

**UNIVERSIDADE REGIONAL INTEGRADA DO ALTO URUGUAI E DAS MISSÕES
CAMPUS DE ERECHIM**

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ALANA MARIE DE CEZARO

**EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA OS
SISTEMAS TERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE
CARBONO E QUATERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE
CARBONO + POLI (ϵ -CAPROLACTONA) EM ALTAS PRESSÕES**

ERECHIM, RS – BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

ALANA MARIE DE CEZARO

**EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA OS
SISTEMAS TERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE
CARBONO E QUATERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE
CARBONO + POLI (ϵ -CAPROLACTONA) EM ALTAS PRESSÕES**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos: Área de concentração – Engenharia de Alimentos, Departamento de Ciências Agrárias da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

Orientadores: Prof. Dra. Clarice Steffens

Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

Co-Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

ERECHIM, RS- BRASIL

FEVEREIRO DE 2015

EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA OS SISTEMAS
TERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE CARBONO E
QUATERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE CARBONO + POLI
(ϵ -CAPROLACTONA) EM ALTAS PRESSÕES

Alana Marie de Cezaro

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora

Prof^ª. Dra. Clarice Steffens / URI –Erechim (Orientadora)

Prof. Dr. Marcus Vinicius Tres / URI-Erechim (Orientador)

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira / UFSC-Florianópolis (Co-Orientador)

Prof. Dra. Juliana Steffens (Membro)

Prof. Dr. João Paulo Bender (Membro)

Erechim, Fevereiro de 2015.

NESTA PÁGINA DEVERÁ SER INCLUÍDA A FICHA CATALOGRÁFICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. ESTA FICHA SERÁ ELABORADA DE ACORDO COM OS PADRÕES DEFINIDOS PELO SETOR DE PROCESSOS TÉCNICOS DA BIBLIOTECA DA URI – ERECHIM.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, e como não poderia deixar de ser a Deus. Pela minha vida, por todas as oportunidades oferecidas, por toda a sabedoria e proteção durante esta etapa.

A minha família, pelo eterno amor e apoio durante esta fase.

Aos meus pais, Celso e Silvana, por todo carinho, valores e incentivo. Obrigada por toda a força que me deram e que contribuiu para o sucesso deste período da minha vida.

Às minhas irmãs, Aline e Amanda, pelo apoio e amizade, que foram fundamentais pra mim. Obrigada por sempre estarem do meu lado.

Ao meu namorado, Jeferson, que não mediu esforços para me apoiar e dar coragem de seguir em frente. Pelos inúmeros conselhos, paciência e companheirismo. Obrigada por fazer parte da minha vida.

Aos meus orientadores, Marcus e Clarice, pela oportunidade de trabalhar ao lado de vocês. Obrigada pela confiança depositada em meu trabalho, por toda a ajuda durante esta etapa e por contribuírem, de alguma forma, para o meu crescimento pessoal.

Ao meu co-orientador, Vladimir, por mais uma parceria. Obrigada pela oportunidade de aprender ao seu lado. Pela disponibilidade, que apesar da distância, nunca foi obstáculo para me orientar e dar incentivo ao meu trabalho.

Ao João Paulo Bender, por toda a ajuda na parte experimental do meu trabalho. Obrigada pela paciência e dedicação em me ensinar. Por todos os conselhos e orientações, imprescindíveis no andamento da minha dissertação.

Aos amigos que o mestrado me proporcionou, especialmente Alice e Nena. Obrigada pelos bons momentos e pela cumplicidade compartilhada durante este período. Que a nossa amizade continue pela vida inteira.

Aos meus colegas de laboratório e aqueles que estiveram comigo durante a realização dos experimentos: Carolina, Ilizandra, Alexander, Aline e todos aqueles que não foram aqui citados, mas que de alguma forma contribuíram e torceram por mim, pelo sucesso deste trabalho.

Ao Programa de Mestrado em Eng. de Alimentos da URI –Erechim, pela estrutura ofertada e por possibilitar a realização deste trabalho, e a CAPES pelo apoio financeiro.

“Paciência só para o que importa de verdade. Paciência para ver a tarde cair. Paciência para sorver um cálice de vinho. Paciência para a música e para os livros. Paciência para escutar um amigo. Paciência para aquilo que vale nossa dedicação.”

Martha Medeiros

Resumo da dissertação apresentado ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Alimentos da URI Erechim como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**EQUILÍBRIO DE FASES E MODELAGEM TERMODINÂMICA PARA OS
SISTEMAS TERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE
CARBONO E QUATERNÁRIO EUGENOL + DICLOROMETANO + DIÓXIDO DE
CARBONO + POLI (ϵ -CAPROLACTONA) EM ALTAS PRESSÕES**

Alana Marie de Cezaro

Fevereiro/2015

Orientadores: Prof. Dra. Clarice Steffens

Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

Co-Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

O uso de óleos essenciais como ingrediente em formulações de alimentos e cosméticos tem aumentado gradativamente em função do crescente interesse dos consumidores por produtos de origem natural. O eugenol é o composto mais abundante do óleo de cravo e apresenta muitas vantagens em sua utilização, especialmente por possuir excelente atividade bactericida contra muitos micro-organismos. Dessa forma, a busca por processos que viabilizem o uso deste óleo, especialmente na forma de micropartículas, cresce a cada dia. Sistemas que utilizam fluidos supercríticos necessitam, primeiramente, de um estudo prévio sobre o comportamento em alta pressão dos compostos envolvidos. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo principal, em função da carência de dados na literatura, o estudo do comportamento de fases em altas pressões do sistema ternário dióxido de carbono (CO_2) + diclorometano + eugenol e do sistema quaternário CO_2 + diclorometano + eugenol + poli(ϵ -caprolactona) (PCL). Os experimentos de equilíbrio de fases foram conduzidos em uma célula de volume variável, na faixa de temperatura de 308,15 a 323,15K. Para o sistema ternário foram estabelecidos três diferentes razões molares, 1:1, 1:5 e 1:10 (eugenol:diclorometano), e em todos os cálculos foi adotada base livre de diclorometano. As transições de fase observadas foram do tipo líquido-vapor ponto de bolha e líquido-vapor ponto de orvalho. Por meio de diagramas P-x observou-se que quanto maior a temperatura e a concentração de eugenol, maiores as pressões de transição encontradas. No sistema quaternário foram

estabelecidas duas razões molares, sendo elas 1:1:5 e 1:2:10 (eugenol:PCL:diclorometano), com cálculos levando em consideração base livre de diclorometano e PCL. Para este sistema, observou-se através dos diagramas P-x transições de fase do tipo líquido-vapor ponto de bolha. O incremento da temperatura e da concentração de PCL acarretaram no aumento das pressões de transição. Em relação à modelagem termodinâmica aplicada aos sistema ternário, a equação de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica e a equação Peng-Robinson com regra de mistura de Wong Sandler com modelo NRTL se mostraram satisfatórias devido à boa correlação dos dados experimentais. Sendo assim, tais parâmetros permitem que isotermas diferentes daquelas investigadas experimentalmente possam ser simuladas com uma boa margem de segurança.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases; Eugenol; CO₂; Diclorometano; Poli (ε-caprolactona).

Abstract of Dissertation presented to Food Engineering Program as a partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master in Food Engineering.

**PHASE EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMICS MODELING FOR TERNARY
SYSTEMS EUGENOL + DICHLOROMETHANE + CARBON DIOXIDE AND
QUATERNARY EUGENOL DICHLOROMETHANE + +CARBON DIOXIDE +
POLY (ϵ -CAPROLACTONE) IN HIGH PRESSURE**

Alana Marie de Cezaro

February/2015

Advisors: Prof. Dra. Clarice Steffens

Prof. Dr. Marcus Vinícius Tres

Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira

The use of essential oils as an ingredient in food formulations and cosmetics has increased gradually due to the increasing consumer demand for natural products. The eugenol is the most abundant compound of clove oil and has many advantages in their use, especially for having excellent bactericidal activity against many microorganisms. Thus, the search for processes that enable the use of this oil, especially in the form of microparticles, grows every day. Systems using supercritical fluids need, first, of a previous study on the behavior at high pressure of the compounds involved. Therefore, this study aimed to, due to the lack of data in the literature, the study of the behavior of phases at high pressures of carbon dioxide ternary system (CO_2) + dichloromethane + eugenol and quaternary system CO_2 + dichloromethane + eugenol + poly (ϵ -caprolactone (PCL)). The phase equilibrium experiments were conducted in a variable volume cell, the temperature range of 308.15 to 323,15K. For the ternary system was established three different molar ratios, 1: 1, 1: 5 and 1:10 (eugenol: dichloromethane), and all the calculations was adopted dichloromethane free base. The observed phase transitions were the liquid-vapor type point bubble and liquid-vapor dew point. Through diagrams P-x was observed that the higher the temperature to eugenol concentration, the greater the pressures found transition. In the quaternary system was set up two mole ratios, they are 1:1:5 and 1:2:10 (eugenol: PCL: dichloromethane) to calculations taking into account free base of dichloromethane and PCL. For this system, it was observed with the drawings P-x phase transitions type liquid-vapor bubble point. The increase of temperature and concentration resulted in increased PCL transition pressures. Regarding thermodynamic

modeling applied to the ternary system, the Peng-Robinson equation of van der Waals biparamétrica mixing rule and the Peng-Robinson equation of Wong-Sandler mixing rule with NRTL model has proven satisfactory due to the good correlation of data experimental. Therefore, these parameters allow different isotherms of those investigated experimentally can be simulated with a good safety side.

Keywords: Phase equilibrium; Eugenol; CO₂; Dichloromethane; Poly (ϵ -caprolactone).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	23
1.1.1 Objetivo Geral	23
1.1.2 Objetivos Específicos	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS	24
2.2. EUGENOL.....	28
2.3. POLI(ε-CAPROLACTONA) (PCL)	30
2.4. EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES	32
2.5. FLUIDO SUPERCRÍTICO	35
2.6. FORMAÇÃO E ENCAPSULAMENTO DE MICRO E NANOPARTÍCULAS	37
3. MATERIAL E MÉTODOS	40
3.1. MATERIAL.....	40
3.2. SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS EM PRESSÃO AMBIENTE.....	40
3.3. APARATO EXPERIMENTAL PARA O EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES	41
3.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE EQUILÍBRIO DE FASES	45
3.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA	49
3.5.1. Equação de Peng-Robinson.....	50
3.5.2 Regras de Mistura	52
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 SOLUBILIDADE DO EUGENOL E DA POLI(ε-CAPROLACTONA EM DICLOROMETANO.....	54
4.2 EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA TERNÁRIO.....	55
4.2. EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA QUATERNÁRIO	65
4.3. MODELAGEM TERNODINÂMICA.....	70
4.3.1 Equação de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica (PR-vdW2).....	70

4.3.2. Equação de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS)	74
6. CONCLUSÃO.....	78
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
BIBLIOGRAFIA	81
APÊNDICES	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura tridimensional e plana da molécula do Eugenol.	28
Figura 2 - Estrutura química do polímero PCL.	31
Figura 3 - Diagrama Pressão <i>versus</i> Temperatura para um componente puro.....	36
Figura 4 - Mercado de abrangência das micropartículas.....	38
Figura 5 – Célula utilizada para as medidas de solubilidade.....	41
Figura 6 - Esquema do aparato experimental das medidas de equilíbrio de fases.	42
Figura 7 - Unidade experimental de equilíbrio de fases.....	44
Figura 8 - Célula de equilíbrio de fases com volume variável.	45
Figura 9 - Pistão móvel. (a) pistão desmontado, com a visualização de todos os componentes; (b) vista lateral do pistão montado.	46
Figura 10 - Anéis de vedação da célula de equilíbrio.	46
Figura 11 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, adotando base livre de diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e PB (ponto de bolha).....	59
Figura 12 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema ternário (CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de diclorometano e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO ₂ + óleo de cravo). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO), PB (ponto de bolha), Líquido-Líquido (LL) Líquido-Líquido-Vapor (LLV).....	60
Figura 13 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano, em base livre de diclorometano. Transições de fases do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).....	61
Figura 14 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:10 de eugenol/diclorometano, em base livre de diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).....	62
Figura 15 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema ternário (CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO ₂ + diclorometano), de acordo com	

Tsivintzelis et al., 2004. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 308,15K e b) 318,15K.	63
Figura 16 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema ternário (CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO ₂ + diclorometano), de acordo com Corazza et al., (2003). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 313,15K e b) 323,15K.	64
Figura 17 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema ternário (CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO ₂ + diclorometano), de acordo com Tsivintzelis et al., (2004). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 308,15K e b) 318,15K.	64
Figura 18 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema ternário (CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO ₂ + diclorometano), de acordo com Corazza et al., (2003). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 313,15K e b) 323,15K.	65
Figura 19 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição para o sistema quaternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:1:5 eugenol/PCL/diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor -ponto de bolha (PB).	68
Figura 20 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição para o sistema quaternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).	68
Figura 21 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema quaternário 1:1:5 eugenol/PCL/diclorometano com o sistema ternário 1:5 eugenol/diclorometano. (a) 308,15 K; (b) 313,15 K; (c) 318,15 K; (d) 323,15 K.	69
Figura 22 - Diagrama pressão <i>versus</i> composição comparando o sistema quaternário 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano com o sistema ternário 1:10 eugenol/diclorometano. (a) 308,15 K; (b) 313,15 K; (c) 318,15 K; (d) 323,15 K.	70

Figura 23 - Diagrama P <i>versus</i> T para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.	72
Figura 24 - Diagrama P <i>versus</i> T para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.	73
Figura 25 - Diagrama P <i>versus</i> T para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.	73
Figura 26 - Diagrama P <i>versus</i> T para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.	75
Figura 27 - Diagrama P <i>versus</i> T para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.	76
Figura 28 - Diagrama P <i>versus</i> T para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do óleo de cravo extraído de diferentes partes da planta.	26
Tabela 2 - Propriedades reportadas para os principais componentes do óleo de cravo.	27
Tabela 3 - Composições molares de CO ₂ e temperaturas adotadas durante o procedimento experimental.	48
Tabela 4 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano.	56
Tabela 5 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano.	57
Tabela 6 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e na razão molar 1:10 eugenol/diclorometano.	58
Tabela 7 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema quaternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:1:5 eugenol/PCL/diclorometano, em base livre de diclorometano e PCL.	66
Tabela 8 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema quaternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano, em base livre de diclorometano e PCL.	67
Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas dos componentes puros.	71
Tabela 10 - Parâmetros de interação da PR(vdW2) para o sistema ternário, combinando os dois algoritmos de otimização, PSO e Simplex, de acordo com Bender (2013).	72
Tabela 11 - Parâmetros de interação PR(WS) ajustados globalmente aos dados do sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3).	74
Tabela A1 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), para a razão molar eugenol/diclorometano 1:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 4.	88
Tabela A2 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), para a razão molar eugenol/diclorometano 1:5. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 5.	88
Tabela A3 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3), para a razão molar eugenol/diclorometano 1:10. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 6.	89
Tabela A4 - Valores de composição absolutos para o sistema quaternário CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), para a razão molar eugenol/PCL/diclorometano 1:1:5. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 7.	89

Tabela A5 - Valores de composição absolutos para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), para a razão molar eugenol/PCL/diclorometano 1:2:10. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 8.....90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURAS

AD = Absolute deviation

BFS = Botões florais secos de *S. aromaticum*

CO₂ = Dióxido de carbono

DCM = Diclorometano

ELL = Equilíbrio líquido-líquido

ELV = Equilíbrio líquido-vapor

FDA = Food and Drug Administration

FF = Folhas frescas de *S. aromaticum*

FSE = Folhas secas em estufa de *S. aromaticum*

FSS = Folhas secas ao sol de *S. aromaticum*

LL = Transição líquido-líquido

LV = Transição líquido-vapor

nobs = número de observações experimentais

NRTL = Non-Randon-Two-Liquid

OMS = Organização Mundial da Saúde

PB = Ponto de orvalho

Pen = Pedúnculo de *S. aromaticum*

PCL = Poli(ε-caprolactona)

PLA = Poli (L-lactídeo) ou Poli (L-ácido láctico)

PO = Ponto de bolha

PR = Peng-Robinson

rmsd = root mean square deviation

SRK = Soave-Redlich-Kwong

vdW = van der Waals

vdW1 = van der Waals uniparamétrica

vdW2 = van der Waals biparamétrica

SIGLAS

a = parâmetro de energia nas equações de estado cúbicas

a_{ij} = parâmetro de atração das equações de estado cúbicas

b = parâmetro de correção nas equações de estado cúbicas

b_{ij} = parâmetro de repulsão das equações de estado cúbicas

c = constante numérica de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler

D = termo de soma do modelo Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler

G^E = Energia molar de Gibbs em excesso

g_{ij} = Parâmetro de interação do modelo NRTL

K = graus Kelvin

k = parâmetro de interação binária

k_{ij} = Parâmetro Atrativo de Interação Binária

kg = Quilograma

l_{ij} = Parâmetro Repulsivo de Interação Binária

mg = Miligrama

M_w = Massa molar ponderal média

n = número de pontos experimentais

nc = número de componentes na mistura

P = Pressão

P_c = Pressão crítica

P^{calc} = Pressão calculada

P^{exp} = Pressão experimental

ppm = Partes por milhão

Q = função do ponto de saturação

R = Constante Universal dos Gases Ideais ($83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

t_c = Temperatura crítica

T_r = Temperatura reduzida

v = Volume molar

u = potencial intermolecular

x_i = fração molar do componente i na fase líquida

x_j = fração molar do componente i na fase de vapor

ω = fator acêntrico

μL = Microlitro

σ = Desvio Padrão

α_{ij} = Parâmetro de Interação do modelo NRTL

$^{\circ}\text{C}$ = Graus Celsius

1. INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são matérias-primas utilizadas pelas indústrias de alimentos, de perfumaria, química e de produtos de limpeza. O consumo de óleos essenciais é composto, basicamente, pela demanda do mercado de aromas e sabores, e pelo mercado de fragrâncias (BNDES, 2014).

No Brasil o volume de produção e consumo é, em grande parte, devido ao crescimento da indústria brasileira de cosméticos. Estas empresas movimentaram em 2012 cerca de 12 bilhões de dólares, e em 2017 há uma grande expectativa de aceleração em todos os segmentos (BNDES, 2014).

Os óleos de plantas são conhecidos e utilizados desde a antiguidade por suas propriedades biológicas, especialmente antibacteriana, antifúngica e antioxidante. Devido a estas propriedades, os óleos tornaram-se uma ferramenta muito utilizada na busca de novos compostos com atividade antioxidante, em função do crescente aumento do interesse dos consumidores por produtos de origem natural ou produtos similares naturais (SOUZA et al., 2010).

O surgimento de novas tecnologias, capazes de se adequarem às novas restrições impostas pelas legislações ambientais mundiais, fizeram com que as pesquisas ligadas às tecnologias limpas fossem intensificadas nos últimos tempos. Dentre estas tecnologias destaca-se a que utiliza fluidos supercríticos como alternativa em processos de separação, extração e meio de reação (PEREIRA, 2013).

No que diz respeito aos processos industriais, a tecnologia com fluidos pressurizados parece ser uma alternativa viável, do ponto de vista econômico e ecológico. Exemplos podem ser encontrados na indústria farmacêutica e alimentícia, em que a exigência por produtos de alta pureza e qualidade faz com que estes fluidos sejam altamente empregados para a extração de ingredientes ativos, substituindo as técnicas convencionais (XU et al., 2003; BENDER, 2008).

Muitas indústrias de alimentos empregam o dióxido de carbono (CO_2) supercrítico em seus processos em substituição aos solventes tradicionais por este possuir inúmeras vantagens tais como baixo custo, não tóxico, não inflamável, inerte e pode ser obtido com um alto grau de pureza a partir de uma variedade de fontes. Outro ponto positivo no emprego do CO_2 é que ele apresenta parâmetros críticos, temperatura e pressão, relativamente baixas ($t_c = 31,1^\circ\text{C}$;

$p_c = 73,8$ bar), fatores relevantes para reduzir os custos operacionais (FRANCESCHI, 2009; BENDER, 2008; PRIAMO, 2010; PEREIRA, 2013).

Em se tratando de polímeros, graças aos avanços tecnológicos e às inúmeras pesquisas relacionadas à criação de materiais poliméricos biodegradáveis, os polímeros podem ser aplicados em diversas áreas como: medicina, agricultura, embalagens, entre muitas outras. Dessa forma, polímeros como a poli (ϵ -caprolactona) (PCL) apresentam vantagens como a biocompatibilidade com outros polímeros e a biodegradabilidade, o que possibilita a sua aplicação em diversos segmentos, dentre eles o de alimentos e o de fármacos (BENDER, 2008; REBELLATO, 2014).

Estas características são relevantes quando se utiliza um biopolímero na tecnologia supercrítica para produção de micro e nanopartículas. Cabe a ele, normalmente, a função de agente encapsulante, um papel importante na qualidade do produto encapsulado, uma vez que, além da proteção oferecida aos compostos, o tipo de polímero é quem estabelece a forma como o composto encapsulado será liberado (FRANCESCHI, 2009).

Dessa maneira, a aquisição de informações sobre o comportamento de fases em alta pressão é fundamental, pois fornece informações relevantes em relação a seleção dos solventes mais adequados, além de auxiliar na escolha das melhores operações unitárias em diversos processos (DOHRN E BRUNNER, 1995). Esta é uma das grandes vantagens de se conhecer o equilíbrio de fases dos compostos em alta pressão, já que muitas vezes estes estudos são escassos na literatura.

Outra vantagem desta tecnologia é a possibilidade de utilizar modelos termodinâmicos para investigar o comportamento da mistura em altas pressões. Estes modelos podem auxiliar na redução do esforço da coleta de dados experimentais, mas para que estas predições de propriedades termodinâmicas de sistemas binários ou multicomponentes sejam precisas, é importante que se utilize modelos termodinâmicos adequados na obtenção de tais informações (PEREIRA, 2013).

Portanto, a importância deste trabalho se justifica pela necessidade de se obter dados experimentais objetivando avaliar e interpretar o comportamento do eugenol e da poli (ϵ -caprolactona) (PCL) em altas pressões, através do estudo do comportamento de fases dos sistemas envolvidos, em função da escassez de dados encontrados na literatura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Esta Dissertação teve como propósito central obter experimentalmente dados termodinâmicos de equilíbrio de fases em sistemas ternário e quaternário, visando investigar o comportamento do eugenol e da PCL em altas pressões, para futuras aplicações na precipitação e encapsulamento dos mesmos.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desta investigação estão detalhados a seguir:

- a) Levantamento de solubilidade do eugenol e da PCL em diclorometano à pressão ambiente;
- b) Estudo do equilíbrio de fases de sistemas ternários contendo dióxido de carbono pressurizado com eugenol e diclorometano nas razões molares 1:1; 1:5 e 1:10 de eugenol:diclorometano, nas temperaturas de 308,15; 313,15; 318,15 e 323,15K;
- c) Estudo do equilíbrio de fases de sistemas quaternários contendo dióxido de carbono pressurizado com eugenol, diclorometano e PCL nas razões molares 1:1:5 e 1:2:10 de eugenol:PCL:DCM, nas temperaturas de 308,15; 313,15; 318,15 e 323,15K;
- d) Modelagem termodinâmica de dados experimentais utilizando um modelo de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica e Peng-Robinson com regra de mistura de Wong Sandler acoplada ao modelo NRTL.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ÓLEOS ESSENCIAIS

Numerosos produtos alimentícios requerem proteção contra a deterioração microbiana durante sua vida de prateleira. A crescente demanda por produtos seguros e naturais, sem conservantes químicos, tem resultado em grandes investigações para avaliar a viabilidade das técnicas de preservação, melhorando a qualidade e a segurança microbiana dos produtos, mantendo suas propriedades nutricionais e organolépticas (GOÑI et al., 2009).

A presença de micro-organismos patogênicos e suas toxinas causam sérios problemas à saúde dos consumidores e diminuem a vida útil dos alimentos, gerando perdas econômicas. Segundo alguns autores, existe uma tendência mundial na procura por novos agentes antimicrobianos e antioxidantes, a partir de plantas, para uso em indústrias de alimentos e indústrias de sanitizantes, como alternativa aos fungicidas sintéticos e em decorrência da crescente resistência dos micro-organismos aos produtos sintéticos. (WANG et al., 2010; SILVESTRI et al., 2010).

Várias plantas usadas para dar sabor aos alimentos possuem atividade antimicrobiana. Entre elas estão cravo, louro, manjerição, canela, coentro, limão, alecrim entre muitas outras. Neste sentido, a utilização de plantas aromáticas, ricas em óleos essenciais, geralmente com ação flavorizante e comprovada ação antibacteriana e antioxidante pode ser uma alternativa conveniente para a conservação de alimentos, diminuindo a concentração de aditivos sintéticos nesses produtos (SILVESTRI et al., 2010).

A aplicação de óleos essenciais como ingredientes funcionais em formulações alimentícias, cosméticas ou ainda em formulações sanitizantes, tem despertado grande interesse nesta área devido à enorme aceitação dos consumidores por produtos naturais, em contrapartida aos danos à saúde propiciados pelos aditivos sintéticos (SCHERER et al., 2009). Segundo Beraldo et al. (2013) os sanitizantes químicos tradicionais utilizados em indústrias de alimentos tem como grande desvantagem o possível desenvolvimento da resistência e adaptação bacteriana, interferindo na eficiência bactericida mínima estabelecida. Por isso, inúmeras pesquisas têm citado as propriedades antibacterianas e antifúngicas das especiarias *in natura*, seus óleos essenciais e seus extratos.

Óleos essenciais são produtos aromáticos do metabolismo secundário de plantas, normalmente produzidos por células secretoras ou grupos de células, sendo encontrados em diversas partes do vegetal, normalmente concentrados em uma determinada região, como em folhas, casca ou frutos (SCHERER et al., 2009).

São líquidos oleosos voláteis, extraídos de inúmeras partes das plantas (raiz, caule, casca, folha, flores, inflorescência, sementes) por processos específicos. Possuem, na maioria das vezes, aroma agradável e atividade biológica. Têm instabilidade quando em contato com o oxigênio, luz, calor e umidade. A composição química é variável, dependendo de fatores genéticos, fisiológicos e ambientais, ou seja, além da determinação genética da planta, as condições ambientais como hora da coleta, estação do ano, constituição do solo e clima podem determinar variações expressivas na constituição dos óleos essenciais (LINARD, 2008). As plantas são geralmente localizadas em regiões de clima temperado de países quentes como mediterrânicos e tropicais, onde elas representam uma parte importante da farmacopeia tradicional. (BAKKALI et al., 2008).

O óleo de cravo é obtido a partir da destilação das flores, caules e folhas da árvore de cravo. O cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.) é uma planta arbórea, nativa das Ilhas Molucas (Arquipélago da Insulíndia, Indonésia), com odor fortemente aromático, sabor ardente e característico (SILVESTRI et al., 2010).

O cravo-da-índia é a gema floral seca usada principalmente como condimento na culinária, devido ao seu aroma e sabor marcante, conferido por um composto fenólico volátil, o eugenol. Nas folhas ele pode representar aproximadamente 95% do óleo extraído e no cravo é o principal componente do óleo, variando sua composição em torno de 70 a 85%. Outros componentes dessa fração de óleo são o acetato de eugenol (15%) e o β -cariofileno (5 a 12%) que juntamente com o eugenol somam 99% do óleo de cravo (SILVA et al., 2011).

É uma das mais importantes especiarias produzidas no Brasil e têm sido amplamente utilizado na indústria de alimentos, cosmética, cigarros e produtos farmacêuticos (ZABOT et al., 2013). Entre as propriedades do óleo de cravo estão atividades antibacterianas de vários micro-organismos patogênicos, dentre eles *Campylobacter jejuni*, *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* (SCHERER et al., 2009). A Tabela 1 especifica os componentes encontrados no óleo de cravo e extraídos de diferentes partes da planta.

Tabela 1 - Composição química do óleo de cravo extraído de diferentes partes da planta.

COMPONENTES	% ÁREA				
	FF*	FSS*	FSE*	Pen*	BFS*
Eugenol	82,47	87,07	82,64	90,41	88,38
β-Cariofileno	10,78	8,29	10,45	3,61	0,64
α-Humuleno	1,44	1,08	1,63	0,60	-
Acetato de eugenila	1,89	-	-	3,76	10,98
Óxido de cariofileno	-0,47	-	-0,51	-	-
CLASSES	FF*	FSS*	FSE*	Pen*	BFS*
Fenilpropanóides	84,36	87,07	82,64	94,17	99,36
Sesquiterpenos não oxigenados	12,22	9,37	12,08	4,21	0,64
Sesquiterpenos oxigenados	0,47	-	0,51	-	-
Total identificado (%)	97,05	96,44	95,23	98,38	100,0

*FF: Folhas frescas; FSS: Folhas secas ao sol; FSE: Folhas secas em estufa; Pen: Pedúnculos e BFS: Botões florais secos de *S. aromaticum*.

Fonte: Affonso et al., (2012).

Na literatura existem vários trabalhos que descrevem as inúmeras utilidades do uso do óleo essencial de cravo-da-índia. Exemplificando, Suhr e Nielsen (2003) investigaram o efeito de óleos essenciais na deterioração de pão de centeio por fungos. Os resultados mostraram que os extratos de capim-limão, canela, cravo, mostarda e tomilho apresentaram efeito positivo na preservação do crescimento de fungos no pão por até sete dias. Mytle et al. (2006) observaram que a aplicação de óleo de cravo na superfície de salsichas de frango, na proporção de 1 e 2% reduziu significativamente a contagem de *Listeria monocytogenes*. Estes ensaios foram conduzidos em temperatura de refrigeração (5 e 15°C), pois este tipo de micro-organismo tem a capacidade de sobreviver em condições de armazenamento e pode ser um problema de saúde pública.

Menon e Garg (2001) comprovaram o efeito inibitório de *Listeria monocytogenes* em carne de carneiro e pasta de queijo, quando se adiciona o óleo de cravo na proporção de 0,5 e 1%, revelando seu potencial como um conservante natural. Nesta mesma linha, Trajano et al. (2010) demonstraram que o óleo essencial extraído das folhas do cravo possui uma grande propriedade antimicrobiana frente a uma variedade de micro-organismos contaminantes de queijo coalho, como *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella entérica*, *Yersinia enterocolitica*, *Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Candida krusei* e *Candida tropicalis*.

Muppalla et al. (2014) realizaram um estudo sobre o efeito da incorporação de óleo de cravo (eugenol) em uma embalagem ativa para carne de frango moída, durante a refrigeração. Tais pesquisadores constataram que esta embalagem aumentou o prazo de validade da carne e

inibiu o crescimento de micro-organismos patógenos gram-positivos, garantindo a segurança do alimento.

Pereira et al. (2012) apresentaram o efeito promissor do óleo de cravo-da-índia no controle da ferrugem em alguns cultivares de café em concentrações de 1000 $\mu\text{L L}^{-1}$. Esta é uma doença de grande importância e causa redução na produtividade, prejudicando os produtores de café.

Trajano et al. (2009) investigaram as propriedades antibacterianas de vários óleos essenciais, entre eles o de cravo-da-índia. Constataram que este óleo foi um dos únicos a inibir todas as cepas de *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella entérica*, *Serratia marcescens* e *Yersinia enterocolitica* selecionadas para o estudo. Eles concluíram que utilizar óleos essenciais para inibir o desenvolvimento de micro-organismos é uma boa opção para substituir os aditivos químicos, porém sugerem mais estudos em relação à análise sensorial e aceitação final do produto.

Além disso, o óleo essencial de cravo possui potencial anticarcinogênico e antimutagênico, e foi usado durante séculos como um anestésico para dores de dentes, dores de cabeça e dores nas articulações. A Organização Mundial de Saúde (OMS), em seu Comitê de Especialistas em Aditivos Alimentares, estabeleceu a ingestão humana diária aceitável de óleo de cravo em torno de 2,5 mg/kg do peso corporal e a Food and Drug Administration, dos Estados Unidos, classificou o óleo de cravo como uma substância "segura", quando administrado em níveis não superiores a 1500 ppm em alimentos (GULÇIN et al., 2012).

A Tabela 2 resume as principais atividades descritas na literatura para os três componentes principais do óleo do cravo-da-índia, sendo eles o eugenol, β -cariofileno e α -humuleno.

Tabela 2 - Propriedades reportadas para os principais componentes do óleo de cravo.

Componentes	Atividades reportadas
Eugenol	Antiviral; antiúlcera; antidiabético; afrodisíaco; antioxidante; antitumoral; anestésico e anti-inflamatório; antimicrobiano; inseticida
β -cariofileno	Inseticida; inibidor de edemas; fagorrepelente; anti-inflamatório; antitumoral; antialérgico
α -humuleno	Anestésico e anti-inflamatório

Fonte: AFFONSO et al., (2012).

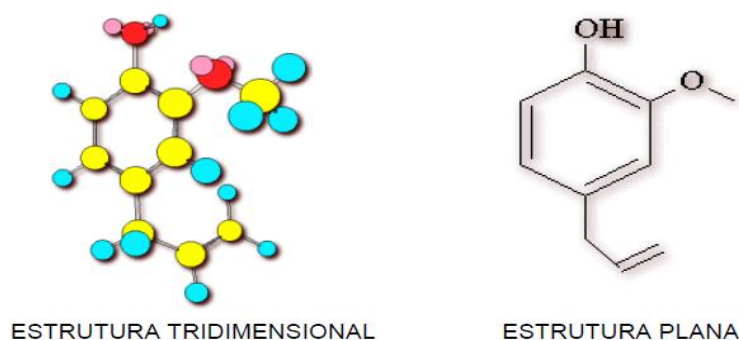
2.2. EUGENOL

O eugenol é o principal componente do óleo de cravo, seguido pelo β -cariofileno e outros componentes em quantidades menores, tais como o álcool benzílico, porém em proporções que variam amplamente (CHAIEB et al., 2007). É um composto aromático muito eficiente, pois apresenta alguns efeitos benéficos como anti-inflamatório, anestésico, cicatrizante e é usado em consultórios odontológicos para eliminar bactérias presentes na boca. O eugenol também está presente na canela, sassafrás e mirra (SILVA et al., 2011).

Quimicamente designado como 4-alil-2-metóxi-fenol ou 2-metoxi-4-(2-propenil-fenol) e normalmente conhecido como essência de cravo (Figura 1), pois está presente em maior quantidade no óleo essencial de cravo. Possui consistência líquida e oleosa, de cor amarelo claro e aroma característico. Seus pontos de fusão e ebulição são -9 e 253°C , respectivamente, e quando em contato prolongado com o ar apresenta instabilidade, tornando-se mais viscoso e de cor escura avermelhada (LINARD, 2008).

Apresenta baixa solubilidade em água, completamente solúvel em clorofórmio, álcool etílico, gordura e éter. Por ser lipofílico é rapidamente absorvido e capaz de penetrar as membranas biológicas (LINARD, 2008).

Figura 1 - Estrutura tridimensional e plana da molécula do Eugenol.



Fonte: LINARD (2008).

É um antioxidante conhecido por ter efeitos neuroprotetores, além de exibir uma excelente atividade bactericida contra muitos micro-organismos como a *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginos* e *Listeria monocytogenes*. Estudos feitos sugerem que o modo de ação antibacteriana do eugenol é através da ruptura da membrana

citoplasmática. Além disso, sua natureza hidrofóbica permite que ele penetre na membrana da célula bacteriana gram-negativa e altere sua estrutura, resultando na saída de componentes intracelulares (DEVI et al., 2010).

As pesquisas que envolvem óleo de cravo e o eugenol não são recentes e tem se destacado ao longo dos anos. Prova disso é o grande número de trabalhos que usufruem dos benefícios destes óleos essenciais, principalmente em relação às suas propriedades antioxidantes e antimicrobianas. De acordo com o site Science Direct (www.sciencedirect.com), acessado em setembro de 2014, houve um crescimento pronunciado no número de publicações. Em 1996, o site relatava somente 96 estudos que citam o óleo de cravo (*clove oil*), porém em 2014 este número aumentou para 512 publicações. Em relação ao eugenol, em 1996 eram 233 publicações, enquanto que em 2014 elas alcançaram 795 publicações.

Dentre os trabalhos descritos na literatura, Amiri et al. (2008) propõem o uso de eugenol como fungicida para amenizar as perdas pós-colheita de maçãs em substituição aos fungicidas químicos. Neste estudo o eugenol não afetou o sabor e a aparência das maçãs e provou que tem potencial para controlar o desenvolvimento dos quatro agentes patogênicos, que causam graves danos em maçãs e em outros tipos de frutas durante o armazenamento.

Já Wang et al. (2010) afirmam que o eugenol inibe diretamente o crescimento do fungo *Botrytis cinérea in vitro*. Além disso, pode ser utilizado no controle de outros fungos fitopatogênicos e é considerado uma alternativa potencial para o uso de fungicidas sintéticos. Matan et al. (2014) investigaram o efeito combinado de óleo de cravo (eugenol) e plasma frio para inibir o crescimento de *Aspergillus niger*, *Penicillium sp.*, e *Rhizopus sp.* em embalagem a base de celulose, típica da Tailândia. Este tratamento mostrou um ótimo potencial a ser utilizado com ação antifúngica em embalagens de alimentos.

Moreira et al. (2013) pesquisaram a ação nematicida do eugenol em tomateiros, substituindo os métodos tradicionais recomendados, dentre eles o uso de nematicidas, que são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. Durante o estudo foi possível comprovar que o eugenol apresenta grande potencial, pois reduziu consideravelmente o número de organismos presentes, necessitando de mais estudos para comprovar a eficiência.

Dessa forma, verifica-se a importância que os óleos essenciais vêm ganhando frente à grande expectativa dos consumidores de obterem produtos de qualidade e, especialmente, saudáveis. A busca por alternativas mais próximas ao natural, que utilizem tecnologias limpas

para serem aplicadas tanto em alimentos quanto em fármacos, estimulou o estudo deste composto.

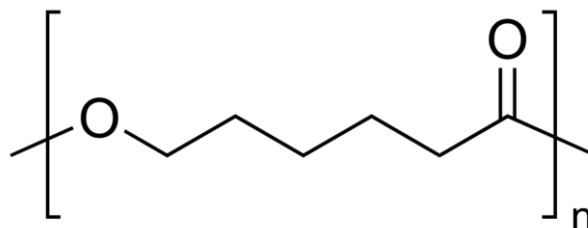
2.3. POLI(ϵ -CAPROLACTONA) (PCL)

A utilização de polímeros para aplicação em alimentos e fármacos na forma de encapsulados é cada vez mais popular. A nanotecnologia permite uma grande diferenciação do produto, por permitir trabalhar com partículas em tamanhos micrométricos, além de possibilitar o encapsulamento do composto de interesse. Essa é uma grande vantagem quando se deseja proteger o material que está no interior das cápsulas, pois ele não terá contato com o meio externo, possibilitando dessa forma a utilização de condições mais extremas (JARMER et al., 2003).

Polímeros biodegradáveis são produtos relativamente novos que começaram a surgir a partir da década de 1960. Podem ser degradados pela ação de bactérias, fungos ou algas e a maioria dos compostos com alta massa molar que apresentam biodegradabilidade são poliésteres. Os poliésteres podem oferecer desde plásticos rígidos altamente cristalinos até polímeros flexíveis com propriedades terapêuticas em certos poliésteres que possibilitaram sua produção em escala industrial (BENDER, 2008).

Entre os numerosos poliésteres alifáticos estudados, a poli (ϵ -caprolactona) (PCL) e seus copolímeros destacam-se por ser uma classe útil de poliésteres biodegradáveis com ótimas propriedades (flexibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade). Segundo Martínez-Abad et al. (2013), a PCL é um dos poliésteres biodegradáveis com elevado potencial para aplicações biomédicas, em particular, em aplicação para preparação de dispositivos implantáveis de longo prazo, devido à sua lenta degradação, boa biocompatibilidade e propriedades reológicas e viscoelásticas. É um polímero semicristalino, de caráter hidrofóbico, sintetizado principalmente por reação de polimerização aniônica de abertura de anel a partir do monômero épsilon-caprolactona (CL). A Figura 2 mostra a estrutura química do polímero PCL.

Figura 2 - Estrutura química do polímero PCL.



Fonte: Sigma-Aldrich (2014).

Dentre as inúmeras propriedades do PCL destacam-se: (i) baixa temperatura de transição vítrea, que confere uma característica de borracha para o material e proporciona uma elevada permeabilidade para partículas pequenas, (ii) polímero insolúvel em água, e (iii) possui uma degradação muito lenta no trato gastrointestinal, em particular no estômago (VARONA et al., 2013). Além disso, é mais estável em condições ambientais; significativamente menos caro quando comparado com outros polímeros, por exemplo, o poli (L-ácido láctico) (PLA); facilmente disponível em grandes quantidades (LUCIANI et al., 2008), e aprovado pela *Food and Drug Administration* (FDA) para ser utilizado *in vivo* em função das aplicações específicas no corpo humano (LI et al., 2012).

A versatilidade da PCL é devido ao fato dela permitir modificações em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas por copolimerização ou misturando-se com outros polímeros de forma eficiente. A copolimerização altera as propriedades químicas e indiretamente afeta todas as outras propriedades como, por exemplo, a propriedade iônica, cristalinidade, solubilidade e padrão de degradação, resultando em uma modificação do polímero com propriedades destinadas para a entrega de drogas (DASH E KONKIMALLA, 2012).

Nas inúmeras aplicações deste polímero encontram-se: (a) mecanismos de degradação de fármacos, em função de sua lenta degradabilidade, (b) microesferas de PCL, que podem carregar medicamentos aprisionados ou encapsulados, (c) nanopartículas de PCL, (d) estruturas porosas poliméricas biodegradáveis utilizadas principalmente na engenharia de tecidos e utilizados em sistemas *in vivo* para reparar ou substituir os tecidos danificados do corpo e (e) fibras e filmes de PCL, com aplicações médicas (DASH et al., 2012). Além disso, Varona et al. (2013) relatam o uso de PCL como materiais de suporte, incluindo o encapsulamento de esteroides ou vacinas.

Por isso, conduzir reações de polimerização, produção de micro partículas, revestimento de partículas de polímero e a impregnação de compostos ativos em filmes poliméricos, o conhecimento do comportamento de fase, envolvendo o polímero biodegradável em CO₂ supercrítico na presença de um princípio ativo, pode ser necessário para permitir o desenvolvimento de novas aplicações industriais, especialmente quando se pensa na aplicação para fins de micronização (BENDER et al., 2010).

2.4. EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES

Os dados de equilíbrio são fundamentais na elaboração, modelagem e otimização de processos que envolvem a tecnologia supercrítica. Em um sistema em que não é sempre possível a realização de experimentos em todas as temperaturas e pressões, em geral, os modelos baseados em equações termodinâmicas de estado são usados para a previsão do comportamento de fases de várias misturas complexas em altas pressões (PEREIRA et al., 2014).

O sucesso das tecnologias que empregam fluidos pressurizados depende, especialmente, do estudo e compreensão das variadas e complexas transições de fases comumente observadas (DALMOLIN, 2013). O comportamento, formado por extratos de produtos naturais e solventes, desempenha um papel crucial para elucidar o mecanismo de precipitação envolvida na formação de partículas (micronização) como a nucleação, a cinética do crescimento das partículas e a transferência de massa. Também auxilia na determinação das condições de funcionamento mais satisfatórias de vários processos como a precipitação e encapsulamento (BENELLI et al., 2014).

A determinação do comportamento de equilíbrio de fases em sistemas ternários e quaternários é de grande importância para caracterizar o desempenho de modelos e seus valores de parâmetros especificados, como um passo necessário para a reprodução de informações experimentais do modelo escolhido (PISONI et al., 2014).

No estudo do equilíbrio de fases estão envolvidas muitas variáveis, como a temperatura, a pressão, a natureza química e a composição das substâncias na mistura. A termodinâmica do equilíbrio de fases estabelece relações entre tais variáveis, em particular, temperatura, pressão e composição, que prevalecem em última instância quando duas ou mais fases chegam a um estado de equilíbrio (PONTES, 2002).

Para relacionar quantitativamente as variáveis que explicam o estado de equilíbrio considera-se que cada fase é homogênea e que são livres para trocar energia e matéria entre si. Por uma fase homogênea em equilíbrio compreende-se qualquer região onde o valor de todas as propriedades intensivas é uniforme no espaço. Propriedades intensivas independem da massa, tamanho, ou forma da fase. Pode-se citar como exemplo de propriedade intensiva a temperatura, densidade, pressão e composição, normalmente expressa em termos de frações molares. Além disso, também se descreve o estado de duas ou mais fases que estão livres para interagir e que chegaram a um estado de equilíbrio. Sendo assim, dados os valores de algumas das propriedades no estado de equilíbrio a tarefa é prever o restante (PONTES, 2002).

Há inúmeras maneiras de se obter informações sobre o comportamento de fases de misturas de fluidos, mas a medição direta de dados de equilíbrio continua sendo uma importante fonte de informação, porém muitas vezes torna-se uma técnica difícil e onerosa (FONSECA et al. 2011). A escolha da técnica mais adequada depende, especialmente, do custo, das propriedades físico-químicas dos componentes envolvidos e das condições de operação dos experimentos, os quais podem ser divididos em três categorias:

a) Métodos dinâmicos (Extrativo e Contínuo): Aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois métodos diferem-se pelo contato entre as fases envolvidas.

b) Métodos Estáticos (Analítico e Sintético): Aqueles que têm como principal característica o fato do sistema ser fechado. No método estático analítico a análise da composição é realizada diretamente por meio retirada de amostra das fases em equilíbrio, e no método estático sintético a análise é realizada através de técnicas não invasivas.

c) Métodos com Recirculação: Dohr e Bruner (1995) apresentam o método com recirculação classificado como dinâmico, pois o fluxo ocorre de uma fase para outra. Há outros autores que afirmam que o método com recirculação pode ser classificado como estático em função das semelhanças na etapa de retirada de amostras das fases em equilíbrio. Resumidamente, em função das semelhanças com os métodos dinâmicos, a maioria dos autores prefere classificá-lo desta maneira.

O equilíbrio de fases indica os limites da transferência de massa entre as fases envolvidas em diversos processos, revelando a composição das fases em equilíbrio, as quantidades de cada fase, a distribuição dos compostos entre as fases e a variação destas quantidades com a temperatura, a pressão e a concentração dos compostos (COMIM et al., 2010a).

Embora os modelos termodinâmicos sejam úteis para descrever o comportamento de fases e para reduzir o número de dados necessários para representar os sistemas estudados, os resultados experimentais são muito importantes para explicar o comportamento de fase e são necessários para o ajuste de parâmetros do modelo de interação (COMIM et al., 2010b). As enormes diferenças entre a natureza química dos componentes podem causar um comportamento de fase mais complexo, aumentando a sua complexidade quando se lida com misturas de interesse para a tecnologia de fluido supercrítico (SOUZA et al., 2004).

Os solventes orgânicos tais como hexano são muito usados e a sua utilização possui grandes restrições do governo, em especial quanto a sua segurança e preocupação ambiental. Por isso, o uso de CO₂ supercrítico é considerado uma alternativa mais favorável aos solventes utilizados no processamento de produtos, entre eles gorduras e óleos. Isto é especialmente interessante para o mercado de alimentos funcionais e nutracêuticos uma vez que os consumidores exigem produtos "naturais", sem a utilização de solventes orgânicos (TEMELLI, 2009).

O CO₂ na forma líquida ou na forma de fluido supercrítico expandido pode ser uma substituição viável para uma variedade de solventes orgânicos convencionais em sistemas de reação. Muitos estudos têm mostrado que as reações podem ser conduzidas em CO₂ líquido ou supercrítico e, em alguns casos, as taxas e seletividade alcançadas são maiores do que as obtidas normalmente (BENDER, 2008; FRANCESCHI, 2009).

A maior parte dos estudos referentes à precipitação de sólidos usando técnicas com fluidos supercríticos em alta pressão destaca os efeitos das condições operacionais como temperatura, pressão e taxa de adição de solução sobre o tamanho e distribuição de tamanho das partículas. Entretanto, objetivando avaliar a viabilidade de tais processos e aperfeiçoar a escolha das variáveis operacionais, o comportamento de fases do sistema torna-se importante porque permite selecionar os valores de variáveis, como temperatura e pressão, permitindo operar em diferentes condições do diagrama de fases do sistema envolvido (FRANCESCHI, 2009).

Apesar das vantagens que oferece o uso de fluidos supercríticos, a indústria ainda resiste ao uso desta tecnologia. Um dos fatores que pode contribuir para essa relutância é o complexo comportamento de fases esperado para sistemas com vários componentes e a ausência de dados experimentais. Assim, a compreensão deste comportamento é essencial para obter informações sobre os fenômenos que ocorrem em altas pressões através de dados de equilíbrio de fases dos sistemas com extratos vegetais, tornando-se imprescindíveis para a

elaboração de projetos de engenharia e construção de plantas em escala piloto e industrial (DALMOLIN, 2013; NDIAYE et al., 2006).

Na literatura, há poucas pesquisas que envolvem o estudo do equilíbrio de fases de sistemas ternário e quaternário envolvendo o eugenol em altas pressões relatadas até o ano de 2014. Cheng et al., (2000) descrevem o equilíbrio Líquido-Vapor binário do CO₂ em altas pressões com alguns compostos, entre elas o eugenol, nas temperaturas de 308,15 a 328,15K.

Já estudos de equilíbrio de fases envolvendo o óleo de cravo são mais recorrentes. Um exemplo que pode ser citado e que foi muito utilizado para fazer as comparações neste trabalho foi o de Souza et al. (2004). Os autores relataram o comportamento de fases para o sistema binário óleo de cravo e CO₂, em temperaturas que variaram de 303,15 a 328,15K.

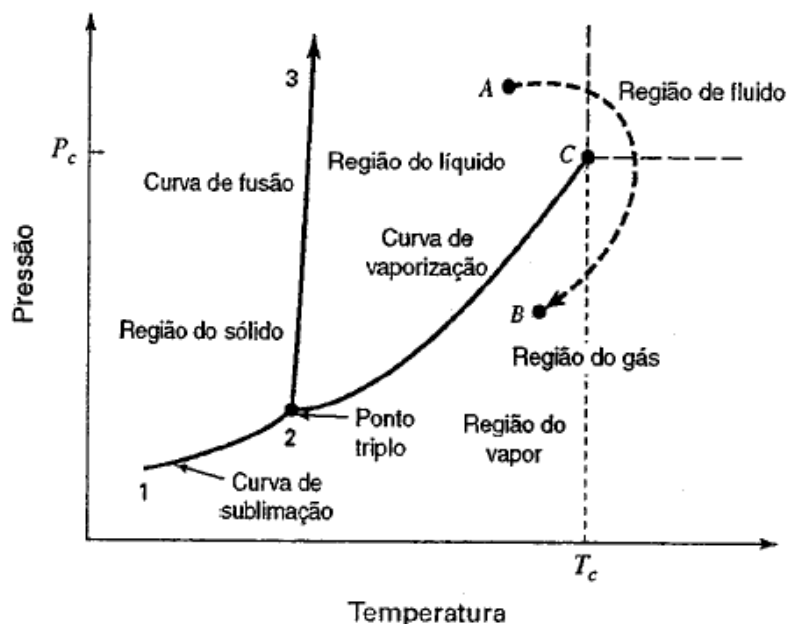
Além disso, é possível encontrar dados de equilíbrio de fases binário com CO₂ e diclorometano. Este é o trabalho reportado por Corazza et al. (2003), onde estudaram a faixa de temperatura de 313,15 a 343,15K, nas razões molares de 0,56 a 0,97. Tsivintzelis et al. (2004) também mostraram o equilíbrio de fases para o sistema binário CO₂ e diclorometano, porém em temperaturas diferentes, que foram de 308,15 a 328,15K. Estes dados são importantes quando se deseja verificar a influência da adição de eugenol no equilíbrio de fases.

2.5. FLUIDO SUPERCRÍTICO

Um fluido encontra-se no estado supercrítico quando sua pressão e sua temperatura estão acima do seu ponto crítico, conforme a Figura 3. As coordenadas do ponto crítico são a pressão crítica (p_c) e a temperatura crítica (t_c),

A t_c é a temperatura mais alta na qual o gás pode ser convertido em líquido pelo aumento da pressão. A p_c é a pressão mais elevada na qual o líquido pode ser convertido em gás pelo aumento da temperatura do líquido (DALMOLIN, 2013; REBELATTO, 2014).

Figura 3 - Diagrama Pressão *versus* Temperatura para um componente puro.



Fonte: SMITH, VAN NESS e ABBOTT (2007).

Alguns autores propõem outra explicação, na qual um fluido supercrítico é qualquer substância que se encontra na temperatura, pressão e densidade acima de seus valores críticos. Próximo da densidade crítica, os fluidos supercríticos apresentam propriedades que estão, várias vezes, entre aquelas de um líquido e um gás. Além disso, os fluidos supercríticos são altamente compressíveis e a sua densidade pode ser alterada sobre uma grande faixa de pressão e temperatura (DARR E POLIAKOFF, 1999).

Fluidos supercríticos apresentam características de gases e de alguns líquidos, entre elas: compressibilidade semelhante à de um gás e dissolução de solutos, como em líquidos (quando suficientemente comprimido); viscosidade baixa, como em um gás; difusão intermediária entre gases e líquidos, variando em função da densidade (MAUL et al., 1996).

O CO_2 é o líquido supercrítico mais utilizado como solvente devido às suas propriedades únicas e atraentes, que o torna atrativo para processos industriais. Dentre elas destacam-se a sua t_c de 31,04 °C e a p_c de 73,8 bar, que é facilmente obtida em processos industriais. Por ser um gás inerte, não oferece riscos de reações de oxidação, redução, hidrólise e degradação química. É um gás seguro, de baixo custo, não explosivo, não poluente e não tóxico. Além disso, apresenta uma grande solubilidade com compostos orgânicos e geralmente, menor solubilidade com compostos polares, iônicos e poliméricos (PEREIRA et al., 2014; REBELATTO, 2014).

Uma variedade de aplicações potenciais do CO₂ supercrítico na Engenharia Química e de Alimentos pode ser mencionada, principalmente na fabricação de óleos e gorduras e também de seus derivados, sendo extensivamente estudadas nas últimas três décadas (PEREIRA et al., 2014).

2.6. FORMAÇÃO E ENCAPSULAMENTO DE MICRO E NANOPARTÍCULAS

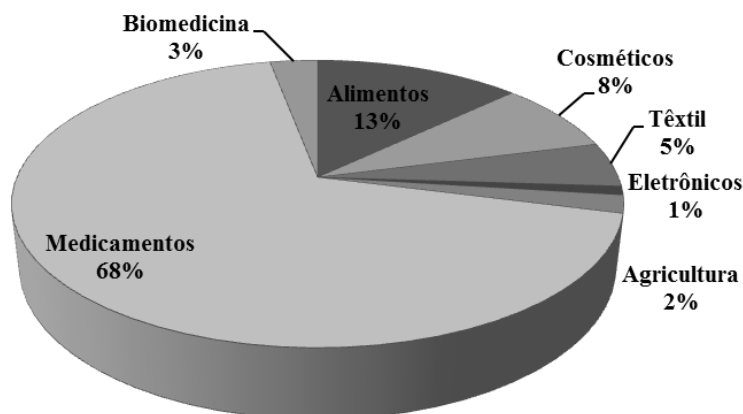
O encapsulamento de compostos aromáticos é uma técnica interessante e tem ganhado espaço nas últimas décadas, tanto na área de alimentos quanto na área farmacêutica. A maioria dos componentes que dão sabor são, normalmente, substâncias altamente voláteis e seus componentes são quimicamente instáveis, como resultado de oxidações, interações químicas ou volatilização. Por esta razão, o encapsulamento destes compostos de sabor é essencial para proteger substâncias sensíveis em uma cápsula ou membrana, separando-a fisicamente do meio externo (CHOI et al., 2009).

O óleo de cravo apresenta sensibilidade à luz, calor e oxigênio e tem uma vida curta de prateleira em condições inadequadas de armazenamento. Através de pesquisas, observou-se que as altas temperaturas diminuem consideravelmente a atividade antioxidante e outras propriedades fitoquímicas do extrato de cravo (CHATTERJEE E BHATTACHARJEE, 2013). Além disso, os extratos de cravo na forma líquida possuem desvantagens em portabilidade e viabilidade comercial como um antioxidante natural.

A utilização das técnicas de precipitação e encapsulamento a partir de óleos essenciais possui uma grande gama de aplicações, como no uso de óleos em perfumaria e cosméticos. Na agricultura e em indústrias de alimentos seu uso é comum devido às suas propriedades aromáticas. Além disso, alguns óleos essenciais têm atividades biológicas que permitem sua utilização na preparação de produtos farmacêuticos e alimentos funcionais, mas suas propriedades dependem da sua origem e composição (MARTINS et al., 2014).

O mercado para aplicação de microcápsulas é enorme e cresce a cada dia. O setor que mais utiliza essa tecnologia é o de medicamentos (68%), seguido das aplicações em alimentos (13%) e do setor de cosméticos (8%). O setor eletrônico é o que menos emprega esta tecnologia, por enquanto, contabilizando um percentual de 1%, conforme a Figura 4.

Figura 4 - Mercado de abrangência das micropartículas.



Fonte: MARTINS et al., (2014).

Com a intenção de obter produtos com alta qualidade, aumentar a vida de prateleira de alimentos perecíveis ou até mesmo incorporar vitaminas e compostos nutracêuticos em alguns alimentos, a indústria alimentícia vem utilizando formulações na faixa micrométrica. Tais formulações empregam, geralmente, um biopolímero contendo algum tipo de princípio ativo impregnado ou encapsulado. Estes princípios ativos podem atuar como agentes antimicrobianos, realçadores de cor e sabor ou até mesmo como complemento na dieta humana (VEMAVARAPU et al., 2005).

A formação de partículas e de encapsulamento usando técnicas tradicionais, tais como a secagem por pulverização e spray drying podem apresentar algumas desvantagens, tais como a diminuição do controle do tamanho e morfologia das partículas, a degradação térmica de substâncias sensíveis, baixa eficiência de encapsulamento, sem contar no uso excessivo de solventes orgânicos (FRANCESCHI et al., 2008). Estas técnicas convencionais tornam-se onerosas no sentido de proporcionar matérias-primas com alto grau de pureza e com determinadas características que são necessárias para fazer com que elas possam ser utilizadas em alimentos. Além disso, rígidas regulamentações no uso de solventes orgânicos e seus valores residuais nos produtos finais são as grandes limitações destas técnicas (VEMAVARAPU et al., 2005).

Em função disto, métodos alternativos de precipitação e encapsulamento de materiais que adotam a tecnologia de fluidos supercríticos têm sido testados nos últimos tempos. As pesquisas apontam para uma nova e interessante alternativa para a produção de partículas, que satisfazem algumas das muitas deficiências dos métodos convencionais (FAGES et al., 2004).

Processos empregando fluidos supercríticos fornecem micro ou, em alguns casos, nanopartículas com pequena distribuição de tamanho e com boa eficiência de encapsulamento. Outras vantagens da utilização destas técnicas podem ser citadas, como a alta pureza dos produtos e a possibilidade de processar moléculas termo sensíveis (FAGES et al., 2004).

A aplicação comercial de tecnologias de precipitação com fluido supercrítico exige previsibilidade e conhecimento das características do produto. Por isso, um entendimento detalhado da influência de todos os parâmetros relevantes do processo é necessário (MARÍN E COCERO, 2008). Sendo assim, o comportamento de fases dos compostos envolvidos no processo é fundamental, já que surge a necessidade de se estabelecer as melhores condições de processamento.

Além disso, o grande aumento do interesse por tecnologias que ofereçam micro e nano partículas que são utilizadas na impregnação, encapsulamento de compostos ativos (vitaminas, pigmentos) ou na produção de nano e micro materiais em diferentes áreas (alimentícia, médica, entre outras) necessitam de um estudo prévio dos compostos em alta pressão para aperfeiçoar o processo escolhido. Dessa forma, devido ao grande apelo que o eugenol vem adquirindo nos últimos tempos e em função da carência de dados publicados na literatura, como comentado no item 2.4, que relacionam este composto com fluidos supercríticos em altas pressões, o mecanismo que envolve o equilíbrio de fases foi uma das grandes motivações para este estudo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo está descrito o material utilizado durante o desenvolvimento experimental deste trabalho, assim como a descrição detalhada dos métodos utilizados para a obtenção dos resultados.

3.1. MATERIAL

Neste trabalho foram utilizados os solventes diclorometano (99,5 % de pureza), adquirido da Synth (Diadema, São Paulo) e dióxido de carbono (CO₂) em fase líquida, adquirido da White Martins S.A., com pureza mínima de 99,5%.

O polímero biodegradável utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases foi a poli (ϵ -caprolactona) (PCL) com massa molecular média de 80000 obtido da Sigma-Aldrich e o eugenol (E51791-100G), que também foi adquirido da Sigma-Aldrich, com 99% de pureza.

3.2. SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS EM PRESSÃO AMBIENTE

Os dados de solubilidade foram determinados pelo método gravimétrico, utilizando células de vidro encamisadas para medição dos dados de solubilidade em pressão ambiente, de acordo com o procedimento experimental proposto por TRES *et al.* (2007).

Estas células eram de vidro *pyrex*, com capacidade para aproximadamente 50 mL e as mesmas apresentavam uma entrada superior para alimentação dos compostos. Além disso, eram encamisadas com saída e entrada para conexão do banho termostático, que possibilita o controle de temperatura, e eram vedadas com tampa de teflon. Possuíam ainda, uma abertura para o termômetro, que fornecia a temperatura interna do sistema.

Para as medidas de solubilidade, primeiramente, o banho termostático era ligado, a fim de manter o sistema na temperatura desejada. Quando a temperatura estava estável, em 25°C, 2mg de amostra (eugenol e diclorometano/PCL e diclorometano) era alimentada na célula e a agitação (agitador - Ilka RH Basic 2 e barra magnética) era ligada.

Mantendo o sistema agitado e vedado por 10 minutos, observava-se o sistema. Se o interior da célula estivesse límpido, sem turvação, característica de formação de duas fases, adicionava-se mais 1mg de amostra ao sistema.

Todos os experimentos foram conduzidos a 25°C, ou seja, bem próximo da ambiente, para não haver interferências da temperatura na solubilidade do sistema e o solvente utilizado foi o diclorometano. Para o ensaio com o eugenol, a razão escolhida foi a de 10mg de eugenol/mL de diclorometano e para o ensaio com o PCL, a razão escolhida foi a de 30mg de PCL/mL de diclorometano. Estes valores foram baseados em testes preliminares e estudos anteriores de precipitação e encapsulamento, simulando as concentrações máximas de óleo e polímero que poderiam ser utilizadas em um estudo de encapsulamento do eugenol. A Figura 5 apresenta a célula de vidro usada nos experimentos de solubilidade.

Figura 5 – Célula utilizada para as medidas de solubilidade.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3. APARATO EXPERIMENTAL PARA O EQUILÍBRIO DE FASES EM ALTAS PRESSÕES

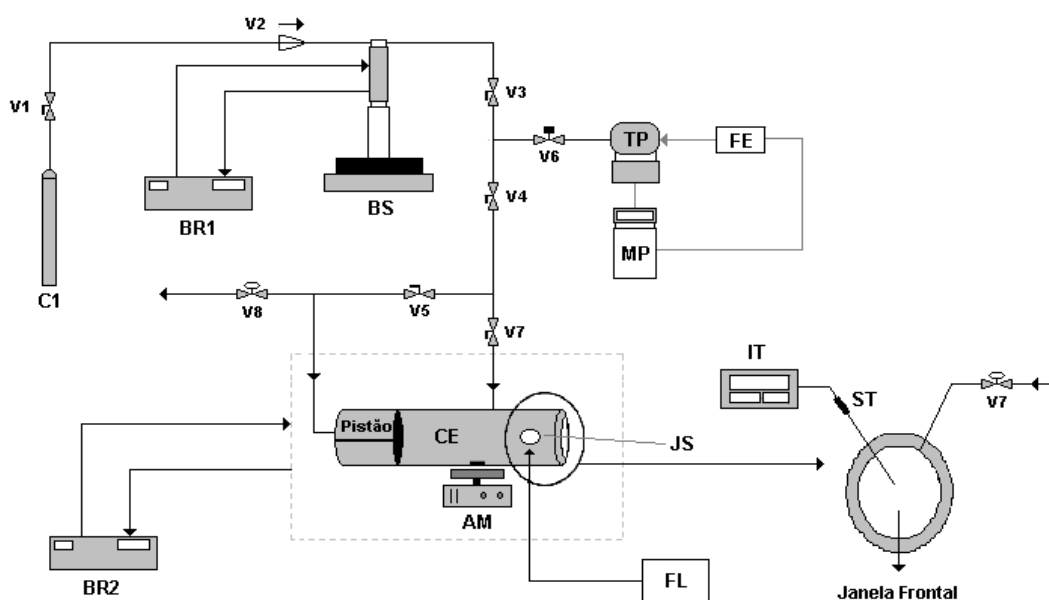
As medidas experimentais de equilíbrio de fases em altas pressões realizadas neste trabalho foram feitas em uma célula de volume variável com visualização das transições de fases, baseada no método estático sintético, em que a unidade utilizada é similar às utilizadas por Bender (2008), Franceschi (2009) e Dalmolin (2013).

Nesta técnica, quantidades precisas de substâncias são colocadas na célula de equilíbrio, de tal modo que a composição global da mistura seja conhecida. As condições de

pressão e temperatura são ajustadas até que se forme uma solução homogênea. A composição global, bem como a temperatura do sistema são fixadas, e a pressão onde ocorre a transição de fases é determinada (DALMOLIN, 2013). Uma das grandes vantagens desta técnica é que a concentração dos componentes pode ser mantida constante durante a realização dos experimentos.

Na Figura 6 é exposto o diagrama esquemático do aparato experimental que foi conduzido em uma célula de volume variável. Logo abaixo estão descritas todas as partes que compõe a unidade experimental.

Figura 6 - Esquema do aparato experimental das medidas de equilíbrio de fases.



Fonte: FRANCESCHI (2006).

C1 - Reservatório de solvente (WHITE MARTINS S.A.). Os cilindros de solvente possuem um tubo pescador para purgar diretamente o solvente da fase líquida;

V1 - Válvula de esfera (Marca SWAGELOK, Modelo SS-83KSA). Elas são utilizadas para interromper o fluxo em uma determinada linha;

BR1 - Banho de recirculação (Marca NOVA ETICA, Modelo 521/5D). Ele é preenchido com água que circula em volta do cilindro de armazenamento da bomba seringa, através de uma camisa de resfriamento, resfriando o CO_2 . Com isso, garante-se que o CO_2 seja alimentado na fase líquida;

BS - Bomba do tipo seringa de alta pressão (Marca TELEDYNE ISCO, Modelo 260D). Para a medida de equilíbrio de fases com o método estático sintético, é necessário um equipamento que permita a quantificação da massa de fluido deslocado e que sirva para manipular a pressão do sistema. Estas bombas são ideais para esta técnica, pois possuem um cilindro interno de 260 mL, onde é possível controlar o volume de fluido e, ao mesmo tempo, permite a pressurização e despressurização do sistema conforme este fluido é deslocado;

CE - Célula de equilíbrio de volume variável. Consiste em um cilindro de aço inoxidável, com conexões remontadas a cada experimento. Em seu interior há um pistão que tem a finalidade de controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema, de acordo com a Figura 8.

JS - Janela de safira. A célula possui duas janelas de safira (Swell Jell), sendo uma lateral e uma frontal, que permitem a visualização em seu interior;

FL - Fonte de luz. Foi utilizado um feixe de luz na janela lateral de safira da célula de equilíbrio para iluminar o interior, facilitando a visualização das transições de fases;

FE - fonte de alimentação de energia;

IT - Indicador de temperatura (Marca NOVUS, Modelo N15000). É um conjunto composto por um sensor de temperatura (**ST** – termopar tipo K) e um indicador de temperatura. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula;

TP - Transdutor de pressão (Marca SMAR, Modelo LD301) e **MP** - Monitor de pressão (Marca NOVUS, Modelo N15000). Utilizados no controle da pressão dentro da célula de equilíbrio;

AM - Sistema de agitação (Marca Ilka RH Basic 2). Para facilitar o alcance do equilíbrio é inserida, dentro da célula, uma barra de agitação magnética (barra de ferro coberto com uma camada de teflon), movida por um agitador magnético logo abaixo da célula de equilíbrio, facilitando a homogeneização do sistema;

V2 - Válvula de uma via (Marca HIP, Modelo 15-41 AF1-T). Também conhecida como *check-valve*, tem a função de permitir o fluxo em apenas um sentido. Neste trabalho a válvula foi colocada entre o cilindro de solvente e a bomba de alta pressão, com o objetivo de evitar que pressões elevadas fossem aplicadas na cabeça do cilindro;

V3, V4 e V5 - Válvulas de esferas (Marca SWAGELOK, Modelo SS-83KSA). A função delas é apenas interromper o fluxo em uma determinada linha. Válvula V3 - isola a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio, válvula V4 - isola a câmara do transdutor durante o processo de descarga do sistema, válvula

V5 - impede a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de carga do solvente ao sistema;

V6 - Válvula de alívio (Marca HOKE, Modelo 1511A – F2). Todo equipamento que trabalha em alta pressão deve ter pelo menos uma válvula de alívio, caso algum imprevisto ocorra durante a operação do sistema. Estas válvulas de alívio possuem uma faixa de abertura, que pode ser regulada, deixando o fluido passar. Após a redução da pressão do sistema, a válvula fecha mecanicamente;

V7 - Válvula de alimentação (Marca HOKE, Modelo 1511A – F1);

V8 - Válvula de descarga (Marca HOKE, Modelo 1511A – F1). Permite a despressurização rápida do sistema;

BR2 e linha pontilhada - Sistema de aquecimento. O controle de temperatura é feito por um sistema de aquecimento na forma de uma camisa metálica, que permite a passagem de água do banho termostático (Marca NOVA ETICA, Modelo 521/5D) na temperatura desejada. Uma vista geral da unidade pode ser visualizada através da Figura 7.

Figura 7 - Unidade experimental de equilíbrio de fases.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 - Célula de equilíbrio de fases com volume variável.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA AS MEDIDAS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Inicialmente, era realizada a carga do CO₂ que envolve a transferência do CO₂ do cilindro (C1) para a câmara interna da bomba (BS). A bomba de seringa possui um reservatório interno encamisado (cilindro da bomba) onde era possível saber o volume de CO₂ dentro do reservatório em uma dada pressão e temperatura, através mudança da pressão de vapor da bomba de seringa. Dessa forma, era necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba. Por isso, a temperatura do banho de recirculação (BR1) era mantida constante em 7°C.

Em uma determinada pressão e temperatura, o indicador da bomba de seringa apresentava o volume de CO₂ presente. Para uma medida precisa do volume deslocado, o CO₂ deveria ser mantido como líquido comprimido. A massa de CO₂ a ser adicionada é calculada com base no decaimento do volume interno da bomba, com auxílio dos dados de densidade.

Após carregar a bomba de seringa com o solvente desejado e garantir que a temperatura estivesse constante, a pressão era aumentada e mantida em torno de 150 bar, com as válvulas V3 e V4 abertas, pressurizando toda a linha através da bomba. Enquanto a pressão estabilizava, a célula de equilíbrio era montada e para isto, alguns cuidados na montagem e fechamento da mesma eram levados em consideração.

O pistão foi montado e o fechamento das suas extremidades era feito de tal forma que ele pudesse deslizar pelo interior da célula, não permitindo a passagem de fluido do fundo para frente e vice-versa. A montagem do pistão era uma etapa crítica e que precisava de bastante atenção, pois os anéis de vedação deveriam estar em perfeito equilíbrio. A compressão extrema dos anéis, através do ajuste dos parafusos, não o deslocaria em baixas pressões e em altas pressões ele poderia ser forçado a se deslocar demasiadamente, liberando

a passagem para o fundo da célula do conteúdo presente na parte frontal, prejudicando os experimentos. A Figura 9 apresenta em detalhes o pistão usado nos ensaios de equilíbrio de fases.

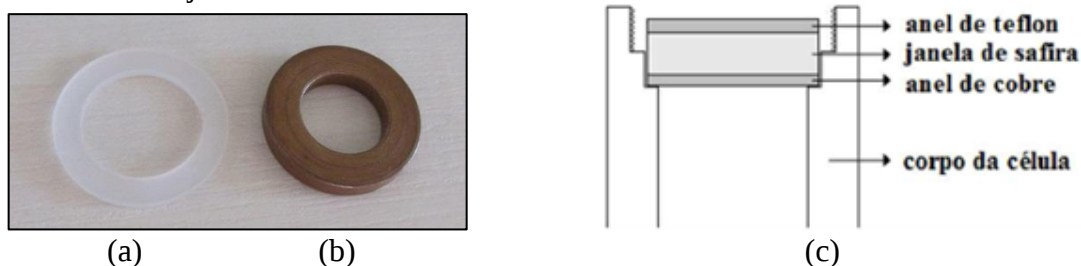
Figura 9 - Pistão móvel. (a) pistão desmontado, com a visualização de todos os componentes; (b) vista lateral do pistão montado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após inserir o pistão, o fundo da célula era fechado. A parte frontal era finalmente conectada, com seus respectivos anéis de vedação e a janela de safira, que permitia a visualização do sistema durante a realização dos experimentos, de acordo com a Figura 10. Além disso, era colocada dentro da célula uma barra magnética coberta com teflon (peixinho) para auxiliar na homogeneização do sistema. A barra era acionada através de um agitador magnético (Ilka RH Basic 2 (AM)), que ficava logo abaixo da célula.

Figura 10 - Anéis de vedação da célula de equilíbrio. (a) anel de cobre; (b) anel de teflon; (c) posicionamento da janela de safira frontal.



Fonte: (a) e (b) autor e (c) DALMOLIN, 2013.

Pela metodologia estático sintética empregada, deve-se conhecer a composição global do sistema em estudo. Na pesagem dos compostos (eugenol, polímero e diclorometano) utilizados neste trabalho foi utilizada uma balança de precisão (Shimadzu Y220, com precisão de 0,0001g). Para os sistemas estudados, dependendo da composição desejada, uma quantidade de eugenol era pesada e em seguida, colocada junto à célula, através de uma seringa descartável com agulha, no orifício da conexão da linha de alimentação do CO₂. Dessa forma, se viesse a ficar qualquer quantidade de óleo na conexão, o solvente (CO₂) alimentado posteriormente arrastaria o eugenol para o interior da célula.

O mesmo procedimento de alimentação foi adotado para o diclorometano, porém, com mais cuidado e agilidade, de modo a não permitir a sua volatilização. Nos sistemas quaternários, que utilizaram a PCL em sua composição, era colocada na célula antes do fechamento da parte frontal, pois era um componente sólido.

A Tabela 3 apresenta as composições e temperaturas utilizadas para obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas ternário e quaternário. É importante salientar que os cálculos foram baseados em razão molar com base livre de diclorometano para o sistema ternário, e em razão molar com base livre de diclorometano e polímero para o sistema quaternário. Estes procedimentos foram adotados para facilitar os cálculos e a comparação entre os dois sistemas, sendo possível verificar a influência de cada componente no equilíbrio de fases.

Para o sistema ternário, foram estabelecidas três razões molares distintas, sendo elas, 1:1; 1:5 e 1:10 de eugenol/diclorometano, respectivamente. Estas concentrações foram investigadas com o intuito de analisar o comportamento da concentração de solvente (diclorometano) na mistura. No sistema quaternário foi testada, primeiramente, a concentração de 1:1:1 de eugenol/diclorometano/PCL, respectivamente. Porém o sistema não solubilizou, pois a quantidade de solvente era muito pequena para diluir o polímero. Por isso, razões molares de 1:1:5 e 1:2:10 de eugenol/diclorometano foram usadas neste estudo.

Tabela 3 - Composições molares de CO₂ e temperaturas adotadas durante o procedimento experimental.

SISTEMA TERNÁRIO		SISTEMA QUATERNÁRIO	
Razão molar de CO ₂	Temperatura (K)	Razão molar de CO ₂	Temperatura (K)
0,50	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,50	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,60	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,60	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,70	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,70	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,80	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,80	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,90	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,90	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,92	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,92	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,95	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,95	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,96	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,96	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,98	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,98	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15
0,99	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15	0,99	308,15; 313,15; 318,15 e 323,15

Para o sistema quaternário (PCL + eugenol + diclorometano + CO₂), inicialmente, uma quantidade de polímero era pesada e carregada dentro da célula antes do fechamento da parte frontal. Quando a célula estava montada, adicionava-se uma quantidade de eugenol e diclorometano da mesma forma que no sistema ternário e a célula era conectada à unidade de equilíbrio.

A temperatura e pressão do CO₂ na bomba eram mantidas constantes durante a carga e a massa de solvente adicionada era computada com base no decaimento do volume interno da bomba e no conhecimento de sua densidade nessas condições. Desta forma, a célula era carregada com uma composição global conhecida. Uma vez que o sistema encontrava-se estável, a válvula V7 era aberta lentamente, permitindo a entrada de CO₂ na célula, até que o volume atingisse o valor pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da

célula de equilíbrio. Após a alimentação, a pressão do sistema era então reduzida (60 bar) e, com a válvula V7 fechada, a válvula de esfera V5 era aberta para permitir que o solvente entrasse em contato com o fundo do pistão.

O sistema foi mantido em agitação contínua para promover a sua homogeneização e o sistema de aquecimento ligado. A temperatura da solução no interior da célula era adquirida pelo termopar (ST) dentro da célula e monitorada pelo indicador de temperatura (IT). Estabilizada a temperatura, a pressão da célula foi aumentada lentamente com o auxílio da bomba seringa, na parte de trás do pistão, até a observação de uma única fase do sistema.

Terminado esta etapa, a pressão foi vagarosamente reduzida e a solução mantida em agitação até a ocorrência da transição de fases, ou seja, dada uma temperatura, a pressão de transição era determinada até que ocorresse o turvamento ou formação de bolhas na solução (ocorrência da transição de fases).

Após isto, todo o procedimento era repetido (aumento de pressão até que se formasse uma fase, estabilização do sistema e redução da pressão, ocorrendo à transição de fases) avaliando a reprodutibilidade da metodologia experimental. Este procedimento foi realizado em triplicata para cada temperatura e composição global e foi possível obter uma curva P-T para o sistema em estudo.

3.5. MODELAGEM TERMODINÂMICA

Além dos dados obtidos experimentalmente e dependendo do processo que se deseja realizar, muitas vezes é necessário obter dados em condições diferentes daquelas que foram estudadas. Nesse caso, modelos termodinâmicos são usados para fornecerem a posição do diagrama de fases que o sistema se encontra, avaliando o comportamento dos dados experimentais (PEREIRA, 2013).

A previsão precisa em relação à criação de um projeto e a otimização de processos permite a seleção de solventes adequados, a escolha das operações unitárias mais vantajosas e também a melhor sequência das mesmas. Para que as previsões das propriedades termodinâmicas de sistemas binários e multicomponentes sejam precisas é imprescindível a utilização de modelos termodinâmicos adequados para a obtenção de tais informações (PEREIRA, 2013).

As equações de estado são capazes de descrever o comportamento termodinâmico de sistemas em grandes faixas de temperatura, pressão e composição. Elas auxiliam na seleção correta de solventes, obtenção de sequências de operações mais vantajosas, otimização de dimensões das operações unitárias, estabelecimento de parâmetros operacionais e condições de extração para fins de escala (COMIM et al., 2010b; PEREIRA, 2013).

Os modelos termodinâmicos mais utilizados são as equações cúbicas, especialmente Peng-Robinson (PR) e Soave-Redlich-Kwong (SRK), provenientes da teoria de van der Waals, em função de sua simplicidade matemática (BENDER, 2014).

A modelagem matemática dos resultados experimentais deste trabalho foi baseada em dois modelos distintos, sendo eles Peng-Robinson com regra de mistura de Wong Sandler e modelo Non-Random-Two-Liquid (NRTL) e Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica. Cabe ressaltar que a modelagem termodinâmica deste estudo foi baseada no trabalho proposto por Bender (2014).

3.5.1. Equação de Peng-Robinson

A equação de estado Peng-Robinson é uma aproximação da equação de estado de van der Waals cúbica em volume, e que pode ser obtida a partir da função de partição generalizada de van der Waals, usando ferramentas da termodinâmica estatística.

A equação de estado de Peng-Robinson pode escrita em termos de pressão (P), de acordo com a Equação descrita abaixo (REID et al., 1987).

$$P - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + qb^2} = 0 \quad (3.5.1)$$

Fixados os valores de $u=2$ e $q=-1$, a Equação de estado cúbica de Peng-Robinson é obtida:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{[v(v+b) + b(v-b)]} \quad (3.5.2)$$

onde P é a pressão absoluta do sistema, T é a temperatura absoluta e v é o volume molar. Para calcular os coeficientes a e b da Equação 3.5.2, as regras de mistura quadráticas de van der Waals podem ser utilizadas com dois parâmetros independentes da temperatura de acordo com a equação de van der Waals biparamétrica (vdW2):

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (3.5.3)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3.5.4)$$

Na equação 3.5.3 tem-se a_{ij} como o parâmetro de atração, presente na equação de estado em relação às moléculas dos componentes i e j . Já na equação 3.5.4, b_{ij} é caracterizado como o parâmetro de repulsão entre as moléculas dos componentes do sistema.

Para o cálculo de a_{ij} e b_{ij} , as regras de combinação a seguir são normalmente utilizadas, como descritas nas Equações 3.5.5 e 3.5.6, respectivamente:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (3.5.5)$$

$$b_{ij} = 0,5(b_{ii} + b_{jj})(1 - l_{ij}) \quad (3.5.6)$$

onde k_{ij} e l_{ij} são os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura.

O parâmetro k_{ij} está ligado à energia de atração entre as moléculas (a_{ij}) e o parâmetro l_{ij} é associado à energia de repulsão entre tais moléculas (b_{ij}). Na literatura estes valores de k_{ij} e l_{ij} estão definidos para algumas misturas. Porém, quando não estão acessíveis, eles podem ser apanhados através do ajuste do modelo termodinâmico aos dados experimentais (BENDER, 2008; DALMOLIN, 2013). Os parâmetros a_{ii} e a_{jj} , bem como, b_{ii} e b_{jj} estão relacionados aos componentes puros.

Para a equação de Peng-Robinson tem-se que:

$$a = \frac{0,45724 R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + (0,374634 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right]^2 \quad (3.5.7)$$

$$b = 0,07779607 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.5.8)$$

onde ω é o fator acêntrico, t_c e p_c representam respectivamente as temperaturas e pressão críticas do componente e $T_r = \frac{T}{T_c}$.

3.5.2 Regras de Mistura

Os parâmetros de energia (a) e de correção de volume (b) das equações de estado cúbicas, para componentes puros são calculados individualmente. No entanto, quando se trata de sistemas com mais de um componente é preciso utilizar uma regra de mistura, ou seja, equações que relacionam os pares de componentes presentes na mistura (PEREIRA, 2013). Abaixo estão os dois tipos de regra de misturas utilizadas neste trabalho:

3.5.2.1 van der Waals

A regra de mistura de van der Waals pode ser: uniparamétrica (vdW1), com um parâmetro de interação binária (k_{ij}) para obtenção do parâmetro a , ou biparamétrica (vdW2), com dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) para obtenção dos parâmetros a e b , respectivamente. Para o cálculo de mistura a e b , foram usadas as Equações 3.5.3 e 3.5.4.

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (3.5.3)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3.5.4)$$

onde a_{ij} é conhecido como o parâmetro atrativo entre as moléculas dos componentes i e j e b_{ij} é o parâmetro que representa a repulsão entre as moléculas dos componentes do sistema. Para calcular a_{ij} e b_{ij} foram usadas as equações 3.5.5 e 3.5.6.

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (3.5.5)$$

$$b_{ij} = 0,5(b_{ii} + b_{jj}(1 - l_{ij})) \quad (3.5.6)$$

onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre os componentes de uma mistura. k_{ij} está relacionado a energia de atração entre as moléculas da mistura (a_{ij}) e l_{ij} é associado a energia de repulsão entre tais moléculas (b_{ij}) (MENDES et al., 1997).

3.5.2.2 Wong-Sandler (WS)

Este tipo de modelo possibilita o aumento da aplicabilidade das equações cúbicas de estado, sendo utilizados para prever o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, incluindo fluidos em condições supercríticas e sistemas com alta complexidade. Além disso, produz

resultados adequados para sistemas com baixas e altas densidades, sem haver dependência da densidade do sistema (Wong et al., 1992).

Os parâmetros a e b são dados a partir das seguintes Equações:

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{1-D} = Db \quad (3.5.9)$$

$$b = \frac{Q}{1-D} \quad (3.5.10)$$

$$D = \frac{a}{cRT} + \sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i a_{ii}}{RTb_i} \quad (3.5.11)$$

A regra de mistura de WS utilizada neste trabalho foi a mesma utilizada no estudo proposto por Bender (2013), com o modelo NRTL para o cálculo da energia livre molar de Gibbs em excesso, de acordo com a Equação 3.5.16.

$$(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT}) = \frac{1}{2} (b_{ii} - b_{jj}) - \sqrt{\frac{a_{ii} a_{jj}}{RT}} (1 - k_{ij}) \quad (3.5.12)$$

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}).

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(p_i^{calc} - p_i^{exp})^2}{nobs}} \quad (3.5.13)$$

$$AD = \sum_i^{nobs} \frac{|p_i^{calc} - p_i^{exp}|}{nobs} \quad (3.5.14)$$

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.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SOLUBILIDADE DO EUGENOL E DA POLI(ϵ -CAPROLACTONA EM DICLOROMETANO

Como já mencionado, a partir do conhecimento do comportamento de fases do sistema é possível determinar as melhores condições de temperatura e pressão para operar o sistema de precipitação em diferentes regiões do diagrama. Para as medidas experimentais de equilíbrio de fases, inicialmente foi determinada a solubilidade dos compostos, através da metodologia proposta por Tres et al., (2007).

Dados de solubilidade do eugenol em diclorometano, assim como do polímero em diclorometano, foram levados em consideração no que se refere à escolha das concentrações das soluções orgânicas utilizadas, pensando futuramente, em uma etapa de encapsulamento do óleo.

De certa maneira, as soluções de alimentação que serão adicionadas à câmara de precipitação devem estar totalmente solúveis, longe do ponto de saturação. Caso contrário, estarão sujeitas à formação de fase sólida, podendo causar obstruções e perda de dados referentes à concentração inicial da solução, ou seja, informações necessárias para os cálculos de percentual de encapsulamento.

Por isso, para a determinação dos dados de equilíbrio de fases do sistema ternário e quaternário era preciso investigar, primeiramente, se o eugenol ficaria solúvel no solvente utilizado, neste caso o diclorometano (DCM). Pequenas quantidades de óleo foram colocadas em contato com o diclorometano até alcançar a concentração estabelecida, ou seja, 10mg de eugenol/mL de diclorometano. Nesta condição, a solução estava totalmente translúcida, ou seja, longe do ponto de saturação.

Da mesma forma este procedimento foi repetido para verificar a solubilidade do polímero (PCL) em diclorometano, porém a concentração utilizada foi de 30mg de PCL/mL. Tanto o eugenol quanto a PCL ficaram totalmente solúveis no solvente utilizado em temperatura ambiente, sendo que todos os ensaios foram reproduzidos em triplicata. Estas concentrações foram escolhidas de acordo com trabalhos de precipitação e encapsulamento já realizados, como citado por FRANCESCHI (2009), PRIAMO (2010) e DALMOLIN (2013).

O conteúdo de água presente no eugenol foi determinado a partir do método de Karl Fischer (Mettler Toledo DL 39), com medidas em triplicata, resultando em 0,21%.

4.2 EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA TERNÁRIO

Neste trabalho foi investigado o comportamento de fases de misturas ternárias de CO₂ + diclorometano + eugenol, em três diferentes razões molares (1:1, 1:5 e 1:10) de eugenol/diclorometano, nas temperaturas de 308,15; 313,15; 318,15 e 323,15K.

Seguindo o procedimento experimental descrito na seção 3.4, os resultados obtidos foram medidos como transições de fases do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (ELV-PB) e Líquido-Vapor ponto de orvalho (ELV-PO).

Na literatura não existem muitos dados que reportam o estudo do eugenol em altas pressões, como citado no item 2.4. Por esta razão, há uma possibilidade bem interessante de investigar o comportamento de fases do eugenol, especialmente para possíveis aplicações em outras tecnologias que envolvem fluidos supercríticos, como a precipitação de partículas.

As medidas experimentais dos sistemas foram realizadas na faixa de composição molar de CO₂ (x'_1) entre 0,500 e 0,990, adotando base livre de diclorometano, conforme a Tabela 3. As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam, respectivamente, os resultados para o sistema ternário CO₂ + diclorometano + eugenol, em base livre de diclorometano e nas razões molares de 1:1, 1:5 e 1:10. Estas Tabelas contêm os valores médios das triplicatas das medidas (P), o desvio padrão (σ) das pressões de transição e o tipo de transição para cada temperatura e composição investigada. Os valores de composição absolutos para estes sistemas estão apresentados no Apêndice A.

As transições de fase são fenômenos do tipo bolha foram caracterizadas pela formação de bolhas em todo o interior da célula de equilíbrio, durante a despressurização do sistema. Já a transição do tipo orvalho foi caracterizada pelo turvamento da solução e o aparecimento de pequenas gotículas na janela frontal da célula de equilíbrio e/ou pelo aparecimento de pequenas poças na parte inferior da célula, também durante o decaimento da pressão no interior da célula de equilíbrio.

A Tabela 4 reporta os dados obtidos para a razão molar de 1:1 (eugenol/diclorometano).

Tabela 4 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano.

T (K)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição	T (K)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de Transição
$x'_1 = 0,50$				$x'_1 = 0,92$			
308,15	55,95	1,20	ELV-PB	308,15	80,50	0,45	ELV-PB
313,15	49,50	0,14	ELV-PB	313,15	89,43	0,05	ELV-PB
318,15	53,40	0,14	ELV-PB	318,15	102,43	0,05	ELV-PB
323,15	56,30	0,70	ELV-PB	323,15	113,60	0,43	ELV-PB
$x'_1 = 0,60$				$x'_1 = 0,95$			
308,15	58,27	0,98	ELV-PB	308,15	86,57	1,00	ELV-PB
313,15	60,80	0,10	ELV-PB	313,15	101,30	0,17	ELV-PB
318,15	66,47	0,40	ELV-PB	318,15	111,87	0,51	ELV-PB
323,15	72,80	0,45	ELV-PB	323,15	124,35	0,21	ELV-PB
$x'_1 = 0,70$				$x'_1 = 0,96$			
308,15	65,17	0,87	ELV-PB	308,15	85,63	0,23	ELV-PO
313,15	66,50	0,62	ELV-PB	313,15	99,30	0,26	ELV-PO
318,15	70,97	0,65	ELV-PB	318,15	110,70	0,09	ELV-PO
323,15	78,88	0,28	ELV-PB	323,15	124,25	0,07	ELV-PO
$x'_1 = 0,80$				$x'_1 = 0,98$			
308,15	70,67	0,61	ELV-PB	308,15	83,40	0,62	ELV-PO
313,15	75,07	0,40	ELV-PB	313,15	96,37	0,23	ELV-PO
318,15	82,70	0,40	ELV-PB	318,15	108,53	0,30	ELV-PO
323,15	89,47	0,11	ELV-PB	323,15	120,17	0,61	ELV-PO
$x'_1 = 0,90$				$x'_1 = 0,99$			
308,15	78,07	0,40	ELV-PB	308,15	82,65	0,63	ELV-PO
313,15	86,60	0,17	ELV-PB	313,15	92,60	0,53	ELV-PO
318,15	94,00	0,40	ELV-PB	318,15	103,67	0,66	ELV-PO
323,15	108,55	0,35	ELV-PB	323,15	112,37	0,40	ELV-PO

Foi possível verificar a ocorrência do equilíbrio Líquido-Vapor, com transições de fases do tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO). É importante salientar que o aparecimento destas transições depende, basicamente, da concentração de CO₂ e da temperatura empregada. Além disso, as transições de fases do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho aconteceram somente nesta razão molar adotada (1:1 eugenol/diclorometano) e nas maiores concentrações molares de CO₂, ou seja, de 0,96 a 0,99.

Nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os dados obtidos experimentalmente para as razões molares de 1:5 e 1:10, respectivamente. Somente a transição de fases do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (ELV-PB) foi observada, com contínuo aumento da pressão com o aumento da temperatura.

Tabela 5 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano.

<i>T (K)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>σ (bar)</i>	<i>Tipo de Transição</i>	<i>T (K)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>σ (bar)</i>	<i>Tipo de Transição</i>
<i>x'₁ = 0,50</i>				<i>x'₁ = 0,92</i>			
308,15	12,30	0,10	ELV-PB	308,15	60,30	0,26	ELV-PB
313,15	13,60	0,14	ELV-PB	313,15	62,60	0,14	ELV-PB
318,15	14,45	0,07	ELV-PB	318,15	67,20	0,30	ELV-PB
323,15	16,20	0,56	ELV-PB	323,15	72,27	0,15	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,60</i>				<i>x'₁ = 0,95</i>			
308,15	21,30	0,30	ELV-PB	308,15	65,63	0,41	ELV-PB
313,15	22,63	0,11	ELV-PB	313,15	70,60	0,42	ELV-PB
318,15	23,90	0,20	ELV-PB	318,15	75,50	0,14	ELV-PB
323,15	25,73	0,11	ELV-PB	323,15	79,25	0,07	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,70</i>				<i>x'₁ = 0,96</i>			
308,15	27,03	0,41	ELV-PB	308,15	69,13	0,30	ELV-PB
313,15	28,35	0,07	ELV-PB	313,15	73,23	0,15	ELV-PB
318,15	30,85	0,21	ELV-PB	318,15	78,13	0,30	ELV-PB
323,15	32,15	0,21	ELV-PB	323,15	82,87	0,46	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,80</i>				<i>x'₁ = 0,98</i>			
308,15	37,40	0,56	ELV-PB	308,15	76,30	0,25	ELV-PB
313,15	39,95	0,49	ELV-PB	313,15	80,93	0,30	ELV-PB
318,15	48,25	0,07	ELV-PB	318,15	85,70	0,26	ELV-PB
323,15	49,70	0,42	ELV-PB	323,15	90,93	0,55	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,90</i>				<i>x'₁ = 0,99</i>			
308,15	53,40	1,05	ELV-PB	308,15	80,77	0,30	ELV-PB
313,15	58,65	0,21	ELV-PB	313,15	86,30	0,30	ELV-PB
318,15	61,90	0,28	ELV-PB	318,15	90,20	0,26	ELV-PB
323,15	66,65	0,07	ELV-PB	323,15	95,63	0,41	ELV-PB

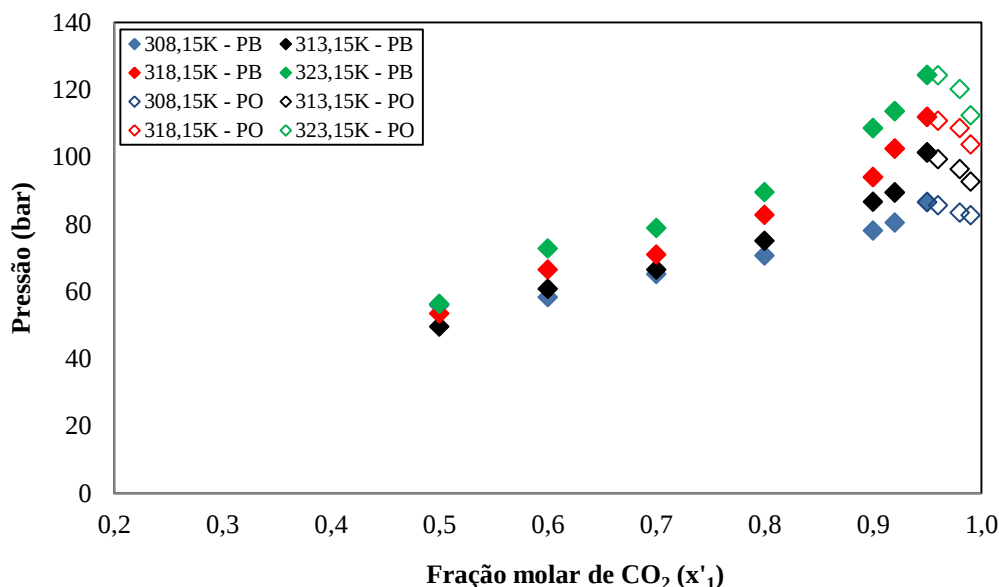
Tabela 6 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e na razão molar 1:10 eugenol:diclorometano.

<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	<i>σ/bar</i>	<i>Tipo de Transição</i>	<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	<i>σ/bar</i>	<i>Tipo de Transição</i>
<i>x'₁ = 0,50</i>				<i>x'₁ = 0,92</i>			
308,15	7,35	0,21	ELV-PB	308,15	44,30	0,26	ELV-PB
313,15	7,75	0,07	ELV-PB	313,15	48,07	0,15	ELV-PB
318,15	8,35	0,07	ELV-PB	318,15	51,50	0,20	ELV-PB
323,15	9,65	0,07	ELV-PB	323,15	55,03	0,25	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,60</i>				<i>x'₁ = 0,95</i>			
308,15	9,87	0,25	ELV-PB	308,15	51,13	0,20	ELV-PB
313,15	11,27	0,11	ELV-PB	313,15	55,57	0,15	ELV-PB
318,15	12,33	0,35	ELV-PB	318,15	61,17	0,37	ELV-PB
323,15	13,23	0,25	ELV-PB	323,15	65,13	0,23	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,70</i>				<i>x'₁ = 0,96</i>			
308,15	14,35	0,21	ELV-PB	308,15	52,57	0,15	ELV-PB
313,15	16,10	0,10	ELV-PB	313,15	57,87	0,15	ELV-PB
318,15	17,43	0,15	ELV-PB	318,15	62,67	0,15	ELV-PB
323,15	18,83	0,05	ELV-PB	323,15	67,43	0,11	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,80</i>				<i>x'₁ = 0,98</i>			
308,15	24,17	0,15	ELV-PB	308,15	61,63	0,28	ELV-PB
313,15	25,80	0,26	ELV-PB	313,15	68,13	0,15	ELV-PB
318,15	27,90	0,36	ELV-PB	318,15	73,30	0,28	ELV-PB
323,15	30,43	0,45	ELV-PB	323,15	78,93	0,40	ELV-PB
<i>x'₁ = 0,90</i>				<i>x'₁ = 0,99</i>			
308,15	39,10	0,28	ELV-PB	308,15	68,37	0,11	ELV-PB
313,15	43,40	0,14	ELV-PB	313,15	73,77	0,40	ELV-PB
318,15	45,90	0,14	ELV-PB	318,15	82,00	0,15	ELV-PB
323,15	48,97	0,25	ELV-PB	323,15	86,20	0,15	ELV-PB

Os dados apresentados nestas tabelas estão exibidos abaixo na forma de diagramas de pressão *versus* fração molar de CO₂ (*P-x'₁*) para diferentes isotermas estudadas, sendo apresentados nas Figuras a seguir.

A Figura 11 retrata o comportamento da pressão em função da composição para a concentração molar de 1:1 eugenol/diclorometano e nas temperaturas de 308,15 a 323,15K. Em todas as isotermas apresentadas, nota-se que com o incremento da temperatura há um aumento das pressões de transição, que são afetadas pela composição do sistema. Este aumento da temperatura acarreta na necessidade de uma maior pressão para que o sistema torne-se totalmente miscível.

Figura 11 - Diagrama pressão *versus* composição para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, adotando base livre de diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e PB (ponto de bolha).



Como pode ser visto através da Figura 11, as pressões de transição para a menor isoterma (308,15K) são menos influenciadas pelo aumento da composição de CO₂ quando comparamos com a maior isoterma (323,15K). Por isso, quando se observa as isotermas envolvidas, percebem-se diferenças nas pressões de transição para as composições molares de CO₂ de 0,500 e 0,950 na temperatura de 308,15K de aproximadamente 30 bar, enquanto que na temperatura de 323,15K essa diferença fica em 68 bar.

Este tipo de comportamento é semelhante ao reportado por Franceschi et al., 2008, que investigaram o comportamento de fases para o sistema ternário envolvendo CO₂ + etanol + diclorometano. O aumento significativo nas pressões de transição, à medida que se aumenta a concentração de CO₂ pode ser explicado em função do aumento na energia interna com o aumento da temperatura, o que significa que é necessária uma pressão maior para que o sistema se torne totalmente miscível, principalmente quando as isotermas ficam perto do ponto crítico da mistura, em que os efeitos energéticos entre os componentes são expressivos.

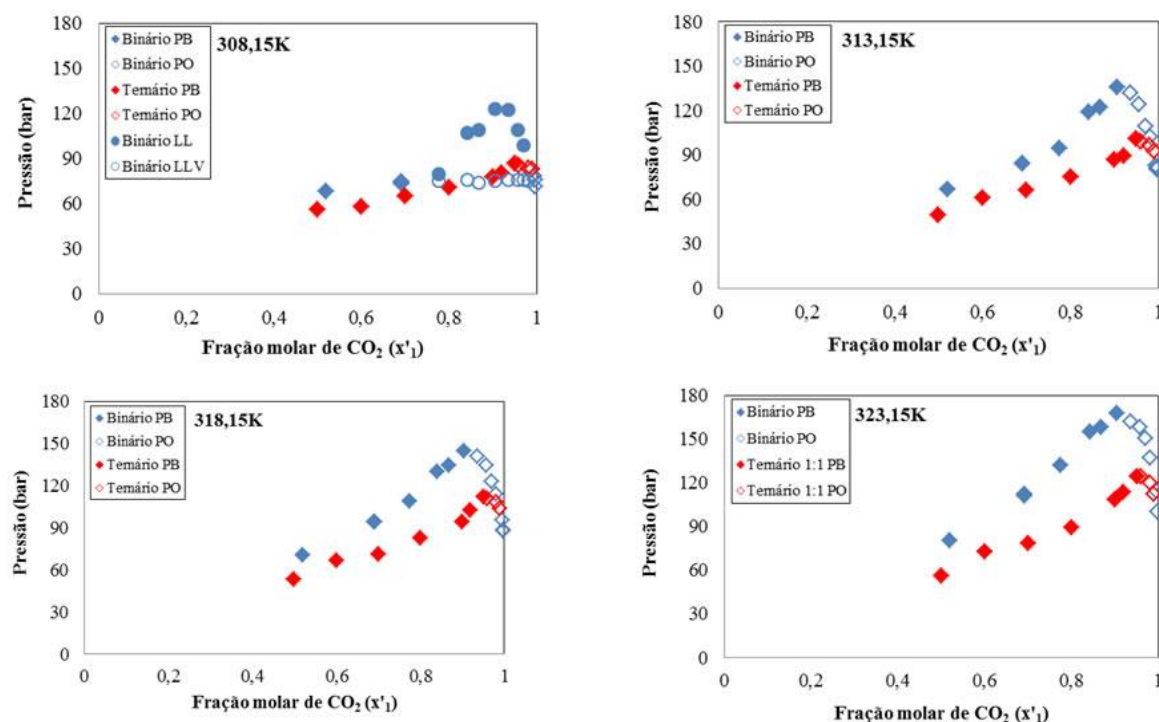
O ponto crítico da mistura ou o ponto máximo da mistura, que separa a curva da fase rica em solvente da curva que apresenta a fase rica em óleo, fica entre 86 bar e 124 bar. À esquerda do ponto crítico ocorre a transição caracterizada como ponto de bolha (PB) e à

direita do ponto crítico da mistura ocorre a transição caracterizada como ponto de orvalho (PO).

Na literatura é possível encontrar trabalhos com equilíbrio de fases para sistemas binários contendo CO_2 + óleo de cravo, como é o caso do estudo reportado por Souza et al., 2004. Nele, os autores investigaram o comportamento de fases da mistura para as temperaturas de 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 e 328,15K, na fração molar de 0,5197 a 0,9972.

Comparando o sistema binário com o descrito neste trabalho, conforme a Figura 12, para a razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano, percebe-se que apesar de seguirem a mesma tendência, as pressões de transição do sistema binário são mais elevadas.

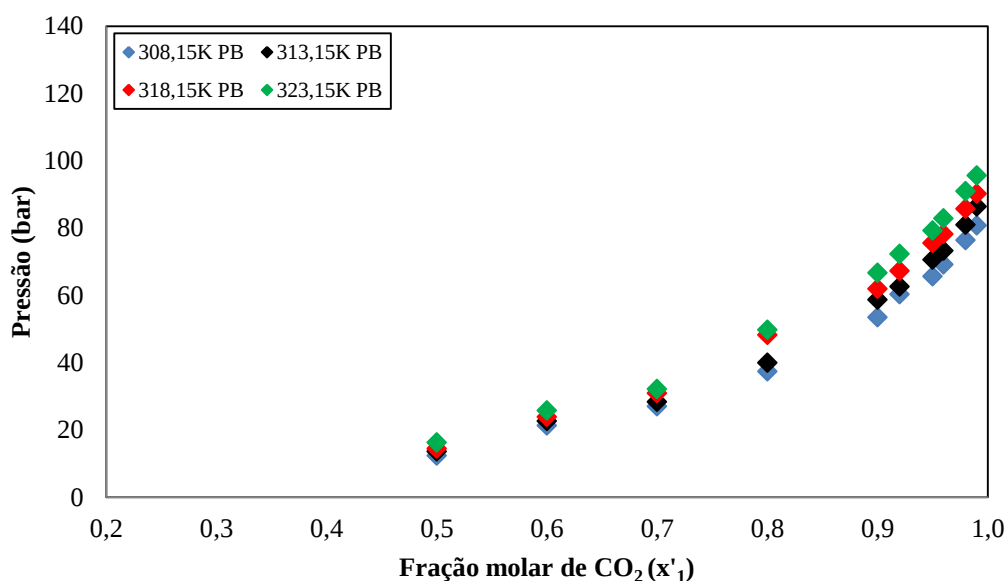
Figura 12 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema ternário ($\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de diclorometano e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO_2 + óleo de cravo). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO), PB (ponto de bolha), Líquido-Líquido (LL) Líquido-Líquido-Vapor (LLV).



Segundo Pereira (2014), a utilização de compostos polares + CO₂ pode aumentar a solubilidade da mistura. Dessa forma, o diclorometano pode ter aumentado a solubilidade do eugenol em CO₂ e baixado as pressões de transição, uma vez que o solvente (diclorometano) apresenta grande afinidade pelo CO₂.

A Figura 13 apresenta o diagrama pressão *versus* fração molar de CO₂ (x'_1) com os dados obtidos experimentalmente na concentração molar de 1:5 eugenol/diclorometano. Nas temperaturas estudadas, percebe-se que não houve mudança no tipo de transição de fases, ou seja, todas as transições observadas foram do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB). Esse comportamento é caracterizado pela constante elevação da pressão de transição com o aumento da fração molar de CO₂

Figura 13 - Diagrama pressão *versus* composição para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano, em base livre de diclorometano. Transições de fases do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).



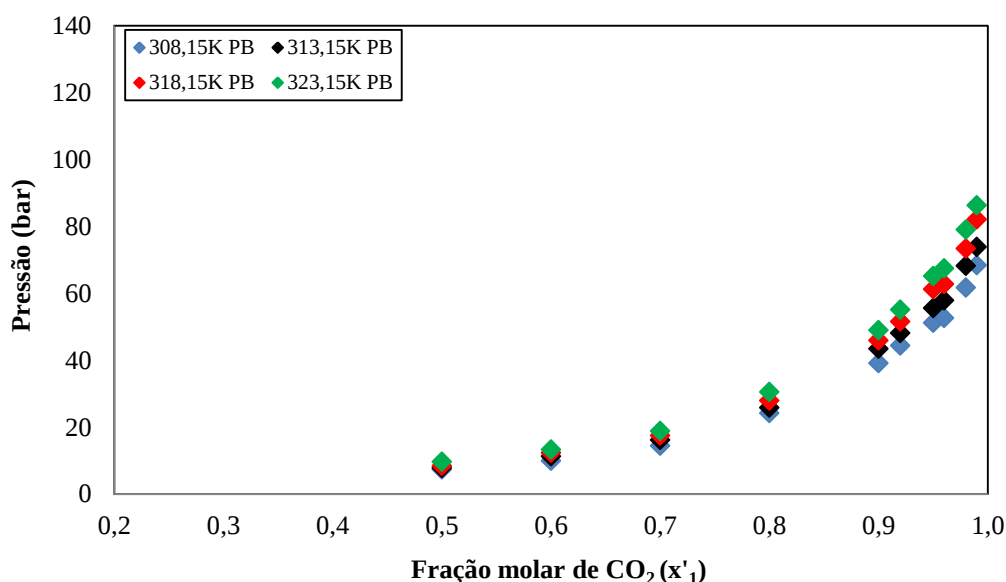
Este mesmo comportamento foi reportado por Bender et al., (2014), investigando o equilíbrio de fases para o sistema pseudo-binário composto por propano + L-Lactídio + etanol, em diferentes frações molares. Segundo os autores, independente da concentração de propano e da temperatura investigada, só o equilíbrio Líquido-Vapor ponto de bolha (ELV-PB) foi observado. Em todas as isotermas foi verificado que um aumento na composição de

propano e/ou um aumento da temperatura do sistema, ocasionou em uma elevação nos valores da pressão de transição.

Quando os resultados encontrados para a razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano são comparados com a razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, nota-se que as pressões de transição diminuíram consideravelmente. Este fato pode ser atribuído a maior concentração de solvente no sistema, nesse caso de diclorometano, fazendo com que a solução se tornasse mais solúvel e diminuindo, automaticamente, as pressões de transição encontradas.

A Figura 14 apresenta o diagrama P-T observado experimentalmente para a razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano. Nas quatro isotermas estudadas, as transições foram do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB). Em nenhuma concentração de CO₂ foi observada a transição de fases do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO), como ocorreu na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano.

Figura 14 - Diagrama pressão *versus* composição para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:10 de eugenol/diclorometano, em base livre de diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).



É visível o crescente aumento da pressão de transição quando se aumenta a temperatura. Este equilíbrio segue o mesmo comportamento do reportado por Ilic et al., (2009), que afirmam que um aumento da temperatura conduziria a um aumento das pressões

de transições de fase para os sistemas óleo de girassol e óleo de soja em propano e hexafluoreto de enxofre, ou seja, existia uma relação positiva entre a temperatura e a pressão de transição de fases.

Em todas as isotermas estudadas, foi possível perceber que houve um aumento da solubilização do sistema devido a maior quantidade de solvente adicionado. Como o diclorometano é bastante solúvel em CO_2 , não são necessárias pressões muito elevadas para homogeneizar a mistura baixando, automaticamente, as pressões de transição. Outro fato que pode ser mencionado é que quanto maior a proporção de diclorometano na mistura e menor a proporção de CO_2 adicionado, mais próximas ficam as pressões de transição no diagrama de fases.

As Figuras 15, 16, 17 e 18 relacionam o sistema ternário estudado ($\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3)) nas razões molares de 1:1 e 1:10, respectivamente, com o sistema binário composto de CO_2 + diclorometano, com o intuito de avaliar o efeito da adição de eugenol no sistema. Quanto menor a concentração de óleo e maior a concentração de solvente, mais solúvel a mistura se encontra e, conseqüentemente, menor as pressões necessárias para ocorrer a transição de fases. Na razão molar de 1:10, a adição de eugenol praticamente não afetou o comportamento do sistema na faixa de temperatura e concentração de CO_2 investigados, assemelhando-se ao comportamento de fases binário (CO_2 + diclorometano), de acordo com Corazza et al., (2003) e Tsivintzelis et al., (2004).

Figura 15 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema ternário ($\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO_2 + diclorometano), de acordo com Tsivintzelis et al., 2004. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 308,15K e b) 318,15K.

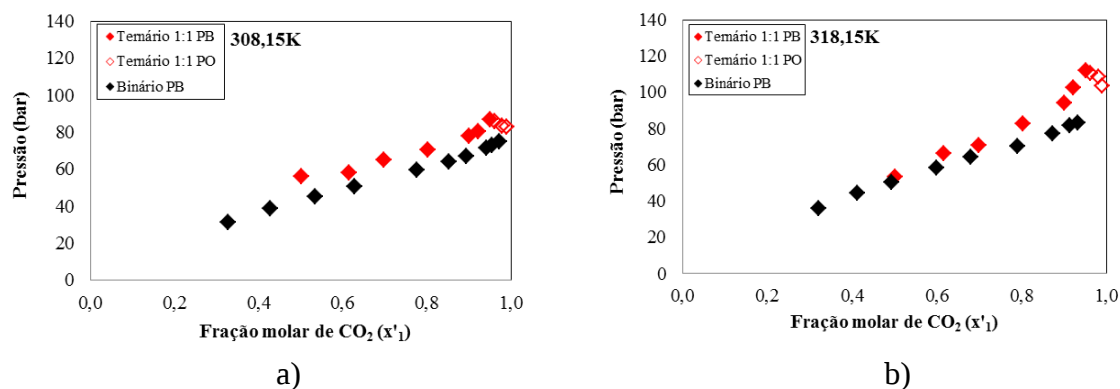


Figura 16 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema ternário ($\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO_2 + diclorometano), de acordo com Corazza et al., (2003). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 313,15K e b) 323,15K.

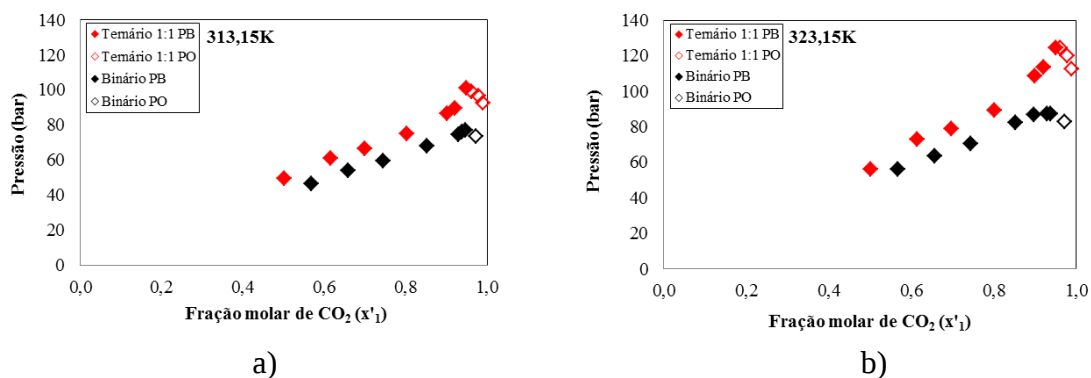


Figura 17 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema ternário ($\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO_2 + diclorometano), de acordo com Tsvintzelis et al., (2004). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 308,15K e b) 318,15K.

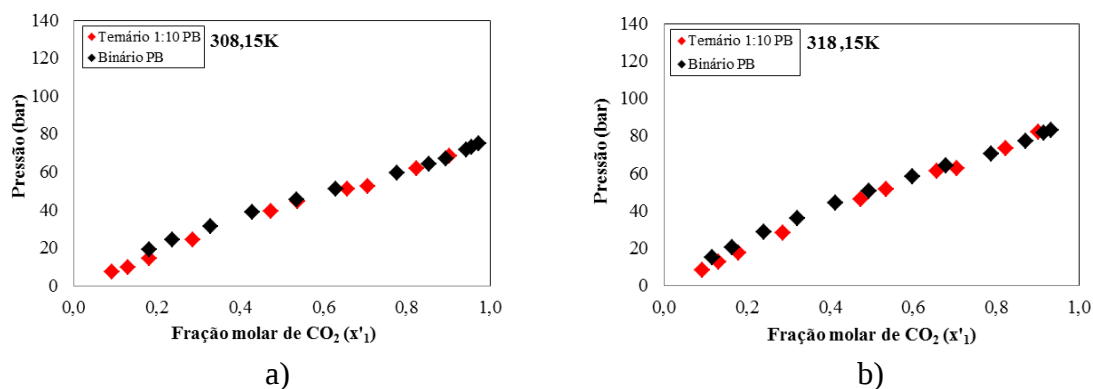
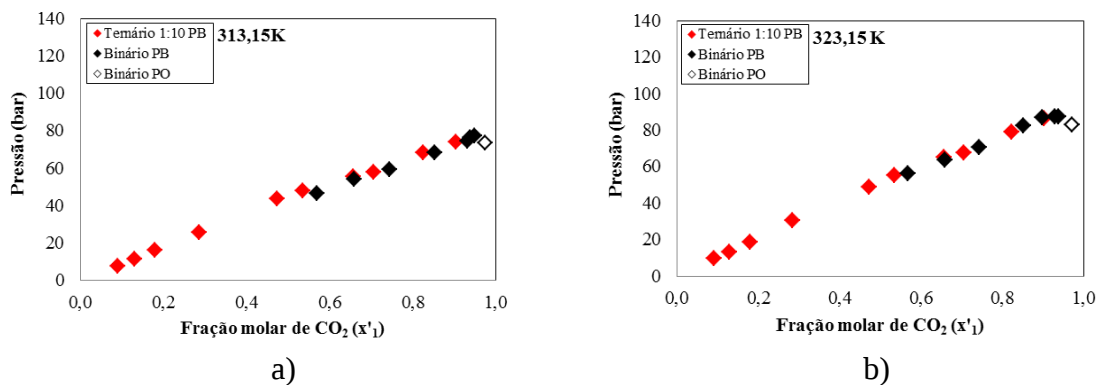


Figura 18 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema ternário ($\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3)), em base livre de eugenol e na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano, com o sistema binário (CO_2 + diclorometano), de acordo com Corazza et al., (2003). Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO) e ponto de bolha (PB) nas temperaturas de a) 313,15K e b) 323,15K.



A partir da investigação das três razões molares adotadas, fica evidente a dependência da pressão de transição com o aumento da razão molar de CO_2 . Da mesma forma, o sistema se apresentou bastante sensível à temperatura, pois um aumento dela ocasionou um aumento da pressão de transição.

4.2. EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA QUATERNÁRIO

Além do sistema ternário, neste trabalho foi investigado o comportamento de fases de misturas quaternárias de CO_2 + diclorometano + eugenol + PCL, em duas diferentes razões molares (1:1:5 e 1:2:10) de eugenol/PCL/diclorometano, respectivamente, nas temperaturas de 308,15; 313,15; 318,15 e 323,15K.

Conforme o procedimento experimental detalhado na seção 3.4, o único tipo de transição obtida para esse sistema, em todas as razões molares, foi a transição do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (ELV-PB). Diferente do que foi encontrado para o sistema ternário, não há estudos na literatura, até o término deste trabalho, que relatassem o comportamento de sistemas quaternário, envolvendo polímero e o composto de interesse, nesse caso o eugenol, sendo esta uma das grandes motivações deste trabalho.

As medidas experimentais dos sistemas foram feitas na faixa de composição molar de CO_2 (x'_1) entre 0,500 e 0,990. Nas Tabelas 7 e 8 estão, respectivamente, os resultados obtidos

para o sistema quaternário CO₂ + diclorometano + eugenol + PCL, em base livre de diclorometano e polímero e nas razões molares de 1:1:5 e 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano. Elas apresentam os valores médios das triplicatas das medidas, desvio padrão (σ) das pressões de transição e o tipo de transição para cada temperatura e composição investigada. Os valores de composição absolutos para estes sistemas estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 7 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:1:5 eugenol/PCL/diclorometano, em base livre de diclorometano e PCL.

<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	σ /bar	<i>Tipo de Transição</i>	<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	σ /bar	<i>Tipo de Transição</i>
$x'_1 = 0,50$				$x'_1 = 0,92$			
308,15	35,50	0,42	ELV-PB	308,15	62,60	0,40	ELV-PB
313,15	39,67	0,15	ELV-PB	313,15	65,00	0,40	ELV-PB
318,15	46,20	0,26	ELV-PB	318,15	73,20	0,28	ELV-PB
323,15	53,83	0,32	ELV-PB	323,15	82,63	0,41	ELV-PB
$x'_1 = 0,60$				$x'_1 = 0,95$			
308,15	41,87	0,15	ELV-PB	308,15	65,15	0,40	ELV-PB
313,15	44,40	0,17	ELV-PB	313,15	70,00	0,15	ELV-PB
318,15	50,00	0,41	ELV-PB	318,15	76,60	0,38	ELV-PB
323,15	58,53	0,45	ELV-PB	323,15	85,33	0,40	ELV-PB
$x'_1 = 0,70$				$x'_1 = 0,96$			
308,15	47,80	0,40	ELV-PB	308,15	66,75	0,10	ELV-PB
313,15	53,30	0,40	ELV-PB	313,15	70,15	0,10	ELV-PB
318,15	57,30	0,42	ELV-PB	318,15	77,00	0,35	ELV-PB
323,15	66,37	0,40	ELV-PB	323,15	87,15	0,40	ELV-PB
$x'_1 = 0,80$				$x'_1 = 0,98$			
308,15	52,17	0,45	ELV-PB	308,15	73,63	0,43	ELV-PB
313,15	59,00	0,15	ELV-PB	313,15	79,63	0,25	ELV-PB
318,15	64,00	0,20	ELV-PB	318,15	85,30	0,10	ELV-PB
323,15	71,35	0,21	ELV-PB	323,15	91,47	0,20	ELV-PB
$x'_1 = 0,90$				$x'_1 = 0,99$			
308,15	58,50	0,35	ELV-PB	308,15	75,55	0,10	ELV-PB
313,15	63,50	0,12	ELV-PB	313,15	80,83	0,28	ELV-PB
318,15	69,30	0,14	ELV-PB	318,15	86,60	0,42	ELV-PB
323,15	78,60	0,40	ELV-PB	323,15	92,40	0,40	ELV-PB

Tabela 8 - Resultados experimentais do comportamento de fases do sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano, em base livre de diclorometano e PCL.

<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	<i>σ/bar</i>	<i>Tipo de Transição</i>	<i>T/K</i>	<i>P/bar</i>	<i>σ/bar</i>	<i>Tipo de Transição</i>
$x'_1 = 0,50$				$x'_1 = 0,92$			
308,15	24,47	0,35	ELV-PB	308,15	52,60	0,28	ELV-PB
313,15	28,55	0,07	ELV-PB	313,15	58,53	0,40	ELV-PB
318,15	32,50	0,45	ELV-PB	318,15	65,17	0,30	ELV-PB
323,15	37,03	0,11	ELV-PB	323,15	69,90	0,20	ELV-PB
$x'_1 = 0,60$				$x'_1 = 0,95$			
308,15	25,10	0,20	ELV-PB	308,15	58,17	0,41	ELV-PB
313,15	29,30	0,12	ELV-PB	313,15	61,63	0,20	ELV-PB
318,15	35,97	0,15	ELV-PB	318,15	67,60	0,17	ELV-PB
323,15	42,53	0,15	ELV-PB	323,15	73,00	0,40	ELV-PB
$x'_1 = 0,70$				$x'_1 = 0,96$			
308,15	30,50	0,21	ELV-PB	308,15	60,20	0,42	ELV-PB
313,15	33,90	0,25	ELV-PB	313,15	65,97	0,15	ELV-PB
318,15	41,50	0,20	ELV-PB	318,15	70,75	0,07	ELV-PB
323,15	49,00	0,26	ELV-PB	323,15	77,10	0,26	ELV-PB
$x'_1 = 0,80$				$x'_1 = 0,98$			
308,15	38,10	0,14	ELV-PB	308,15	67,55	0,63	ELV-PB
313,15	43,10	0,40	ELV-PB	313,15	71,80	0,14	ELV-PB
318,15	49,90	0,45	ELV-PB	318,15	78,23	0,20	ELV-PB
323,15	54,55	0,35	ELV-PB	323,15	85,87	0,30	ELV-PB
$x'_1 = 0,90$				$x'_1 = 0,99$			
308,15	47,25	0,30	ELV-PB	308,15	73,30	0,17	ELV-PB
313,15	52,90	0,40	ELV-PB	313,15	79,60	0,36	ELV-PB
318,15	58,80	0,41	ELV-PB	318,15	85,77	0,40	ELV-PB
323,15	64,50	0,35	ELV-PB	323,15	91,60	0,10	ELV-PB

Tanto no sistema ternário quanto no sistema quaternário, houve um aumento da pressão de transição de fase com o aumento da temperatura. Esse tipo de comportamento pode ser explicado pelo efeito que ocorre no CO₂ com a elevação da temperatura. Quando se aplicam fluidos supercríticos em processos, muitos deles apresentam aumento significativo em seu poder de solvatação quando expostos a altas pressões. No caso do CO₂, o gás tende a expandir e dissolver o solvente orgânico (diclorometano), diminuindo a sua capacidade de solubilizar o sistema. Em decorrência disso, maiores pressões são necessárias para alcançar a região de uma única fase (BENDER, 2008).

Quando se observam os valores de pressão obtidos para as duas razões molares estudadas, pequenas diferenças nas pressões de transição (na ordem de 2 a 6 bar) podem ser notadas. Estas diferenças devem estar associadas à proximidade do ponto crítico da mistura, onde uma pequena mudança na temperatura do sistema pode modificar consideravelmente a solubilidade do polímero em CO₂, alterando a pressão de transição.

Nas Figuras 19 e 20 são apresentados os diagramas pressão *versus* temperatura para a razão molar de 1:1:5 e 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano, respectivamente. A faixa de composição molar de CO₂ (x'_1) para ambos sistemas variou de 0,500 a 0,990.

Figura 19 - Diagrama pressão *versus* composição para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:1:5 eugenol/PCL/diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor -ponto de bolha (PB).

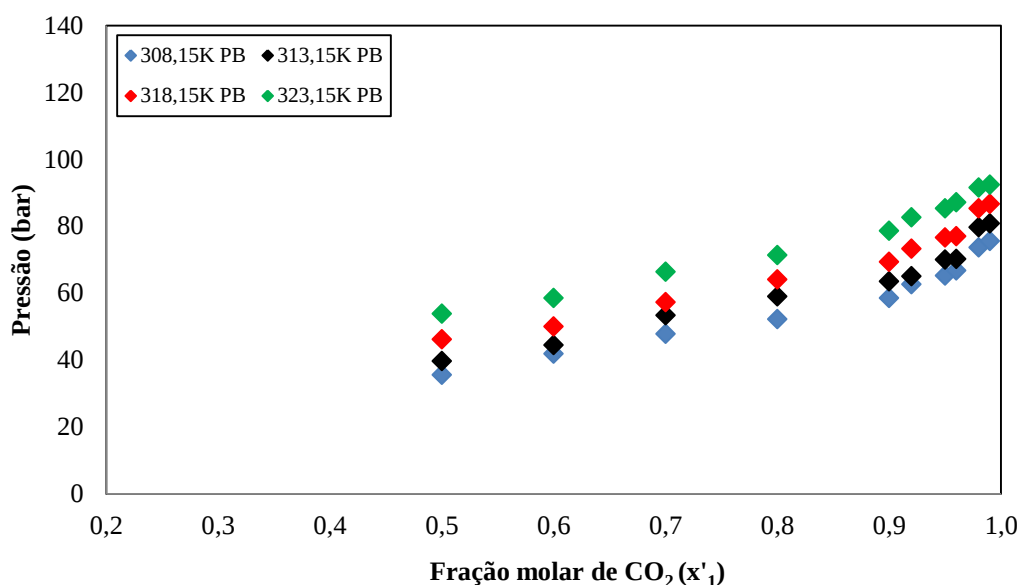
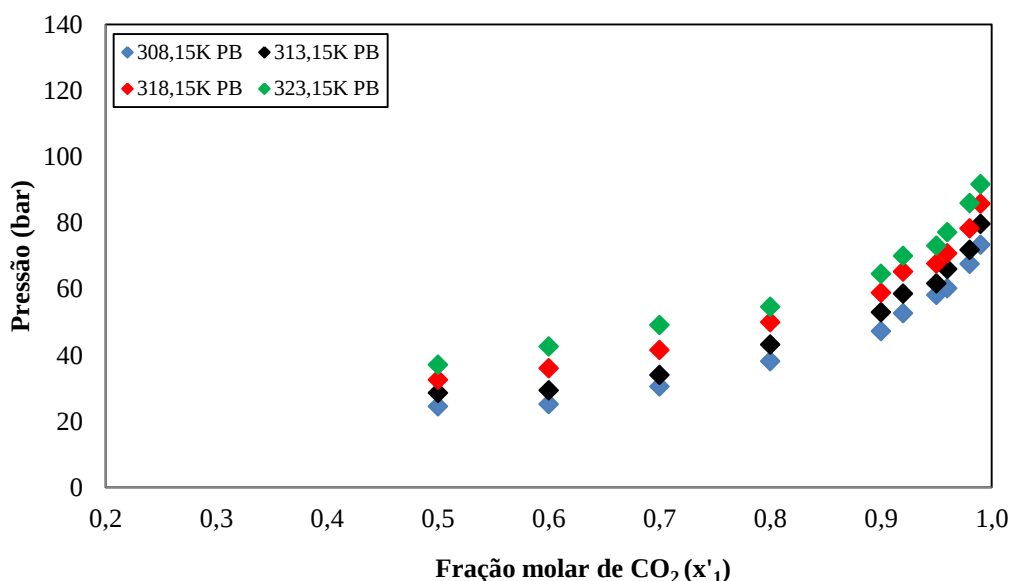


Figura 20 - Diagrama pressão *versus* composição para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), na razão molar de 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano. Transições de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (PB).



Houve uma diminuição da pressão de transição com o aumento da concentração de diclorometano no sistema. Este comportamento leva a acreditar que o diclorometano é eficiente quando se deseja obter uma mistura miscível, reduzindo as pressões de transição.

O diclorometano é polar e o CO₂ não é, ou seja, o diclorometano é um bom solvente para o PCL. Conforme Bender (2008), diminuindo a quantidade de solvente haveria um decréscimo da polaridade do sistema, reduzindo o poder de solvatação na mistura. Dessa forma, maiores pressões são necessárias para tornar o sistema homogêneo novamente. E outra explicação seria o caso do CO₂ estar agindo como um anti-solvente na mistura.

Dessa forma, a fim de evidenciar a influência da adição do PCL, as Figuras 21 e 22 mostram os diagramas com as comparações dos sistemas ternários e quaternários correspondentes. Verifica-se que a presença da PCL no sistema fez com que as pressões de transição aumentassem, pois além de dificultar a homogeneização da mistura, o polímero não possui afinidade com o CO₂, diminuindo a capacidade de solubilização do sistema.

Figura 21 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema quaternário 1:1:5 eugenol/PCL/diclorometano com o sistema ternário 1:5 eugenol/diclorometano. (a) 308,15 K; (b) 313,15 K; (c) 318,15 K; (d) 323,15 K.

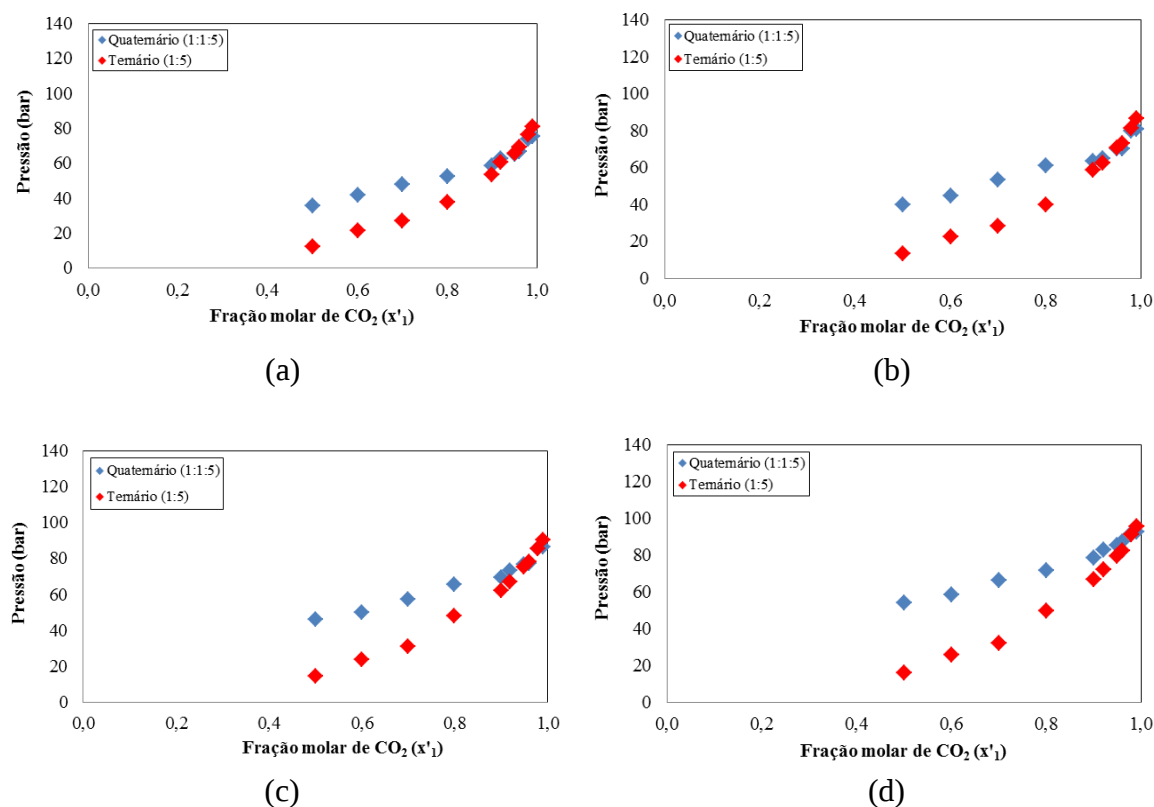
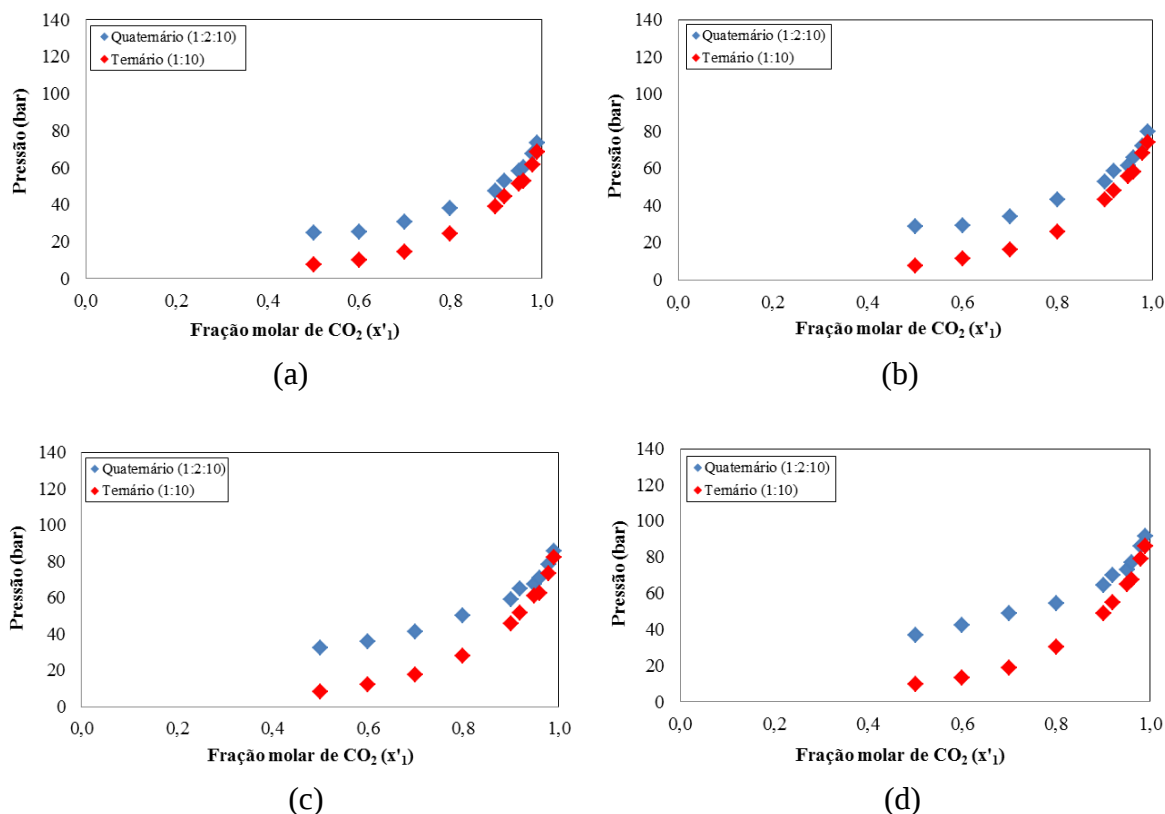


Figura 22 - Diagrama pressão *versus* composição comparando o sistema quaternário 1:2:10 eugenol/PCL/diclorometano com o sistema ternário 1:10 eugenol/diclorometano. (a) 308,15 K; (b) 313,15 K; (c) 318,15 K; (d) 323,15 K.



4.3. MODELAGEM TERNODINÂMICA

4.3.1 Equação de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica (PR-vdW2)

Em alguns casos onde se faz necessário conhecer o comportamento do eugenol em condições diferentes daquelas que foram estudadas experimentalmente no equilíbrio, é necessário saber a posição do diagrama de fases do sistema. Neste sentido, com a descrição dos resultados do comportamento do sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em altas pressões, foi realizada a modelagem termodinâmica do sistema ternário, com exceção do sistema quaternário envolvendo o polímero.

Primeiramente, o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica foi empregado e o ajuste dos parâmetros globais foi realizado com 113 pontos

experimentais. Segundo Bender (2014), o ajuste global é mais vantajoso quando comparado ao ajuste por isoterma, já que um único conjunto de parâmetros consegue representar tanto variações na composição quanto na temperatura do sistema.

A Tabela 9 apresenta as propriedades críticas t_c , p_c e fator acêntrico (ω) dos componentes puros utilizados na modelagem, retirados da literatura (SOUZA et al., 2004; CORAZZA et al., 2003).

Tabela 9 - Propriedades termodinâmicas dos componentes puros.

Componente	t_c (K)	p_c (bar)	ω	Mw(g/mol)
CO ₂ (1) ^a	304,21	73,80	0,2236	44,01
DCM(2) ^a	510,00	63,00	0,1990	84,93
Eugenol(3) ^b	763,20	33,42	0,6545	164,20

Fonte: CORAZZA et al., (2003^a); SOUZA et al., (2004^b).

Para a modelagem foi estabelecida uma função objetivo (Equação 3.5.15) que é representada pelo somatório dos quadrados da diferença das pressões experimentais e calculadas:

$$FO = \sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{cal} - P_i^{exp})^2 \quad (3.5.15)$$

onde FO significa 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.

Ajustando o modelo Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica (PR(vdW2)) aos dados experimentais reportados neste trabalho no Apêndice A (Tabelas A1, A2 e A3) foram obtidos os parâmetros de interação (k_{ij} e l_{ij}), minimizando a função objetivo, de acordo com a Equação 3.5.19. A Tabela 10 apresenta a combinação dos métodos PSO e Simplex, de acordo com a metodologia proposta por Bender (2014).

Tabela 10 - Parâmetros de interação da PR(vdW2) para o sistema ternário, combinando os dois algoritmos de otimização, PSO e Simplex, de acordo com Bender (2014).

T(K)	i	j	k_{ij}	l_{ij}	FO	AD (bar)	rmsd (bar)	NP
CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)								
308 a 323	1	2	$-3,59 \times 10^{-2}$	$-9,15 \times 10^{-2}$	3713,29	4,62	5,73	113
	1	3	$3,42 \times 10^{-3}$	$-2,82 \times 10^{-2}$				
	2	3	-0,1022	$2,93 \times 10^{-2}$				

NP: número de pontos experimentais; FO: Função Objetivo; AD: desvio absoluto; rmsd: desvio quadrado médio.

A Função Objetivo, juntamente com o desvio absoluto (AD) e o desvio quadrado médio (*rmsd*) indicam quanto o modelo calculado se aproxima dos dados experimentais, conforme descrito no item 3.5. Por isso, quanto menor o valor encontrado para estes parâmetros, melhor o ajuste do modelo.

As Figuras 22, 23 e 24 apresentam a modelagem dos dados para as três razões molares estabelecidas neste estudo (1:1, 1:5 e 1:10 eugenol/diclorometano), respectivamente, em base livre de diclorometano, para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3). Os pontos representam dados experimentais enquanto as linhas representam o modelo termodinâmico Peng-Robinson.

Figura 23 - Diagrama P versus T para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.

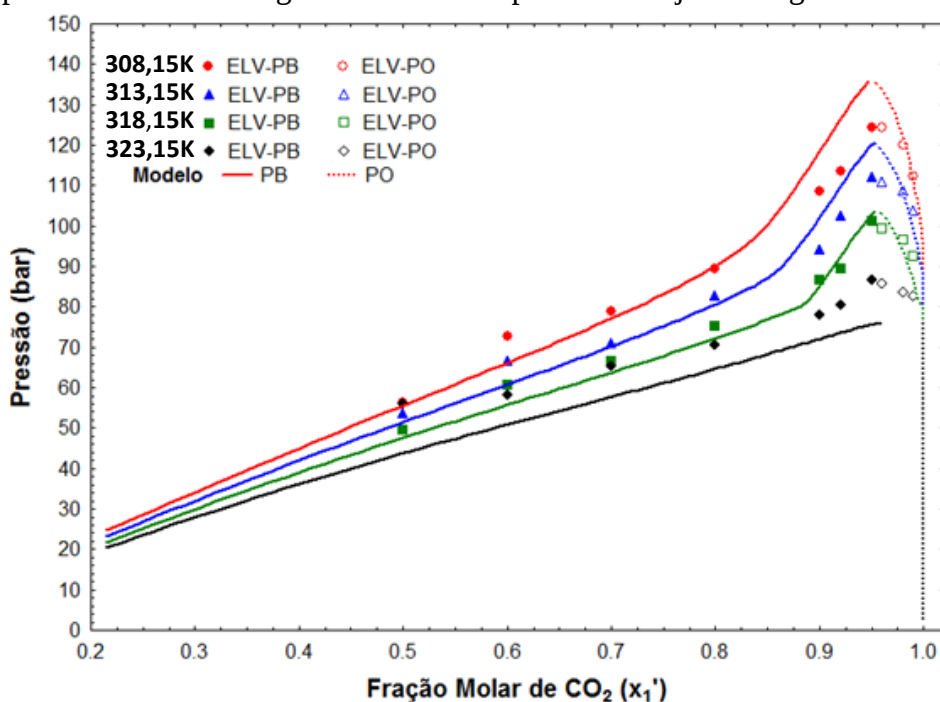


Figura 24 - Diagrama P versus T para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.

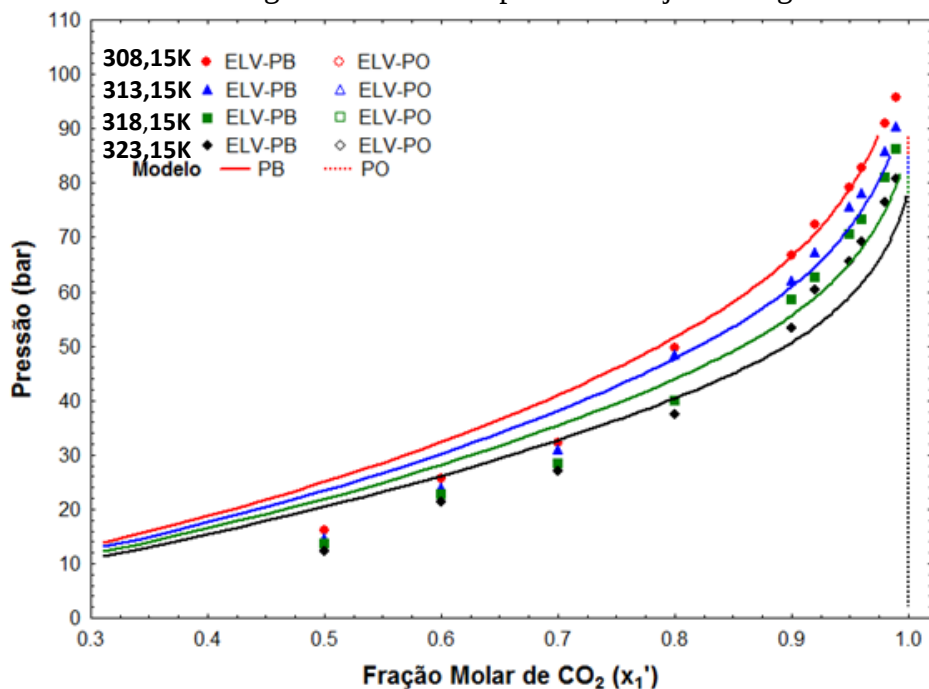
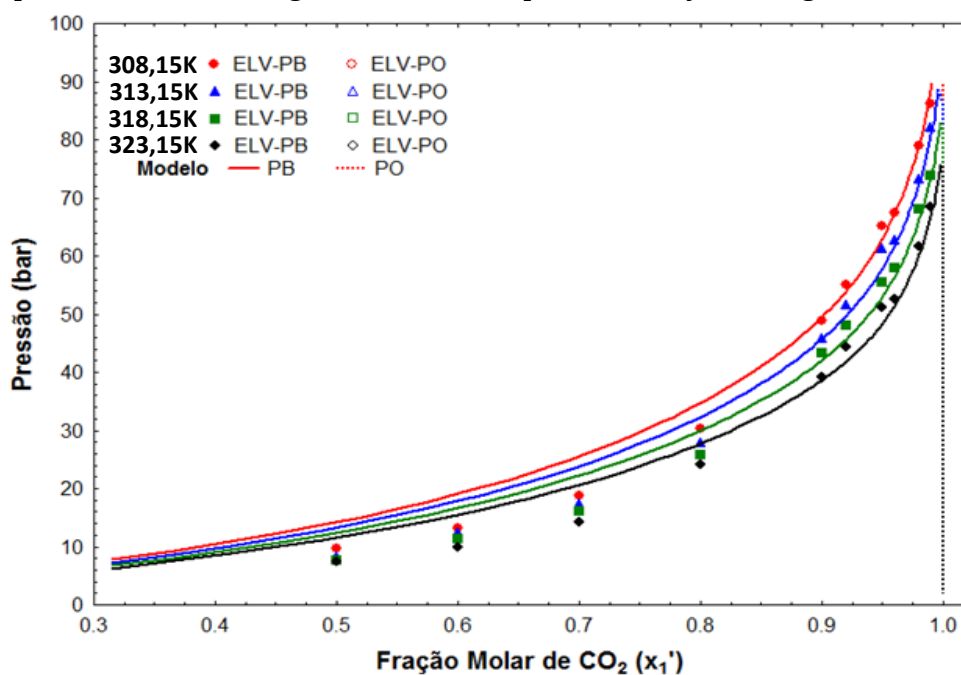


Figura 25 - Diagrama P versus T para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.



Verifica-se que os modelos termodinâmicos conseguem representar os dados experimentais, tanto do ponto de bolha (PB) quanto ponto de orvalho (PO). Porém, é possível perceber que todos os pontos experimentais estão levemente superestimados, especialmente aqueles que estão na fração molar de 0,500 a 0,800. É notável este comportamento em todas as frações molares estudadas, sendo mais pronunciado nas frações molares de 1:5 e 1:10 eugenol/diclorometano, onde as pressões de transição estão mais próximas no diagrama de fases.

4.3.2. Equação de Peng-Robinson com regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS)

Como o modelo anterior utilizado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica não teve uma predição muito satisfatória, outro modelo de PR foi empregado, com regra de mistura de Wong Sandler (WS). Para o cálculo da energia molar de Gibbs em excesso ($G^E(T,P,x)$) o modelo NRTL foi usado.

Quando o modelo PR é utilizado com a regra de mistura de WS – empregando o modelo de NRTL para o cálculo de G^E , há a necessidade de ajustar os parâmetros binários de interação Δg_{ij} , Δg_{ji} , k_{ij} e α_{ij} . Sendo assim, o ajuste destes parâmetros foi realizado com 109 pontos experimentais e α_{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). Cada parâmetro de interação, juntamente com o desvio quadrado médio (*rmsd*), desvio absoluto (AD), função objetivo (FO), número de pontos experimentais e faixa de temperatura do ajuste, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros de interação PR(WS) ajustados globalmente aos dados do sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3). O parâmetro α_{ij} foi mantido constante, $\alpha_{ij}=0,3$, de acordo com Bender (2014).

T(K)	i-j	$\Delta g_{ij}/K$	$\Delta g_{ji}/K$	k_{ij}	FO	AD(bar)	<i>rmsd</i> (bar)	NP
CO ₂ (1) + diclorometano(2) + eugenol(3)								
308,15 a 323,15	1-2	-130,90	84,25	8.4425×10^{-2}	1394,70	2,61	3,51	109
	1-3	721,67	7,56	2.0932×10^{-2}				
	2-3	670,15	-747,51	-0,1258				

NP: número de pontos experimentais.

Na Tabela 11 é possível notar que para este modelo os valores da Função Objetivo (FO) e as medidas de dispersão (FO = 1394,70; *rmsd* = 3,51 e AD = 2,61) foram menores

quando comparadas com o outro modelo empregado de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica ($FO = 3713,29$; $rmsd = 5,73$ e $AD = 4,62$). 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.

As Figuras 25, 26 e 27 apresentam, respectivamente, os dados experimentais obtidos neste trabalho e a modelagem termodinâmica ajustada globalmente para o sistema ternário $CO_2(1) +$ diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano e nas três razões molares estabelecidas (1:1, 1:5 e 1:10 eugenol/diclorometano). Os pontos representam dados experimentais enquanto as linhas representam o modelo termodinâmico Peng-Robinson.

Figura 26 - Diagrama P versus T para o sistema ternário $CO_2(1) +$ diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:1 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.

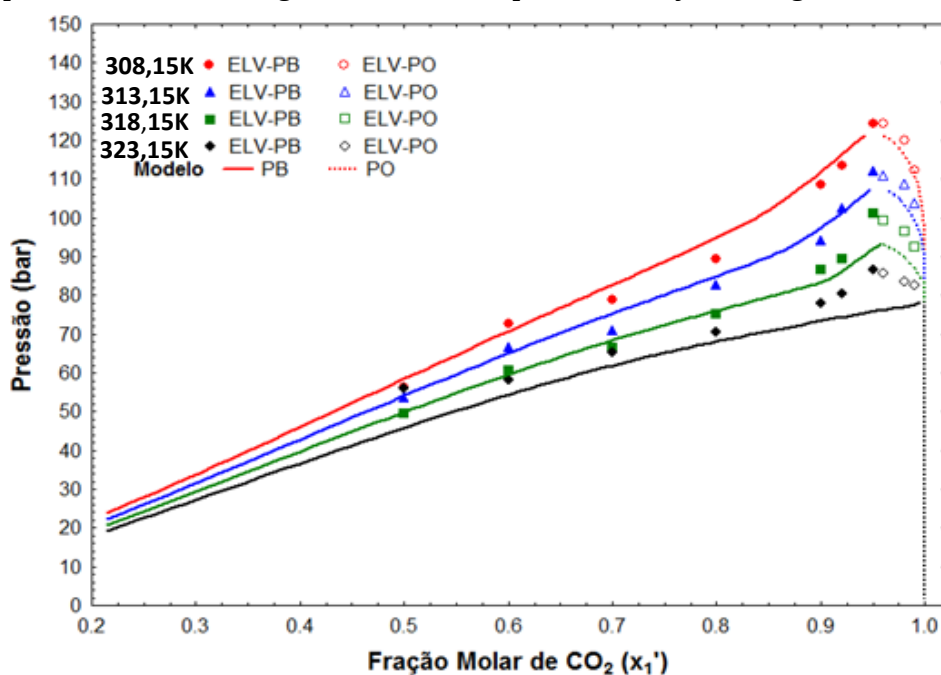


Figura 27 - Diagrama P versus T para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:5 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.

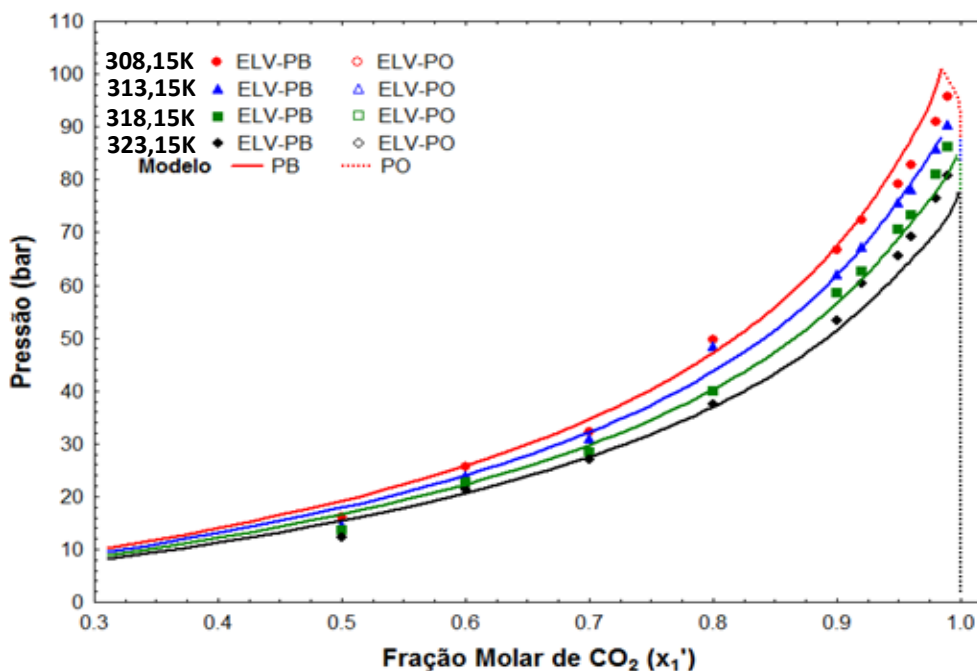
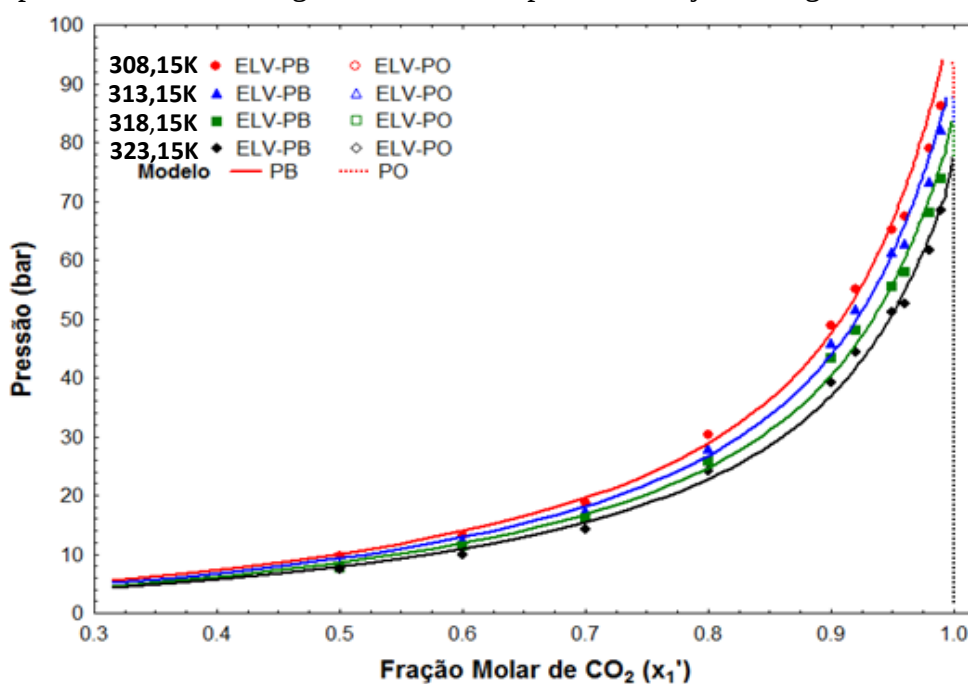


Figura 28- Diagrama P versus T para o sistema ternário $\text{CO}_2(1)$ + diclorometano(2) + eugenol(3), na razão molar de 1:10 eugenol/diclorometano e em base livre de diclorometano. Dados experimentais e modelagem utilizando os parâmetros ajustados globalmente.



Observa-se que o modelo foi capaz de representar satisfatoriamente os dados experimentais, tanto para o equilíbrio Líquido-Vapor ponto de bolha (PB) quanto para o equilíbrio Líquido-Vapor ponto de orvalho (PO), prevendo de forma coerente os resultados obtidos. Há pequenos desvios nas frações molares mais baixas e quando os dados se aproximam do ponto crítico, por esta região ser de difícil visualização experimental em função de sua estrutura complexa.

Entretanto, a utilização do modelo de PR com regra de mistura de Wong Sandler e acoplada modelo NRTL é mais vantajosa, visto que foi o modelo que melhor se ajustou ao equilíbrio de fases proposto, provando que o modelo e as estratégias adotadas foram adequados.

6. CONCLUSÃO

Os dados experimentais reportados neste trabalho são essenciais para o conhecimento do comportamento de fases dos compostos, especialmente quando se utilizam fluidos supercríticos, por fornecerem informações fundamentais para o desenvolvimento e otimização de processos, especialmente aqueles que envolvem o encapsulamento do eugenol em altas pressões, técnica cada vez mais procurada em função de sua versatilidade e pelas vantagens que oferecem ao produto precipitado.

O interesse em realizar esta pesquisa surgiu da constatação de que existem poucos trabalhos na literatura que citam estes sistemas e a modelagem termodinâmica dos dados. Sendo assim, neste trabalho, foram medidos dados de equilíbrio de fases envolvendo dois sistemas distintos, com o intuito de investigar o comportamento de fases dos compostos em alta pressão. Com relação ao sistema ternário $\text{CO}_2(1) + \text{diclorometano}(2) + \text{eugenol}(3)$, foram usadas razões molares 1:1, 1:5 e 1:10 de eugenol/diclorometano, adotando base livre de diclorometano. As observações mostram que quanto maior a concentração de solvente, menores as pressões de transição para que o sistema se encontre em uma única fase.

No sistema quaternário estudado, composto de $\text{CO}_2(1) + \text{diclorometano}(2) + \text{eugenol}(3) + \text{PCL}(4)$, as razões molares estudadas foram 1:1:5 e 1:2:10 de eugenol/PCL/diclorometano, respectivamente, com base livre de diclorometano e polímero. O aumento da razão molar de PCL à mistura causou um acréscimo nas pressões de transição, já que, automaticamente, a quantidade de solvente diminui e é mais difícil solubilizar o sistema.

Na presença de polímero, o diclorometano atuou como um ótimo solvente. Uma diminuição na quantidade de solvente causa uma diminuição na polaridade do solvente. Dessa forma, o poder de solvatação do sistema é reduzido e são necessárias maiores pressões para que o sistema fique em uma fase só.

Em ambos os sistemas foi observada a transição de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de bolha (ELV-PB). Somente para o sistema ternário, na concentração molar de 1:1 eugenol/diclorometano foi registrada a transição de fase do tipo Líquido-Vapor ponto de orvalho (ELV-PO). Um incremento da temperatura acarretou no aumento das pressões de transição, influenciadas pela composição molar de CO_2 .

A respeito da modelagem termodinâmica, a equação de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals biparamétrica e a equação Peng-Robinson com regra de mistura de

Wong-Sandler com modelo NRTL empregadas para simular o comportamento ternário mostraram-se satisfatórias devido à boa correlação dos dados experimentais, apesar de apresentarem alguns desvios. A equação Peng-Robinson com regra de mistura de Wong Sandler com modelo NRTL foi a que melhor correlacionou os resultados experimentais, através do ajuste global dos parâmetros. Tais parâmetros permitem assim, que isotermas diferentes daquelas investigadas experimentalmente possam ser simuladas com uma boa margem de segurança.

Dessa maneira é possível trabalhar em regiões diferentes daquelas que podem ser obtidas através dos resultados experimentais, prevendo de maneira mais precisa o comportamento do eugenol em altas pressões. Estes resultados são importantes quando se deseja utilizar este composto em processos supercríticos, em que o conhecimento do desempenho dos compostos em alta pressão é essencial para se trabalhar com precisão e segurança.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar o comportamento de fases do sistema binário contendo eugenol e CO₂. Dessa forma pode-se ter uma contribuição maior com a modelagem termodinâmica do sistema ternário estudado.
- b) Fazer a modelagem termodinâmica do sistema quaternário. .
- c) Realizar a precipitação do eugenol, bem como seu encapsulamento através do polímero usado neste trabalho, PCL. Este estudo torna-se relevante, pois além de melhorar as condições de manuseio do óleo, é possível acolher o produto de interesse no encapsulamento, protegendo-o do meio externo.

BIBLIOGRAFIA

AFFONSO, R. S.; RENNO, M. N.; SLANA, G. B. C. A.; FRANÇA, T. C. C.; **Aspectos Químicos e Biológicos do Óleo Essencial de Cravo da Índia**. Revista Virtual de Química, v. 4 (2), p. 146-161, 2012.

AMIRI, A.; DUGAS, R.; PICHOT, A.L.; BOMPEIX, G. **In vitro and in vitro activity of eugenol oil (*Eugenia caryophyllata*) against four important postharvest apple pathogens**. International Journal of Food Microbiology, v. 126, p. 13–19, 2008.

ARIAS, J. L., LÓPEZ-VIOTA, M., SÁEZ-FERNÁNDEZ, E., RUIZ, M. A. **Formulation and physicochemical characterization of poly(e-caprolactone) nanoparticles loaded with ftorafur and diclofenac sodium**. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 75, p. 204–208, 2010.

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. **Biological effects of essential oils – A review**. Food and Chemical Toxicology, v. 46, p. 446–475, 2009.

BENDER, J. P. **Equilíbrio de fases de polímeros biocompatíveis e monômeros: dados experimentais e modelagem**. Dissertação, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus de Erechim, Erechim/RS, 2008.

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.

BENDER, J. P.; FEITEIN, M.; MAZUTTI, M. A.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behaviour of the ternary system {poly(e-caprolactone) + carbon dioxide + dichloromethane}**. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 42, p. 229–233, 2010.

BENDER, J. P.; TRES, M. V.; CORAZZA, M. L.; FERREIRA, S. R. S.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behaviour of pseudo-binary systems of pressurized ((propane + L,L-lactide)) at different ethanol to L,L-lactide mole ratios**. The Journal of Chemical Thermodynamics, v. 78, p. 120–127, 2014.

BENELLI, P.; COMIMA, S. R. R.; OLIVEIRA, J.V.; PEDROSA, R.C.; FERREIRA, S.R.S. **Phase equilibrium data of guaçatonga (*Casearia sylvestris*) extract + ethanol + CO₂ system and encapsulation using a supercritical anti-solvent process**. The Journal of Supercritical Fluids, xxx. xx – xx, 2014.

BERALDO, C.; DANELUZZI, N. S.; SCANAVACCA, J.; DOYAMA, J. T.; JÚNIOR, A. F.; MORITZ, C. M. F. **Eficiência de óleos essenciais de canela e cravo-da-índia como sanitizantes na indústria de alimentos**. Pesquisa Agropecuária Tropical, Goiânia, v. 43 (4), p. 436-440, 2013.

BNDES/FEP Prospecção nº 03/2011. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira**. Relatório 4 – Aromas, Sabores e Fragrâncias. Maio/2014.

CHAIEB, K.; HAJLAOUI, H.; ZMANTAR, T.; KAHLA-NAKBI, A.B.; OUABHIA, M.; MAHDOUANI, K.; BAKHROUF, A. **The chemical composition and biological activity of clove essential oil, eugenia caryophyllata (*Syzygium Aromaticum* L. Myrtaceae): A short review**. *Phytother Res*, v 21(6), p. 501-6, 2007.

CHATTERJEE, D.; BHATTACHARJEE, P. **Comparative evaluation of the antioxidant efficacy of encapsulated and un-encapsulated eugenol-rich clove extracts in soybean oil: Shelf-life and frying stability of soybean oil**. *Journal of Food Engineering*, v. 117, p. 545–550, 2013.

CHOI, M.; SOOTTITANTAWAT, A., NUCHUCHUA, O., MIN, S., RUKTANONCHAI, U. **Physical and light oxidative properties of eugenol encapsulated by molecular inclusion and emulsion–diffusion method**. *Food Research International*, v. 42, p. 148–156, 2009.

COMIM, S. R. R., MADELLA, K., OLIVEIRA, J. V., FERREIRA, S.R.S. **Supercritical fluid extraction from dried banana peel (*Musa* spp., genomic group AAB): Extraction yield, mathematical modeling, economical analysis and phase equilibria**. *Journal of Supercritical Fluids*, v.54, p.30–37, 2010a.

COMIM, S.R.R.; FRANCESCHI, E.; BORGES, G. R.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; FERREIRA, S. R. S. **Phase equilibrium measurements and modelling of ternary system (carbon dioxide + ethanol + palmitic acid)**. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 42, p. 348–354, 2010b.

CORAZZA, M. L.; **Um estudo sobre equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor em altas pressões**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá/PR, 2004.

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 CO₂**. *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.

DARR, J. A.; POLIAKOFF, M. **New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids**. *Chemical Review*, v. 99, p. 495 – 541, 1999.

DASH, T. K.; KONKIMALLA, V. B. **Poly-ε-caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review**. *Journal of Controlled Release*, v. 158, p. 15–33, 2012.

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.

FAGES, J.; LOCHARD, H.; LETOURNEAU, J.; SAUCEAU, M.; RODIER, E. **Particle generation for pharmaceutical applications using supercritical fluid technology.** Powder Technology, v. 141, p. 219– 226, 2004.

FRANCESCHI, E. Recristalização de teofilina empregando dióxido de carbono pressurizado como anti-solvente. Dissertação, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus de Erechim, Erechim/RS, 2006.

FRANCESCHI, E. **Precipitação e encapsulamento de β -caroteno em PHBV empregando tecnologia supercrítica.** Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos, Florianópolis/SC, 2009.

FRANCESCHI, E.; KUNITA, M. H.; TRES, M. V.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; FERREIRA, S. R. S.; OLIVEIRA, J. V. **Phase behavior and process parameters effects on the characteristics of precipitated theophylline using carbon dioxide as antisolvent.** Journal of Supercritical Fluids, v. 44, p. 8–20, 2008.

FRANCESCHI, E.; De CESARO, A.M.; FEITEN, M.; FERREIRA, S.R.S.; DARIVA, C.; KUNITA, M.H.; RUBIRA, A.F.; MUNIZ, E.C.; CORAZZA, M.L.; OLIVEIRA, J.V. **Precipitation of β -carotene and PHBV and co-precipitation from SEDS technique using supercritical CO₂.** Journal of Supercritical Fluids, v. 47, p. 259-269, 2008b.

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.

GOÑI, P.; LÓPEZ, P.; SÁNCHEZ, C.; GÓMEZ-LUS, R.; BECERRIL, R.; NERÍN, C. **Antimicrobial activity in the vapour phase of a combination of cinnamon and clove essential oils.** Food Chemistry, v. 116, p. 982–989, 2009.

GULÇIN, I., ELMASTAS, M., ABOUL-ENEIN, H. Y. **Antioxidant activity of clove oil – A powerful antioxidant source.** Arabian Journal of Chemistry, v. 5, p. 489–499, 2012.

HUBACKOVA, J.; DVORACKOVA, M.; SVOBODA, P.; MOKREJS, P.; KUPEC, J.; POZAROVA, I.; ALEX, P.; BUGAJ, P.; MACHOVSKY, M.; KOUTNY, M. **Influence of various starch types on PCL/starch blends anaerobic biodegradation.** Polymer Testing, v. 32, p. 1011–1019, 2013.

ILIC, L., SKERGET, M., HRNCIC, M. K., KNEZ, Z. **Phase behavior of sunflower oil and soybean oil in propane and sulphur hexafluoride.** Journal of Supercritical Fluids, v. 51, p. 109-114, 2009.

JARMER, D. J.; LENGSELD, C. S.; RANDOLPH, T. W. **Manipulation of particle size distribution of poly(L-lactic acid) nanoparticles with a jet-swirl nozzle during precipitation with a compressed antisolvent.** Journal of Supercritical Fluids. v. 27, p. 317 – 336, 2003.

JOYE, I. J.; MCCLEMENTS, D. J. **Production of nanoparticles by antisolvent precipitation for use in food systems.** Trends in Food Science & Technology, v. 34, p. 109-123, 2013.

LI, X.; KANJWAL, M. A.; STEPHANSEN, K.; CHRONAKIS, I. S. **Preparing poly (caprolactone) micro-particles through solvent-induced phase separation.** Materials Letters, v. 75, p. 189–191, 2012.

LINARD, C. F. B. M; **Estudo do efeito antinociceptivo do eugenol.** Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza/CE, 2008.

LUCIANI, A.; COCCOLI, V.; ORSI, S., AMBROSIO, L.; NETTI, P. A. **PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles.** Biomaterials, v. 29, p. 4800–4807, 2008.

MARTÍN, A.; COCERO, M. J. **Micronization processes with supercritical fluids: Fundamentals and mechanisms.** Advanced Drug Delivery Reviews, v. 60, p. 339–350, 2008.

MARTÍN, Á.; VARONA, S.; NAVARRETE, A.; COCERO, M. J. **Encapsulation and Co-Precipitation Processes with Supercritical Fluids: Applications with Essential Oils.** The Open Chemical Engineering Journal, v. 4, p. 31-41, 2010.

MARTÍNEZ-ABAD, A.; SÁNCHEZ, G.; FUSTER, V.; LAGARON, J.M.; OCIO, M.J. **Antibacterial performance of solvent cast polycaprolactone (PCL) films containing essential oils.** Food Control, v.34, p. 214-220, 2013.

MARTINS, I. M.; BARREIRO, M. F.; COELHO, M.; RODRIGUES, A. E. **Microencapsulation of essential oils with biodegradable polymeric carriers for cosmetic applications.** Chemical Engineering Journal, v. 245, p. 191–200, 2014.

MATAN, N.; NISOA, M.; MATAN, N.; AEWSIRI, T. **Effect of cold atmospheric plasma on antifungal activities of clove oil and eugenol against molds on areca palm (*Areca catechu*) leaf sheath.** International Biodeterioration & Biodegradation, v.86, p. 196-201, 2014.

MAUL, A. A.; WASICKY, R.; BACCHI, E. M. **Extração por fluido supercrítico.** Divulgação Técnica, Revista brasileira de Farmacognosia, v.5 (2), p. 186-200, 1996.

MENDES, M.; OLIVEIRA, J. V.; ULLER, A. **Fracionamento de óleos de citros utilizando fluidos supercríticos.** Ciência e Tecnologia de Alimentos. 17, 4, 1997.

MENON, K. V.; GARG, S.R. **Inhibitory effect of clove oil on *Listeria monocytogenes* in meat and cheese.** Food Microbiology, v. 18, p. 647-650, 2001.

MOREIRA, L. C. B.; VIEIRA, B. S.; JÚNIOR, C. V. M.; LOPES, E. A.; CANEDO, E. J. **Ação nematocida do eugenol em tomateiro**. Pesquisa Agropecuária. Tropical, v. 43 (3), p. 286-291, 2013.

MUPPALLA, S. R., KANATT, S. R., CHAWLA, S. P., Sharma, A. **Carboxymethyl cellulose–polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat**. Food packaging and shelf life, v.2, p. 51–58, 2014.

MYTLE, N.; ANDERSON, G.L.; DOYLE, M.P.; SMITH, M.A. **Antimicrobial activity of clove (*Syzygium aromaticum*) oil in inhibiting *Listeria monocytogenes* on chicken frankfurters**. Food Control, v.17, p. 102–107, 2006.

NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI, E.; OLIVEIRA, D.; DARIVA, C.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. **Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures**. Journal of Supercritical Fluids, v. 37, p. 29-37, 2006.

PEREIRA, L.; SANTOS, P. G.; SCHEER, A. P.; NDIAYE, P. M.; CORAZZA, M. L. **High pressure phase equilibrium measurements for binary systems CO₂ + 1-pentanol and CO₂ + 1-hexanol**. Journal of Supercritical Fluids, v.88, p. 38–45, 2014.

PEREIRA, L. M. **Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases de sistemas CO₂ + álcoois**. Dissertação, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2013.

PEREIRA, R. B.; LUCAS, G. C.; PERINA, F. J.; ALVES, E. **Essential oils for rust control on coffee plants**. Ciência e Agrotecnologia, Lavras, v. 36 (1), p. 16-24, 2012.

PISONI, G.; CISMONTI, M.; CARDOZO-FILHO, L.; ZABALOY, M.S. **Generation of characteristic maps of the fluid phase behavior of ternary systems**. Fluid Phase Equilibria, v. 362, p. 213– 226, 2014.

PONTES, G.M.A. **Equilíbrio de Fases de Sistemas CO₂/Hidrocarboneto/Água a Altas Pressões**. Dissertação, Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, 2002.

PRIAMO, W.L. **Estudo da produção e liberação in vitro de partículas de β-caroteno encapsuladas em PHBV empregando tecnologia supercrítica, utilizando dióxido de carbono pressurizado como anti-solvente**. Tese, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2009.

REBELATTO, E. A. **Determinação de dados experimentais de equilíbrio de fases à alta pressão do sistema dióxido de carbono supercrítico + etanol + l-lactídeo**. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2014.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. e POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. New York: McGraw-Hill, 1987.

SCHERER, R.; WAGNER, R.; DUARTE, M.C.T.; GODOY, H.T. **Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa**. Revista Brasileira de Plantas Medicinais, Botucatu, v.11 (4), p.442-449, 2009.

SCIENCE DIRECT. Home page <<http://www.sciencedirect.com>>. Acessado em: Set. 2014.

SIGMA-ALDRICH. Home page <http://www.sigmaaldrich.com>>. Acessado em Out. 2014.

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 (01), 2011.

SILVESTRI, J. D. F.; PAROUL, N.; CZYIEWSKI, E.; LERIN, L.; ROTAVA, I.; CANSIAN, R. L.; MOSSI, A.; TONIAZZO, G.; OLIVEIRA, D.; TREICHEL, H. **Perfil da composição química e atividades antibacteriana e antioxidante do óleo essencial do cravo-da-índia (*Eugenia caryophyllata* Thunb.)**. Revista Ceres, Viçosa, v. 57 (5), p. 589-594, 2010.

SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. LTC, Rio de Janeiro, 7ª ed, 2007.

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 + CO₂**. Journal of Chemical & Engineering Data, v.49, p. 352-356, 2004.

SOUZA, S. A. M.; MEIRA, M. R.; FIGUEIREDO, L. S.; MARTINS, E. R. **Óleos essenciais: aspectos econômicos e sustentáveis**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, v.6 (10), 2010.

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.

SUHR, K.I.; NIELSEN, P.V. **Antifungal activity of essential oils evaluated by two different application techniques against rye bread spoilage fungi**. Journal of Applied Microbiology, v.94, p.665-674, 2003.

TEMELLI, F. **Perspectives on supercritical fluid processing of fats and oils**. Journal of Supercritical Fluids, v. 47, p. 583–590, 2009.

TRAJANO, V. N.; LIMA, E. O.; SOUZA, E. L.; TRAVASSOS, A. E. R. **Propriedade antibacteriana de óleos essenciais de especiarias sobre bactérias contaminantes de alimentos**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 29 (3), p. 542-545, 2009.

TRAJANO, V.N.; LIMA, E.O.; SOUZA, E. L.; TRAVASSOS, A.E.R. **Inhibitory effect of the essential oil from *Eugenia caryophyllata* Thumb leaves on coalho cheese contaminating microorganisms**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 30 (4), p. 1001-1006, 2010.

TRES, M.V., FRANCHESCHI, E., BORGES, G.R., DARIVA, C., CORAZZA, F. C., OLIVEIRA, J. V., CORAZZA, M. L. **Influência da temperatura na solubilidade de β -caroteno em solventes orgânicos à pressão ambiente**. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 27(4), p.737-743, 2007.

- TSIVINTZELIS, I.; MISSOPOLINO, D.; KALOGIANNIS, K.; PANAYIOTOU, C. **Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane.** Fluid Phase Equilibria, v.224, p. 89–96, 2004.
- VARONA, S.; MARTÍN, Á.; COCERO, M. J.; DUARTE, C. M. M. **Encapsulation of Lavandin Essential Oil in Poly-(ϵ -caprolactones) by PGSS Process.** Chemical Engineering Technology, v. 36 (7), p. 1187–1192, 2013.
- VEMAVARAPU, C.; MOLLAN, M. J.; LODAYA, M.; NEEDHAM, T. E. **Design and process aspects of laboratory scale SCF particle formation systems.** International Journal of Pharmaceutics, v. 292, p. 1–16, 2005.
- XU, Q.; WAGNER, K.-D.; DAHMEN, N. **Vapor-liquid equilibria of different lactones in supercritical carbon dioxide.** Journal of Supercritical Fluids, v. 26, p. 83 – 93, 2003.
- ZABOT, G.L.; MORAES, M. N.; PETENATE, A.J.; MEIRELES, M.A. A. **Influence of the bed geometry on the kinetics of the extraction of clove bud oil with supercritical CO₂.** Journal of Supercritical Fluids, xxx, xx– xx, 2013.
- WANG, C.; ZHANG, J.; CHEN, H.; FAN, Y.; SHI, Z. **Antifungal activity of eugenol against Botrytis cinerea.** Tropical Plant Pathology, v. 35 (3), p. 137-143, 2010.
- WONG, D.S; SANDLER, S. I. **A theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State.** AIChE Journal, 38, 671-680, 1992.
- WORANUCHA, S.; YOKSANA, R. **Eugenol-loaded chitosan nanoparticles: II. Application in bio-based plastics for active packaging.** Carbohydrate Polymers, v. 96, p. 586– 592, 2013.
- YU, T.-L.; WU, C.-C.; CHEN, C.-C.; HUANG, B.-H.; WU, J.; LIN, C.-C. **Catalysts for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide and the mechanistic study.** Polymer, v. 46, p. 5909 – 59017, 2005.

APÊNDICES

Apêndice A – Tabelas com composição absoluta para os dados experimentais.

Tabela A1 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), para a razão molar eugenol/diclorometano 1:1. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 4.

x'_1	x_1	x_2	x_3
0,50	0,3337	0,3326	0,3327
0,60	0,4361	0,2732	0,2907
0,70	0,5375	0,2322	0,2304
0,80	0,6683	0,1646	0,1671
0,90	0,8188	0,0902	0,0910
0,92	0,8530	0,0728	0,0742
0,95	0,9046	0,0478	0,0476
0,96	0,9238	0,0377	0,0385
0,98	0,9604	0,0200	0,0196
0,99	0,9798	0,0103	0,0099

x'_1 = fração molar de CO₂ para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano.

x_1 = fração molar absoluta para CO₂.

x_2 = fração molar absoluta para o diclorometano.

x_3 = fração molar absoluta para o eugenol.

Tabela A2 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), para a razão molar eugenol/diclorometano 1:5. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 5.

x'_1	x_1	x_2	x_3
0,50	0,1427	0,7147	0,1427
0,60	0,2001	0,6665	0,1334
0,70	0,2799	0,6002	0,1199
0,80	0,3962	0,5047	0,0991
0,90	0,6001	0,3332	0,0667
0,92	0,6572	0,2857	0,0571
0,95	0,7598	0,2002	0,0400
0,96	0,7997	0,1670	0,0333
0,98	0,8950	0,0867	0,0183
0,99	0,9438	0,0467	0,0095

x'_1 = fração molar de CO₂ para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano.

x_1 = fração molar absoluta para CO₂.

x_2 = fração molar absoluta para o diclorometano.

x_3 = fração molar absoluta para o eugenol.

Tabela A3 - Valores de composição absolutos para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), para a razão molar eugenol/diclorometano 1:10. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 6.

x'_1	x_1	x_2	x_3
0,50	0,0831	0,8338	0,0831
0,60	0,1195	0,8008	0,0797
0,70	0,1668	0,7617	0,0715
0,80	0,2660	0,6674	0,0665
0,90	0,4491	0,5010	0,0499
0,92	0,5120	0,4435	0,0445
0,95	0,6350	0,3316	0,0334
0,96	0,6858	0,2856	0,0286
0,98	0,8099	0,1736	0,0165
0,99	0,8945	0,0965	0,0090

x'_1 = fração molar de CO₂ para o sistema ternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3), em base livre de diclorometano.

x_1 = fração molar absoluta para CO₂.

x_2 = fração molar absoluta para o diclorometano.

x_3 = fração molar absoluta para o eugenol.

Tabela A4 - Valores de composição absolutos para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), para a razão molar eugenol/PCL/diclorometano 1:1:5. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 7.

x'_1	x_1	x_2	x_3	x_4
0,50	0,1406	0,7185	0,1406	0,0003
0,60	0,1997	0,6670	0,1331	0,0003
0,70	0,2795	0,6004	0,1198	0,0002
0,80	0,3987	0,5014	0,0997	0,0002
0,90	0,5797	0,3558	0,0644	0,0001
0,92	0,6519	0,2913	0,0567	0,0001
0,95	0,7590	0,2010	0,0399	0,0001
0,96	0,7994	0,1673	0,0333	0,0001
0,98	0,8900	0,0918	0,0182	0,00004
0,99	0,9355	0,0550	0,0094	0,00002

x'_1 = fração molar de CO₂ para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), em base livre de diclorometano e polímero.

x_1 = fração molar absoluta para CO₂.

x_2 = fração molar absoluta para o diclorometano.

x_3 = fração molar absoluta para o eugenol.

x_4 = fração molar absoluta para o PCL.

Tabela A5 - Valores de composição absolutos para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), para a razão molar eugenol/PCL/diclorometano 1:2:10. Frações referentes aos dados apresentados na Tabela 8.

x'_1	x_1	x_2	x_3	x_4
0,50	0,0940	0,8229	0,0827	0,0003
0,60	0,1202	0,7993	0,0801	0,0003
0,70	0,1730	0,7525	0,0741	0,0003
0,80	0,2664	0,6668	0,0666	0,0003
0,90	0,4485	0,5014	0,0498	0,0002
0,92	0,5083	0,4473	0,0442	0,0002
0,95	0,6322	0,3344	0,0333	0,0001
0,96	0,6862	0,2851	0,0286	0,0001
0,98	0,8164	0,1669	0,0167	0,0001
0,99	0,9015	0,0894	0,0091	0,00004

x'_1 = fração molar de CO₂ para o sistema quaternário CO₂(1) + diclorometano(2) + eugenol(3) + PCL(4), em base livre de diclorometano e polímero.

x_1 = fração molar absoluta para CO₂.

x_2 = fração molar absoluta para o diclorometano.

x_3 = fração molar absoluta para o eugenol.

x_4 = fração molar absoluta para o PCL.