents (NADES) as extraction media and ready-to-use purposes. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 175, p. 117726, 2024.

CANNAVACCIUOLO, C.; PAGLIARI, S.; CELANO, R.; CAMPONE, L.; RASTRELLI, L. Critical analysis of green extraction techniques used for botanicals: Trends, priorities, and optimization strategies-A review. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 173, p. 117627, 2024.

CASTIER, M.; SANDIER, S. I. **Critical points with the Wong-Sandler mixing rule II**. Calculations with a modified Peng-Robinson equation of state. v. 5, n. 97, 1997.

CHEN, J.; ZHONG, H.; ZHU, S. Study on Cu (II) extraction process optimization and mechanism from acidic leaching solution using the deep eutectic solvent P507/Menthol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 396, p. 123968, 2024.

CHENG, Y.; ZENG, M.; LU, Z.; DU, X.; YIN, H.; YANG, L. Effects of supercritical CO2 treatment temperatures on mineral composition, pore structure and functional groups of shale: implications for CO2 sequestration. **Sustainability**, v. 12, n. 9, p. 3927, 2020.

ČMIKOVÁ, N.; GALOVIČOVÁ, L.; SCHWARZOVÁ, M.; VUKIC, M. D.; VUKOVIC, N. L.; KOWALCZEWSKI, P. Ł.; BAKAY, L.; KLUZ, M. I.; PUCHALSKI, C.; KAČÁNIOVÁ, M. Chemical composition and biological activities of *Eucalyptus globulus* essential oil. **Plants**, v. 12, n. 5, p. 1076, 2023.

CORDEIRO, T.; CASTINEIRA, C.; MENDES, D.; DANÈDE, F.; SOTOMAYOR, J.; FONSECA, I. M.; GOMES DA SILVA, M.; PAIVA, A.; BARREIROS, S.; CARDOSO, M. M.; VICIOSA, M. T.; CORREIA, N. T.; DIONISIO, M. Stabilizing unstable

amorphous menthol through inclusion in mesoporous silica hosts. **Mol. Pharm.**, v. 14, p. 3164-3177, 2017.

COSTA, J. M.; NETO, A. F. de A. Nanocatalysts deposition assisted by supercritical carbon dioxide technology: A review. **Synthetic Metals**, v. 271, p. 116627, 2021.

DARIVA, C. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em Sistemas com Polipropilenos. Dados Experimentais e Modelagem SAFT**. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

DÍAZ-ÁLVAREZ, M.; TURIEL, E.; MARTÍN-ESTEBAN, A. Hydrophobic natural deep eutectic solvents based on L-menthol as supported liquid membrane for hollow fiber liquid-phase microextraction of triazines from water and urine samples. **Microchemical Journal**, v. 194, p. 109347, 2023.

DEBIEN, I. C. N. **Estudo de processos de extração e equilíbrio de fases a altas pressões: obtenção de beta-ecdisona do ginseng brasileiro (pfaffia glomerata) e equilíbrio de fases de sistemas contendo lácido láctico, CO2, propano e etanol**. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, 2014.

DEHAGHANI, M. S. T.; ESFANDIARI, Z.; ROSTAMABADI, H.; NODEH, H. R. Application of amino acid-based natural deep eutectic solvents in extraction of different analytes: A review study. **Trends in Food Science & Technology**, v. 147, p. 104448, 2024.

DŁUGOSZ, O.; BANACH, M. Green methods for obtaining deep eutectic solvents (DES). **Journal of Cleaner Production**, v. 434, p. 139914, 2024.

DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213–282, 1995.

DOHRN, R.; PEPER, S.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2000–2004). **Fluid Phase Equilibria**, v. 288, n. 1–2, p.1-54, 2010.

DOHRN, R.; PEPER, S.; SECUIANU, C.; FONSECA, J. M. S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods, developments and systems investigated (2013–2016). **Fluid Phase Equilibria**, v. 579, p. 113978, 2024.

ELLIOT, J.; LIRA, C. **Introductory chemical engineering Thermodynamics**. Upper Saddle River: Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.

ESPINOSA, S. N. **Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización**. 312 f. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química), Universidad Nacional Del Sur. Bahía Blanca, 2001.

FAN, X. -H.; WANG, L. -T.; CHANG, Y. -H.; AN, J. -Y.; ZHU, Y. -W.; YANG, Q.; MENG, D.; FU, Y. -J. Application of green and recyclable menthol-based

hydrophobic deep eutectic solvents aqueous for the extraction of main taxanes from Taxus chinensis needles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 326, p. 114970, 2021.

FERRARI, J. C.; NAGATANI, G.; CORAZZA, F. C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, M. L. Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1-2, p. 110-119, 2009.

FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R.; PEPER, S. High-pressure fluid-phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (2005–2008). **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, p. 1-69, 2011.

GALUSHKO, A. A.; SOVOVÁ, H.; STATEVA, R. P. Solubility of menthol in pressurized carbon dioxide: Experimental data and thermodynamic modeling. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 12, n. 3, p. 152-158, 2006.

GAMSJÄGER, H.; LORIMER, J.W.; SCHARLIN, P.; SHAW, D.G. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendations 2008). **Pure Appl. Chem.**, v. 80, p. 233-276, 2008.

GAO, Y.; FAN, M.; CHENG, X.; LIU, X.; YANG, H.; MA, W.; GUO, M.; LI, L. Deep eutectic solvent: Synthesis, classification, properties and application in macromolecular substances. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 278, n. 2, 2024.

GHANBARI-KALAJAHI, H.; HAGHTALAB, A. Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide solubility in a deep eutectic solvent (choline chloride: MDEA) and a mixture of DES with piperazine-experimental study and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 375, p. 121310, 2023.

GIRARDI, D. G. L.; LETSCH, A. L.; REBELATTO, E. A.; MAYER, D. A.; DE OLIVEIRA, J. V. High pressure phase behavior and thermodynamic modeling of the carbon dioxide + chloroform + globalide system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 572, p. 113831, 2023.

GOSWAMI, A.; RAHMAN, S. N. R.; SREE, A.; SHUNMUGAPERUMAL, T. Solubility of cinnarizine in natural deep eutectic solvent (camphor + menthol) and correlation with different solubility models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 578, p. 114008, 2024.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J.; KRUSE, A. The use of process simulation in supercritical fluids applications. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 424-451, 2020.

HANSEN, B. B.; S. SPITTLE, CHEN, B.; POE, D.; ZHANG, Y.; KLEIN, J. M.; HORTON, A.; ADHIKARI, L.; ZELOVICH, T.; DOHERTY, B. W. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 3, p. 1232-1285, 2020.

HILALI, S.; GHWLUEW, L. V.; YAGMUR, M.; WILS, L.; PHELIPPE, M.; CLÉMENT-LAROSIÈRE, B.; MONTIGNY, B.; JACQUEMIN, J.; THIERY, E.; BOUDESOCQUE-

DELAYE, L. NaDES-based biorefinery of Spirulina (*Arthrospira platensis*): A new path for sustainable high value-added metabolites. **Separation and Purification Technology**, v. 329, p. 125123, 2024.

HOCH, C. C.; PETRY, J.; GRIESBAUM, L.; WEISER, T.; WERNER, K.; PLOCH, M.; VERSCHOOR, A.; MULTHOFF, G.; DEZFOULI, A. B.; WOLLENBERG, B. 1,8-cineole (eucalyptol): A versatile phytochemical with therapeutic applications across multiple diseases. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 167, p. 115467, 2023.

HUANG, H.; ZHU, Y.; FU, X.; ZOU, Y.; LI, Q.; LUO, Z. Integrated natural deep eutectic solvent and pulse-ultrasonication for efficient extraction of crocins from gardenia fruits (*Gardenia jasminoides* Ellis) and its bioactivities. **Food Chemistry**, v. 380, p. 132216, 2022.

HUSSIN, S. A. M.; VARANUSPAKUL, P.; SHAHABUDDIN, S.; HUI, B. Y.; MOHAMAD, S. Synthesis and characterization of green menthol-based low transition temperature mixture with tunable thermophysical properties as hydrophobic low viscosity solvent. **Journal of Molecular Liquids**, v. 308, p. 113015, 2020.

JAGIRANI, M. S.; SOYLAK, M. Deep eutectic solvents-based adsorbents in environmental analysis. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 157, p. 116762, 2022.

JOBACK, K. G.; REID, R. C. ESTIMATION OF PURE-COMPONENT PROPERTIES FROM GROUP-CONTRIBUTIONS, **Chemical Engineering Communications**, v. 57, p. 233–243, 1987.

KAY, W. B. Density of Hydrocarbon Gases and Vapors. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 1014-1019, 1936.

KFOURY, M.; LANDY, D.; FOURMENTIN, S. Combination of DES and macrocyclic host molecules: Review and perspectives.
Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, v. 36, p. 100630, 2022.

KHAN, W. A.; VARANUSUPAKUL, P.; HAQ, H. U.; ARAIN, M. B.; MARCHEL, M.; BOCZKAY, G. Diverse roles, advantages and importance of deep eutectic solvents application in solid and liquid-phase microextraction techniques - A review.
Separation and Purification Technology, v. 358, parte B, p. 130362, 2025.

KONYNENBURG, P. H. VAN; SCOTT, R. L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**. v. 298, n. 1442, p. 495–540, 1980.

KUNDU, T.; MITRA, B.; GHOSH, P. Eucalyptol: An efficient, unexplored, green media for transition metal free synthesis of 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-one derivatives and isoxazolone derivatives. **Synthetic Communications**, v. 53 n.11, p. 779-794, 2023.

LIMA E SOUZA, G. DE A.; PELEGANO-TITMUSS, E.; MUÑOZ, M.; GURKAN, B.; DI PIETRO, M. E.; MELE, A.; STALLWORTH, P.; GREENBAUM, S. Probing the potential of type V Deep eutectic solvents as sustainable electrolytes. **Journal of Molecular Liquid**, v. 416, parte B, p. 126526, 2024.

LUO, Q.; ZHOU, Y.; HUANG, J.; HU, W.; YUAN, Y.; HUANG, Y. A review of supercritical fluid flow instability. **Progress in Nuclear Energy**, v. 176, p. 105376, 2024.

MA, B.; WANG, R.; NI, H.; XU, J.; XIAO, C.; CHEN, J. Supercritical carbon dioxide chelation extraction of heavy metal ions from drilling fluid waste: Experiment and simulation. **Arabian Journal of Chemistr**y, v. 17, n.10, p. 105978, 2024.

MAIER, M.; STEPHAN, K. Eine neue Apparatur zur Messung der Loeslichkeit von organischen Stoffen in hochverdichteten Gasen. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 56, p. 222-223,1984.

MANSUROV, D. A.; KHAITBAEV, A. K.; KHAITBAEV, K. K.; TOSHOV, K. S.; BENASSI, E. Relationship between Structural Properties and Biological Activity of (-)-Menthol and Some Menthyl Esters. **Computational Biology and Chemistry**, p. 108357, 2025.

MARTINS, M. A. R., PINHO, S. P.; COUTINHO, J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures. **J. Solution. Chem.,** v. 48, p. 962-982, 2019.

MEDEIROS, M.; TELLEZ-ARREDONDO, P. Cubic Two-State Equation of State for Associating Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 15, p. 5723–5733, 2008.

MOTA, F. G.; REBELATTO, E. A.; BENVENUTTI, L.; IBÁÑEZ, E.; FERREIRA, S. R. S.; LANZA, M. Monoterpenoid-Based Deep Eutectic Solvents/Natural Deep Eutectic Solvents: A Review on Its Characteristics and Applications. **ACS Omega**, 2026.

MUKHOPADHYAY, M.; DE, S. K. Fluid Phase Behavior of Close Molecular Weight Fine Chemicals with Supercritical Carbon Dioxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, n. 4, p. 909-913, 1995.

MURAD, H.; ALQURASHI, T. Eucalyptol potentiates antianginal effect while blunts tachycardia of nifedipine in rats via nitric oxide, antioxidant, and anti-inflammatory pathways: In vivo and in vitro study. **Journal of Functional Foods**, v. 113, p. 106019, 2024.

MUSHTAQ, A.; HANIF, M. A.; NADEEM, R.; MUSHTAQ, Z. Development of Methodology for molecular crystallization of Menthol. **Heliyon**, v. 10, n. 19, e38394, 2024.

NDIAYE, P. M. **Equilíbrio de Fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO2 propano e n-butano**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

NUNES DA SILVA, C.; PINA DE ALMEIDA, L. M.; LEMES, A. C.; RIBEIRO, B. D. Citrus by-products valorization using deep eutectic solvents - A review. **Food Bioscience**, v. 60, p. 104446, 2024.

OLIVEIRA, F.; SILVA, E.; MATIAS, A.; SILVA, J. M.; REIS, R. L.; DUARTE, A. R. C. Menthol-based deep eutectic systems as antimicrobial and anti-inflammatory agents for wound healing. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 182, p. 106368, 2023.

ORBEY, H; SANDLER, S. **Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules**. Cambridge Series in Chemical Enginnering, Cambridge University Press, 1998.

OSCH, D. J. G. P. V.; DIETZ, C. H. J. T.; SPRONSEN, J. V.; KROON, M. C.; GALLUCI, F.; ANNALAND, M. V. S.; TUINIER, R. A Search for Natural Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Natural Components. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 3, p. 2933-2942, 2019.

PENG, D. -Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.

PEPER, S.; FONSECA, J. M. S.; DOHRN, R. High-pressure fluid-phase equilibria: Trends, recent developments, and systems investigated (2009–2012). **Fluid Phase Equilibria**, v. 484, p. 126-224, 2019.

PEREIRA, C. G. **Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering**. Elsevier, Amsterdam, 2018.

PÉREZ, E.; RATO, S.; LOAISA, G.; CABANÃS, A. Phase equilibria for the mixtures of the deep eutectic solvent L-menthol + thymol plus CO2 at high pressure. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 121, p. 312-321, 2023.

PICOT-ALLAIN, C.; MAHOMOODALLY, M. F.; AK, G.; ZENGIN, G. Conventional versus green extraction techniques — a comparative perspective. **Current Opinion in Food Science**, v. 40, p. 144-156, 2021.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamic Fluid-Phase Equilibria**. 3°ed., New Jersey: Prentice Hall: Upper Saddle River, 1999.

PSILLAKIS, E.; PENA-PEREIRA, F. The twelve goals of circular analytical chemistry. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 175, p. 117686, 2024.

RABIEI, M. R.; HOSSEINI, M; XU, G. Deep eutectic solvents: A review on their sensing applications. **Microchemical Journal**, v. 203, p. 110909, 2024.

RASHED, M. M. A.; ZHANG, C.; GHALEB, A. D. S.; LI, J.; NAGI, A.; MAJEED, H.; BAKRY, A. M.; HAIDER, J.; XU, Z.; TONG, Q. Techno-functional properties and sustainable application of nanoparticles-based Lavandula angustifolia essential oil fabricated using unsaturated lipid-carrier and biodegradable wall material,

Industrial Crops and Products, v. 136, p. 66-76, 2019.

REBELATTO, E. A. **Equilíbrio de Fases de Sistemas Contendo Dióxido de Carbono, ω Pentadecalactona e Cossolventes em Altas Pressões: Dados Experimentais e Modelagem Termodinâmica**. 167 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal do Santa Catarina, 2018.

REBELATTO, E. A.; LETSCH, A. L.; GIRARDI, D. G. L.; MAYER, D. A.; OLIVEIRA, J. V. High-pressure phase equilibrium data for the binary system carbon dioxide and ε-caprolactone. **Fluid Phase Equilibria**, v. 574, p. 113905, 2023.

REID, R. C. **The properties of gases and liquids** / Robert C. Reid, John M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, McGraw-Hill, New York, 1977.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4°ed., New York: McGraw-Hill,1987, 550 p.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p.135-144, 1968.

REZAEINIA, H.; FARAHMAND, A.; EMADZADEH, B.; HOSSEINI-ISFAHANI, M.; GHORANI, B. Role of cyclodextrin inclusion complexes assembled in the fast-dissolving structures of electrospun gelatin mats to extend the release of menthol. **Food Hydrocolloids**, v. 154, p. 110151, 2024.

RODRÍGUEZ-LLORENTE, D.; MARTÍN-GUTIÉRREZ, D.; SUÁREZ-RODRÍGUEZ, P.; NAVARRO, P.; ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; GARCÍA, J.; LARRIBA, M. Sustainable recovery of phenolic antioxidants from real olive vegetation water with natural hydrophobic eutectic solvents and terpenoids. **Environmental Research**, v. 220, p. 115207, 2023.

ROWLINSON, J. S.; SWINTON, F. L. **Liquids and Liquid Mixtures**. 3°ed., Butterworth-Heinemann, 1982.

SANCHO-BLASCO, M.; PASTOR, J. L.; MUÑOZ-EMBID, J.; LAFUENTE, C.; ARTAL, M. Thermophysical characterization of lidocaine:camphor:thymol or l-menthol eutectic mixtures: Experimental and modelling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 417, p. 126655, 2025.

SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**. 3°ed., New York, N.Y.: Atlas, 1999. 772 p.

SANTOS, L.; VILLELIGOUX, C.; REBELATTO, E. A.; LANZA, M.; FERREIRA, S. R. S.; DESTANDAU, E.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E. Lipid extraction from *Galleria mellonella* larvae: introducing the use of eco-friendly solvents and emerging technologies. **Journal of Insects as Food and Feed**, v. 1, n. 17, 2025.

SCOTT, R. L.; VAN KONIJNENBURG, P. H. Static properties of solutions. Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. **Discussions of the Faraday Society**, v. 49, p. 87, 1970.

SERGIO DE-LA-HUERTA-SAINZ, S.; ESCOBEDO-MONGE, M. A.; MARCOS, P. A.; ESTEBAN-OLLO, J. A.; MONTEJO-GIL, L.; CONDE-RIOLL, M.; ATILHAN, M.; BOL, A.; APARICIO, S. Nature's tool kit: Designing biocompatible and affordable NADES for sustainable extraction of plant bioactives. **Sustainable Chemistry One World**, v. 5, p.100043, 2025.

SILVA, M. P.; FABI, J. P. Food biopolymers-derived nanogels for encapsulation and delivery of biologically active compounds: A perspective review. **Food Hydrocolloids for Health**, v. 2, p. 100079, 2022.

SHAABAN, H.; MOSTAFA, A.; ALQARNI, A. M.; ALSUTAN, R.; AL SHEHAB, Z.; ALJARRASH, Z.; AL-ZAWAD, W.; AL-KAHLAH, S.; AMIR, M. Dispersive liquid-liquid microextraction utilizing menthol-based deep eutectic solvent for simultaneous determination of sulfonamides residues in powdered milk-based infant formulas, **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 117, p. 105137, 2023.

SHISHOV, A.; EL-DEEN, A. K.; GODUNOV, P.; BULATOV, A. Atypical deep eutectic solvents: New opportunities for chemical analysis. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 176, p. 117752, 2024.

SOVOVÁ, H.; STATEVA, R. P.; GALUSHKO, A. A. High-pressure equilibrium of menthol + CO_2. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, p. 1-9, 2007.

SOVOVÁ, H.; JEŽ, J. Solubility of menthol in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 39, p. 840-841, 1994.

STRIEDER, M. M.; BRAGAGNOLO, F. S.; MENDIOLA, J. A.; ROSTAGNO, M. A.; IBÁÑEZ, E. Screening and Characterization of 1,8-Cineole-Based Solvents as an Alternative to Hexane for Obtaining Nonpolar Compounds from Plant-Based Milk Coproducts. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 12, n. 43, p. 16052-16063, 2024.

STRIEDER, M. M.; MENDIOLA, J. A.; COKDINLEYEN, M.; VALDÉS, A., BRAGAGNOLO, F. S., BALBINOT FILHO, C. A.; LANZA, M., FERREIRA, S. R. S.; CIFUENTES, A.; ROSTAGNO, M. A.; IBÁÑEZ, E. Sustainable valorization of almond and peanut plant-based milk cakes: The use of terpenoid mixtures as ready-to-use solvents to enhance supercritical CO2 extraction. **Food Chemistry**, v. 479, p. 143796, 2025.

ŠTEJFA, V.; BAZYLEVA, A.; FULEM, M.; ROHLÍČEK, J.; SKOŘEPOVÁ, E.; RŮŽIČKA, K.; BLOKHIN, A. V. Polymorphism and thermophysical properties of L- and DL-menthol. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 131, 524-543, 2019.

SU, Z.; ZHANG, Y.; FAN, D.; CUI, P.; ZHU, Z.; WANG, Y. Liquid-liquid equilibrium experiment and mechanism analysis of menthol-based deep eutectic solvents extraction for separation of fuel additive tert-butanol. **Environmental Research**, v. 218, p. 115043, 2023.

SULEJMANOVIĆ, M.; PANIĆ, M; REDOVNIKOVIĆ, I. R.; MILIĆ, N.; DRLJAČA, J.; DAMJANOVIĆ, A.; VIDOVIĆ, S. Sustainable isolation of ginger (*Zingiber officinale*) herbal dust bioactive compounds with favorable toxicological profile employing natural deep eutectic solvents (NADES). **Food Chemistry**, v. 464, parte 1, p. 141545, 2025.

SZOPA, D.; WRÓBEL, P.; WITEK-KROWIAK, A. Enhancing polyphenol extraction efficiency: A systematic review on the optimization strategies with natural deep eutectic solvents. **Journal of Molecular Liquids**, v. 404, p. 124902, 2024.

TERESHATOV, E. E.; VOLIA, M. F.; FOLDEN III, C. M. Menthol-Based eutectic solvent for indium and thallium partition from hydrochloric acid media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 391, p. 123339, 2023.

THAKUR, R.; GUPTA, R. B. Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent (RESS−SC) Process: Formation of Griseofulvin Nanoparticles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 19, p. 7380-7387, 2005.

TRENZADO, J. L.; BENITO, C.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents based on cineole and organic acids.
Journal of Molecular Liquids, v. 377, p. 121322, 2023.

TU, S.; YU, X.; JI, Q.; MA, Q.; ZHOU, C.; CHEN, L.; OKONKWO, C. E. Exploration of lower critical solution temperature DES in a thermoreversible aqueous two-phase system for integrating glucose conversion and 5-HMF separation. **Renewable Energy**, v. 189, p. 392-401, 2022.

VAN KONYNENBUR, R. L.; SCOTT, P. H. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical. **Physical and Engineering Sciences**, v. 298, p. 495-540, 1980.

VERMA, R.; T. BANERJEE T. Liquid-liquid extraction of lower alcohols using menthol based hydrophobic deep eutectic solvent: experiments and COSMO-SAC predictions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 57, 3371-3381, 2018.

VINITHA, U. G.; SATHASIVAM, R.; MUTHURAMAN, M. S.; PARK, S. U. Intensification of supercritical fluid in the extraction of flavonoids: A comprehensive review. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v. 118, p. 101815, 2022.

VIÑAS-OSPINO, A.; LÓPEZ-MALO, D.; ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A.; BLESA, J. Improving carotenoid extraction, stability, and antioxidant activity from *Citrus sinensis* peels using green solvents. **European Food Research and Technology**, v. 249, p. 2349-2361, 2023a.

VIÑAS-OSPINO, A.; JESUS, A. R.; PAIVA, A.; ESTEVE, M. J.; FRÍGOLA, A.; BLESA, J.; LÓPEZ-MALO, D. Comparison of green solvents for the revalorization of orange by-products: Carotenoid extraction and in vitro antioxidant activity. **Food Chemistry**, v. 442, p. 138530, 2024.

VIÑAS-OSPINO, A.; PANIĆ, M.; BAGNOVIĆ, M.; RADOŠEVIĆ, K., ESTEVE, M. J.; RADOJČIĆ REDOVNIKOVIĆ, I. Green approach to extract bioactive compounds from orange peel employing hydrophilic and hydrophobic deep eutectic solvents. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 31, p. 100942, 2023b.

VIÑAS-OSPINO, A.; PANIĆ, M.; RADOJČIĆ REDOVNIKOVIĆ, I.; BLESA, J.; ESTEVE, M. J. Using novel hydrophobic deep eutectic solvents to improve a sustainable carotenoid extraction from orange peels. **Food Bioscience**, v. 53, p. 102570, 2023c.

WANG, J.; YANG, J.; SUNDÉN, B.; WANG, Q. Assessment of flow pattern and temperature profiles by residence time distribution in typical structured packed beds. **Numerical Heat Transfer, Part A: Applications**, v. 77, n. 6, p. 559-578, 2020a.

WANG, L.-T.; YANG, Q.; CUI, Q.; FAN, X. -H.; DONG, M. -Z.; GAO, M.-Z.; LY, M. -J.; AN, J. -Y.; MENG, D.; ZHAO, X. -H.; FU, Y. -J. Recyclable menthol-based deep eutectic solvent micellar system for extracting phytochemicals from *Ginkgo biloba* leaves. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118648, 2020b.

WONG, D. S. H.; SANDLER, S. I. **A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State**. AIChE Journal, v. 38, n. 5, p. 671-680, 1992.

ZAMORA, L.; BENITO, C.; GUTIÉRREZ, A.; ALCALDE, R.; ALOMARI, N.; BODOUR, A. A.; ATILHAN, M.; APARICIO, S. Nanostructuring and macroscopic behavior of type V deep eutectic solvents based on monoterpenoids. **RCS Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 24, n. 1, p. 512-531, 2022.