

## Área: Engenharia de Alimentos

# ANÁLISE TERMODINÂMICA E EQUILÍBRIO DE FASES EM SISTEMA TERNÁRIO COM EUGENOL

Alana M. De Cezaro<sup>1\*</sup>, Clarice Steffens<sup>1</sup>, Marcus V. Tres<sup>2</sup>, João P. Bender<sup>3</sup>, José V. Oliveira<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Departamento Engenharia de Alimentos.

<sup>2</sup> Universidade Federal de Santa Maria, Campus Cachoeira do Sul.

<sup>3</sup> Universidade Federal da Fronteira Sul, Departamento Engenharia de Alimentos.

<sup>4</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química e Engenharia de Alimentos.

\*E-mail: [alana.cezaro@gmail.com](mailto:alana.cezaro@gmail.com)

**RESUMO** – A crescente demanda dos consumidores por produtos seguros e naturais tem motivado as indústrias a buscar novos agentes antimicrobianos e antioxidantes, a partir de plantas, para serem utilizados como alternativa aos produtos sintéticos. O eugenol é o principal componente do óleo de cravo, um composto que apresenta excelente atividade antimicrobiana contra micro-organismos presentes em alimentos. Neste trabalho o equilíbrio de fases foi reportado para o sistema ternário CO<sub>2</sub> + diclorometano + eugenol, na razão molar de 1:10 de eugenol/diclorometano, respectivamente, a fim de conhecer o comportamento deste óleo em altas pressões. Para a modelagem termodinâmica, foi utilizado o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong Sandler, acoplado ao modelo NRTL. Transições de fases do tipo líquido-vapor foram visualizadas e observou-se uma relação positiva entre a temperatura e a pressão de transição. No estudo da modelagem, houve uma boa correlação com os resultados obtidos, permitindo simular condições experimentais com uma boa margem de segurança. Dessa forma, os resultados apresentados são importantes para conhecer o comportamento dos compostos envolvidos em altas pressões, estabelecendo as melhores condições para processos que utilizem a tecnologia supercrítica e que tenham o eugenol como principal componente.

**Palavras-chave:** Eugenol, CO<sub>2</sub>, Equilíbrio de Fases, Modelagem.

## 1 INTRODUÇÃO

O cravo é uma importante especiaria produzida no Brasil e tem sido muito usado em indústrias de alimentos e de produtos farmacêuticos. Seu principal constituinte é o eugenol, um composto aromático muito eficiente, pois apresenta diversos efeitos benéficos com ação antimicrobiana e antioxidante (Silva et al., 2011). Dentre as vantagens que o eugenol possui destaca-se sua excelente atividade bactericida contra muitos micro-organismos, como a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Listeria monocytogenes* (Devi et al., 2010).

A aquisição de informações sobre o comportamento de fases é fundamental em processos supercríticos, como a precipitação de partículas e a extração supercrítica, pois fornecem informações relevantes em relação a seleção dos solventes mais adequados e auxiliam na escolha das melhores operações unitárias (Dohrn e Brunner, 1995). Esta é uma das grandes vantagens do equilíbrio de fases em alta pressão, já que muitas vezes estes estudos são escassos na literatura.

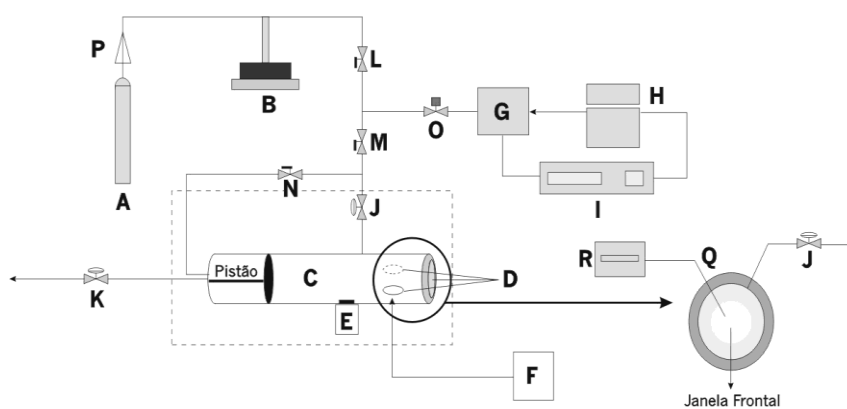
Outra vantagem desta técnica é a possibilidade de se utilizar modelos termodinâmicos para investigar o comportamento em altas pressões. Estes modelos podem auxiliar na redução do esforço da coleta de dados experimentais, além de serem usados para fornecer a posição do diagrama de fases em que o sistema se encontra, avaliando o comportamento dos dados experimentais (Pereira, 2013).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi obter dados de equilíbrio de fases envolvendo o sistema ternário CO<sub>2</sub> + diclorometano + eugenol e realizar a modelagem termodinâmica dos resultados experimentais utilizando o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong Sandler, acoplado ao modelo NRTL, adquirindo informações sobre o comportamento do eugenol e buscando referências para possíveis estudos futuros que utilizem o óleo em altas pressões.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados CO<sub>2</sub> (White Martins S.A., pureza de 99,8%), diclorometano (Synth, pureza de 99,5%) e eugenol (Sigma Aldrich, pureza de 99%). A Figura 1 apresenta o diagrama esquemático do aparato experimental utilizado neste trabalho.

**Figura 1.** Diagrama esquemático do aparato experimental: (A) do cilindro de gás; (B) bomba de seringa; (C) célula de equilíbrio; (D) janela de safira; (E) agitador magnético; (F) fonte de luz; (G) transdutor de pressão; (H) fonte de energia; (I) indicador de pressão; (J e K) válvula de alimentação; (L e M) válvulas de esfera; (N) da válvula de pressurização da célula; (O) alívio válvula; (P) válvula de retenção; (Q) termopar; e (R) temperatura (Dalmolin, 2013).



Para os experimentos, foi investigada a razão molar de 1:10 de eugenol/diclorometano, respectivamente, nas temperaturas de 308,15; 313,15; 318,15 e 323,15K. A partir dos resultados do comportamento de fases foi

realizada a modelagem termodinâmica dos resultados experimentais. A Tabela 1 apresenta as propriedades críticas temperatura crítica ( $t_c$ ), pressão crítica ( $p_c$ ), fator acêntrico ( $\omega$ ) e massa molecular (Mw) dos componentes puros utilizados na modelagem, e que foram retirados da literatura (Souza et al., 2004; Corazza et al., 2003).

**Tabela 1.** Propriedades termodinâmicas dos componentes puros.

Componente	$t_c$ (k)	$p_c$ (bar)	$\omega$	Mw (g/mol)
CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	304,21	73,80	0,2236	44,01
Diclorometano <sup>a</sup>	510,00	63,00	0,1990	84,93
Eugenol <sup>b</sup>	763,20	33,42	0,6545	164,20

**Fonte:** CORRAZZA et al., (2003a); SOUZA et al., (2004b).

A precisão do modelo foi descrita pelo desvio absoluto (*AD - absolute deviation*), obtido pela diferença entre os valores calculados e os valores experimentais e também pelo desvio quadrado médio (*rmsd - root mean square deviation*). Estes valores expressam a proximidade entre os valores calculados pelo modelo ( $P^{calc}$ ) e os valores experimentais ( $P^{exp}$ ) (Equação 2.1 e 2.2).

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{nobs} (P_i^{calc} - P_i^{exp})^2}{nobs}} \quad \text{Equação 2.1}$$

$$AD = \sum_i^{nobs} \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{nobs} \quad \text{Equação 2.2}$$

onde *nobs* é o número de observações experimentais,  $P_i^{calc}$  é a pressão calculada pelo modelo termodinâmico e  $P_i^{exp}$  é a pressão obtida experimentalmente.

Para a modelagem termodinâmica foi estabelecida uma Função Objetivo, que é representada pelo somatório dos quadrados da diferença das pressões experimentais e calculadas (Equação 2.3).

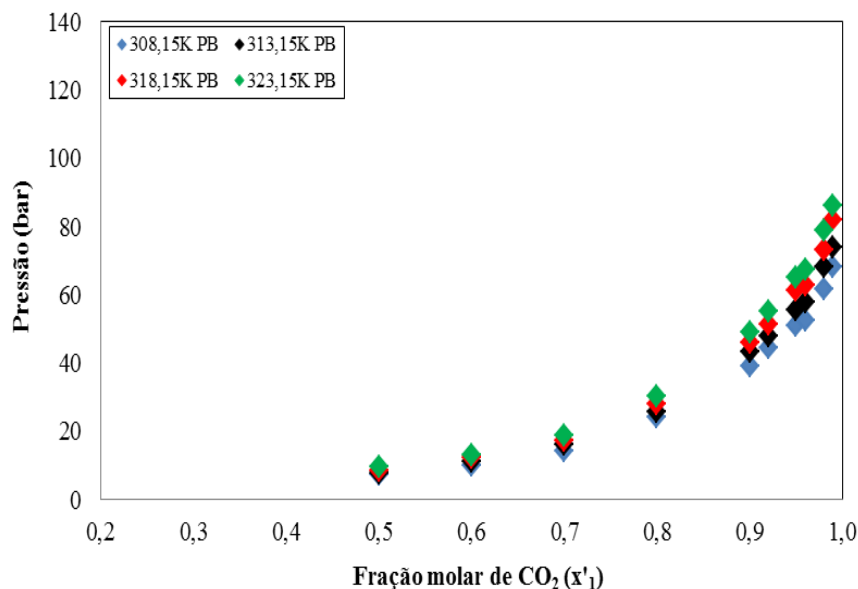
$$FO = \sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{cal} - P_i^{exp})^2 \quad \text{Equação 2.3}$$

onde FO é a função objetivo,  $P_i^{exp}$  representa a média aritmética de três pressões verificadas experimentalmente,  $P_i^{cal}$  representa a pressão *i* calculada pelo modelo e NOBS representa o número de observações.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados experimentais estão apresentados na Figura 2 como diagrama de pressão *versus* fração molar de CO<sub>2</sub> ( $P - x'$ ) para as diferentes temperaturas estabelecidas.

**Figura 2.** Diagrama pressão-composição para o sistema ternário CO<sub>2</sub> + diclorometano + eugenol, na razão molar de 1:10. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).



Em todas as isotermas estudadas, as transições de fase foram do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB) e houve uma constante elevação da pressão de transição com o aumento da fração molar de CO<sub>2</sub>. O aumento significativo nas pressões de transição a medida que se aumenta a concentração de CO<sub>2</sub> pode ser explicado em função do aumento da energia interna com o aumento da temperatura. A elevação da temperatura também influencia, pois faz com que haja necessidade de uma maior pressão para que o sistema fique totalmente miscível.

Na modelagem, o ajuste destes parâmetros foi realizado com 109 pontos experimentais e  $a_{ij}$  (parâmetro de interação do modelo NRTL) foi fixado em 0,3 para todos os pares da mistura, de acordo com o proposto por Bender (2014). As temperaturas utilizadas foram as mesmas do proposto para este estudo, ou seja, 308,15; 313,15; 318,15 e 323,15K. Os parâmetros de interação foram ajustados globalmente, conforme a Tabela 2.

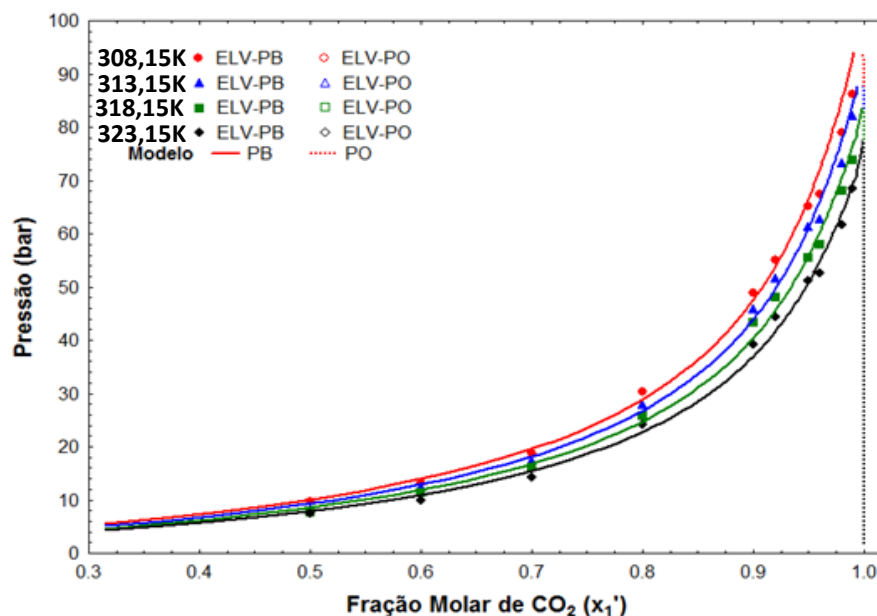
**Tabela 2.** Parâmetros de interação PR(WS) ajustados globalmente aos dados do sistema ternário CO<sub>2</sub> + diclorometano + eugenol. O parâmetro  $a_{ij}$  foi mantido constante ( $a_{ij}=0,3$ ) de acordo com Bender (2014).

T(K)	$i-j$	$\Delta g_{ij}/K^*$	$\Delta g_{ji}/K^*$	$K_{ij}^*$	FO	AD(bar)	$rmsd$ (bar)	NP
CO <sub>2</sub> + diclorometano + eugenol								
308,15 a 323,15	1-2	-130,90	84,25	$8,4425 \times 10^{-2}$	1394,70	2,61	3,51	109
	1-3	721,67	7,56	$2,0932 \times 10^{-2}$				
	2-3	670,15	-747,51	-0,1258				

\*: Parâmetros binários de interação; NP: número de pontos experimentais; T: temperatura (K).

A Figura 2 apresenta os dados experimentais e a modelagem termodinâmica ajustada globalmente para o sistema ternário  $\text{CO}_2$  + diclorometano + eugenol, na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano. Os pontos representam dados experimentais e as linhas representam o modelo termodinâmico de Peng-Robinson (PR).

**Figura 2.** Diagrama P versus T para o sistema ternário  $\text{CO}_2$  + diclorometano + eugenol, na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.



É possível notar que para este modelo os valores de FO e as medidas de dispersão (*rmsd* e *AD*) apresentaram valores baixos. Isso significa que quanto menores os valores destes parâmetros, melhor é o ajuste do modelo empregado, pois estas medidas de dispersão auxiliam na determinação das flutuações entre os valores experimentais e calculados.

O modelo empregado foi capaz de representar satisfatoriamente os dados experimentais em todas as temperaturas, prevendo de forma coerente os resultados obtidos. Há pequenos desvios nas frações molares mais baixas e quando os dados se aproximam do ponto crítico, já que esta região é de difícil visualização experimental em função de sua estrutura complexa.

## 4 CONCLUSÃO

No sistema ternário estudado  $\text{CO}_2$  + diclorometano + eugenol, na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano, verificou-se que todas as transições de fase foram do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB) e que um incremento da temperatura ocasionou em um aumento das pressões de transição, influenciadas pela composição molar de  $\text{CO}_2$ . A modelagem termodinâmica mostrou-se satisfatória devido à boa correlação dos dados experimentais, em todas as temperaturas, apesar de apresentar alguns desvios, provando que o modelo e as estratégias adotadas foram adequados.

Assim, os resultados experimentais reportados são importantes para o conhecimento do comportamento de fase dos compostos, especialmente quando se utiliza o eugenol em processos supercríticos, onde o conhecimento do desempenho dos compostos em alta pressão é essencial para se trabalhar com precisão e segurança.

## 5 AGRADECIMENTOS

Agradeço a URI – Campus de Erechim pela infraestrutura disponibilizada. A CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

## 6 REFERÊNCIAS

- BENDER, J. P. Equilíbrio de fases do monômero L,L-Lactídeo em altas pressões: dados experimentais e modelagem. **Tese - Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis - SC, 2014.
- CORAZZA, M. L.; FILHO, L. C.; ANTUNES, O. A. C.; DARIVA, C. High Pressure Phase Equilibria of the Related Substances in the Limonene Oxidation in Supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 48, p. 354-358, 2003.
- DALMOLIN, I. A. Uso de sementes de uva, um resíduo da agroindústria vinícola, empregando tecnologias supercríticas. **Tese - Universidade Estadual de Campinas**, Faculdade De Engenharia de Alimentos, Campinas-SP, 2013.
- DEVI, K.P.; ARIF NISHA, S.; SAKTHIVEL, R.; PANDIAN, S.K. Eugenol (an essential oil of clove) acts as an antibacterial agent against *Salmonella typhi* by disrupting the cellular membrane. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 130, p. 107-115, 2010.
- 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.
- PEREIRA, L. M. Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases de sistemas CO<sub>2</sub> + álcoois. **Dissertação - Universidade Federal do Paraná**, Curitiba-PR, 2013.
- SILVA, T.C.; OLIVEIRA, J. R.; SOUZA, S.J.O. Extração de Eugenol a Partir do Cravo da Índia e Produção de Sabonetes Aromatizados. **Revista Crase.edu**, v. 01, n. 01, 2011.
- SOUZA, A. T.; CORAZZA, M. L.; FILHO, L. C.; GUIRARDELLO, R.; MEIRELES, M. A. A. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil + CO<sub>2</sub>. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v.49, p. 352-356, 2004.