

URI - CAMPUS ERECHIM
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE MESTRADO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DOS ÓLEOS
ESSENCIAIS DE LIMÃO TAITI E BERGAMOTA EM CO₂
SUPERCRÍTICO**

MARCELO BOER GRINGS

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI-Campus de Erechim, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos, da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Campus de Erechim.

ERECHIM, RS - BRASIL

MARÇO DE 2004

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DOS ÓLEOS
ESSENCIAIS DE LIMÃO TAITI E BERGAMOTA EM CO₂
SUPERCRÍTICO**

Marcelo Boer Grings

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão Julgadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos, Área de Concentração: Engenharia de Alimentos.

Comissão Julgadora:

Prof. Cláudio Dariva, D.Sc.
Orientador

Prof. José Vladimir de Oliveira, D.Sc.
Orientador

Prof. Marco Di Luccio, D.Sc.

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Erechim, 11 de março de 2004.

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 – CAMPUS DE ERECHIM.

Aos meus pais, Romildo e Diva que mesmo a distância contribuíram com seu carinho e apoio para a realização deste trabalho.

À minha querida Silvana, pelo seu carinho e compreensão durante os momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Professores Cláudio Dariva e José Vladimir de Oliveira por todos os ensinamentos, pela dedicação, paciência, amizade, experiência e segurança transmitidos durante a realização deste trabalho.

Ao amigo e morador do 201 Papa Ndiaye, pelos ensinamentos e todas as horas “intermináveis” de discussão sobre termodinâmica.

Ao amigo Marcos Corazza, pelos conhecimentos transmitidos e por todo o auxílio dedicado a este trabalho na parte de modelagem matemática.

Aos amigos, colegas e moradores do 201 Elton Franceschi e Marcelo Lanza pelo apoio, amizade e auxílio durante a realização deste trabalho.

Aos demais colegas do Laboratório de Termodinâmica, Losiane, Cristiane, Wagner, Jonathan, Ângela pela ajuda, apoio e pelos momentos alegres que passamos juntos.

A todos os professores do Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI, Campus de Erechim.

A empresa BIO CITRUS LTDA pela doação dos óleos essenciais e especialmente a Dra. Caren Frizzo atenção dedicada a este trabalho e pelas análises cromatográficas.

Ao programa PROCAD/CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro e a CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“ Não tá morto quem peleia! ”

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Engenharia de Alimentos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE LIMÃO TAITI E BERGAMOTA EM CO₂ SUPERCRÍTICO

Marcelo Boer Grings

Março/2004

Orientadores: Cláudio Dariva

José Vladimir de Oliveira

Dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões foram obtidos usando o método estático sintético, para os sistemas CO₂-óleo essencial de limão Taiti, CO₂-óleo essencial de bergamota e CO₂-linalil acetato. Para todos os sistemas, transições do tipo ponto de bolha e ponto de orvalho foram observados. Os dados experimentais indicaram a presença de equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor nos sistemas CO₂-óleo essencial de limão Taiti e CO₂-óleo essencial de bergamota em determinadas faixas de temperatura e composição de solvente. As equações de estado de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong, com a regra de mistura quadrática de van der Waals, foram empregadas para a modelagem termodinâmica dos sistemas investigados, verificando a necessidade de utilização de dois conjuntos de parâmetros distintos para a representação das regiões líquido-vapor e líquido-líquido. O estudo realizado apresenta relevância na elucidação do comportamento de fases dos sistemas investigados. Os modelos termodinâmicos são importantes para a simulação e seleção de condições adequadas de operação de processos de extração e fracionamento a alta pressão.

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

STUDY OF PHASE BEHAVIOR OF TAHITI LEMON AND BERGAMOT ESSENTIAL OILS IN SUPERCRITICAL CO₂

Marcelo Boer Grings

March/2004

Advisors: Cláudio Dariva

José Vladimir de Oliveira

The objective of this work was to investigate the phase behavior of the binary systems CO₂-Tahiti lemon and CO₂-bergamot essential peel oils and CO₂-linalyl acetate. The static synthetic method using a variable-volume view cell was employed for obtaining the experimental data in the CO₂ overall concentration range from 5 to 98wt%, from 40 to 70°C and pressures up to 190bar. For CO₂-essential oils, the experimental data revealed the occurrence of vapor-liquid, liquid-liquid and vapor-liquid-liquid transitions, while for CO₂-linalyl acetate only vapor-liquid transitions were observed. The thermodynamic modeling was performed using the Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong equations of state, with the quadratic van der Waals mixing rule with two different sets of parameters for representing the vapor-liquid and liquid-liquid phase equilibrium regions. Experimental data obtained in this work may be useful for selecting appropriate operating regions for the extraction and fractionation purposes.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vii
<i>ABSTRACT</i>	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
I – INTRODUÇÃO.....	15
II – ÓLEOS ESSENCIAIS.....	19
II.1 – ÓLEOS ESSENCIAIS DE CITROS.....	21
II.1.1 – Óleo Essencial de Citrus deliciosa.....	22
II.1.2 – Óleo Essencial de Citrus latifolia.....	23
III – EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES.....	24
III.1 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	25
III.1.1 – Método Dinâmico Extrativo (ou de Saturação).....	27
III.1.2 – Método Dinâmico Contínuo.....	28
III.1.3 – Método Estático Sintético.....	28
III.1.4 – Método Estático Analítico.....	29
III.1.5 – Método com Recirculação.....	30
III.1.6 – Considerações Finais sobre Métodos Experimentais.....	30
III.2 – SISTEMAS ENVOLVENDO ÓLEOS ESSENCIAIS DE CITROS.....	31
III.3 – MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	34

IV – MEDIDAS EXPERIMENTAIS.....	36
IV.1 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
IV.1.1 – Materiais.....	36
IV.1.2 – Aparato Experimental.....	36
IV.1.3 – Procedimento Experimental.....	40
IV.2 – TESTES PRELIMINARES.....	43
IV.3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	44
IV.3.1 – Sistema CO ₂ -Óleo Essencial de Limão Taiti.....	44
IV.3.2 – Sistema CO ₂ -Óleo Essencial de Bergamota.....	51
IV.3.3 – Sistema CO ₂ -Linalil Acetato.....	55
V – MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	59
V.1 – INTRODUÇÃO.....	59
V.2 – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE ELV A ALTAS PRESSÕES.....	59
V.3 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS.....	64
V.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
V.4.1 – Sistema CO ₂ – Óleo Essencial de Limão Taiti.....	67
V.4.2 – Sistema CO ₂ – Óleo Essencial de Bergamota.....	71
V.4.3 – Sistema CO ₂ – Linalil Acetato.....	75
V.4.4 – Modelagem Multicomponente.....	78
VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	81
VI.1 – CONCLUSÕES.....	81
VI.2 – SUGESTÕES.....	82
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE A.....	90
APÊNDICE B.....	105

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 – Principais componentes da classe dos terpenos e terpenos oxigenados...	21
Figura IV.1 – Diagrama esquemático do aparato experimental.....	37
Figura IV.2 – Vista geral da unidade experimental.....	37
Figura IV.3 – Célula de equilíbrio de volume variável.....	38
Figura IV.4 – Pistão utilizado na célula de equilíbrio.....	38
Figura IV.5 – Transição de fases líquido-vapor em um diagrama P-x. P ≡ pressão; T ≡ temperatura; z ≡ composição global; x,y ≡ composição nas fases líquida e vapor, respectivamente.....	42
Figura IV.6 – Comparação com dados experimentais da literatura do sistema CO ₂ -etanol.....	43
Figura IV.7 – Diagrama P-w para o sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti.....	49
Figura IV.8 – Diagrama P-T de equilíbrio líquido-vapor do sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti.....	50
Figura IV.9 – Diagrama P-T focando o ELL e ELLV do sistema CO ₂ -óleo essencial de Limão Taiti.....	51
Figura IV.10 – Diagrama P-w para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota.....	54
Figura IV.11 – Diagrama P-T para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota.....	55
Figura IV.12 – Diagrama P-w para o sistema CO ₂ -linalil acetato.....	58
Figura IV.13 – Diagrama P-T para o sistema CO ₂ -linalil acetato.....	58
Figura V.1 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti a 313K.....	68
Figura V.2 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti a 323K.....	69

Figura V.3 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti a 333K.....	69
Figura V.4 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti a 343K.....	70
Figura V.5 – Comparação com os dados deste trabalho e os de La Fuente e Bottini (2000) a 313 K.....	71
Figura V.6 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota a 313K.....	73
Figura V.7 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota a 323K.....	73
Figura V.8 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota a 333K.....	74
Figura V.9 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota a 343K.....	74
Figura V.10 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -linalil acetato na temperatura de 313K.....	76
Figura V.11 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -linalil acetato na temperatura de 323K.....	76
Figura V.12 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -linalil acetato na temperatura de 333K.....	77
Figura V.13 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -linalil acetato na temperatura de 343K.....	77
Figura V.14 – Diagrama P-x-y para o sistema CO ₂ -linalil acetato.....	78
Figura V.15 – Diagrama P-x-y do sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti, abordagem multicomponente.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela IV.1 – Resultados experimentais do sistema CO ₂ -óleo essencial de limão Taiti.....	45
Tabela IV.2 – Resultados experimentais do sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota.....	51
Tabela IV.3 – Resultados experimentais do sistema CO ₂ -linalil acetato.....	56
Tabela V.1 – Composição normalizada do óleo de limão Taiti e propriedades críticas..	66
Tabela V.2 – Composição normalizada do óleo de bergamota e suas propriedades críticas.....	66
Tabela V.3 – Parâmetros estimados para o sistema CO ₂ -óleo de limão Taiti por EDE-PR.....	67
Tabela V.4 – Parâmetros estimados para o sistema CO ₂ -óleo de limão Taiti por EDE-SRK.....	68
Tabela V.5 – Parâmetros estimados para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota por EDE-PR.....	72
Tabela V.6 – Parâmetros estimados para o sistema CO ₂ -óleo essencial de bergamota por EDE-SRK.....	72
Tabela V.7 – Valores dos parâmetros de interação binária do sistema CO ₂ -linalil acetato estimados pela EDE-PR.....	75
Tabela V.8 – Valores dos parâmetros de interação binária do sistema CO ₂ -linalil acetato estimados pela EDE-SRK.....	75
Tabela V.9 – Primeiro conjunto de parâmetros.....	79
Tabela V.10 – Segundo conjunto de parâmetros.....	79

LISTA DE SÍMBOLOS

Gerais

- \hat{f}_i^α = fugacidade do componente i na fase α (bar)
FO = função objetivo
 k_{ij} = parâmetro atrativo de interação binária
 l_{ij} = parâmetro repulsivo de interação binária
 n = número de moles
 n_c = número de componentes do sistema
NCD = número de conjunto de dados
 N^L = número de moles da fase líquida
NPE = número de pontos experimentais
 N^V = número de moles da fase vapor
P = pressão (bar)
PB = ponto de bolha
PO = ponto de orvalho
R = constante universal dos gases ideais ($\text{cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
T = temperatura (K)
 v = volume molar
w = fração mássica
 x_i = composição molar do componente i na fase líquida
 y_i = composição molar do componente i na fase vapor
 z_i = composição molar global do componente i

Sobrescritos

- L = fase líquida
V = fase vapor

Subscritos

- c = propriedade crítica
- i = i-ésimo componente da mistura

Gregas

- μ = potencial químico
- σ = desvio padrão
- $\hat{\phi}_i$ = coeficiente de fugacidade do componente i na fase α
- ω_i = fator acêntrico do componente i
- α = fase

I – INTRODUÇÃO

A pesquisa em óleos essenciais e seus derivados tem crescido nos últimos anos buscando o máximo de aproveitamento da matéria-prima pelas indústrias de alimentos, farmacêutica e de perfumes, entre outras. O óleo essencial da casca dos frutos cítricos encontra crescente uso nas indústrias de aromas, graças a sua delicada e persistente fragrância, altamente estimada como adjuvante em inúmeras composições para aromas e sabores (Stuart, 1999).

O Estado do Rio Grande do Sul tem mostrado grande potencial para o cultivo de frutas cítricas. Segundo dados do IBGE, a produção média nos últimos 10 anos situa-se em torno de 750.000 toneladas/ano, ocupando a laranja a maior produção, seguida da tangerina e do limão. Embora a produção destas frutas no estado seja considerável, não existem dados sobre a composição química dos óleos das espécies cultivadas, bem como da potencialidade de se desenvolver cultivos específicos para a produção de substâncias ativas, como por exemplo, óleos essenciais e flavonóides (Atti dos Santos, 2000).

Os óleos essenciais de citros (óleos obtidos pela prensagem mecânica ou raspagem a frio das cascas) são, na verdade, uma mistura complexa de compostos. Costuma-se dividir estes compostos em três categorias: hidrocarbonetos terpênicos, terpenos oxigenados e não-voláteis. Os terpenos e compostos não-voláteis são em geral bastante sensíveis à luz e ao calor, oxidando-se facilmente a produtos indesejáveis e, como consequência, reduzindo o tempo de vida útil e qualidade dos óleos. A fração de interesse para a indústria alimentícia e farmacêutica é aquela dos terpenos oxigenados devido a fragrância marcante de seus compostos.

Neste sentido, operações de fracionamento, concentração destes óleos são largamente realizadas nas indústrias do ramo. Como exemplos destes processos, podem ser citados a destilação a vapor, a adsorção, a extração com solventes orgânicos e a destilação a vácuo. A maioria destes processos têm como inconvenientes a degradação térmica ocasionada pela temperatura, os baixos rendimentos e, em alguns casos, a necessidade de etapas posteriores para a remoção dos solventes do processo.

A demanda por produtos de alta qualidade, associada às transformações comerciais resultantes da globalização crescente da economia, imprimiu um caráter muito mais dinâmico ao já disputado mercado químico e alimentício. Esta acirrada competitividade se refletiu diretamente nos processos industriais, uma vez que a qualidade do produto final está inevitavelmente associada à tecnologia empregada na sua produção. Fenômenos que antes eram desprezados e procedimentos que não se justificavam tornaram-se focos da atenção, motivando investimentos consideráveis em ciência e tecnologia.

A tecnologia envolvendo fluidos supercríticos caracteriza-se como um procedimento de obtenção de produtos de elevada qualidade, sem os inconvenientes relacionados à alteração de suas propriedades e à presença de resíduos de solvente, geralmente associados aos processos convencionais (McHugh e Krukoni, 1994).

A combinação das propriedades das fases líquida e vapor, característica do estado supercrítico, ocorre de uma forma extremamente vantajosa para a utilização dos fluidos supercríticos (FSC) como solventes. O FSC, em determinadas regiões do diagrama de fases, possui densidade próxima à do líquido (o que fortalece as suas propriedades de solvente). Por outro lado, a viscosidade, a difusividade e a tensão superficial apresentam valores próximos aos do estado gasoso, o que torna as propriedades de transporte bastante favoráveis ao processo de extração (grande molhabilidade e poder de penetração nas matrizes porosas dos sólidos). Todas estas propriedades singulares fazem dos FSC um meio bastante interessante também para reações químicas (McHugh e Krukoni, 1994).

Nos últimos anos, a tecnologia supercrítica vem sendo aplicada para o fracionamento de óleos essenciais. Tal processo apresenta-se bastante promissor, uma vez que correntes livres de solventes são obtidas, as temperaturas de operação são geralmente amenas e rendimentos satisfatórios podem ser alcançados (Stuart, 1999).

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado também na modelagem matemática, otimização e *scale-up* do processo. Os dados experimentais consistem na matéria-prima mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos. O comportamento do equilíbrio de fases, em condições próximas às condições críticas do solvente ou da mistura, é muito sensível a pequenas variações da pressão, temperatura e densidade. Portanto, o conhecimento deste comportamento é de vital importância para o projeto de unidades industriais, o que pode ser feito através de várias metodologias experimentais. A seleção da técnica mais adequada

depende basicamente de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos.

Por outro lado, o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o comportamento de fases de sistemas a altas pressões continua a ser uma tarefa de intensa pesquisa. A questão chave é que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevado peso molecular e, desta forma, a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (Kiao *et al.*, 1996).

Os óleos essenciais de limão Taiti e bergamota possuem uma grande variedade de compostos de interesse para as indústrias químicas, farmacêuticas e de alimentos. Conseqüentemente, são óleos de alto valor comercial quando comparados, por exemplo, ao óleo de laranja. O alto valor comercial dos óleos essenciais de limão Taiti e bergamota justifica investimentos na utilização de uma tecnologia que possibilite a extração e/ou fracionamento destes óleos sem perdas de qualidade, o que acarretaria conseqüentemente numa maior valorização comercial e abertura de novos mercados. Em que pese o potencial de aplicação de tais óleos de citros nos setores mencionados, verificou-se flagrante carência e mesmo inexistência em alguns casos de informações experimentais na literatura especializada dos sistemas de interesse da presente pesquisa.

Tendo em vista este cenário, o objetivo deste trabalho é investigar experimentalmente o comportamento de fases a altas pressões dos sistemas envolvendo dióxido de carbono (CO_2) com os óleos essenciais de limão Taiti, bergamota e o composto linalil acetato e, correlacionar seus comportamentos através da modelagem termodinâmica utilizando equações de estado cúbicas (EDE), fornecendo assim suporte para trabalhos futuros sobre extração e fracionamento dos óleos essenciais de limão Taiti e bergamota com CO_2 supercrítico.

O presente trabalho encontra-se dividido em quatro Capítulos. Inicialmente, são apresentadas uma breve revisão bibliográfica sobre os óleos essenciais em estudo (Capítulo 2) e as metodologias experimentais mais freqüentemente utilizadas para a determinação do comportamento de fases a altas pressões (Capítulo 3). O Capítulo 4 aborda a parte experimental do trabalho, onde o equipamento é descrito e os resultados experimentais apresentados. No Capítulo 5, é feita a apresentação dos resultados da modelagem termodinâmica com o uso das equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (PR, Peng e

Robinson, 1976) e Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1984). Conclusões e sugestões estão expostas no Capítulo 6.

II – ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são metabólitos de origem vegetal, próprios de vários grupos de espécies, definidos pelo aroma e sabor. A volatilidade e insolubilidade em água e a solubilidade em solventes orgânicos permitem caracterizá-los e promover seu isolamento. Apresentam-se geralmente sob a forma de líquidos oleosos, de aroma agradável e intenso, todavia existem os de aroma desagradável e ainda os inodoros (Costa, 1994).

Aromas e fragrâncias incorporadas aos alimentos, perfumes e produtos cosméticos possuem alto valor no mercado mundial, e o interesse econômico relativo a componentes aromáticos de plantas direciona a atenção para a seleção de espécies comercialmente cultivadas na quantidade e qualidade das substâncias voláteis.

O conteúdo de óleo essencial pode variar consideravelmente de espécie para espécie, parâmetros climáticos e fatores agrônômicos como fertilização, irrigação, colheita e especialmente a fase de desenvolvimento da planta na data da colheita. Muitas plantas existem sob vários fenótipos, isto é, diferindo na sua aparência e diversidade qualitativa e quantitativa, geralmente detectada na composição do óleo essencial obtido (Kerrola *et al.*, 1994). Geralmente, a concentração de óleo essencial presente em espécies vegetais é muito baixa, normalmente inferior a 1% p/p; contudo porcentagens elevadas podem ser encontradas como, por exemplo, em botões florais de cravos, os quais contêm cerca de 15% de óleo essencial (Bruneton, 1991).

Os constituintes dos óleos essenciais variam desde hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, até compostos com enxofre. Na mistura, tais compostos apresentam-se em diferentes concentrações; normalmente, um deles é o composto majoritário, existindo outros em menores teores e alguns em baixíssimas concentrações, denominados traços. Pode-se citar como exemplo o 1,8-cineol, composto majoritário do óleo essencial de eucalipto (cerca de 80% p/p); entretanto encontrado em pequenas quantidades no óleo essencial de bergamota (cerca de 0,02% p/p) (Simões e Spitzer, 2000).

Devido às suas fragrâncias delicadas, persistentes e agradáveis, os óleos essenciais possuem grande aplicação nas indústrias de perfume e alimentos. Sendo estes óleos obtidos de produtos naturais, eles se constituem em misturas bastante complexas. Em aromas, é muito importante reconhecer que, mesmo quando um componente está presente em grande concentração, não é ele necessariamente o responsável pelo aroma do produto. Este componente pode ser inodoro ou mesmo um realçador de odor. Este fato ocorre com os óleos cítricos, onde os terpenos oxigenados, que são os constituintes em menores quantidades, contribuem com maior intensidade no aroma dos óleos (Yabiku e Lara, 1986).

Dentre os principais componentes da família dos terpenos oxigenados pode-se citar: linalol, linalil acetato, nerol, neral, neril acetato, entre outros. Alguns dos componentes principais da fração terpênica não oxigenada são: limoneno, α -pineno, sabineno, β -pineno, γ -terpineno, β -cariofileno entre outros. A Figura II.1 apresenta a fórmula estrutural plana de dois compostos freqüentemente encontrados nos óleos essenciais de citros.

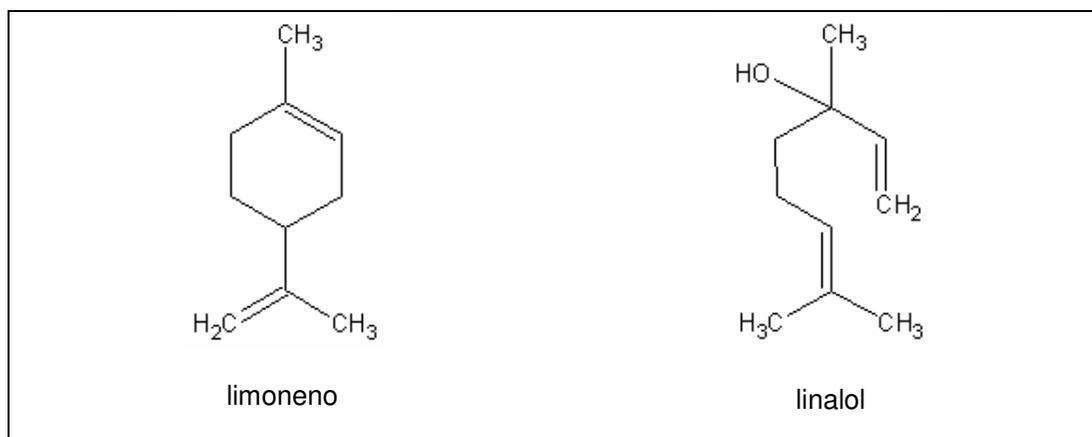


Figura II.1 – Principais componentes da classe dos terpenos e terpenos oxigenados.

II.1 – ÓLEOS ESSENCIAIS DE CITROS

Os óleos essenciais cítricos produzidos no Brasil são genericamente agrupados em: laranja, limão, lima, tangerina, bergamota e pomelo, da família das Rutáceas, gênero *Citrus*. Dentro de cada grupo, entretanto, é freqüente a existência de diversos tipos, correspondentes a variedades e híbridos, o que torna controvertida e difícil a definição botânica da espécie de origem do óleo que é comercializada (Rodriguez e Viegas, 1980).

Óleos de cítricos são comumente obtidos por processos de extração a baixas temperaturas, chamados óleos “cold-pressed” (Sato *et al.*, 1998). São complexas misturas contendo componentes de natureza terpênica (como por exemplo, hidrocarbonetos, ésteres, álcoois, éteres e cetonas) apresentando diferentes distribuições. A fração volátil dos óleos essenciais de cítricos, os quais geralmente representam 94 a 98% do óleo total, consiste de mais de 100 compostos, muitos dos quais estão presentes somente em traços (Munari *et al.*, 1990).

A constituição química genérica dos óleos essenciais de frutas cítricas compreende hidrocarbonetos monoterpênicos e sesquiterpênicos e monoterpênicos oxigenados. Em todos os casos, d-limoneno é o constituinte principal. Diferenças na composição entre extratos de diferentes espécies de cítricos (laranja, tangerina, limão, lima e bergamota) são mais quantitativas que qualitativas (Huet, 1991). Além disso, a época e local de coleta, forma de cultivo, condições climáticas, idade do material vegetal, período e condições de armazenamento, podem influenciar na composição do óleo essencial (Farias, 1999).

II.1.1 – Óleo Essencial de *Citrus deliciosa*

Pertencente ao grupo da tangerina, *Citrus deliciosa Tenore*, chamada tangerina mexerica (e bergamota montenegrina no Estado do Rio Grande do Sul), é cultivada em países com elevadas temperaturas e inverno moderado, particularmente nos países do mediterrâneo, Japão, Brasil, Argentina, Estados Unidos e Austrália, predominando, como as laranjas, no mercado das frutas frescas (Lota *et al.*, 2000). O óleo obtido a partir de frutos desta espécie é denominado comercialmente de óleo essencial de mandarina (Koketsu *et al.*, 1983).

Cultivares desta espécie são numerosas e apresentam uma diversidade de caracteres morfológicos e hortícolas (cor do fruto, volume, aderência da casca, aroma). Devido a esta importante diversidade, sua classificação é difícil. Entre estas, *Citrus unshiu Mak. Marc.*, *Citrus deliciosa Tem.*, *Citrus nobilis Lour.* e a *Citrus reticulata Blanco* são as mais conhecidas (Lota *et al.*, 2000).

Os óleos essenciais de *C. deliciosa* são tipicamente produzidos na Sicília e Calábria, sendo extraídos industrialmente de frutas verdes e também de frutas maduras de bergamota montenegrina, ambos óleos contendo usos específicos como aditivos naturais na indústria

de alimentos (Cotroneo *et al.*, 1988; Cotroneo *et al.*, 1990). O óleo é de coloração amarelo-esverdeada para vermelho-alaranjado, dependendo do grau de maturidade da fruta, com uma fraca fluorescência azul e odor característico, remanescente da casca do fruto (Bauer *et al.*, 1997).

Muitos estudos têm sido direcionados à composição química dos óleos de cascas e folhas de pomelo e tangerina. Estes óleos provêm de diferentes espécies e cultivares, as quais não são especificadas em muitos casos. Lota *et al.* (2000), cita a existência de estudos sobre a influência de parâmetros (grau de maturidade da fruta, estágio vegetativo da planta, condições de estocagem, método de extração) na composição química do óleo de cascas e folhas de cítricos.

A composição do óleo essencial de *C. deliciosa* tem sido determinada por diversos autores (Poiana *et al.*, 1999; Reverchon *et al.*, 1995; Lawrence, 2002; Di Giacomo e Di Giacomo, 1999; Casanova, *et al.*, 2001). Em particular, a quantidade de hidrocarbonetos difere entre as várias amostras e na maioria das amostras, o limoneno é o composto em maior quantidade.

A análise cromatográfica do óleo essencial de bergamota investigado neste trabalho revelou que a concentração do composto limoneno encontra-se em torno de 37%, com o composto linalil acetato representando cerca de 33% do óleo essencial. Estas diferenças na composição dos óleos essenciais ressaltam a importância de se conhecer as diferenças entre as cultivares e o manejo adequado das frutas, do plantio ao processamento do óleo.

II.1.2 – Óleo Essencial de *Citrus latifolia*

No grupo da lima estão incluídas variedades doces e ácidas, sendo as últimas denominadas no Brasil de limões. O limão Taiti (*Citrus latifolia Tanaka*) pertence à variedade das limas ácidas (Koketsu *et al.*, 1983), sendo cultivado principalmente na Flórida e no Brasil (Bauer *et al.*, 1997).

As plantas de *C. latifolia* possuem a tendência de produzir floradas consecutivas, resultando de colheitas continuadas durante o ano, sendo os picos de produtividade em janeiro/março e setembro/outubro, resultantes de duas floradas distintas. Os frutos são grandes, elípticos ou ovais, a casca é lisa, o aroma é de lima ácida, também é resistente à antracnose, seu suco é abundante e, em climas quentes, podem ser colhidos após sete

meses do florescimento. Em geral, é de melhor desempenho econômico para os produtores, por ter maior amplitude de colheita durante o ano e atender aos interesses dos consumidores de frutos frescos. No Brasil, seu aproveitamento industrial tem aumentado nos últimos anos, principalmente no estado de São Paulo (Amaro, 1999).

Segundo Guenther (1976), geralmente são utilizadas frutas verdes, por renderem mais óleo do que frutas maduras. Ainda, frutas verdes resultam em óleo de melhor qualidade em termos de aroma. A composição do óleo de bergamota prensado é muito semelhante ao óleo de limão, obtido pelo mesmo processo, com poucas, mas notáveis diferenças. O limoneno encontra-se em maior quantidade no óleo de limão, porém em menor quantidade, quando comparado ao óleo de laranja, por exemplo. Por outro lado, hidrocarbonetos como β -pineno e γ -terpineno são encontrados em maiores quantidades.

A quantidade total de aldeídos no óleo de limão foi reportada como sendo de grande importância para a qualidade do óleo, principalmente relacionando o conteúdo de citral e seus isômeros neral e geranial. A concentração deste composto varia de 2,0 a 13,2%, mas o óleo de melhor qualidade refere-se a valores não excedendo 4,0 a 5,0% (Shaw, 1979).

Mais uma vez, a importância do conhecimento de cultivares e suas diferenças se tornam evidente, uma vez que a seleção por espécies com características específicas é requerida para a obtenção de óleos com maior qualidade, isto é, óleos com maior concentração de compostos oxigenados.

III – EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

O aumento de eficiência e seletividade foram os propulsores para o crescente interesse da comunidade científica e do setor industrial em relação aos processos de separação que envolvem o equilíbrio de fases a altas pressões. Entre as vantagens destes processos destaca-se o elevado potencial de solubilização que os fluidos apresentam quando se encontram nas condições supercríticas (Cassel, 1998).

A base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado também na modelagem matemática, otimização e *scale-up* do processo. Os dados experimentais consistem na matéria-prima mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos. O comportamento do equilíbrio de fases, em condições próximas às condições críticas do solvente ou da mistura, é muito sensível a pequenas variações na pressão, temperatura e/ou densidade. Portanto, conhecer este comportamento é de vital importância para o projeto de unidades industriais, o que pode ser feito através de várias metodologias experimentais. A seleção da técnica mais adequada depende basicamente de três fatores: custo, propriedades físico-químicas dos componentes e condições de operação dos experimentos.

Por outro lado, o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o comportamento de fases de sistemas a altas pressões continua a ser uma tarefa de intensa pesquisa. A questão chave é que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevado peso molecular e, desta forma, a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (Kiao *et al.*, 1996).

Neste capítulo, serão apresentadas a classificação e as metodologias experimentais utilizadas para a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões, abordando suas características, vantagens e desvantagens.

III.1 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Todos os processos que utilizam solventes em condições supercríticas requerem uma boa compreensão e conhecimento detalhado do comportamento de fases a alta pressão para as misturas envolvidas. Particularmente, são necessários dados de solubilidade, ou equilíbrio de fases, dos componentes sólidos ou líquidos pouco voláteis nos fluidos supercríticos. Estes dados devem ser obtidos com boa precisão, pois são utilizados para o projeto de processos, onde normalmente tendências opostas de propriedades chave (seletividade e rendimento) precisam ser adequadamente modeladas e balanceadas.

Como forma de melhorar a análise e a compreensão dos trabalhos publicados na área, alguns estudos da literatura apresentam propostas de classificação dos métodos experimentais (Fornari *et al.*, 1990; Dohrn e Brunner, 1995; Nagahama, 1997 e Vieira de Melo, 1997). Esta classificação pode basear-se na maneira pela qual as fases são analisadas (Fornari *et al.*, 1990) ou na maneira com que uma fase se desloca em relação a outra (Dohrn e Brunner, 1995). A título de ilustração, apresenta-se a proposta de classificação apresentada por Viera de Melo (1997).

- Métodos Dinâmicos
 - Extrativo (Saturação)
 - Contínuo

- Métodos Estáticos
 - Sintético
 - Analítico

- Métodos com Recirculação

De acordo com o autor, os métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação a outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos apresentados distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no sistema em equilíbrio é estabelecido. Os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado. Neste caso, a análise de composição pode ser feita diretamente, com a retirada de amostras das fases em equilíbrio para posterior análise (analítico), ou indiretamente (sintético), com técnicas não intrusivas.

Alguns autores classificam o método com recirculação como dinâmico (já que ocorre um fluxo de uma fase em relação a outra), enquanto outros o consideram como estático, devido às semelhanças na etapa de retirada das amostras das fases em equilíbrio. Historicamente, o método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático; porém, devido às suas semelhanças com os métodos dinâmicos, muitos autores preferem classificá-lo como tal.

A seguir, cada um dos métodos experimentais apresentados é descrito brevemente, destacando-se suas características, vantagens, limitações e aplicabilidade. Tal descrição é baseada nas excelentes revisões apresentadas por Fornari *et al.* (1990) e Dohrn e Brunner (1995) e nos trabalhos de pesquisa de Vieira de Melo (1997) e Cassel (1998).

III.1.1 – Método Dinâmico Extrativo (ou de Saturação)

Este método é largamente utilizado para determinação da solubilidade de sólidos ou líquidos muito viscosos em solventes supercríticos.

As principais vantagens deste método são a simplicidade na obtenção das amostras e a possibilidade de detecção de baixos valores de solubilidade. No entanto, apenas a fase rica em solvente é analisada. Devido a isto, esta técnica é preferencialmente aplicada a sistemas contendo sólidos ou líquidos pouco voláteis. Ainda, o método restringe-se a sistemas bifásicos e não permite a detecção de transições de fase. Por outro lado, o aparato experimental pode ser empregado para obtenção de dados de extração ou fracionamento de componentes de fases pesadas.

Uma das maiores dificuldades deste método é garantir que a fase rica no solvente supercrítico fique completamente saturada com o soluto. Para tanto, o saturador (célula de

equilíbrio) deve ser cuidadosamente projetada e freqüentemente opta-se por dois ou mais saturadores operando em série. Normalmente, estes equipamentos são preenchidos com recheio, de forma a permitir um contato mais efetivo entre as fases.

III.1.2 – Método Dinâmico Contínuo

Este método consiste em deslocar continuamente uma mistura pré-aquecida com composição constante para uma célula de equilíbrio, separando-se em duas fases segregadas que fluem ininterruptamente para fora da célula, onde são coletadas para análise posterior. Este método foi concebido para estudar o comportamento de fases de misturas contendo compostos termolábeis, com o intuito de reduzir o tempo necessário para atingir o equilíbrio e também o tempo de residência da mistura na zona de alta temperatura do equipamento.

A principal limitação deste método é a flutuação de pressão, que dificilmente é eliminada, necessitando de um controle de pressão mais rigoroso quando comparado com outros métodos. Desta forma, esta técnica experimental não é recomendada para aplicações em condições próximas ao ponto crítico do sistema.

O método dinâmico contínuo é aplicável a sistemas em que as fases em equilíbrio, assim como os componentes puros, são fluidos em todas as condições experimentais. O alto consumo das espécies químicas envolvidas, é também, outra desvantagem deste método.

III.1.3 – Método Estático Sintético

A principal característica dos métodos estáticos está no fato da célula de equilíbrio uma vez carregada, permanecer fechada até o alcance do equilíbrio. No caso do método estático sintético, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de amostragem.

Inicialmente, são introduzidas quantidades pré-determinadas na célula, de tal forma que a composição global da mistura no início do experimento seja conhecida. As condições de pressão e temperatura são previamente ajustadas, fazendo com que uma solução

homogênea se forme. A célula de equilíbrio deve ser provida de uma janela, para propiciar a visualização em seu interior, e de um pistão, para permitir a variação gradual das condições de pressão.

Varia-se a pressão até o surgimento de uma segunda fase, detectada visualmente através da formação de bolhas ou turvamento. Assim, é possível localizar a região de transição de fases e traçar as curvas de bolha e orvalho para sistemas líquido-vapor, líquido-líquido e sólido-fluido. Desta forma, o valor da pressão em que ocorre o surgimento do ponto de orvalho ou de bolha a uma certa temperatura corresponde à condição em que a composição global do sistema é igual à composição da fase vapor ou líquida, respectivamente.

A principal vantagem do método sintético é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, além de preservar o estado de equilíbrio de distúrbios na pressão, fazendo com que o procedimento experimental seja mais simplificado. Outra vantagem importante é que quantidades mínimas de solvente e soluto possam ser utilizadas em cada experimento, o que permite reduzir os custos de investigação experimental. Porém, dependendo do número de fases e de componentes presentes, não é possível fixar a composição de uma das fases antes da transição, o que significa uma deficiência do método para a execução de experimentos sob tais condições.

III.1.4 – Método Estático Analítico

Este método prevê a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, embora isto acarrete uma complicação para o aparato experimental. Vantagens adicionais, como a possibilidade de investigação de sistemas multifásicos, fazem com que o método estático analítico seja bastante utilizado. A suposição básica deste método é o fato de que, para os valores de densidade das fases encontradas a altas pressões, amostras relativamente pequenas podem ser retiradas das fases sem causar distúrbios significativos no estado de equilíbrio. Se, para um certo sistema, a amostragem e análise possam ser conduzidas de maneira reprodutível e confiável, então esse método constitui num procedimento preciso à obtenção de dados de equilíbrio de fases.

A célula de equilíbrio utilizada no método estático analítico pode ser de volume variável ou constante. A célula de volume constante é pressurizada bombeando-se um

fluido, que pode ser o próprio solvente, até a pressão desejada. A célula de volume variável possui maior flexibilidade para o ajuste de pressão devido a presença de um pistão. A colocação de visores é outro aspecto importante, uma vez que propicia a visualização de certos fenômenos como a transição de fases. Em sistemas multifásicos, a visualização do interior da célula passa a ser uma condição imprescindível.

As maiores dificuldades deste método são a retirada de amostras da célula sem provocar perturbações expressivas no estado de equilíbrio e o transporte das amostras até instrumentos de análise sem alterações na homogeneidade e composição. Vale ainda ressaltar que, quanto mais próxima a mistura estiver do seu ponto crítico, maiores serão os distúrbios causados durante a amostragem e, conseqüentemente, maiores serão os erros experimentais. Desta forma, este método não é recomendado para obtenção de dados nas proximidades do ponto crítico da mistura.

III.1.5 – Método com Recirculação

O principal aspecto deste método é a recirculação das fases leve e/ou pesada através de tubulações externas. A recirculação de uma ou mais fases é realizada com auxílio de bombas de alta pressão.

Uma das principais vantagens do método com recirculação é a redução do tempo para que o sistema atinja o equilíbrio. Outra melhoria, é que a amostragem torna-se mais fácil e segura. Para tanto, pressupõe-se que as fases contidas nos *loops* externos representem segmentos das fases em equilíbrio já separadas. Logo, pequenas porções dessas fases podem ser isoladas com o auxílio de válvulas de injeção, procedendo com a subsequente despressurização e análise das mesmas.

As melhorias incorporadas a este método levam também a uma maior complexidade na construção e operação do equipamento, bem como a um aumento apreciável do custo total da unidade.

III.1.6 – Considerações Finais sobre Métodos Experimentais

Analisando as diversas metodologias experimentais que vêm sendo aplicadas ao equilíbrio de fases a altas pressões, pode-se dizer que elas são complementares quanto à aplicação, pois cada uma contém peculiaridades que as fazem mais eficazes para determinados tipos de análises. Por exemplo, o método mais simples e, certamente, de menor custo é o método dinâmico extrativo; porém, este método não permite a obtenção de dados precisos de sistemas muito voláteis, multicomponentes ou multifásicos. Por outro lado, para sistemas contendo uma fase sólida, esta técnica fornece dados satisfatórios. Os métodos analíticos (estático ou de circulação) são mais potentes quanto à análise dos componentes envolvidos na mensuração. Entretanto, pode-se dizer que em alta pressão o maior problema existente é exatamente a amostragem, devido à sensibilidade do sistema às variáveis envolvidas. Se o experimentalista dispuser de um sistema de amostragem e análise adequada, estas metodologias são seguras para a medida de praticamente qualquer tipo de sistema. A análise próxima do ponto crítico também é um problema delicado, devido a grandes variações na densidade do sistema com pequenas perturbações em temperatura e pressão. Assim, nesta região, o método estático sintético é o mais aconselhado devido à não necessidade da retirada de amostras. Por outro lado, sistemas multifásicos são precariamente tratados neste tipo de aparato.

Em suma, antes de optar por uma metodologia experimental, deve-se ter em mente exatamente que tipo de sistema está em observação e que tipo de informação se está buscando. Não se pode esquecer de um fator primordial, que muitas vezes dita a metodologia experimental: custo. Quanto mais sofisticada for a metodologia (adição de controladores de pressão automáticos, válvulas de amostragem, cromatografia em linha, adição de visores às células), maior será o custo.

Nos trabalhos sobre o equilíbrio de fases a altas pressões com óleos essenciais de citros, verifica-se uma preferência pelo método estático sintético, que tem como principais vantagens a dispensa na retirada de amostras das fases em equilíbrio, sendo possível determinar a composição das fases indiretamente, e a utilização de quantidades mínimas de solvente e soluto, reduzindo custos.

III.2 – SISTEMAS ENVOLVENDO ÓLEOS ESSENCIAIS DE CITROS

Uma abordagem para prever o comportamento de fases de uma mistura multicomponente, é realizar tal previsão a partir de medidas experimentais de sistemas

binários. Porém, quando a quantidade de compostos presentes na mistura é bastante significativa, tornando muito onerosa a previsão de tal comportamento para todos os sistemas binários, faz-se necessário considerar a mistura como um pseudocomponente. Uma abordagem típica no estudo da desterpenação e fracionamento de óleos essenciais de citros utilizando CO₂ supercrítico, é considerá-lo como uma mistura sintética dos seus componentes mais representativos (Stuart, 1999).

Os óleos essenciais são na verdade uma mistura complexa de hidrocarbonetos terpênicos, terpenos oxigenados e compostos não-voláteis, sendo, portanto, uma abordagem extremamente simplista a caracterização de um óleo através apenas de alguns compostos mais representativos. De fato, em seu trabalho, Vieira de Melo (1997) conclui através do estudo da seletividade, calculada com os sistemas binários CO₂-limoneno e CO₂-linalol e o sistema ternário CO₂-limoneno-linalol, que as interações moleculares entre o limoneno e o linalol não são desprezíveis. Assim, uma investigação mais realística do comportamento de fases a altas pressões, deveria também ser realizada com o próprio óleo, ao invés dos componentes chaves do mesmo.

Devido ao enorme interesse no estudo do equilíbrio de fases envolvendo óleos essenciais de citros e alguns componentes chave em CO₂ supercrítico, a seguir será apresentada uma revisão sobre sistemas binários e ternários com alguns óleos essenciais de citros utilizando dióxido de carbono como solvente.

O sistema CO₂-limoneno tem sido exaustivamente estudado por vários grupos de pesquisadores há algum tempo, havendo uma quantidade relativamente abundante de dados experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões relativos a este sistema. Por exemplo, Gam-se e Marr (2000), estudaram o comportamento de fases do sistema CO₂-limoneno utilizando o método dinâmico analítico para obtenção de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor na faixa de temperatura de 303 a 323 K e pressões de 43 a 84 bar.

Raeissi e Peters (2001) mediram as pressões de bolha do sistema binário CO₂-linalol em temperaturas de 283 a 371 K e pressões de 14 a 147 bar, utilizando o método estático sintético.

Fonseca *et al.* (2003), por sua vez, avaliaram o comportamento de fases dos sistemas ternários CO₂-limoneno-citral e CO₂-limoneno-linalol na temperatura de 323,2 K e pressões próximas a pressão crítica das misturas, utilizando para tal o método estático.

Também são encontrados alguns estudos com outros componentes normalmente presentes em óleos essenciais. Pavlíček e Richter (1993), investigaram o equilíbrio líquido-

vapor do sistema CO₂- α -pineno nas temperaturas de 313, 323 e 328 K e em pressões de 35 até 100 bar. Pavlícek e Wagner (1993) estudaram o equilíbrio líquido-vapor do sistema CO₂-p-cimeno nas temperaturas de 313 e 323 K e numa faixa de pressão de 40 a 100 bar. Di Giacomo et al. (1989) mediram a solubilidade de limoneno, citral e suas misturas em CO₂ supercrítico na faixa de temperatura de 308,2 a 323,2 K e numa faixa de pressão de 30 até 110 bar. Francisco e Sivik (2002) utilizaram o método dinâmico para medir a solubilidade de 1,8-cineol, α -pineno, limoneno, suas misturas e o óleo da folha de eucalipto em CO₂ supercrítico nas temperaturas de 313,15 e 333,15 K e nas pressões de 80, 100, 150 e 250 bar.

Budich e Brunner (1999), conduziram estudos experimentais para a determinação do equilíbrio de fases do sistema CO₂-óleo da casca de laranja através do método estático analítico. Em tal trabalho, o óleo é considerado um pseudocomponente, em que somente os componentes em maior proporção são considerados, dentre os quais o limoneno e o linalol, 95,23% e 0,5% em composição mássica, respectivamente.

O sistema envolvendo CO₂-óleo da casca de laranja também foi estudado por Oliveira *et al.*, 2000. Neste trabalho, os autores utilizaram uma célula de volume variável para determinação do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões do sistema nas temperaturas de 323,15, 328,15, 333,15 e 338,15 K e em composições globais de 0,35 até 0,98% p/p. Os dados experimentais foram modelados usando a equação de estado cúbica de Peng-Robinson com regra de mistura quadrática de van der Waals.

Corazza *et al.* (2003), apresentam um estudo experimental do comportamento de fases a altas pressões para CO₂ e óleo essencial de cravo, onde foram levados em consideração apenas os quatro compostos mais representativos (eugenol, β -cariofileno, α -humuleno e eugenol acetato). Os autores verificaram transições de fase do tipo líquido-líquido nas temperaturas mais elevadas. Os experimentos foram conduzidos em temperaturas de 303, 313 e 328 K e pressões entre 58 a 109 bar.

La Fuente e Bottini (2000) apresentam um trabalho no qual mediram dados experimentais de CO₂-óleo essencial de limão. Os autores relatam o equilíbrio líquido-vapor do sistema, para o qual utilizaram a metodologia estática sintética, em faixas de temperatura e pressão de 303 a 313 K e 4,4 a 87,5 bar, respectivamente. Estes pesquisadores também modelaram os dados experimentais utilizando a EDE-SRK com uma regra de mistura quadrática a dois parâmetros ajustáveis para toda a faixa de temperatura estudada,

considerando este óleo como um pseudocomponente, levando em consideração os principais componentes.

Diferentemente de La Fuente e Bottini (2000), que somente relataram o equilíbrio líquido-vapor no sistema estudado, observou-se neste trabalho a presença de três tipos de equilíbrio de fases no sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti: equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio líquido-líquido e equilíbrio líquido-líquido-vapor nas regiões de temperatura e pressão avaliadas. Tais variações possivelmente ocorrem devido as diferenças de composição entre os óleos essenciais.

A pesquisa bibliográfica efetuada durante a execução deste trabalho não deparou com nenhuma referência sobre o equilíbrio de fases de óleo essencial de bergamota com dióxido de carbono supercrítico, nem tão pouco, trabalhos sobre o comportamento de fases do sistema CO₂-linalil acetato, um dos componentes majoritários do óleo de bergamota. Porém, existem alguns trabalhos sobre extração supercrítica do óleo essencial de bergamota, como o de Poiana *et al.* (1999), que estudaram a cinética de extração do óleo da casca de bergamota e seus compostos com CO₂ supercrítico. Também Reverchon *et al.* (1995), investigaram a desorção do óleo da casca de bergamota em CO₂ supercrítico e Goto *et al.* (2002), analisaram a extração contracorrente por CO₂ supercrítico para o fracionamento do óleo de bergamota.

III.3 – MODELAGEM TERMODINÂMICA

O objetivo da modelagem termodinâmica é representar, através de um modelo matemático, o comportamento do equilíbrio de fases através das variáveis termodinâmicas envolvidas. Basicamente, são representadas as condições dos componentes de uma determinada mistura, em todas as fases que se encontram em equilíbrio, a uma determinada condição de temperatura e de pressão. Diferentes concepções de equilíbrio de fases estão presentes quando se trata dos processos de separação com fluidos supercríticos, que dependem do estado físico em que se encontra a matéria-prima nas condições de processamento. O equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio sólido-fluido englobam a grande maioria dos casos. Alternativamente, também é verificada a existência de alguns exemplos de equilíbrio sólido-líquido-vapor (Lemert e Johnston, 1991, Rocha *et al.*, 1996), equilíbrio líquido-líquido-fluido (Wendland *et al.*, 1994) e equilíbrio sólido-líquido-líquido-vapor (Chung e Shing, 1992) (citados por Cassel, 1998). O desenvolvimento de equações

para descrever o comportamento de fases em sistemas que possuam macromoléculas constitui-se em tarefa de intensa e contínua pesquisa. A questão chave é que a arquitetura molecular não esférica exerce grande influência no comportamento termodinâmico macroscópico das soluções e, portanto, o equilíbrio de fases da solução depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas de soluto e solvente (Kiao *et al.*, 1996).

Os modelos termodinâmicos empregados para o cálculo do comportamento de fases em sistemas a altas pressões podem ser divididos em três grandes grupos: equações de estado cúbicas, modelos de rede e modelos de perturbação.

O primeiro grupo, corresponde às equações de estado do tipo van der Waals, conhecidas como equações cúbicas, tanto nas suas formas originais quanto nas suas formas modificadas. São modelos simples e eficientes para a correlação de dados experimentais. Neste grupo destacam-se as equações de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) e Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1984), podendo-se afirmar que estas integram o grupo dos modelos mais utilizados na representação do equilíbrio de fases a altas pressões.

Cabe salientar que estudos envolvendo óleos essenciais de citros ainda possuem grande importância, sendo necessária à identificação e caracterização química dos óleos essenciais, como também a determinação do comportamento de fases a altas pressões. O estudo do comportamento de fases envolvendo compostos presentes em tais óleos é de grande importância, pois há a necessidade de obtenção de parâmetros de interação para a abordagem multicomponente, possibilitando uma melhor correlação na modelagem termodinâmica de sistemas que contenham vários compostos em quantidades consideráveis, como é o caso dos óleos essenciais estudados neste trabalho.

Além disso, apesar do advento dos modelos de perturbação nos últimos anos, neste trabalho será abordada a modelagem termodinâmica através de equações de estado cúbicas, utilizando-se as equações de estado de Peng-Robinson (PR) e de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com regra de mistura quadrática de van der Waals. Apesar da simplicidade das equações de estado cúbicas, elas integram o grupo dos modelos mais usados na representação do equilíbrio de fases de sistemas envolvendo CO₂ e óleos essenciais de citros a altas pressões, correlacionando de forma satisfatória os dados experimentais dos sistemas verificados na literatura.

IV – MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo é dedicado à parte experimental do trabalho. Inicialmente, são apresentadas descrições dos materiais utilizados, do aparato experimental e do procedimento para obtenção dos dados experimentais.

Na seqüência, os testes realizados para validação da unidade são discutidos e, por fim, são apresentados os resultados experimentais obtidos para os sistemas CO₂-óleo de limão Taiti, CO₂-óleo de bergamota e CO₂-linalil acetato.

IV.1 – MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1.1 – Materiais

Os óleos essenciais utilizados foram gentilmente cedidos pela empresa BIO CITRUS LTDA. Os óleos foram obtidos por prensagem e submetidos a análise por cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC/MS). As caracterizações químicas dos óleos de limão Taiti e bergamota e seus cromatogramas são apresentados no Apêndice A.

O dióxido de carbono (CO₂) (White Martins S. A.) utilizado possui pureza mínima de 99,9% na fase líquida. O linalil acetato (Sigma-Aldrich) possui pureza superior a 95% p/p.

IV.1.2 – Aparato Experimental

As medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões realizadas neste trabalho foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização, baseada no método estático sintético. A unidade experimental é esquematicamente apresentada na Figura IV.1, enquanto que uma vista geral é mostrada na Figura IV.2.

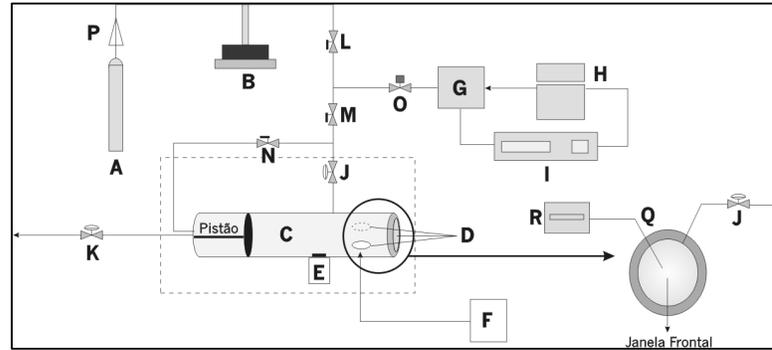


Figura IV.1 – Diagrama esquemático do aparato experimental.



Figura IV.2 – Vista geral da unidade experimental.

Os componentes da unidade são descritos em detalhes a seguir:

- A** Reservatório de solvente. Os cilindros de solvente possuem um tubo pescador para obtenção direta do solvente da fase líquida.
- B** Bomba de alta pressão. Para a medida de equilíbrio de fases nesta técnica, é necessário um equipamento que permita a quantificação da massa de fluido deslocada e que sirva para manipular a pressão do sistema. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois possuem um cilindro interno onde pode ser computado o volume ou massa de fluido e, ao mesmo tempo, permite a pressurização e despressurização do sistema a medida que este fluido é deslocado neste reservatório. Neste trabalho foi

empregada uma bomba do tipo seringa (Marca ISCO, Modelo 260D) que possui um cilindro com volume interno de 260 mL, pressão de trabalho de até 500 bar e fluxo de até 107 mL/min. O cilindro da bomba é encamisado, o que possibilita a manutenção da temperatura do reservatório em um valor pré-determinado com auxílio de um banho de recirculação (Marca QUIMIS, Modelo 214M2).

C Célula de equilíbrio de volume variável. A célula de equilíbrio foi construída em aço inox 316L, possuindo um diâmetro interno de 17,2mm e comprimento de 146,5mm. No interior da célula existe um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. O pistão (diâmetro de 17mm e comprimento total de 28mm) é construído em aço inox 316L e possui dois anéis de buna N para perfeita vedação. O volume máximo da célula de equilíbrio (medido por pipetagem de água) é de 28,5 mL. As Figuras IV.2 e IV.3 apresentam detalhes da célula de equilíbrio e do pistão, respectivamente.



Figura IV.3 – Célula de equilíbrio de volume variável.

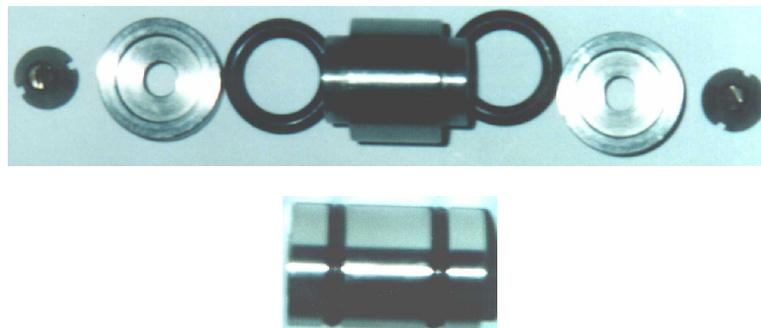


Figura IV.4 – Pistão utilizado na célula de equilíbrio.

D Visores. A célula possui três janelas de safira, sendo 2 laterais ($\phi = 10\text{mm}$) e 1 frontal ($\phi = 25\text{mm}$), para possibilitar a visualização no interior da célula de equilíbrio.

Os anéis de teflon apresentados nesta figura são indicados para temperaturas baixas (temperatura ambiente); para temperaturas mais elevadas (superiores a 343,15 K), os anéis de teflon podem deformar e causar vazamentos no sistema e/ou trincas nas janelas, colocando em risco a operação do equipamento. Desta forma, o anel de teflon é substituído por um de buna N e o anel de delrin por um anel de cobre. Toda a discussão acima (posição da janela/anéis e material dos anéis) vale tanto para o visor frontal como para os laterais.

E Sistema de Agitação. Para acelerar o alcance do equilíbrio, é inserida dentro da célula uma pequena barra magnética coberta com teflon, acionada por um agitador magnético (Marca VELP – Scientifica) colocado logo abaixo da célula de equilíbrio.

F Fonte de Luz. Neste trabalho será utilizado um feixe de luz branca entre as janelas laterais da célula de equilíbrio, para auxiliar a visualização das transições de fases no interior da célula.

G,H,I Sistema para monitoramento da pressão. Será utilizado um transdutor de pressão absoluto (G) (Marca SMAR, Modelo LD301 A-5) com faixa de operação de 0-250 bar para medida da pressão do sistema. De acordo com especificação de fábrica, a precisão do equipamento é de 0,125% da faixa operacional (0,314 bar). Os valores de pressão foram observados em um monitorador (H) (Cartucho Hart, Marca SMAR, Modelo LZ64). Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em voltagem contínua entre 12 e 30 V.

J,K Válvulas Métricas. As válvulas em questão permitem uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulação do fluxo de fluido através delas. Válvulas métricas foram colocadas nestas posições (J: alimentação de solvente e K: descarga do sistema) com o intuito de evitar o efeito *Joule-Thompson*. Ambas as válvulas J e K são “*Union Bonnet Metering Valves*” (Marca HOKE, Modelo 1315G4Y) com pressão de trabalho de até 415atm à temperatura ambiente.

L,M,N Válvulas de Esfera. A função das válvulas de esfera é apenas de interromper o fluxo em uma determinada linha. As válvulas empregadas na unidade são do tipo “*Trunnion Ball Valves*” (Marca WHITEY, Modelo SS-83KF4), com pressão de trabalho de até 420,5 bar, à temperatura ambiente. Válvula L: serve para isolar a unidade da bomba de alta pressão durante a montagem e desmontagem da célula de equilíbrio. Válvula M: serve para isolar a câmara do transdutor durante o processo de descarga do sistema. A função principal desta

válvula é impedir que qualquer quantidade de soluto entrasse na câmara do transdutor. Válvula N: sua função é impedir a passagem de fluxo para o fundo da célula durante o processo de carga do solvente ao sistema.

O Válvula de Alívio. Por medida de segurança, todo equipamento que trabalha a alta pressão deve ter pelo menos uma válvula de alívio. Estas válvulas de alívio possuem uma faixa de abertura, que pode ser regulada, a partir da qual a válvula deixa o fluido passar. Após a redução da pressão do sistema, a válvula fecha mecanicamente. A válvula a ser utilizada neste trabalho (Marca NUPRO, Modelo SS-4RSA – série vermelha), possui uma faixa de abertura entre 278,6 e 344,5 bar e foi ajustada para dar passagem em torno de 303,9 bar.

P Válvula de uma via (*check-valve*). A função desta válvula é permitir o fluxo em apenas um sentido. Neste trabalho foi inserida uma válvula (Marca ISCO, Modelo 60-2253-240) entre o cilindro de solvente e a bomba de alta pressão, com o intuito de evitar que pressões elevadas (pressão do experimento) sejam aplicadas na válvula do reservatório de solvente.

Q,R Controle da temperatura. Para o monitoramento da temperatura do sistema foi inserido um termopar (Q) (Fe-Co tipo J) diretamente no interior da solução. A leitura da temperatura será realizada em um indicador de temperatura (R) (Marca DIGI Mec, Modelo CLTV/6). O controle da temperatura no interior da célula foi realizado através de uma manta de aquecimento (Marca FISATON), acoplada a um controlador de temperatura PID (Marca COEL, Modelo HW 1450). Tal sistema permite o controle da temperatura com precisão de 273,65 K.

IV.1.3 – Procedimento Experimental

Na metodologia estática sintética aqui empregada, deve-se conhecer a composição global do sistema em estudo. A carga do soluto é simples: dependendo da composição global desejada, uma quantidade de soluto é pesada em uma balança de precisão (Marca GIBERTINI, Modelo E154 com precisão de 0,0001g) e carregada dentro da célula. A carga de solvente envolve algumas etapas, sendo a primeira a transferência do solvente do reservatório para a câmara interna da bomba. Deve-se provê-la de uma quantidade adequada de solvente, já que o próprio solvente será utilizado como fluido pressurizador.

Em uma determinada pressão e temperatura, o indicador da bomba de seringa mostra o volume de solvente dentro de sua câmara. Para uma medida precisa do volume deslocado, o solvente deve ser mantido como líquido comprimido. A massa de solvente a ser adicionada é computada com base no decréscimo do volume interno da bomba. Para tal, é necessário conhecer a densidade do solvente como líquido comprimido na pressão e temperatura do cilindro da bomba. Os valores da densidade do CO₂ na forma de líquido foram obtidos no trabalho de Angus *et al.*, (1976).

Antes da adição do solvente, todas as linhas e a célula devem ser evacuadas com o solvente a baixa pressão para remover o ar remanescente. Em seguida, a bomba é programada para trabalhar em modo de pressão constante e uma pressão determinada é selecionada, sendo a temperatura para a carga ajustada pelo banho termostático (290 K). Nesta etapa, as válvulas de esfera L e M estão abertas, enquanto que a válvula N é mantida fechada, para evitar a passagem de solvente para o fundo da célula. A válvula métrica J é mantida fechada até a estabilização do sistema. Uma vez que o sistema estava estabilizado, a válvula métrica J é aberta lentamente, permitindo a entrada de solvente na célula, até que o volume da câmara da bomba atinja o valor pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da célula de equilíbrio. A pressão do sistema é então reduzida e, com a válvula métrica K fechada, a válvula de esfera N é aberta para permitir que o solvente entre em contato com o fundo da célula. A pressão do sistema é aumentada, definindo-se valores maiores na bomba de seringa que, ao transferir mais fluido para o sistema, pressiona o fundo do pistão, aumentando a pressão da solução dentro da célula de equilíbrio.

A partir deste ponto, o conteúdo da célula é continuamente agitado por meio de um agitador magnético colocado abaixo da célula e um “peixinho”, inserido em seu interior. O sistema de controle da temperatura é então ligado e a temperatura da solução no interior da célula é captada pelo termopar (Q) dentro da célula e monitorada pelo indicador de temperatura (R). Quando a temperatura está estabilizada no valor desejado para o experimento, a pressão é aumentada, com auxílio da bomba de seringa, até a visualização de apenas uma única fase no interior da célula de equilíbrio, atingindo o ponto 1 na Figura IV.5. Neste momento, o sistema é deixado estabilizar por cerca de 30 minutos. Mantendo-se a temperatura constante e a solução sob agitação, a pressão é vagarosamente reduzida (3 a 5 bar/min) até que ocorra o turvamento ou formação de bolhas na solução (transição de fases), ponto 2 na Figura IV.5. Após a transição de fases, o sistema é permitido estabilizar por alguns minutos para identificação do tipo de transição e da interface entre as fases

segregadas. Após isso, todo o procedimento deve ser repetido por no mínimo quatro vezes para que se possa avaliar a repetibilidade da metodologia experimental.

Após a medida do ponto experimental na maior temperatura, o sistema de aquecimento é desligado para acelerar o decréscimo da temperatura até outro valor desejado, e então todo o procedimento é repetido. Desta forma, para uma composição global constante, é possível obter uma curva P-T para o sistema em estudo. Uma típica corrida, onde são medidas as transições de fase para cinco temperaturas diferentes, demanda em torno de 8 a 10 horas.

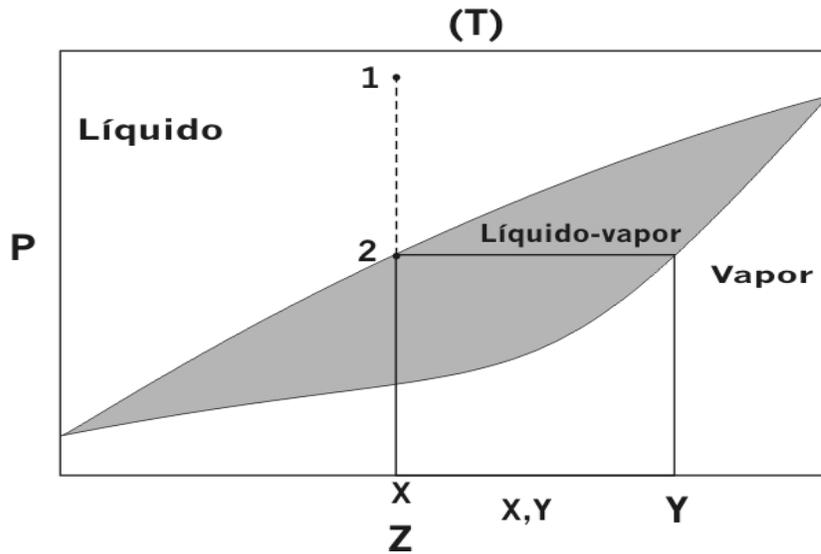


Figura IV.5 – Transição de fases líquido-vapor em um diagrama P-x. P ≡ pressão; T ≡ temperatura; z ≡ composição global; x,y ≡ composição nas fases líquida e vapor, respectivamente.

IV.2 – TESTES PRELIMINARES

Para verificar a repetibilidade e confiabilidade que a unidade e o procedimento experimental propiciam, testes preliminares foram realizados usando o procedimento descrito anteriormente. O teste se constitui na tentativa de reprodução de uma curva de equilíbrio de fases de uma mistura binária. O sistema utilizado foi CO₂-etanol (Sigma, pureza mínima 99,9%) a 313 K, em função da disponibilidade de dados experimentais na literatura.

A Figura IV.6, apresenta a comparação dos dados obtidos a partir da unidade proposta com dados reportados na literatura (Chang *et al.*, 1997; Suzuki *et al.*, 1990; Day *et al.*, 1996). Os valores de pressão reportados são uma média de triplicatas, os quais apresentam um desvio padrão da ordem de 0,5 bar. Analisando esta figura, observa-se que, apesar de existir alguma divergência entre os dados experimentais, pode-se concluir que o aparato e o procedimento experimental são adequados para a obtenção dos dados experimentais de equilíbrio de fases.

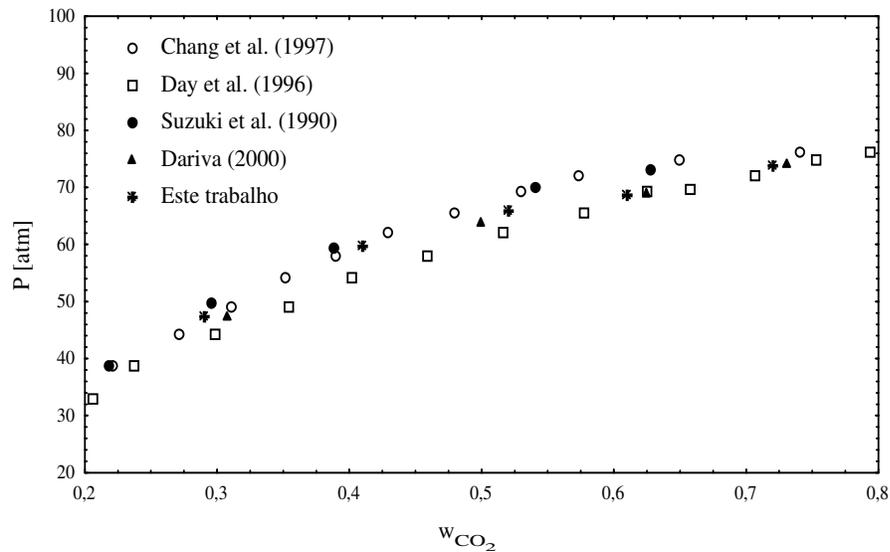


Figura IV.6 – Comparação com dados experimentais da literatura do sistema CO₂-etanol.

IV.3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Seguindo o procedimento experimental descrito na seção IV.1.3, foram obtidos dados experimentais de equilíbrio de fases para os seguintes sistemas: CO₂-óleo essencial de limão Taiti, CO₂-óleo essencial de bergamota e CO₂-linalil acetato a 313, 323, 333 e 343 K.

Os resultados experimentais para estes sistemas são apresentados nas seções subseqüentes, mostrando os resultados de pressão e o tipo de transição de fases verificados a cada temperatura e para determinados valores de composição do sistema.

IV.3.1 – Sistema CO₂-Óleo Essencial de Limão Taiti

A Tabela IV.1 apresenta os resultados experimentais de temperatura, pressão, desvio padrão em pressão e tipo de equilíbrio apresentado pelo sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti. Os valores de pressão mostrados na tabela são médias de quatro réplicas da pressão de transição para cada temperatura e composição. Este sistema apresentou três tipos distintos de equilíbrio de fases: equilíbrio líquido-vapor (ELV), equilíbrio líquido-líquido (ELL) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), com transições do tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO). As transições do tipo bolha foram caracterizadas pela formação de bolhas no topo da célula de equilíbrio, já a transição do tipo orvalho caracterizou-se pela turvação da solução e o aparecimento de pequenas gotículas na janela frontal ou na parte inferior da célula de equilíbrio.

O comportamento de ELV é descrito como sendo o surgimento de uma fase vapor no sistema, antes totalmente líquido. É caracterizado pelo aparecimento de pequenas bolhas no seio da mistura, com a formação subseqüente de uma fase transparente no topo da célula. Em concentrações mais altas de CO₂ no sistema, observa-se diferentes tipos de transição de fases. O comportamento ELL é caracterizado pelo aparecimento de duas fases líquidas no sistema. Este tipo de transição de fase ocorreu em faixas diferentes de concentração nas temperaturas testadas. Observa-se que com o aumento da temperatura, a região líquido-líquido inicia em concentrações mais baixas. Nas regiões de concentração onde ocorreram transições ELL, ocorreram também transições do tipo ELLV. Isto é, após ter ocorrido a transição ELL, provocava-se mais um decréscimo na pressão do sistema,

ocasionando o surgimento de uma terceira fase (vapor); passando assim o sistema, a ter três fases, uma fase vapor e duas fases líquidas.

Tabela IV.1 – Resultados experimentais do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti.

T = 313 K				
Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	17,75	0,21	PB	ELV
0,20	49,85	0,11	PB	ELV
0,30	64,40	0,19	PB	ELV
0,40	70,93	0,19	PB	ELV
0,50	75,68	0,37	PB	ELV
0,60	79,55	0,05	PB	ELV
0,70	81,43	0,46	PB	ELV
0,73	82,20	0,05	PB	ELV
0,75	83,84	0,13	PB	ELV
0,78	85,23	0,09	PB	ELV
0,80	84,90	0,43	PB	ELL
0,80	82,73	0,31		ELLV
0,83	99,84	0,54	PB	ELL
0,83	83,07	0,17		ELLV
0,85	115,68	1,03	PB	ELL
0,86	123,48	0,63	PB	ELL
0,90	130,20	0,50	PB	ELL
0,90	85,47	0,77		ELLV
0,92	133,30	0,05	PB	ELL
0,92	84,20	0,63		ELLV
0,95	132,00	1,19	PO	ELL
0,96	107,60	0,20	PO	ELL
0,96	82,95	0,15		ELLV
0,97	88,77	1,07	PO	ELL
0,98	81,83	0,87	PO	ELL

continuação da Tabela IV.1

T = 323 K				
Fração Mássica CO ₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	20,10	0,00	PB	ELV
0,20	57,70	0,64	PB	ELV
0,30	74,65	0,30	PB	ELV
0,40	85,70	0,32	PB	ELV
0,50	91,38	0,46	PB	ELV
0,60	97,68	0,31	PB	ELV
0,70	100,68	0,44	PB	ELV
0,73	102,90	0,29	PB	ELL
0,75	103,40	0,48	PB	ELL
0,75	99,53	0,12		ELLV
0,78	108,80	0,29	PB	ELL
0,78	100,43	0,41		ELLV
0,80	116,30	0,22	PB	ELL
0,80	99,9	0,33		ELLV
0,83	127,60	0,49	PB	ELL
0,83	100,63	0,40		ELLV
0,85	140,30	0,97	PB	ELL
0,86	144,20	0,97	PB	ELL
0,87	145,90	0,10	PB	ELL
0,87	100,65	0,15		ELLV
0,90	152,37	0,87	PB	ELL
0,90	102,73	3,03		ELLV
0,92	152,70	0,20	PB	ELL
0,92	99,7	0,30		ELLV
0,95	151,90	1,07	PO	ELL
0,96	139,40	0,29	PO	ELL
0,96	100,53	0,25		ELLV
0,97	115,28	1,04	PO	ELL
0,98	95,85	0,86	PO	ELL

continuação da Tabela IV.1

T = 333 K				
Fração Mássica CO ₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	22,75	0,15	PB	ELV
0,20	64,93	0,08	PB	ELV
0,30	85,50	0,12	PB	ELV
0,40	99,90	0,32	PB	ELV
0,50	108,80	0,32	PB	ELV
0,60	117,05	0,21	PB	ELV
0,70	123,58	0,53	PB	ELV
0,73	127,00	0,14	PB	ELL
0,73	121,37	0,93		ELLV
0,75	128,17	0,21	PB	ELL
0,75	122,43	0,05		ELLV
0,78	133,93	0,87	PB	ELL
0,78	121,67	0,52		ELLV
0,80	140,37	0,83	PB	ELL
0,80	121,87	0,17		ELLV
0,83	151,20	0,59	PB	ELL
0,83	121,77	0,57		ELLV
0,85	162,60	1,05	PB	ELL
0,86	165,43	0,37	PB	ELL
0,87	166,70	0,29	PB	ELL
0,87	123,40	0,33		ELLV
0,90	173,55	1,28	PB	ELL
0,90	128,13	4,84		ELLV
0,92	174,70	0,29	PB	ELL
0,92	123,60	0,36		ELLV
0,95	169,18	1,17	PO	ELL
0,96	156,17	0,29	PO	ELL
0,96	121,13	0,19		ELLV
0,97	134,43	0,29	PO	ELL
0,98	113,63	1,11	PO	ELL

continuação da Tabela IV.1

T = 343 K				
Fração Mássica CO ₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	25,25	0,73	PB	ELV
0,20	74,40	0,07	PB	ELV
0,30	96,40	0,28	PB	ELV
0,40	113,70	0,21	PB	ELV
0,50	126,25	0,34	PB	ELV
0,60	137,05	0,17	PB	ELV
0,70	146,15	0,17	PB	ELV
0,73	147,35	0,15	PB	ELL
0,73	140,7	0,65		ELLV
0,75	148,27	0,17	PB	ELL
0,75	141,73	0,66		ELLV
0,78	156,73	0,13	PB	ELL
0,78	140,47	0,46		ELLV
0,80	160,73	0,21	PB	ELL
0,80	140,53	0,45		ELLV
0,83	171,95	0,65	PB	ELL
0,83	139,5	0,20		ELLV
0,85	181,08	0,88	PB	ELL
0,86	184,50	0,27	PB	ELL
0,87	185,97	0,25	PB	ELL
0,87	140,13	0,25		ELLV
0,90	187,93	1,81	PB	ELL
0,90	143,63	5,16		ELLV
0,92	190,67	0,66	PB	ELL
0,92	139,67	0,42		ELLV
0,95	185,50	1,27	PO	ELL
0,96	175,67	0,17	PO	ELL
0,96	140,87	0,82		ELLV
0,97	155,77	0,45	PO	ELL
0,98	132,70	0,90	PO	ELL

Na Figura IV.7, é apresentado o diagrama P-w experimental nas temperaturas de 313 a 343 K e em concentrações mássicas (w) de 5 a 98% de CO_2 . Nesta figura, pode ser observado claramente a presença de ELL em uma determinada faixa de composição de solvente, que vai de aproximadamente 80 até 98% em massa na temperatura de 313 K. A medida que a temperatura aumenta, observa-se um deslocamento no início da transição ELL, ocorrendo este tipo de transição em concentrações um pouco menores de solvente também, o ponto crítico da mistura se desloca em direção ao ponto crítico deste com a diminuição da temperatura. Transições do tipo ELL são um tanto atípico em sistemas contendo óleos essenciais, provavelmente devido ao fato do óleo de limão não possuir compostos de cadeia muito longa. Este tipo de fenômeno ocorre normalmente quando se tem um sistema com alta assimetria molecular. Porém, alguns pesquisadores relatam que este fenômeno pode ocorrer em misturas binárias que contenham álcoois.

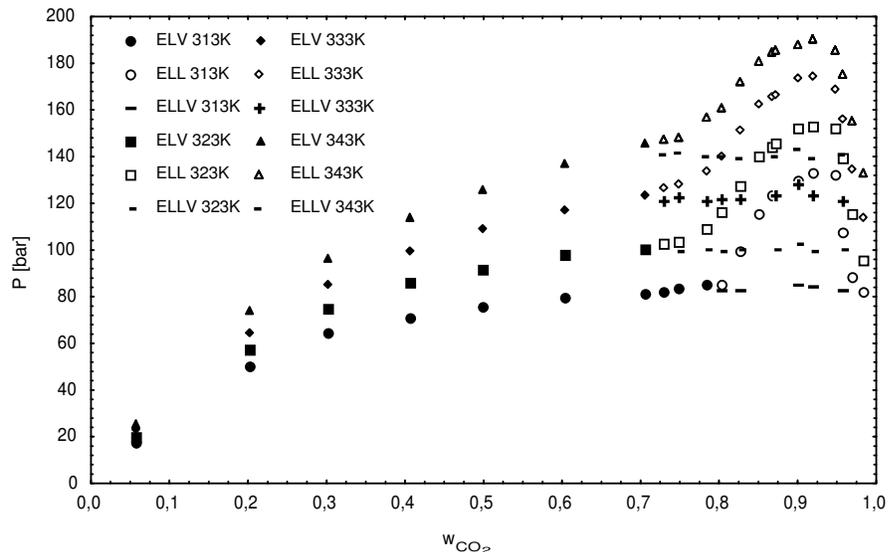


Figura IV.7 – Diagrama P-w para o sistema CO_2 -óleo essencial de limão Taiti.

Em uma visão mais detalhada da Figura IV.7 nota-se que nas regiões de concentração onde ocorre o equilíbrio líquido-líquido (ELL), a pressão de transição é extremamente dependente da composição. Por exemplo, se a composição variar 5% a temperatura constante, a pressão de transição sofre oscilações de cerca de 40 bar. A mesma variação não é tão acentuada nas faixas de composição onde ocorre o equilíbrio líquido-vapor (ELV).

Na Figura IV.8, onde apresenta-se o comportamento P-T do ELV do sistema CO_2 -óleo essencial de limão Taiti, pode-se constatar que nas concentrações baixas de solvente, a

temperatura não exerce uma influência significativa nas pressões de transição, pois o aumento da temperatura ocasiona um pequeno incremento na pressão, com variações na ordem de 2 a 3 bar. Em concentrações mais altas, o aumento da temperatura induz a um aumento maior da pressão, aproximadamente 20 bar.

Na Figura IV.9 se visualiza o diagrama P-T do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti onde é possível observar as linhas de equilíbrio líquido-líquido e líquido-líquido-vapor além do equilíbrio líquido-vapor da concentração de 75% p/p de CO₂. Verifica-se que um aumento da composição altera significativamente as pressões de transição líquido-líquido.

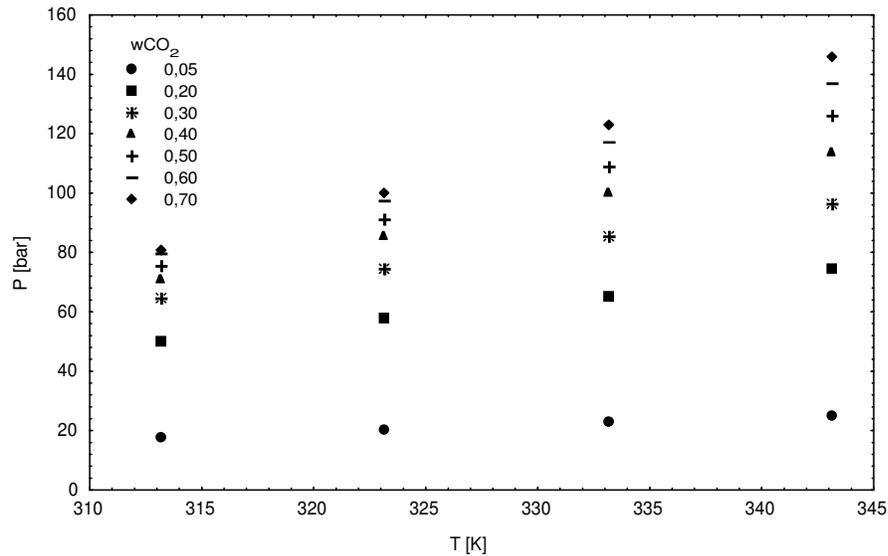


Figura IV.8 – Diagrama P-T de equilíbrio líquido-vapor do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti.

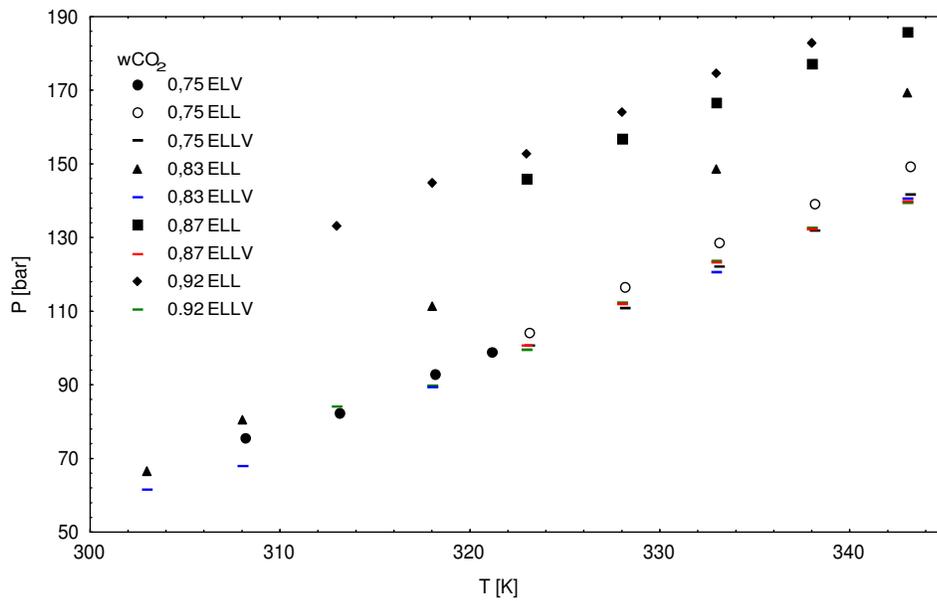


Figura IV.9 – Diagrama P-T focando o ELL e ELLV do sistema CO₂-óleo essencial de Limão Taiti.

IV.3.2 – Sistema CO₂-Óleo Essencial de Bergamota

Na Tabela IV.2 são apresentados os dados experimentais de temperatura, pressão, desvio padrão e tipo de equilíbrio para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota. Os valores das pressões de transição são médias de quatro replicatas para cada composição e temperatura avaliada.

Tabela IV.2 – Resultados experimentais do sistema CO₂-óleo essencial de bergamota.

T = 313 K				
Fração Mássica CO ₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	22,13	0,08	PB	ELV
0,20	50,05	0,18	PB	ELV
0,30	60,10	0,07	PB	ELV
0,40	66,73	0,11	PB	ELV

continuação da Tabela IV.2

0,60	78,80	0,08	PB	ELV
0,70	78,85	0,27	PB	ELV
0,75	80,48	0,15	PB	ELV
0,80	81,35	0,11	PB	ELV
0,83	84,63	0,11	PB	ELL
0,85	86,37	0,12	PB	ELL
0,85	81,30	0,08		ELLV
0,87	90,50	0,19	PB	ELL
0,87	82,55	0,11		ELLV
0,90	86,73	0,05	PO	ELL
0,90	82,47	0,12		ELLV
0,92	83,88	0,08	PO	ELL
0,92	82,50	0,10		ELLV
0,95	84,00	0,36	PO	ELV
0,98	83,25	0,18	PO	ELV

T = 323 K

Fração Mássica CO ₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	24,23	0,04	PB	ELV
0,20	56,65	0,18	PB	ELV
0,30	70,40	0,10	PB	ELV
0,40	79,08	0,13	PB	ELV
0,60	95,87	0,05	PB	ELV
0,70	97,53	0,23	PB	ELV
0,75	97,80	0,07	PB	ELV
0,80	99,63	0,29	PB	ELV
0,83	108,73	0,29	PB	ELL
0,85	112,17	0,34	PB	ELL
0,85	99,00	0,08		ELLV
0,87	121,15	0,27	PB	ELL
0,87	100,85	0,18		ELLV
0,90	110,63	0,13	PO	ELL
0,90	100,00	0,10		ELLV

continuação da Tabela IV.2

0,92	104,68	0,15	PO	ELL
0,95	100,70	0,83	PO	ELV
0,98	102,25	0,18	PO	ELV

T = 333 K

Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	26,20	0,07	PB	ELV
0,20	60,60	0,81	PB	ELV
0,30	79,90	0,16	PB	ELV
0,40	92,50	0,16	PB	ELV
0,60	114,58	0,33	PB	ELV
0,70	117,63	0,26	PB	ELV
0,75	119,83	0,11	PB	ELV
0,80	122,95	0,32	PB	ELL
0,83	135,00	0,25	PB	ELL
0,85	136,23	0,33	PB	ELL
0,87	140,45	0,69	PB	ELL
0,90	132,10	0,12	PO	ELL
0,92	128,83	0,26	PO	ELL
0,95	116,43	0,60	PO	ELV
0,98	112,30	0,33	PO	ELV

T = 343 K

Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,05	27,50	0,07	PB	ELV
0,20	68,10	0,07	PB	ELV
0,30	89,78	0,13	PB	ELV
0,40	105,90	0,10	PB	ELV
0,60	132,53	0,40	PB	ELV
0,70	136,60	0,19	PB	ELV
0,75	138,78	0,08	PB	ELV
0,80	140,18	0,30	PB	ELL
0,83	156,83	0,15	PB	ELL

continuação da Tabela IV.2

0,85	158,97	0,17	PB	ELL
0,87	164,85	0,65	PB	ELL
0,90	151,55	0,15	PO	ELL
0,92	148,67	0,17	PO	ELL
0,95	136,77	1,31	PO	ELV

Na Figura IV.10 é apresentado o diagrama de equilíbrio de fases do sistema CO₂-óleo essencial de bergamota. O sistema apresentou os mesmos tipos de transições de fases do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti: ELV, ELL e ELLV; porém em faixas de concentração e pressão distintas. Na região de equilíbrio líquido-líquido ocorre uma variação menor da pressão com o aumento da composição do sistema quando comparado ao sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti. Apesar de menos evidenciado, ocorre também um deslocamento no início da transição ELL, ocorrendo em concentrações um pouco menores de solvente, nas temperaturas mais altas, indicando que o ponto crítico da mistura se desloca em direção ao ponto crítico do solvente com a diminuição da temperatura.

Cabe salientar, que devido às dificuldades de visualização das transições de fases deste sistema, as transições do ELLV foram observadas satisfatoriamente apenas nas isotermas de 313 e 323 K.

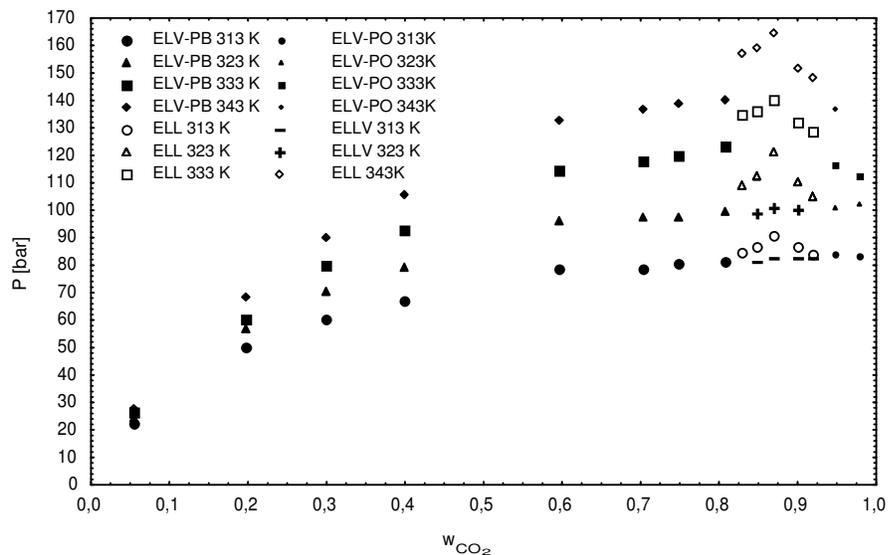


Figura IV.10 – Diagrama P-w para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota.

Na Figura IV.11, pode-se observar o diagrama P-T para alguns valores de composição, demonstrando que à baixas concentrações de solvente, a temperatura não possui influência significativa nas pressões de transição, intensificando seu efeito em concentrações maiores de solvente.

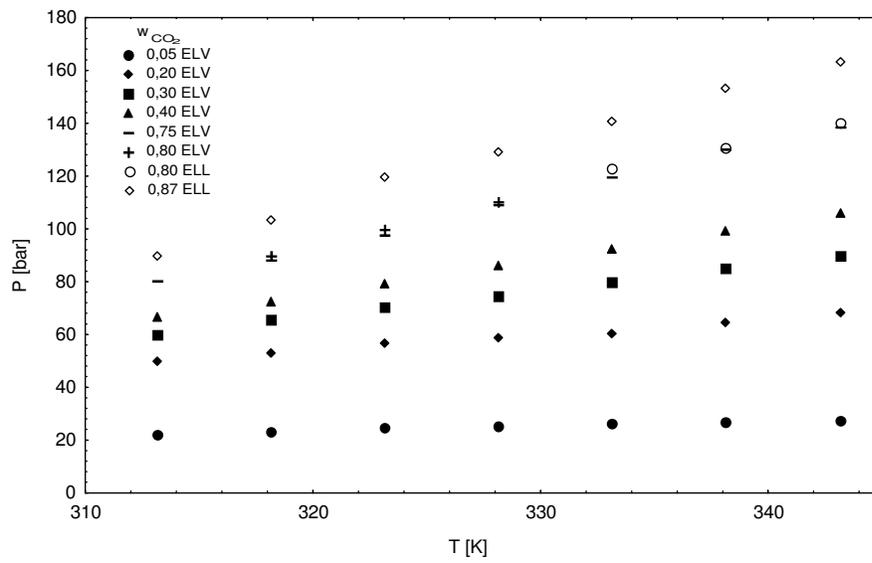


Figura IV.11 – Diagrama P-T para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota.

IV.3.3 – Sistema CO₂-Linalil Acetato

Em virtude de o composto linalil acetato ser um dos compostos majoritários do óleo essencial de bergamota, e por não ter sido encontrado na literatura dados de equilíbrio de fases desta substância com CO₂, foram realizadas medidas experimentais de equilíbrio de fases deste sistema utilizando a mesma metodologia empregada para os demais sistemas estudados.

A Tabela IV.3 apresenta os resultados experimentais do sistema CO₂-linalil acetato. Este sistema apresentou, diferentemente dos sistemas anteriores, apenas o equilíbrio líquido-vapor (ELV), com transições do tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO).

Tabela IV.3 – Resultados experimentais do sistema CO₂-linalil acetato.

T = 313 K				
Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,30	57,80	0,16	PB	ELV
0,55	76,00	0,08	PB	ELV
0,65	77,70	0,05	PB	ELV
0,75	79,20	0,05	PB	ELV
0,80	81,13	0,05	PB	ELV
0,85	82,67	0,33	PB	ELV
0,90	84,00	0,05	PB	ELV
0,93	84,67	0,05	PB	ELV
0,95	83,60	0,08	PO	ELV
0,98	79,45	0,05	PO	ELV
T = 323 K				
Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,30	67,90	0,08	PB	ELV
0,55	90,33	0,09	PB	ELV
0,65	93,35	0,05	PB	ELV
0,75	95,05	0,05	PB	ELV
0,80	97,90	0,08	PB	ELV
0,85	99,23	0,12	PB	ELV
0,90	99,87	0,05	PB	ELV
0,93	100,40	0,08	PB	ELV
0,95	97,77	0,09	PO	ELV
0,98	93,93	0,05	PO	ELV

continuação da Tabela IV.3

T = 333 K				
Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,30	76,10	0,16	PB	ELV
0,55	105,60	0,08	PB	ELV
0,65	109,50	0,05	PB	ELV
0,75	113,50	0,05	PB	ELV
0,80	116,63	0,09	PB	ELV
0,85	116,73	0,05	PB	ELV
0,90	116,47	0,05	PO	ELV
0,93	115,00	0,08	PO	ELV
0,95	114,67	0,05	PO	ELV
0,98	107,63	0,05	PO	ELV

T = 343 K				
Fração Mássica CO₂ [p/p]	Pressão [bar]	σ [bar]	Tipo de Ponto	Tipo de Transição
0,30	85,30	0,16	PB	ELV
0,55	121,40	0,14	PB	ELV
0,65	127,00	0,10	PB	ELV
0,75	131,55	0,05	PB	ELV
0,80	133,97	0,12	PB	ELV
0,85	133,63	0,05	PO	ELV
0,90	130,63	0,05	PO	ELV
0,95	129,47	0,05	PO	ELV
0,98	118,50	0,05	PO	ELV

Na Figura 4.12, é apresentado o diagrama P-w experimental do sistema CO₂-linalil acetato nas temperaturas de 313 a 343 K e em concentrações mássicas de 30% a 98% de CO₂. Pode-se observar que a temperatura exerce uma influência maior nas pressões de transição nas isotermas maiores, e há um nítido deslocamento do ponto crítico da mistura para as concentrações mais baixas de solvente. Nas isotermas de 313 e 323 K, o ponto crítico da mistura encontra-se entre os 93 e 95% de CO₂ em massa, entre 85 e 90% na isoterma de 333 e entre 80 e 85% na temperatura de 343 K.

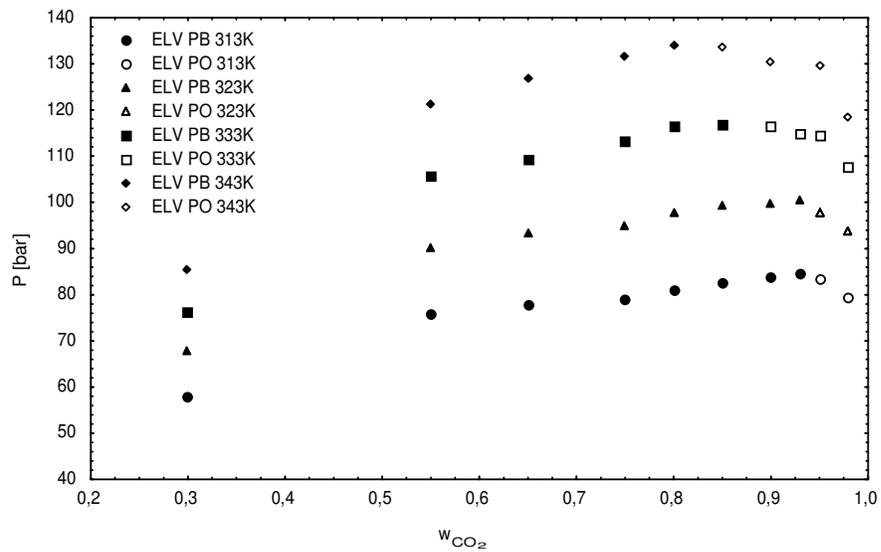


Figura IV.12 – Diagrama P-w para o sistema CO₂-linalil acetato.

A Figura IV.13 apresenta o diagrama P-T do sistema CO₂-linalil acetato em uma faixa de concentração mássica de CO₂ de 30 a 98% onde é possível observar que, com o aumento da composição de solvente a inclinação das curvas em relação à pressão torna-se mais assintótica. A curva com a composição de 98% é toda com transição de fases do tipo orvalho, ocorrendo em pressões relativamente mais baixas quando comparada à curva com composição de 90% de solvente que apresenta transições do tipo bolha.

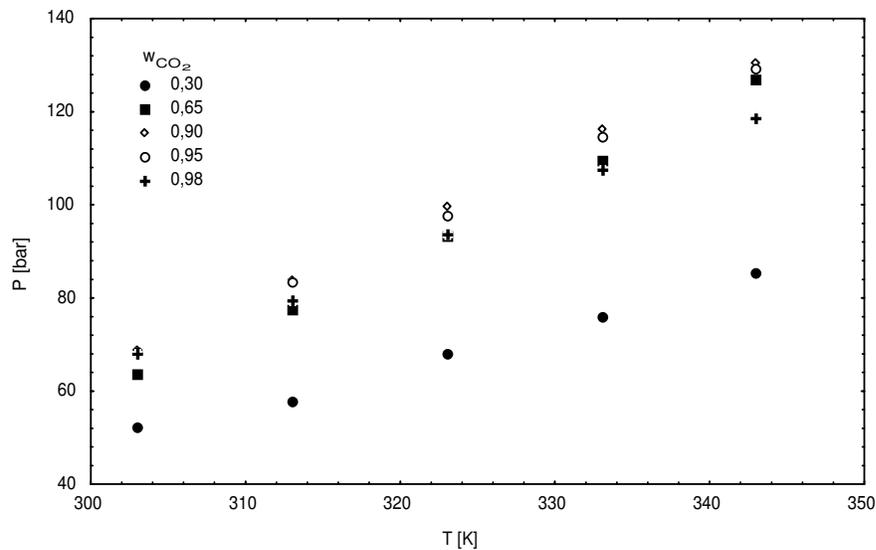


Figura IV.13 – Diagrama P-T para o sistema CO₂-linalil acetato.

V – MODELAGEM TERMODINÂMICA

V.1 – INTRODUÇÃO

A modelagem termodinâmica e a análise do comportamento de fases de misturas a altas pressões constituem-se, talvez, no maior desafio a ser enfrentado pelos pesquisadores que trabalham com fluidos supercríticos. Dentre as dificuldades encontradas na representação termodinâmica de sistemas contendo compostos em condições supercríticas, destacam-se a assimetria molecular entre os componentes, a elevada compressibilidade da fase fluida nas condições de processo e a sensibilidade das variáveis envolvidas na região próxima ao ponto crítico da mistura. Neste contexto, a formulação e as considerações corretas sobre este tipo de problema é de fundamental importância, uma vez que, as informações obtidas revelam-se importantes parâmetros para o sucesso do projeto e operação de qualquer processo que envolva fluidos supercríticos.

V.2 – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA DE ELV A ALTAS PRESSÕES

O equilíbrio termodinâmico, para um sistema fechado, é definido pelo mínimo de energia livre de Gibbs como condição necessária e suficiente e é expresso comumente pelas igualdades da temperatura, pressão e dos potenciais químicos dos componentes presentes nas fases em equilíbrio, como condição necessária. Considerando o ELV, tais condições podem ser escritas da seguinte forma:

$$T^V = T^L \quad (V.1)$$

$$P^V = P^L \quad (V.2)$$

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, nc) \quad (V.3)$$

Este critério de equilíbrio pode ser equivalentemente descrito através da igualdade entre as fugacidades de cada componente em todas as fases coexistentes, ou critério de isofugacidade:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (\text{V.4})$$

onde, descrevendo as fases vapor e líquida através do coeficiente de fugacidade obtêm-se:

$$y_i \hat{\phi}_i^V = x_i \hat{\phi}_i^L \quad (\text{V.5})$$

A abordagem “fi-fi” (ϕ - ϕ) é preferencialmente empregada para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões, uma vez que ambas as fases são modeladas através de uma mesma equação de estado e caracterizada por seus respectivos coeficientes de fugacidade, garantindo a continuidade matemática do modelo no ponto crítico. A principal vantagem desta abordagem é a aplicação à toda faixa de temperatura e pressão. Devido a estas características, em aplicações com fluidos supercríticos esta abordagem é preferencialmente utilizada (Orbey e Sandler, 1998; Reid *et al.*, 1987).

De acordo com Asselineau *et al.* (1979) e Cardozo-Filho (1999), o ELV de um sistema com “nc” componentes pode ser descrito pelo seguinte sistema com $2nc+2$ equações:

$$N^L x_i + N^V y_i - z_i = 0; i = 1, 2, \dots, nc \quad (\text{V.6})$$

$$y_i \hat{\phi}_i^V - x_i \hat{\phi}_i^L = 0; i = 1, 2, \dots, nc \quad (\text{V.7})$$

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i - \sum_{i=1}^{nc} y_i = 0 \quad (\text{V.8})$$

$$N^L + N^V - 1 = 0 \quad (\text{V.9})$$

onde N^L é a fração molar da fase líquida; N^V da fase vapor; x_i , y_i e z_i são as frações molares do componente “i” na fase líquida, vapor e composição global, respectivamente. $\hat{\phi}_i^L$, $\hat{\phi}_i^V$ são os coeficientes de fugacidade do componente “i” na fase líquida e vapor, respectivamente. “nc” é o número de componentes do sistema. Ainda, os valores de z_i são conhecidos e $\sum_{i=1}^{nc} z_i = 1$, e as seguintes restrições devem ser consideradas:

$$\sum_{i=1}^{nc} x_i = 1; \quad \sum_{i=1}^{nc} y_i = 1 \quad (\text{V.10})$$

O sistema apresentado acima, com $2nc+2$ equações, possui $2nc+4$ incógnitas (T , P , N^V , N^L , z_i , y_i , $i=1,2,\dots,nc$). Uma vez especificadas duas das variáveis do sistema, este apresenta solução e é única. Neste trabalho, são especificados z_i , T e $N^V = 0$ quando o ponto experimental for considerado ponto bolha; ou $N^V = 1$ quando se tratar de ponto de orvalho.

Para a obtenção do coeficiente de fugacidade, a forma mais comum, é realizar a integração da seguinte equação (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left(\left. \frac{\partial P}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right) dv - \ln \left(\frac{Pv}{RT} \right) \quad (\text{V.11})$$

As equações de estado cúbicas, concebidas evolutivamente a partir da equação de estado de van der Waals apresentam como principal vantagem a necessidade de poucas informações iniciais: propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes. Neste trabalho serão utilizadas para o cálculo do coeficiente de fugacidade de ambas as fases as equações de estado cúbicas de Peng-Robinson (EDE-PR) e de Soave-Redlich-Kwong (EDE-SRK), descritas respectivamente como:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{V.12})$$

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (\text{V.13})$$

onde P é a pressão do sistema, T a temperatura e v o volume molar. Para o cálculo dos coeficientes “a” e “b” das equações V.12 e V.13 geralmente empregam-se regras de mistura quadráticas de van der Waals a dois parâmetros independentes:

$$a = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j a_{ij} \quad (\text{V.14})$$

$$b = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} x_i x_j b_{ij} \quad (\text{V.15})$$

O parâmetro “ a_{ij} ” é tido como o parâmetro de energia presente nas EDEs em relação às moléculas dos componentes “i” e “j”, enquanto que “ b_{ij} ” é o parâmetro de volume.

As seguintes regras de combinação são comumente utilizadas:

$$a_{ij} = a_{ji} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{V.16})$$

$$b_{ij} = b_{ji} = \left[\frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \right] (1 - l_{ij}) \quad (\text{V.17})$$

em que k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária entre os componentes de uma mistura. O parâmetro k_{ij} é associado à energia de atração entre as moléculas da mistura (a_{ij}) e o parâmetro l_{ij} é associado à energia de repulsão entre tais moléculas (b_{ij}).

Para a EDE-PR tem-se que:

$$a_{ii} = a(T_c) \alpha(T) \quad (\text{V.18})$$

$$b_{ii} = 0,07780R \frac{T_{C_i}}{P_{C_i}} \quad (\text{V.19})$$

onde

$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (\text{V.20})$$

e para a EDE-SRK têm-se:

$$a_{ii} = a(T_c) \alpha(T) \quad (\text{V.21})$$

$$b_{ii} = 0,08664R \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{V.22})$$

onde

$$a(T_c) = 0,42747R^2 \frac{T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (\text{V.23})$$

A função α representa a dependência do termo atrativo $a(T)$ em relação à temperatura do sistema:

$$\alpha(T) = \left[1 + f(\omega) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right]^2 \quad (\text{V.24})$$

com $f(\omega)$ assumindo a forma de

$$f(\omega_i) = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (\text{V.25})$$

para a EDE-PR e

$$f(\omega_i) = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,15613\omega_i^2 \quad (\text{V.26})$$

para a EDE-SRK, as quais levam em conta a dependência de “a” com a temperatura empregando o fator acêntrico (ω) dos componentes da mistura.

V.3 – ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Para a determinação dos parâmetros ajustáveis das equações V.16 e V.17, k_{ij} e l_{ij} , o método de *Simulated Annealing* combinado com *Nelder and Mead* (Press, *et al.*, 1992) foi aplicado à resolução do sistema de equações de (V.6) a (V.9), usando as EDE-PR e EDE-SRK com a regra de mistura quadrática de van der Waals, para minimizar a seguinte função objetivo:

$$FO = \sum_{k=1}^{NCD} \sum_{i=1}^{NPE} (P_{jk}^{CALC} - P_{jk}^{EXP})^2 \quad (\text{V.27})$$

em que NCD é o número de conjuntos de dados e NPE é o número de pontos experimentais considerados em cada conjunto.

V.4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado da análise cromatográfica dos óleos essenciais de limão Taiti e bergamota revelaram a presença de uma grande quantidade de compostos diferentes em sua composição. O grande número de componentes dos óleos, juntamente com a escassez e ausência em muitos casos de dados de equilíbrio a alta pressão da grande maioria destes

compostos tornou necessária a abordagem de pseudocomponente, para possibilitar a realização da modelagem termodinâmica. Tendo em vista esta situação, procedeu-se com a normalização da composição química dos óleos essenciais utilizando para isto apenas os compostos majoritários dos mesmos. No Apêndice A encontram-se as Tabelas com a composição completa dos óleos essenciais e seus cromatogramas.

Para a aplicação das equações de estado na modelagem termodinâmica é necessário conhecer as propriedades críticas dos óleos essenciais. Tal informação é experimentalmente imensurável, devido à instabilidade térmica dos compostos presentes nos óleos. Tendo em vista esta dificuldade, optou-se por estimar as propriedades críticas através de um método de contribuição de grupos. Um dos métodos mais simples e largamente utilizado é o Método de Contribuição de Grupos de Constantinou e Gani de primeira e segunda ordem (Constantinou e Gani, 1994; Reid et al., 2001), através do qual realizou-se a estimativa das propriedades críticas. As propriedades pseudocríticas dos óleos essenciais em estudo foram calculadas utilizando a regra de *Kay* (Reid et al., 2001), onde a temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico da mistura são dados respectivamente por:

$$T_{c_m} = \sum_j y_j T_{c_j} \quad (V.28)$$

$$P_{c_m} = \frac{R \left(\sum_j y_j Z_{c_j} \right) T_{c_m}}{\sum_j y_j V_{c_j}} \quad (V.29)$$

$$\omega_m = \sum_j y_j \omega_j \quad (V.30)$$

As Tabelas V.1 e V.2, apresentam, respectivamente, os compostos considerados na normalização de cada óleo essencial, suas frações normalizadas e as propriedades críticas calculadas pelo método de contribuição de grupos de Constantinou e Gani de 2ª ordem.

Tabela V.1 – Composição normalizada do óleo de limão Taiti e propriedades críticas.

Compostos	Composição Normalizada (p/p)	Propriedades		
		T _c (K)	P _c (bar)	ω
α-Tujeno	0,61	635,54	30,27	0,2288
α-Pineno	2,19	641,27	33,53	0,1868
Sabineno	1,84	629,05	28,99	0,1916
β-Pineno	11,48	632,02	29,15	0,2033
β-Mirceno	1,55	623,61	21,13	0,5231
Limoneno	60,22	635,22	24,57	0,3826
γ-Terpineno	15,23	632,92	23,79	0,3347
α-Terpinoleno	0,72	648,46	24,95	0,4194
Neral	1,15	668,84	22,03	0,6145
Geranial	1,92	679,43	24,15	0,5844
Neril acetato	0,74	706,13	17,90	0,6685
Trans-α-bergamoteno	0,86	710,03	18,29	0,4134
β-Bisaboleno	1,49	710,24	15,64	0,5033
PSEUDOCOMPONENTE		637,96	24,79	0,3591

Tabela V.2 – Composição normalizada do óleo de bergamota e suas propriedades críticas.

Compostos	Composição Normalizada (p/p)	Propriedades		
		T _c (K)	P _c (bar)	ω
α-Pineno	0,64	641,27	33,52	0,1868
Sabineno	0,61	629,05	28,99	0,1916
β-Pineno	3,08	632,02	29,15	0,2033
β-Mirceno	0,95	623,61	21,13	0,5231
Limoneno	38,59	635,22	24,57	0,3825
γ-Terpineno	4,17	632,92	23,79	0,3347
Linalol	15,47	669,22	22,25	0,7557
Linalil acetato	35,10	677,63	19,07	0,6457
Neril acetato	0,50	706,13	17,90	0,6685
β-Cariofileno	0,44	707,38	18,79	0,4210
β-Bisaboleno	0,45	710,24	15,64	0,5033
PSEUDOCOMPONENTE		652,86	22,42	0,5066

V.4.1 – Sistema CO₂ – Óleo Essencial de Limão Taiti

Testes preliminares tentando correlacionar os dados experimentais do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti foram realizados levando em consideração primeiramente apenas os pontos experimentais de ELV para prever o comportamento do sistema. Este teste revelou uma correlação não satisfatória entre os dados experimentais e o modelo termodinâmico. Também estudou-se a possibilidade de prever o comportamento do sistema utilizando apenas os pontos experimentais de ELL, da mesma forma não obtendo um resultado satisfatório. A correlação utilizando todos os pontos experimentais também foi investigada, novamente não obtendo um resultado satisfatório.

Tendo em vista estes resultados, desenvolveu-se uma nova estratégia, onde o ajuste dos parâmetros foi realizado individualmente para o ELV e o ELL, encontrados no sistema. Faz parte desta estratégia o ajuste dos parâmetros por isoterma e também o ajuste global, isto é, um conjunto de parâmetros para cada tipo de equilíbrio que possam representar todas as isotermas da faixa de temperatura avaliada: 313 a 343 K.

As Tabelas V.3 e V.4 apresentam os valores dos parâmetros de interação binária ajustados para o ELV e ELL do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti por isoterma e os parâmetros estimados de forma global para a EDE-PR e a EDE-SRK, respectivamente.

Tabela V.3 – Parâmetros estimados para o sistema CO₂-óleo de limão Taiti por EDE-PR.

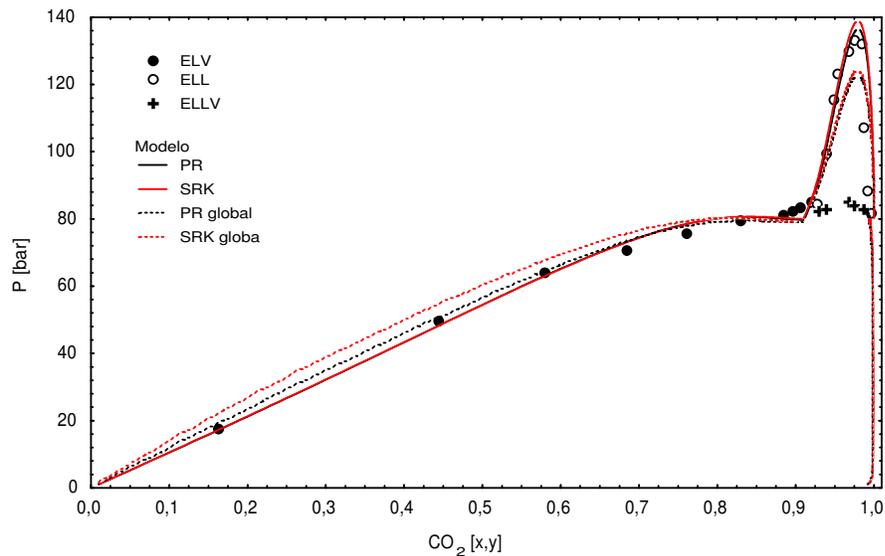
T(K)	ELV		ELL	
	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
313	0,1159	- 0,0114	- 0,1836	0,3778
323	0,1083	- 0,0309	- 0,1256	0,3580
333	0,1110	- 0,0297	- 0,1081	0,3429
343	0,1152	- 0,0275	- 0,0960	0,3270
313-343	0,1115	- 0,0264	- 0,1324	0,3497

Tabela V.4 – Parâmetros estimados para o sistema CO₂-óleo de limão Taiti por EDE-SRK.

T(K)	ELV		ELL	
	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
313	0,1253	- 0,0117	- 0,2082	0,3836
323	0,1195	- 0,0304	- 0,1459	0,3637
333	0,1229	- 0,0300	- 0,1245	0,3505
343	0,1275	- 0,0292	- 0,1080	0,3355
313-343	0,1236	- 0,0410	- 0,1497	0,3529

Como pode ser observado nas Tabelas V.3 e V.4, ocorre uma grande variação nos valores dos parâmetros quando se comparam os tipos diferentes de equilíbrio (ELV e ELL). Porém, desvios bem menos acentuados ocorrem quando se comparam os parâmetros estimados para cada tipo de equilíbrio pelas equações de estado cúbicas de Peng-Robinson e de Soave-Redlich-Kwong.

Nas Figuras V.1 a V.4 é possível verificar que os parâmetros de interação binária ajustados para as EDE-PR e EDE-SRK por isoterma propiciam boa representação dos dados experimentais.

**Figura V.1** – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti a 313 K.

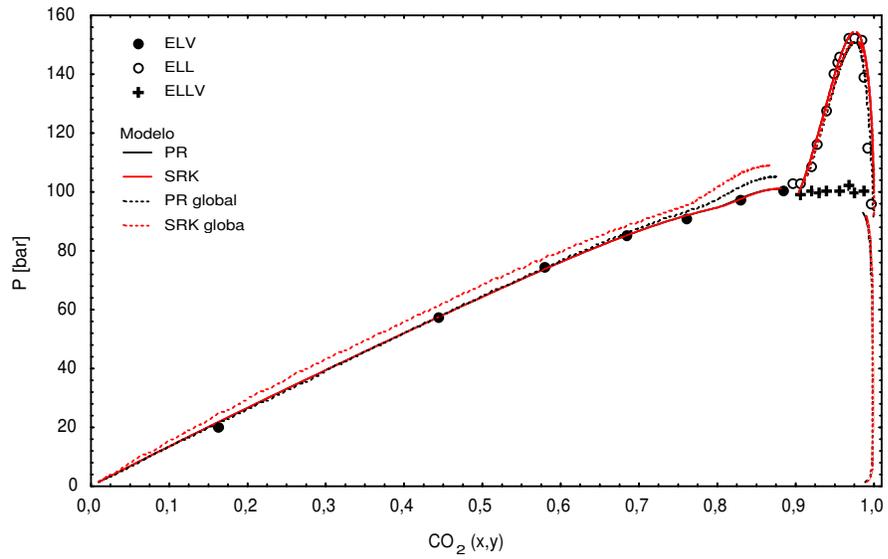


Figura V.2 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti a 323 K.

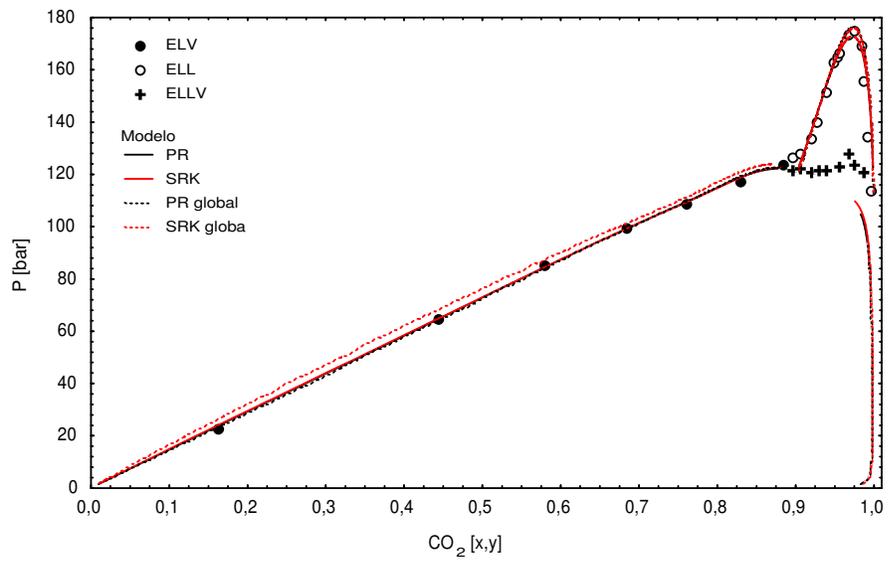


Figura V.3 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti a 333 K.

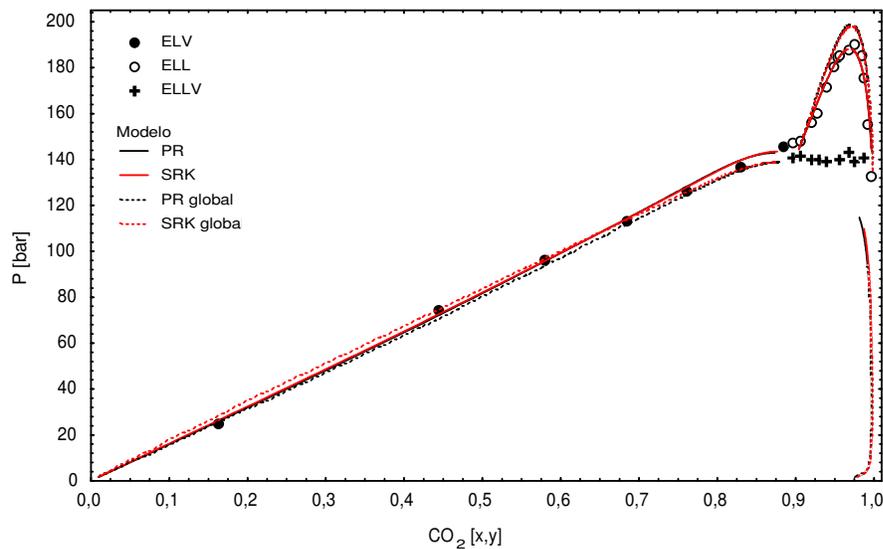


Figura V.4 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti a 343 K.

O ajuste global, apesar de apresentar maior dificuldade de convergência que o ajuste por isoterma, tende a ser mais prático na utilização posterior dos parâmetros estimados, evitando a necessidade de interpolações quando a temperatura de interesse for intermediária entre as isotermas correlacionadas.

Quando compara-se os parâmetros estimados neste trabalho com os resultados publicados por La Fuente e Bottini (2000), observa-se uma diferença significativa entre os parâmetros, uma vez que La Fuente e Bottini observaram somente o comportamento líquido-vapor no sistema CO₂-óleo de limão utilizado. Os parâmetros estimados pelos pesquisadores para representar o comportamento do sistema nas isotermas estudadas foram $k_{ij} = 0,1139$ e $l_{ij} = -0,012$ utilizando a EDE-SRK com a regra de mistura quadrática de van der Waals.

Na Figura V.5, observa-se como os parâmetros estimados neste trabalho representam bem os dados experimentais, assim como o modelo de La Fuente e Bottini representam os dados obtidos por eles. Porém quando se mesclam as propriedades críticas estimadas por La Fuente e Bottini com os parâmetros estimados neste trabalho, observa-se uma representação dos dois tipos de equilíbrio, líquido-vapor e líquido-líquido, com apenas um conjunto de parâmetros, apesar de haver um deslocamento na faixa de composição molar de CO₂. Observando-se este comportamento, torna-se evidente que o conhecimento da composição dos óleos essenciais e o cálculo de suas propriedades críticas devem ser os

mais precisos possíveis, para correlacionar corretamente os dados experimentais através dos modelos termodinâmicos.

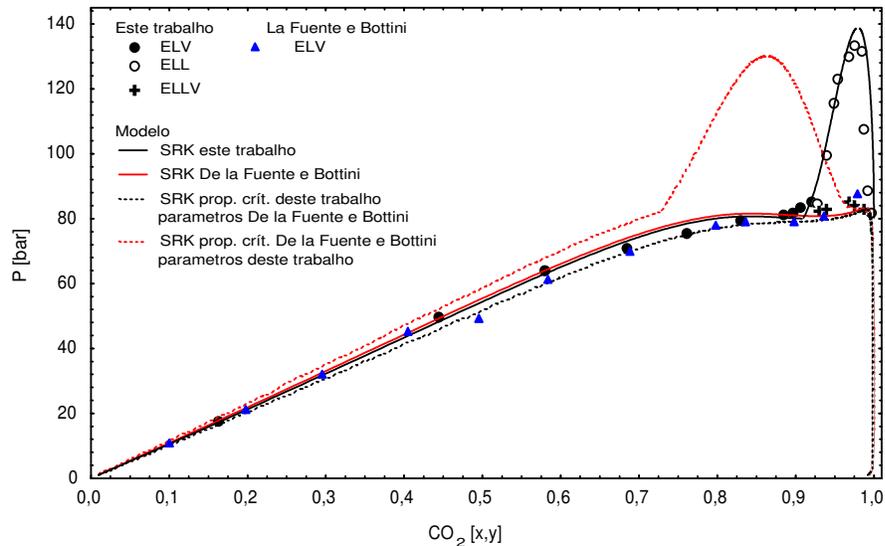


Figura V.5 – Comparação com os dados deste trabalho e os de La Fuente e Bottini (2000) a 313 K.

Além disso, quando se observam os dados experimentais de La Fuente e Bottini (2000), percebe-se uma ligeira tendência ao surgimento do equilíbrio líquido-líquido nas composições molares de solvente acima de 90%, não relatado pelos autores.

V.4.2 – Sistema CO₂ – Óleo Essencial de Bergamota

Devido ao óleo essencial de bergamota apresentar comportamento de fases com características semelhantes ao óleo essencial de limão Taiti, procedeu-se por realizar a modelagem termodinâmica do óleo essencial de bergamota com a mesma estratégia utilizada para o óleo essencial de limão, utilizando para representação dos dados experimentais dois conjuntos de parâmetros, um para a região líquido-vapor e outro para a região líquido-líquido.

As Tabelas V.5 e V.6 apresentam os valores dos parâmetros de interação binária ajustados para cada tipo de equilíbrio do sistema CO₂-óleo essencial de bergamota por

isoterma e os parâmetros estimados de forma global para a EDE-PR e a EDE-SRK, respectivamente.

Tabela V.5 – Parâmetros estimados para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota pela EDE-PR.

T(K)	ELV		ELL	
	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
313	0,0702	-0,0405	-0,1546	0,2093
323	0,0819	-0,0236	-0,2444	0,2459
333	0,0801	-0,0151	-0,1984	0,2245
343	0,0805	-0,0161	-0,3187	0,2356
313-343	0,0806	-0,0167	-0,2370	0,2304

Tabela V.6 – Parâmetros estimados para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota pela EDE-SRK.

T(K)	ELV		ELL	
	k_{ij}	l_{ij}	k_{ij}	l_{ij}
313	0,0776	-0,0416	-0,1683	0,2051
323	0,0897	-0,0246	-0,2666	0,2468
333	0,0887	-0,0161	-0,2134	0,2267
343	0,0896	-0,0177	-0,3402	0,2407
313-343	0,0896	-0,0187	-0,2594	0,2336

Observando as Tabelas V.5 e V.6, a exemplo do óleo de limão, verifica-se uma variação significativa nos valores dos parâmetros quando se comparam os tipos diferentes de equilíbrio (ELV e ELL), ocorrendo também desvios menos acentuados quando se comparam os parâmetros estimados para cada tipo de equilíbrio pelas EDEs propostas.

Nas Figuras V.6 a V.9 é possível verificar uma boa correlação dos valores obtidos por isoterma pelas EDEs de PR e SRK com os dados experimentais. Como no sistema

anteriormente estudado, CO₂-óleo essencial de limão Taiti, ocorrem desvios maiores utilizando os parâmetros globais estimados.

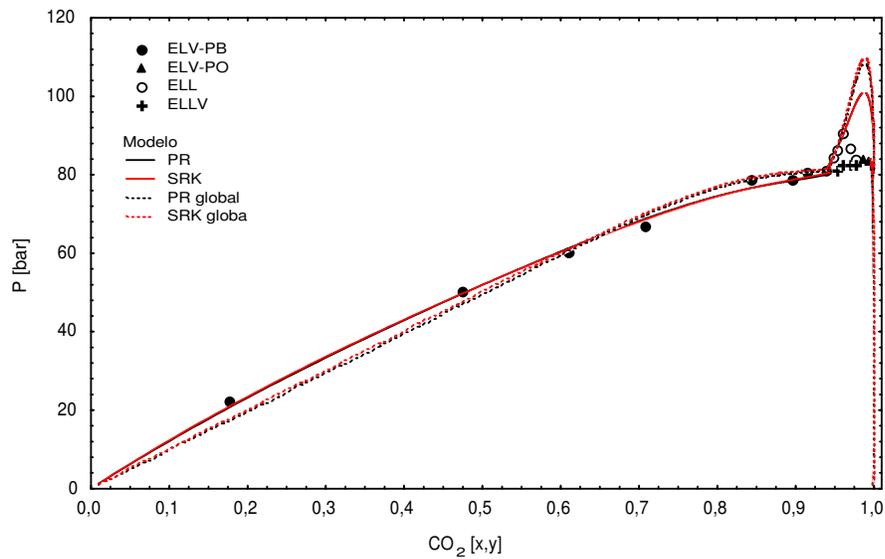


Figura V.6 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota a 313 K.

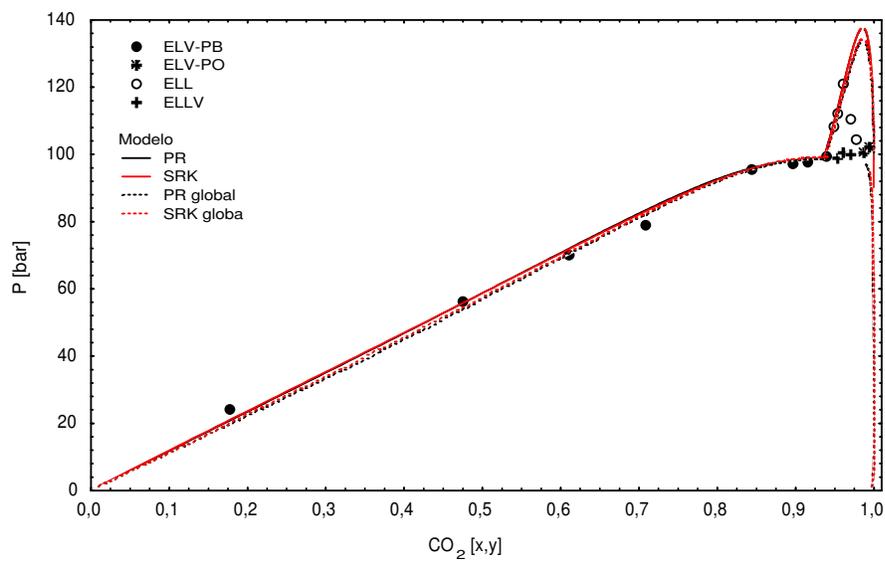


Figura V.7 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota a 323 K.

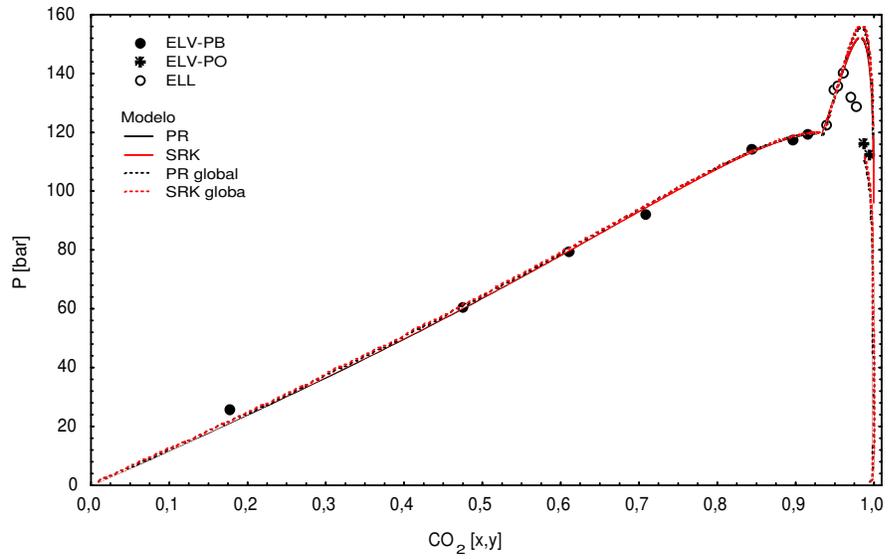


Figura V.8 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota a 333 K.

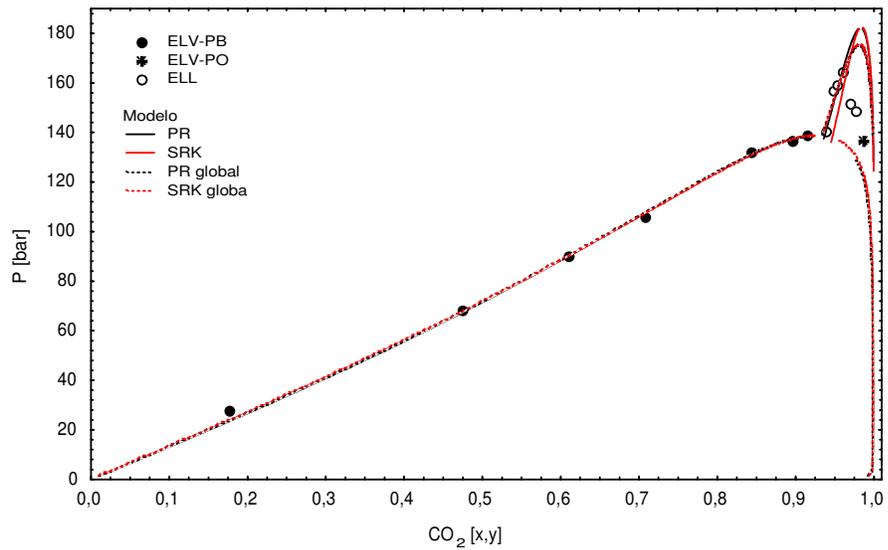


Figura V.9 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-óleo essencial de bergamota a 343 K.

V.4.3 – Sistema CO₂ – Linalil Acetato

Os dados experimentais do sistema CO₂-linalil acetato obtidos nas isotermas de 313, 323, 333, 343K foram correlacionados de dois modos. A exemplo dos sistemas anteriores, o primeiro foram ajustados valores dos parâmetros de interação binária para cada isoterma (ajuste por isoterma). Numa segunda estratégia, um único conjunto de parâmetros foi estimado para representar todas as isotermas (ajuste global).

Nas Tabelas V.7 e V.8 são apresentados os valores dos parâmetros de interação binária ajustados para a EDE-PR e para a EDE-SRK, respectivamente. Pode-se observar que quando se comparam os valores ajustados por isoterma e os ajustados globalmente, estes não têm uma variação significativa. O mesmo acontece quando se comparam os valores ajustados pelas duas equações de estado diferentes.

Tabela V.7 – Valores dos parâmetros de interação binária do sistema CO₂ – linalil acetato estimados pela EDE-PR.

Tipo de Ajuste	Temperatura [K]	k_{ij}	l_{ij}
Por Isoterma	313	0,0426	-0,0290
	323	0,0436	-0,0525
	333	0,0388	-0,0289
	343	0,0383	-0,0243
Global	313-343	0,0357	-0,0174

Tabela V.8 – Valores dos parâmetros de interação binária do sistema CO₂ – linalil acetato estimados pela EDE-SRK.

Tipo de Ajuste	Temperatura [K]	k_{ij}	l_{ij}
Por Isoterma	313	0,0475	-0,0355
	323	0,0522	-0,0673
	333	0,0449	-0,0362
	343	0,0471	-0,0338
Global	313-343	0,0404	-0,0014

As Figuras V.10 a V.13 mostram o desempenho dos modelos termodinâmicos na representação do comportamento do sistema CO₂-linalil acetato. Os ajustes da isoterma de 343K apresentaram as maiores distorções entre as equações de estado cúbicas utilizadas.

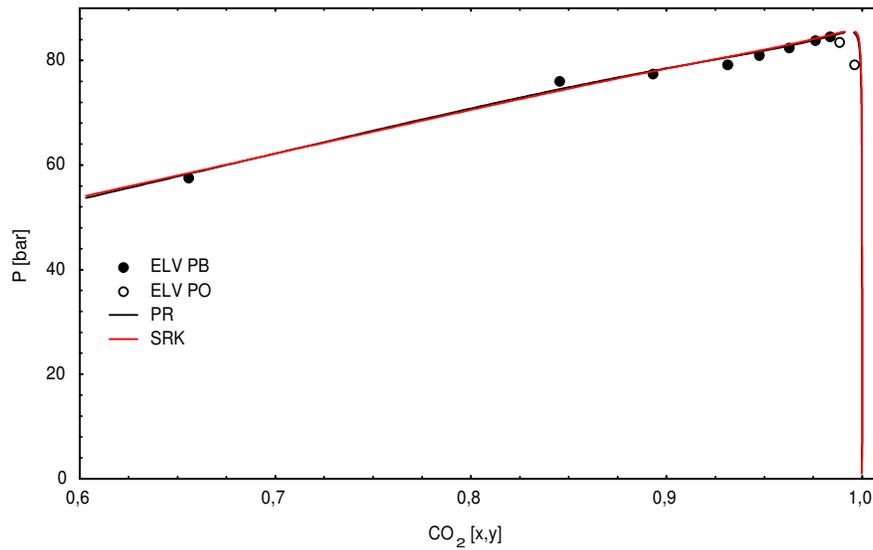


Figura V.10 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-linalil acetato na temperatura de 313K.

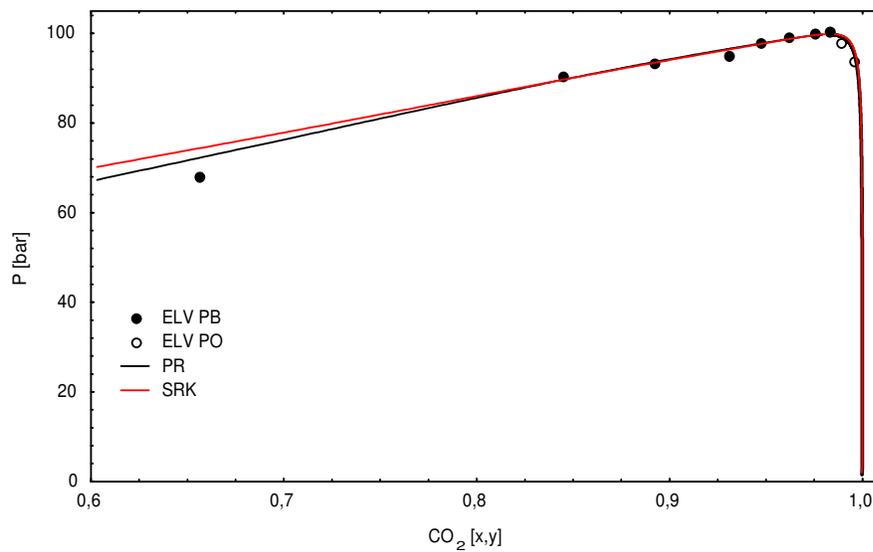


Figura V.11 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-linalil acetato na temperatura de 323K.

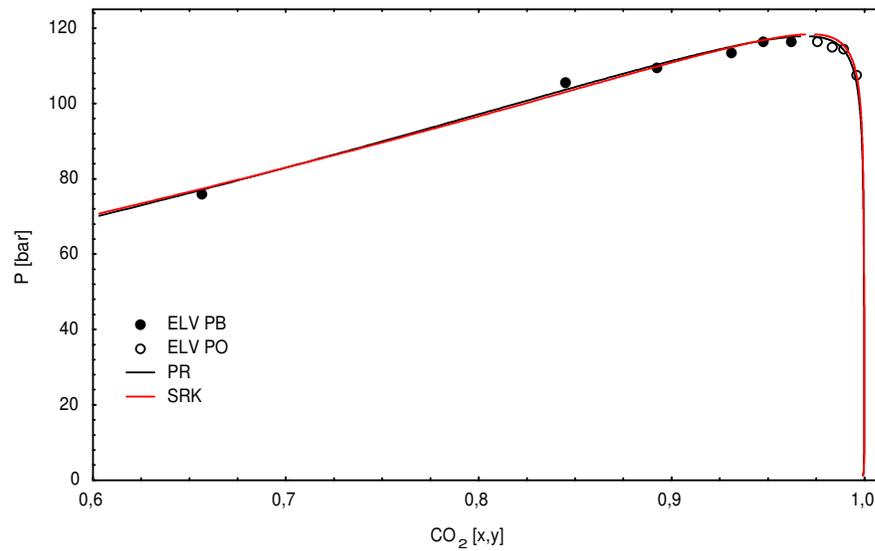


Figura V.12 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-linalil acetato na temperatura de 333K.

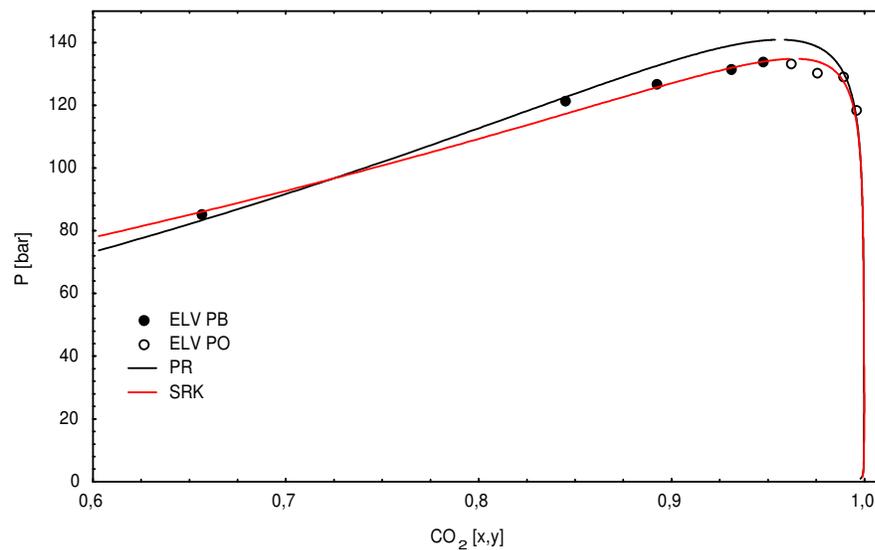


Figura V.13 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-linalil acetato na temperatura de 343K.

A Figura V.14 mostra a representação do comportamento do mesmo sistema com os parâmetros ajustados globalmente. Também se observa uma boa representação dos pontos experimentais, porém, há um certo desvio entre os ajustes das EDE-PR e de EDE-SRK.

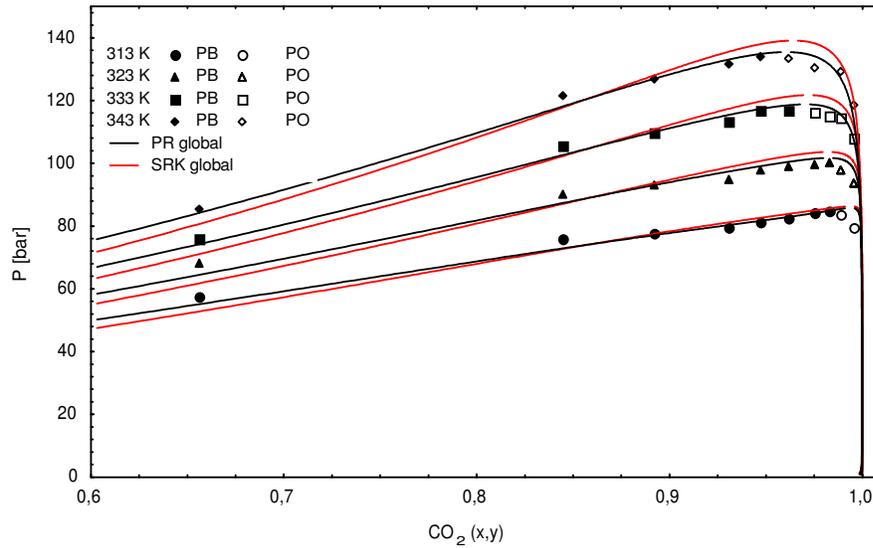


Figura V.14 – Diagrama P-x-y para o sistema CO₂-linalil acetato.

V.4.4 – Modelagem Multicomponente

Tendo em vista a necessidade de utilização de dois conjuntos de parâmetros para correlacionar os dados experimentais dos óleos essenciais de limão Taiti e bergamota, buscou-se fazer uma modelagem explorativa dos mesmos abordando o óleo como uma mistura multicomponente. Para tal, utilizou-se de conjuntos de parâmetros disponíveis na literatura de sistemas binários contendo compostos puros e CO₂ para a construção dos diagramas de fases do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti.

As Tabelas V.9 e V.10 relatam os dois conjuntos de diferentes de parâmetros de compostos puros utilizados na abordagem multicomponente do óleo de limão, juntamente com a fonte. Como pode-se observar para alguns dos compostos, apenas um parâmetro é relacionado.

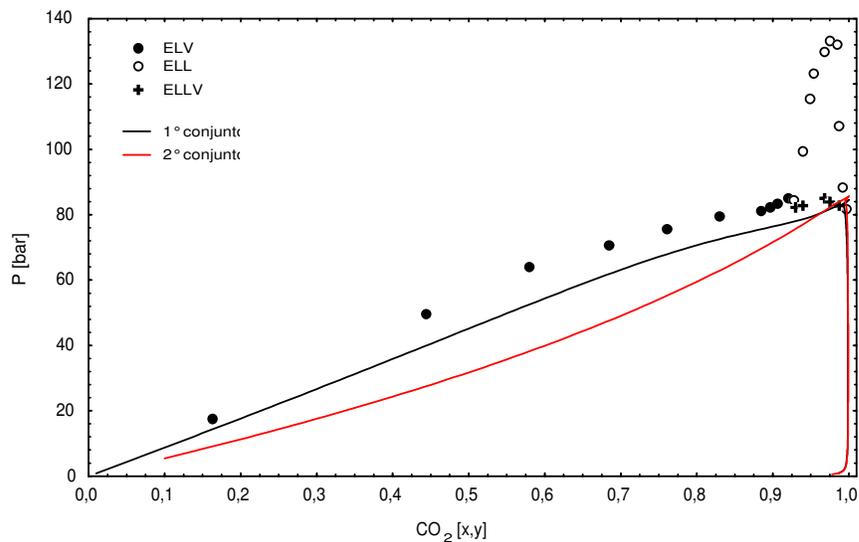
Tabela V.9 – Primeiro conjunto de parâmetros para sistemas contendo CO₂.

k_{ij}	l_{ij}	Composto	Fonte
0,0948	-0,0282	α -pineno	Cardozo-Filho, <i>et al.</i> , 1997.
0,061	0,0	Sabineno	Meireles e Cabral, 1995.
0,0545	0,0	β -pineno	Meireles e Cabral, 1995.
0,0948	-0,0204	Limoneno	Vieira de Melo <i>et al.</i> , 1999.
0,061	0,0	γ -terpineno	Meireles e Cabral, 1995.
0,068	0,0	β -cariofileno	Meireles e Cabral, 1995.

Tabela V.10 – Segundo conjunto de parâmetros para sistemas contendo CO₂.

k_{ij}	l_{ij}	Composto	Fonte
0,0948	-0,0282	α -pineno	Cardozo-Filho, <i>et al.</i> , 1997.
0,1015	0,0196	Limoneno	Cardozo-Filho, <i>et al.</i> , 1997.
0,04	0,0905	γ -terpineno	Gironi, <i>et al.</i> , 2001.
0,1025	0,0635	β -cariofileno	Gironi, <i>et al.</i> , 2001.

O resultado da modelagem explorativa multicomponente do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti utilizando os dois conjuntos de parâmetros citados encontra-se apresentado na Figura V.15.

**Figura V.15** – Diagrama P-x-y do sistema CO₂-óleo essencial de limão Taiti, abordagem multicomponente.

Como pode ser observado, não se obteve uma boa concordância entre os dados experimentais e aqueles previstos pelo modelo termodinâmico. Esta pobre representação provavelmente é devida a escassez de informações sobre parâmetros de compostos puros com CO₂ e entre si, justificando mais uma vez, a necessidade do desenvolvimento de pesquisas envolvendo óleos essenciais e seus compostos puros.

VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VI.1 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo sobre o comportamento de fases dos sistemas CO₂-óleo essencial de limão Taiti, CO₂-óleo essencial de bergamota e CO₂-linalil acetato através da obtenção de dados experimentais de equilíbrio de fases e modelagem termodinâmica empregando as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com regra de mistura quadrática de van der Waals.

Para a realização das medidas experimentais foi construído um aparato experimental baseado no método estático sintético, sendo que o mesmo se apresentou confiável e seguro no que tange a obtenção de dados experimentais a altas pressões.

Os sistemas investigados neste trabalho foram CO₂-óleo essencial de limão Taiti, CO₂-óleo essencial de bergamota e CO₂-linalil acetato. Destes, o sistema com óleo essencial de bergamota e o sistema com linalil acetato são inéditos, uma vez que, não foram encontrados na literatura dados de equilíbrio de fases referentes a tais sistemas.

O comportamento de fases apresentado pelos sistemas CO₂-óleo essencial de limão Taiti e CO₂-óleo essencial de bergamota, com a ocorrência de ELL não era esperado. Os dados de equilíbrio de fases de sistemas contendo CO₂ e óleos essenciais descritos na literatura normalmente não são descritos com este tipo de equilíbrio, que acontece normalmente em sistemas com elevada assimetria molecular. A presença de ELL também pode ser atribuída as diferenças na composição dos óleos estudados neste trabalho e os óleos descritos na literatura.

Para a correlação dos dados experimentais, fez-se necessária a utilização de dois conjuntos de parâmetros de interação binária, um para o comportamento líquido-vapor e outro para o comportamento líquido-líquido apresentados pelos óleos essenciais estudados. Estes resultados tornaram evidente a necessidade do conhecimento da composição qualitativa e quantitativa pormenorizada dos óleos essenciais e a utilização de um método

adequado para o cálculo das propriedades críticas, como base para uma adequada modelagem termodinâmica.

VI.2 – SUGESTÕES

A partir das observações feitas durante o desenvolvimento deste trabalho, pode-se sugerir algumas considerações para trabalhos futuros.

- Implementação de um sistema de aquisição digital de imagens que possibilite a visualização das transições de fase com o auxílio de um computador.
- Estudar o equilíbrio de fases dos óleos essenciais com outros solventes, para verificar a possibilidade de separação de determinadas frações do óleo ou compostos específicos.
- Aprimorar o programa computacional com a implementação de um teste de estabilidade de fases durante a estimação de parâmetros.
- Modelar os dados experimentais com outras EDEs, buscando aprimorar a previsão do comportamento de fases dos sistemas, fazendo uso de apenas um conjunto de parâmetros de interação binária.

REFERÊNCIAS

- AMARO, A.A. "Citricultura: Informações Econômicas". Instituto de Economia Agrícola, v. 29, n° 12, 65-74, 1999.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUK, K.M. "Eds. International Thermodynamics Tables of the Fluid State Carbon Dioxide". Pergamon Press, New York, 1976.
- ASSELINÉAU, L.; BOGDANIC, G.; VIDAL, J.; "A Versatile Algorithm for Calculating Vapour-Liquid Equilibria". Fluid Phase Equilibria. vol. 3, pág. 273-290, 1979.
- ATTI dos SANTOS, A.C. "Estudo de Processos de Extração de Óleos Essenciais e Bioflavonóides de Frutas Cítricas". Dissertação de Mestrado, UCS – Caxias do Sul – RS, 2000.
- BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H. "Common Fragrance and Flavors Materials". 3ª ed. Germany: Wiley-VCH, 1997.
- BRUNETON, J. "Elementos de Fitoquímica y Farmacognosia". Zaragoza: Editorial Acríbia, 1991.
- BUDICH, M.; BRUNNER, G. "Vapor-liquid equilibrium data and flooding point measurements of the mixture carbon dioxide + orange peel oil". Fluid Phase Equilibria, 158-160, pg. 759-773, 1999.
- CARDOZO-FILHO, L. "Modelagem da Extração Supercrítica de Óleos Essenciais." Tese de Doutorado, FEA/Unicamp, Campinas, SP, 1999.
- CARDOZO-FILHO, L.; WOLFF, F.; MEIRELES, M.A.A. "High Pressure Phase Equilibrium: Prediction of Essential Oil Solubility." Ciência e Tecnologia de Alimentos, vol.17, no.4, p. 485-488, Dez. 1997.
- CASANOVA, J.; LOTA, M.L.; SERRA, D.R.; TOMI, F. "Chemical variability of peel and leaf essential oils of 15 species of mandarins". Biochemical Systematics and Ecology 29, 77 –104, 2001.

- CASSEL, E. "Equilíbrio de Fases a Altas Pressões de Sistemas Contendo Hidrocarbonetos e Dióxido de Carbono". Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ – Rio de Janeiro, 1998.
- CHANG, J.C.; DAY, C.Y.; KO, C.M.; CHIU, H.L. "Densities and P-x-y Diagrams for Carbon Dioxide Dissolution in Methanol, and Acetone Mixtures". *Fluid Phase Equilibria*, v. 131, pp. 243-258, 1997.
- CHUNG, S.T.; SHING, K.S. "Multiphase Behavior of Binary and Ternary Systems of Heavy Aromatic Hydrocarbons with Supercritical Carbon Dioxide" *Fluid Phase Equilibria*, 81, 321-341, 1992.
- CONSTANTINOU L.; GANI, R. "New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds." *AIChE Journal*, vol. 40, No. 10, 1994.
- CORAZZA, M.L.; SOUZA, A.T.; CARDOZO-FILHO, L.; MARTINEZ, J.; ROSA, P.T.V.; MEIRELES, M.A.A. "Phase Equilibrium Measurements for the Clove Oil + CO₂ System". In: 6th International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, France, 1 CD-ROOM, 2003.
- COSTA, A.F. "Farmacognosia". Vol. 1, 5^a ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, pg. 1031, 1994.
- COTRONEO, A.; DUGO, G.; FAVRETTO, L.; FAVRETTO, G. "Gas Chromatography Separation and Chemometric Analysis of Mandarin Essential Oils". *Journal of Chromatography*, 449, 183-190, 1988.
- COTRONEO, A.; DUGO, G.; FAVRETTO, L.; FAVRETTO, G. "Variations in Essential Oils of Mandarin Related to Processing and Ripening". *Journal of Chemometrics*, 4, 379-385, 1990.
- DARIVA, C. "Equilíbrio de fases a altas pressões em sistemas com polipropilenos. Dados experimentais e modelagem SAFT". PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Tese de Doutorado, 2000.
- DAY, C.Y.; CHANG, J.C.; CHEN, C.Y. "Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures". *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, pp.839-843, 1996.

- DI GIACOMO, G.; BRANDANI, V.; DEL RE, G.; MUCDIANTE, V. "Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide". *Fluid Phase Equilibria*, 52 405-411, 1989.
- DI GIACOMO, G.; DI GIACOMO, A. "Cumarine e Furocumarine nell'Olio di Bergamotto". *Essenze Derivati Agrumari*. 69, 247 – 250, 1999.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. "High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993)". *Fluid Phase Equilibria*, v. 106 pp. 213-282, 1995.
- FARIAS, M. R. "Farmacologia da Planta ao Medicamento: Avaliação da Qualidade de Matérias Primas Vegetais". Porto Alegre: Editora da UFSC e UFRGS, p. 821, 1999.
- FONSECA, J.; SIMÕES, P.C.; PONTE, M.N. "An apparatus for high-pressure VLE measurements using a static mixer. Results for (CO₂+limonene+citral) and (CO₂+limonene+linalool)". *J. Supercritical Fluids*, 25, 7-17, 2003.
- FORNARI, R.E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. "High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1978-1987)". *Fluid Phase Equilibria*, v. 57, pp. 1-33, 1990.
- FRANCESCHI, E.; GRINGS, M.B.; OLIVEIRA, J.V.; CARDOZO-FILHO, L.; DARIVA, C. "Equilíbrio de Fases para o Sistema Óleo Essencial de Bergamota/Dióxido de Carbono", IX Seminário Institucional de Iniciação Científica e IX Mostra de Iniciação Científica, Santo Ângelo, RS, CD-ROOM, 2003.
- FRANCISCO, J da C.; SIVIK B. "Solubility of three monoterpenes, their mixtures and eucalyptus leaf oils in dense carbon dioxide". *Journal of Supercritical Fluids* 23, 11-19, 2002.
- GAMSE, T.; MARR, R. "High-pressure phase equilibria of the binary systems carvone-carbon dioxide and limonene-carbon dioxide at 30, 40 and 50°C". *Fluid Phase Equilibria*, 171, 165-174, 2000.

- GIRONI, F.; BENVENUTI, F.; LAMBERTI, L. "Supercritical deterpenation of lemon essential oil, experimental data and simulation of the semicontinuous extraction process". *Journal of Supercritical Fluids*, 20, 29 – 44, 2001.
- GOTO, M.; KONDO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. "Countercurrent Extraction by Supercritical Carbon Dioxide for the Fractionation of Bergamot Oil". 2002.
- GUENTHER, E. "The Essential Oils". v.1, v.2 e v.3, Flórida: Krieger Publishing Company, 1976.
- HUET, R. "Les Huiles Essentielles D'agrumes". *Fruits*, 46, 4, 501-513, 1991.
- KERROLA, K.; GALAMBOSI, B.; KALLIO, H. "Volatile components and odor intensity of four phenotypes of hyssop (*Hyssopus officinalis* L.)". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 776-781, 1994.
- KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C. "Polymer Chain of Rotators Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1446-1455, 1996.
- KOKETSU, M.; MAGALHÃES, M.T.; WILBERG, V.C.; DONALISIO, M.G.R. "Óleos Essencias de Frutos Cítricos Cultivados no Brasil". Rio de Janeiro: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Centro de Tecnologia Agrícola e Alimentar, 1983.
- LA FUENTE, J.C.B.; BOTTINI, S.B. "High-pressure phase equilibria and thermodynamic modeling for the binary systems CO₂+lemon oil and C₂H₆+lemon oil", *Fluid Phase Equilibria*, 175, 45-52, 2000.
- LAWRENCE, B. M. "Progress in Essential Oils". *Perfumer & Flavorist*, vol. 27, November,December 2002.
- LEMERT, R.M.; JOHNSTON, K.P. "Chemical Complexing Agents for Enhanced Solubilities in Supercritical Fluid Carbon Dioxide". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1222-1231, 1991.
- LOTA, M.L.; SERRA, D.R.; TOMI, F.; CASANOVA, J. "Chemical Variability of Peel and Leaf Essential Oils of Mandarin from *Citrus reticulata* Blanco". *Biochemical Systematic and Ecology*, 28, 61-78, 2000.

- MCHUGH, M.; KRUKONIS, V. "Supercritical Fluid Extraction". Butterworth-Heinemann, Boston, 2nd ed, 1993.
- MEIRELES, M.A.A.; CABRAL, F.A. "The Solubility and the Phase Equilibria of Essential Oil with Carbon Dioxide Calculated Using a Cubic Equation of State". 8th Int. Flaw Conference, Cos. Gyiechenlane, July 1995.
- MUNARI, F.; DUGO, G.; COTRONEO, A. "Automated on-line HPLC-HGRC with Gradient Elution and Multiple GC Transfer Applied to the Characterization of Citrus Essential Oils." Journal of High Resolution Chromatography, 13, 56-61, 1990.
- NAGAHAMA, K.; LIU, G.T. "The 4th International Symposium on Supercritical Fluids". 43-46, 1997.
- OLIVEIRA, J.V.; STUART, G.; DARIVA, C. "High Pressure Vapor-liquid equilibrium data for CO₂-Orange peel oil". Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol 17, No.01, pp. 181-189, 2000.
- ORBEY, H.; SANDLER, S.I. "Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules". Cambridge University Press. First Edition, 1998.
- PAVLÍČEK, J.; RICHTER, M. "High Pressure vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide- α -pinene system". Fluid Phase Equilibria, 90 125-133, 1993.
- PAVLÍČEK, J.; ZDENEK W. "Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-p-cymene system at high pressure". Fluid Phase Equilibria, 90 135-141, 1993.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. "A New Two-Constant Equation of State", Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59-64, 1976.
- POIANA, M.; FRESA, R.; MINCIONE, B. "Supercritical carbon dioxide extraction of bergamot peels. Extraction kinetics of oil and its components". Flavour and Fragrance Journal, 14. 358-366, 1999.
- PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press. Second Edition, 1992.

- RAEISSI, S.; PETERS, C.J. "Bubble-point pressures of the binary system carbon dioxide + linalool". *J. Supercritical Fluids*, 20, 221-228, 2001.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. "The Properties of Gases and Liquids". 5ed., McGraw-Hill Co., New York, USA, 2001.
- REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E. "The Properties of Gases & Liquids". Fourth Edition, McGraw-Hill, 1987.
- REVERCHON, E.; CHOUCI, D.; BARTH, D.; DELLA PORTA, G. "Supercritical CO₂ Desorption of Bergamot Peel Oil". *Ind. Eng. Chem. Res*, 34, 4508-4513, 1995.
- ROCHA, S.R.P.; OLIVEIRA, J.V.; D'AVILA, S.G. "A Three-Phase Ternary Model for CO₂-Solid-Liquid Equilibrium at Moderate Pressure". *J. Supercritical Fluids*, 9, 1-5, 1996.
- RODRIGUEZ, O.; VIEGAS, F. "Citricultura Brasileira". Campinas: Fundação Cargill, vol. 1, 1980.
- SATO, M.; GOTO, M.; KODAMA, A.; HIROSE, T. "New Fractionation Process for Citrus Oil by Pressure Swing Adsorption in Supercritical Carbon Dioxide". *Chemical Engineering Science*, 53, 24, 4095-4104, 1998.
- SHAW, P. E. "Review of Quantitative Analysis of Citrus Essential Oils". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 27, 2, 246-257, 1979.
- SIMÕES, C.M.O.; SPITZER, V. "Óleos Voláteis". In: SIMÕES, C.M.O., *et al.* "Farmacognosia". Porto Alegre: Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, cap. 18, p.387-415, 2000.
- SOAVE, G. "Improvement of the van der Waals Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, 39, 357-369, 1984.
- STUART, G. "Estudo do Fracionamento do Óleo de Laranja por Destilação a Vácuo e Dióxido de Carbono Supercrítico". Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, 1999.
- SUZUKI, K.; SUE, H.; ITOU, M.; SMITH, L.R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SAITO, S. "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High-Pressures:

- Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane –1-propanol Systems”. J. Chem. Eng. Data, v. 35, pp. 63-66, 1990.
- VIEIRA de MELO, S.A.B.; COSTA, G.M.N.; ULLER, A.M.C.; PESSOA, F.L.P. “Modeling high-pressure vapor-liquid equilibrium of limonene, linalool and carbon dioxide systems”. Journal of Supercritical Fluids 16, 107-117, 1999.
- VIEIRA de MELO, S.A.B. “Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja usando CO₂ Supercrítico”. Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro, 1997.
- WENDLAND, M.; HASSE, H.; MAURER, G. “Multiphase High-Pressure Equilibria of Carbon Dioxide-Water-Acetone”, J. Supercritical Fluids, 7, 245-250, 1994.
- YABIKU, H.Y.; LARA, W.H. “Técnicas Cromatográficas para Diferenciação de Óleos Essenciais Cítricos de Limão Siciliano e Thaiti”. Revista do Instituto Adolfo Lutz, 46, 45-51, 1986.

APÊNDICE A

Caracterização Química dos Óleos Essenciais de limão Taiti e Bergamota

As análises cromatográficas gasosa dos óleos essenciais de limão Taiti e bergamota foram realizadas em equipamento GC-MS (6890/MSD5973 Agilent Technologies, USA) equipado com uma coluna HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm de diâmetro interno), com He como gás de arraste, numa pressão de 55,8 Kpa e numa vazão de 1mL/min. A temperatura da coluna era mantida inicialmente a 60°C por 8 minutos, com posterior aquecimento até 180°C a 3°C/min e então até 230°C a 20°C/min, permanecendo por 20 minutos. O injetor era mantido a 250°C com *split* de 1:100, enquanto a interface do detector estava a 280°C. Os óleos eram diluídos numa razão de 1:10 em hexano (0,1mL de óleo em 1mL) e injetado 1µL da amostra. As porcentagens foram calculadas pelo método interno de normalização.

Tabela A.1 – Caracterização química do óleo essencial de limão Taiti.

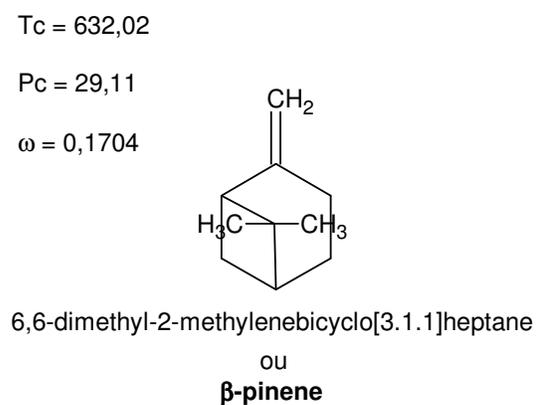
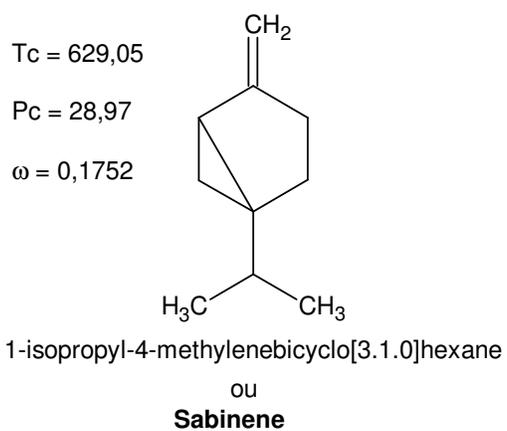
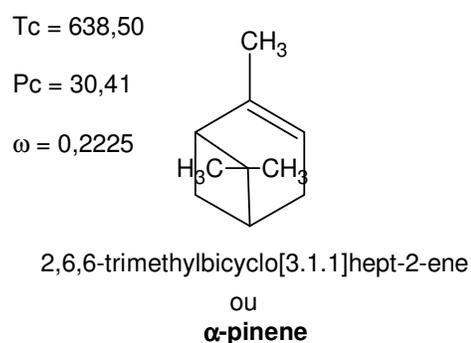
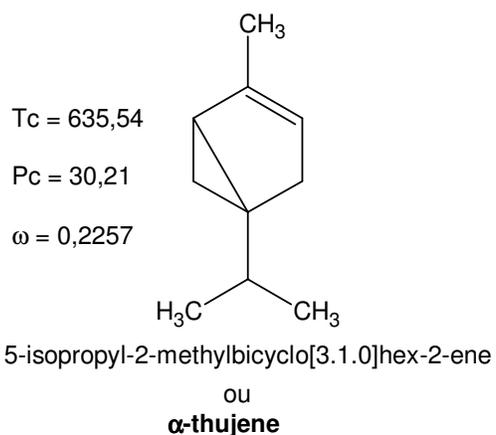
Pico	Compostos	% de Área
1	Tricyclene	Tr
2	α -thujene	0,57
3	α -pinene	2,04
4	Camphene	0,05
5	Sabinene	1,71
6	β -pinene	10,68
7	β -myrcene	1,44
8	Octanal	0,07
9	d-3-carene	Tr
10	α -terpinene	0,33
11	Limonene	56,05
12	(Z)- β -ocimene	0,04
13	(E)- β -ocimene	0,09
14	γ -terpinene	14,17
15	Cis-sabinene hydrate	0,02

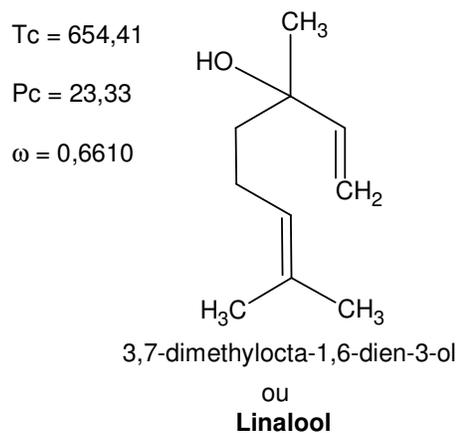
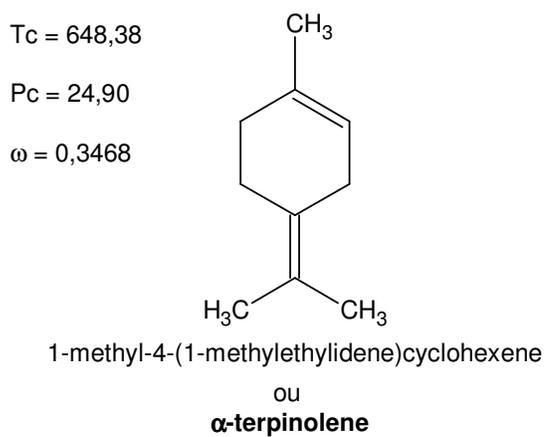
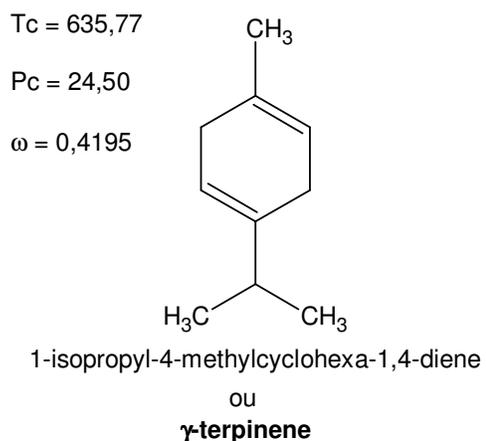
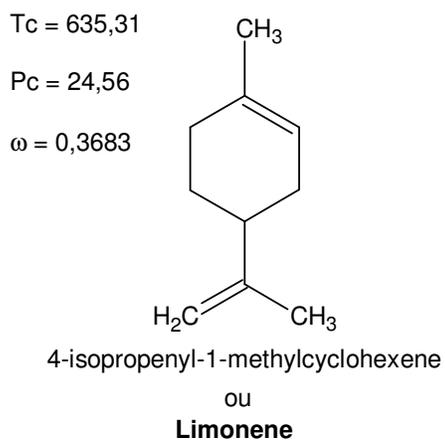
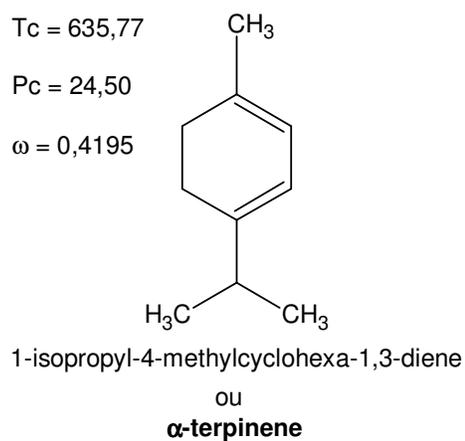
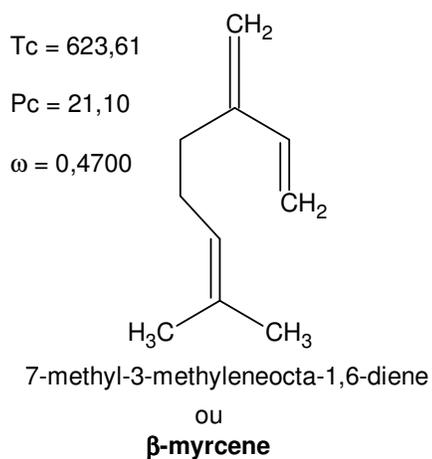
continuação da Tabela A1.

16	α -terpinolene	0,67
17	Trans-sabinene hydrate	0,02
18	Linalool	0,16
19	Nonanal	0,01
20	Citronellal	0,03
21	1-borneol	0,01
22	4-terpineol	0,14
23	α -terpineol	0,27
24	Decanal	0,09
25	Nerol	0,12
26	Neral	1,20
27	Piperitone	Tr
28	Geraniol	0,05
29	Geranial	2,00
30	Undecanal	0,02
31	Neryl acetate	0,99
32	Geranyl acetate	0,23
33	Dodecanal	0,05
34	β -caryophyllene	0,62
35	Trans- α -bergamotene	1,20
36	α -humulene	0,06
37	(E)- β -farnesene	0,16
38	Germacrene D	0,12
39	(E)- α -bisabolene	0,16
40	β -bisabolene	2,08
41	(Z)- α -bisabolene	0,05
42	Germacrene B	0,20
43	α -bisabolol	0,09
44	Herniarin	0,22
45	Hexadecanal	0,13
46	Limettin	0,19
47	Bergapten	0,09
48	Isopimpinellin	0,09
TOTAL		98,78

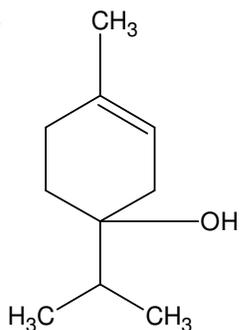
Estruturas químicas dos compostos do óleo essencial de limão Taiti.

Propriedades críticas e fator acêntrico (ω) estimados pelo método de Constantinou e Gani de 2ª ordem, Tc (K), Pc (bar).



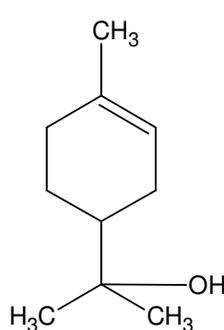


T_c = 679,55
 P_c = 26,21
 ω = 0,5079



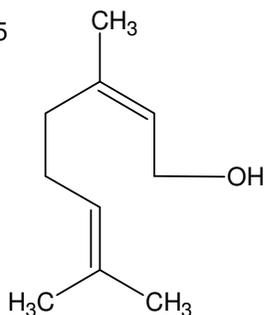
1-isopropyl-4-methylcyclohex-3-en-1-ol
 ou
4-terpineol

T_c = 681,80
 P_c = 26,34
 ω = 0,5027



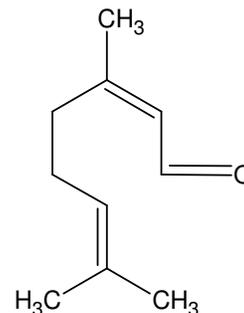
2-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)propan-2-ol
 ou
α-terpineol

T_c = 682,05
 P_c = 21,72
 ω = 0,6953



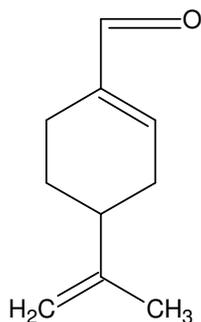
(2Z)-3,7-dimethylocta-2,6-dien-1-ol
 ou
Nerol

T_c = 661,55
 P_c = 21,32
 ω = 0,7638



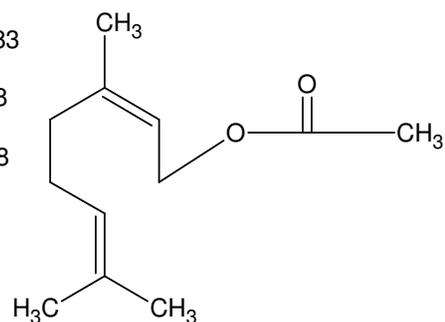
(2Z)-3,7-dimethylocta-2,6-dienal
 ou
Neral

T_c = 669,45
 P_c = 25,00
 ω = 0,6134

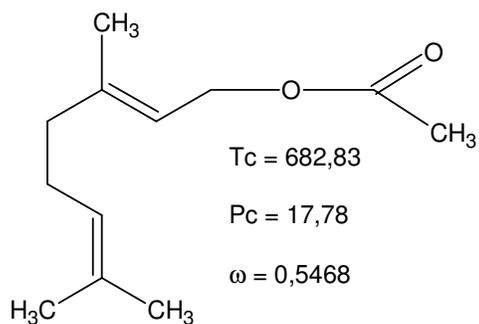


4-isopropenylcyclohex-1-ene-1-carbaldehyde
 ou
Perilla aldehyde

T_c = 682,83
 P_c = 17,78
 ω = 0,5468

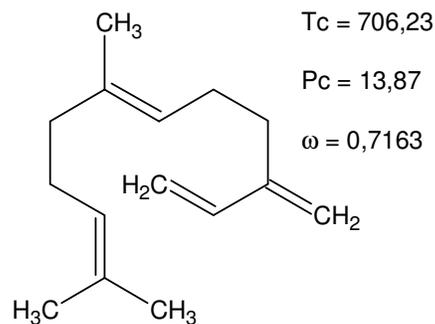


(2Z)-3,7-dimethylocta-2,6-dienyl acetate
 ou
Neryl acetate



(2E)-3,7-dimethylocta-2,6-dienyl acetate

ou
Geranyl acetate



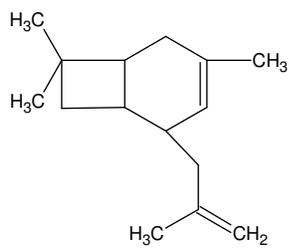
(6E)-7,11-dimethyl-3-methylenedodeca-1,6,10-triene

ou
(E)-β-farnesene

$T_c = 707,38$

$P_c = 18,78$

$\omega = 0,3977$



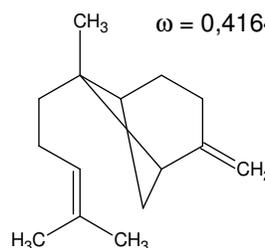
4,7,7-trimethyl-2-(2-methylprop-2-enyl)bicyclo[4.2.0]oct-3-ene

ou
β-caryophyllene

$T_c = 711,90$

$P_c = 18,76$

$\omega = 0,4164$



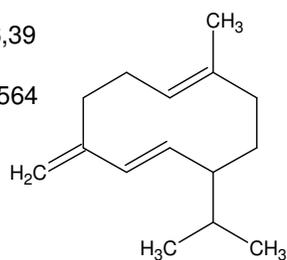
6-methyl-2-methylene-6-(4-methylpent-3-enyl)bicyclo[3.1.1]heptane

ou
Trans-α-bergamotene

$T_c = 706,34$

$P_c = 16,39$

$\omega = 0,5564$



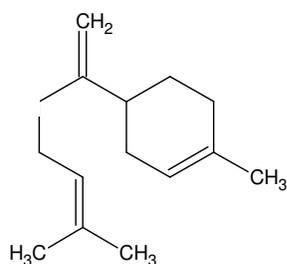
8-isopropyl-1-methyl-5-methylenecyclodeca-1,6-diene

ou
Germacrene D(E)-

T_c = 712,11

P_c = 16,01

ω = 0,6117



1-methyl-4-(5-methyl-1-methylenehex-4-enyl)cyclohexene

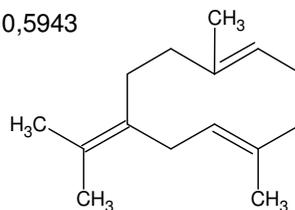
ou

β-bisabolene

T_c = 720,88

P_c = 16,22

ω = 0,5943



1,5-dimethyl-8-(1-methylethylidene)cyclodeca-1,5-diene

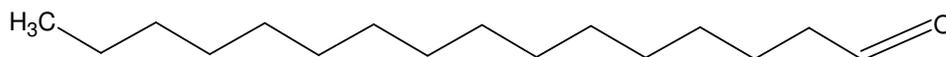
ou

Germacrene B

T_c = 743,89

P_c = 13,89

ω = 0,9534



palmitaldehyde

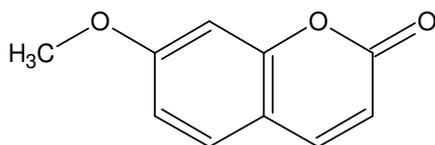
ou

Hexadecanal

T_c = 724,30

P_c = 28,87

ω = 0,2420



7-methoxy-2*H*-chromen-2-one

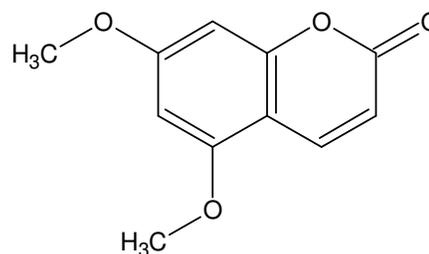
ou

Herniarin

T_c = 749,27

P_c = 24,98

ω = 0,3672



5,7-dimethoxy-2*H*-chromen-2-one

ou

Limettin

Tabela A.2 – Caracterização química do óleo essencial de bergamota.

Pico	Compostos	% de Área
1	α -thujene	0,15
2	α -pinene	0,62
3	Camphene	0,01
4	Sabinene	0,59
5	β -pinene	2,97
6	β -myrcene	0,92
7	Octanal	0,03
8	d-3-carene	tr
9	α -terpinene	0,05
10	Limonene	37,21
11	(Z)- β -ocimene	0,05
12	(E)- β -ocimene	0,20
13	γ -terpinene	4,02
14	Cis-sabinene hydrate	0,02
15	α -terpinolene	0,17
16	Linalool	14,92
17	Nonanal	0,02
18	Citronellal	tr
19	4-terpineol	0,03
20	α -terpineol	0,14
21	Decanal	0,03
22	Octyl acetate	tr
23	Nerol	0,12
24	Neral	0,18
25	Linalyl acetate	33,85
26	Geranial	0,26
27	Undecanal	tr
28	Nonyl acetate	tr
29	d-elemene	0,08
30	Neryl acetate	0,48
31	Geranyl acetate	0,19
32	Dodecanal	tr
33	β -caryophyllene	0,42
34	Trans- α -bergamotene	0,30
35	α -humulene	0,03

continuação da Tabela A.2

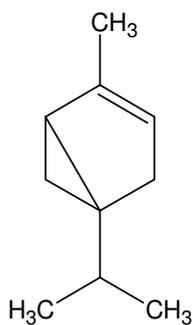
36	(E)- β -farnesene	0,08
37	Germacrene D	0,04
38	(E)- α -bisabolene	0,04
39	β -bisabolene	0,43
40	(Z)- α -bisabolene	0,01
41	(E)-nerolidol	0,02
42	α -bisabolol	0,02
43	Nootkatone	0,03
44	Limettin	0,10
45	Bergapten	0,19
TOTAL		99,02

Estruturas químicas dos compostos do óleo essencial de bergamota

Propriedades críticas e fator acêntrico (ω) estimados pelo método de Constantinou e Gani de 2ª ordem, Tc (K), Pc (bar).

Tc = 635,54

Pc = 30,21

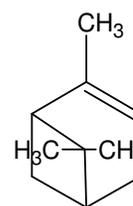
 $\omega = 0,2257$ 

5-isopropyl-2-methylbicyclo[3.1.0]hex-2-ene

ou
 α -thujene

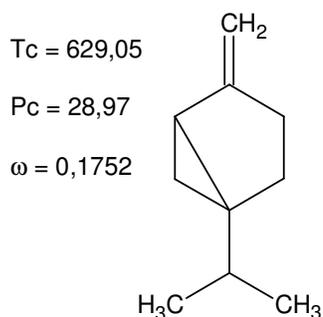
Tc = 638,50

Pc = 30,41

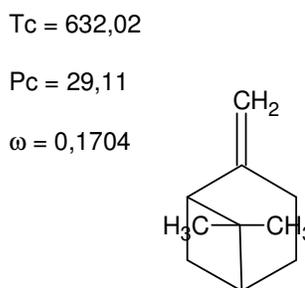
 $\omega = 0,2225$ 

2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene

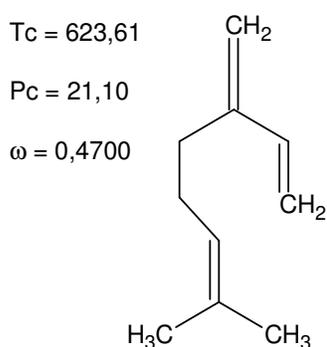
ou
 α -pinene



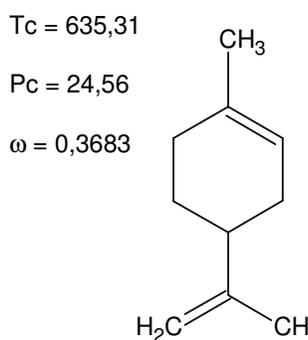
1-isopropyl-4-methylenebicyclo[3.1.0]hexane
 ou
Sabinene



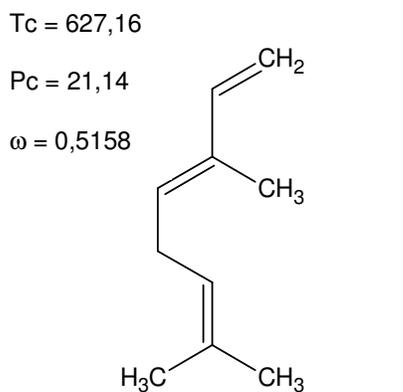
6,6-dimethyl-2-methylenebicyclo[3.1.1]heptane
 ou
β-pinene



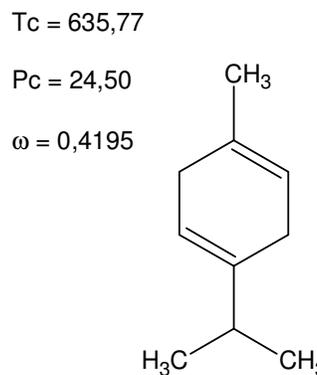
7-methyl-3-methyleneocta-1,6-diene
 ou
β-myrcene



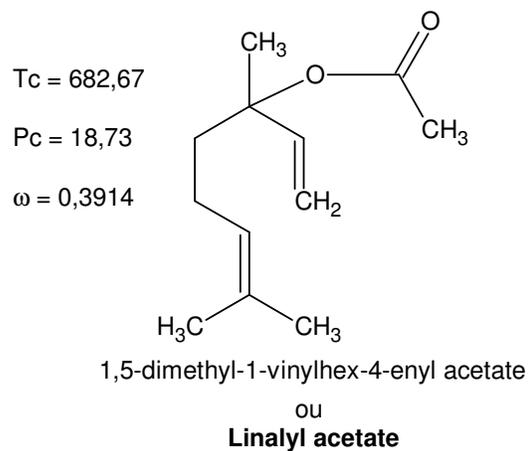
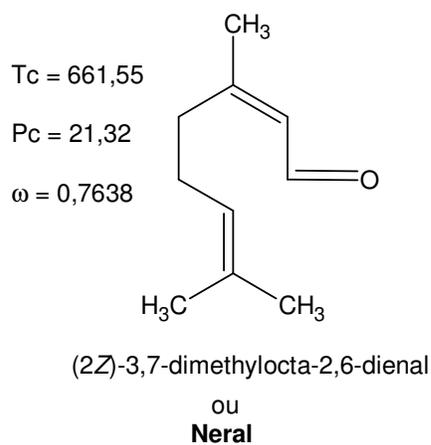
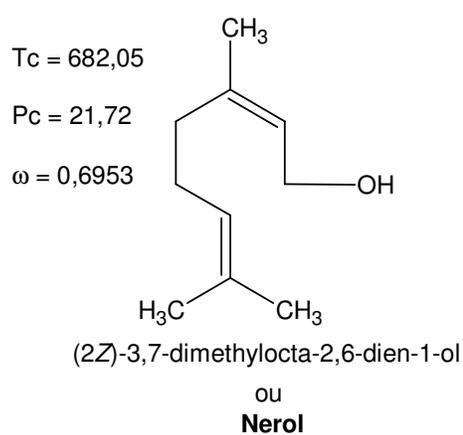
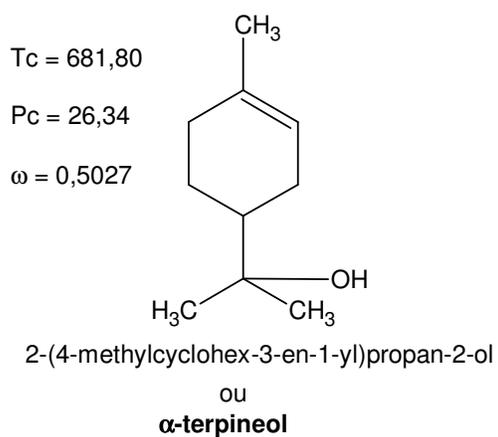
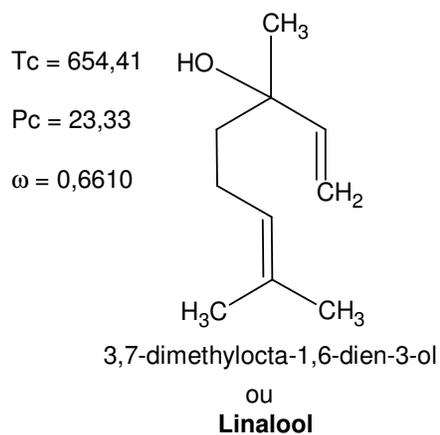
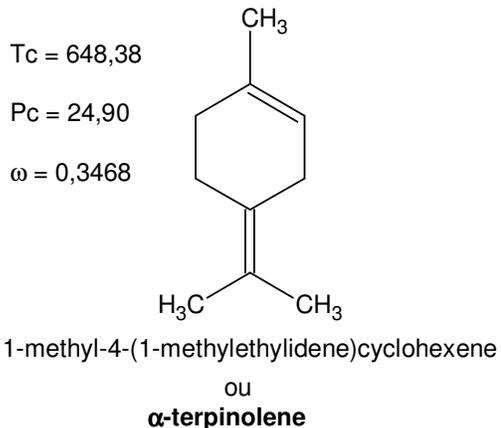
4-isopropenyl-1-methylcyclohexene
 ou
Limonene

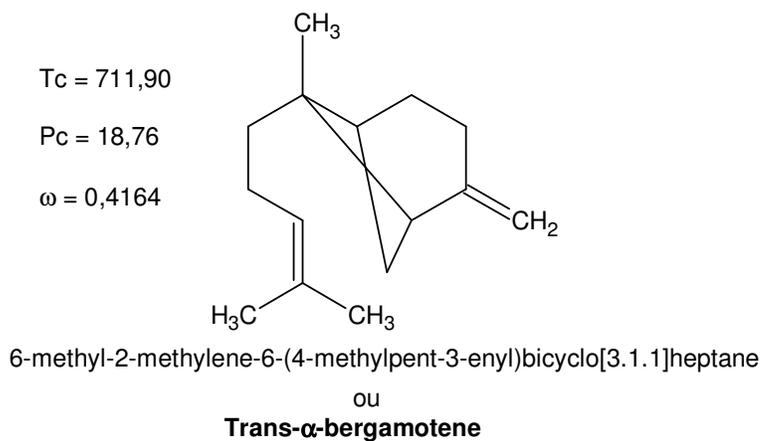
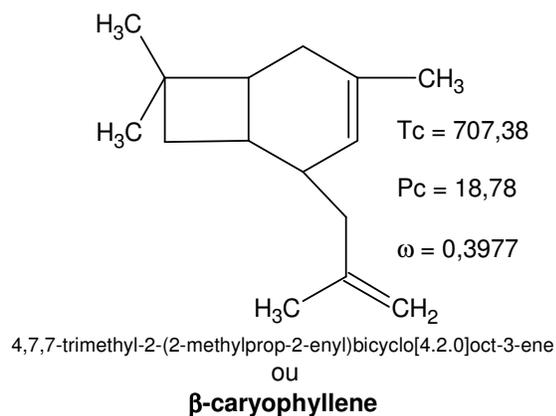
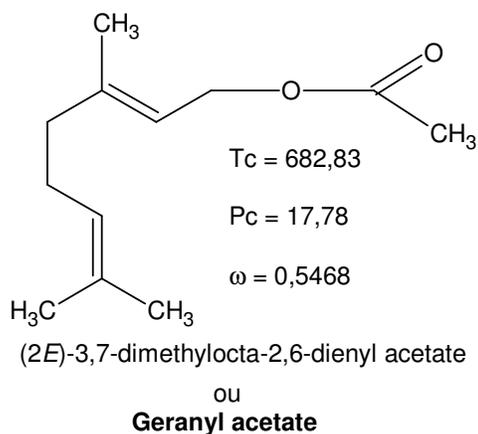
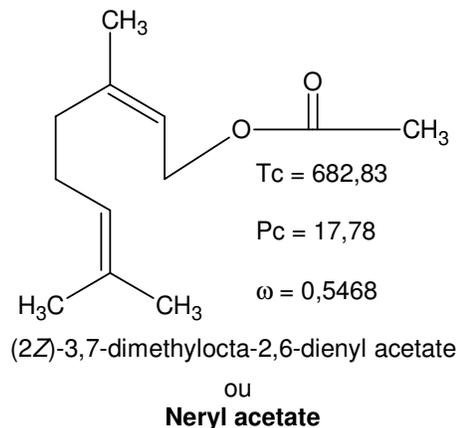
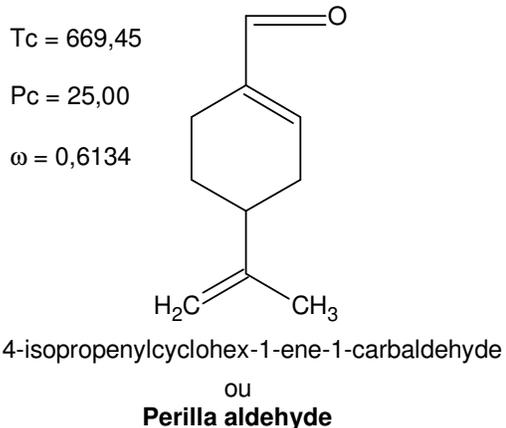


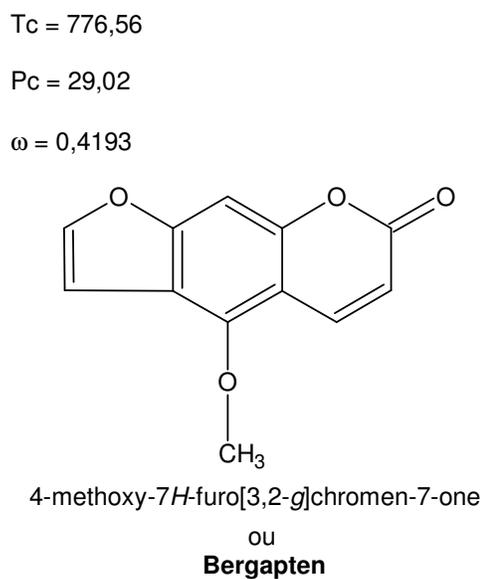
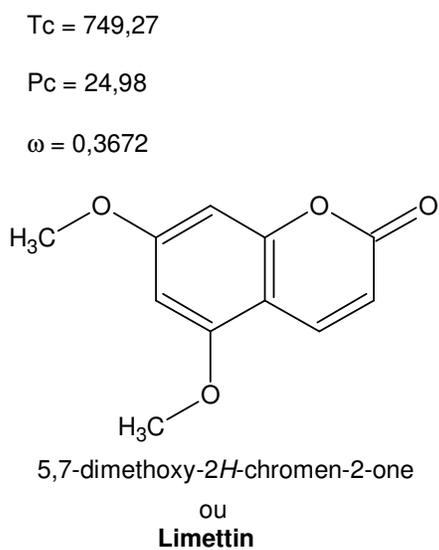
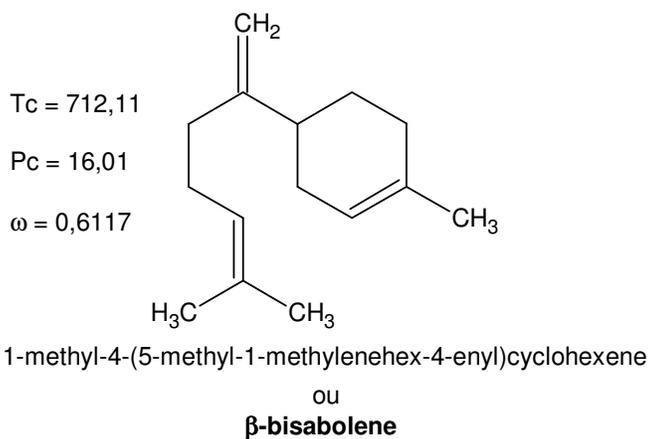
(3E)-3,7-dimethylocta-1,3,6-triene
 ou
(E)-β-ocimene



1-isopropyl-4-methylcyclohexa-1,4-diene
 ou
γ-terpinene







Print of window 38: Current Chromatogram(s)
=====

Injection Date	: 10/12/2002 12:11:20	Seq. Line	: 2
Sample Name	: LIME/URI	Location	: Vial 103
Acq. Operator	: CAREN	Inj	: 1
		Inj Volume	: 1 µl

Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\OILS1.M
Last changed : 10/12/2002 07:57:14 by CAREN
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\OILS1.M
Last changed : 13/12/2002 11:29:21 by CAREN
(modified after loading)

CITRUS OILS ANALYSIS

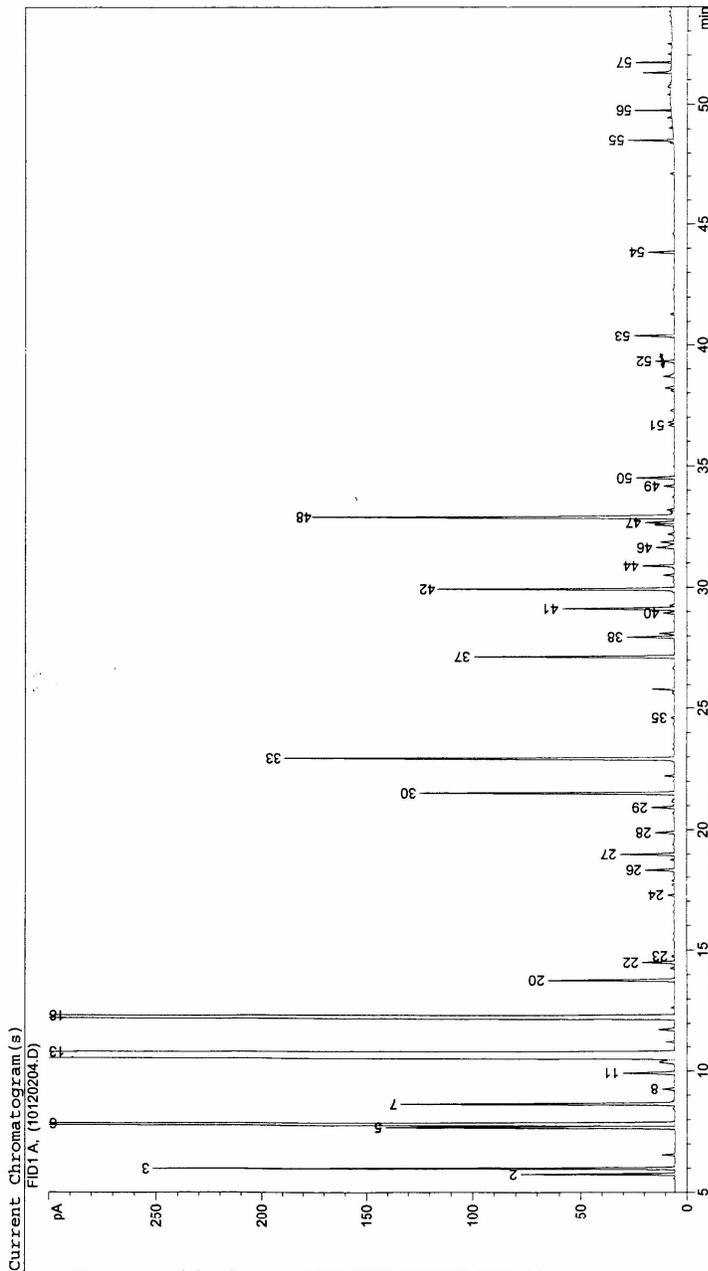


Figura A.1 – Cromatograma do óleo essencial de limão Taiti.

Print of window 38: Current Chromatogram(s)
=====

Injection Date	: 9/12/2002 07:54:51	Seq. Line	: 1
Sample Name	: BDFO/STK-URI	Location	: Vial 101
Acq. Operator	: CAREN	Inj	: 1
		Inj Volume	: 1 µl

Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\OILS1.M
Last changed : 9/12/2002 07:53:20 by CAREN
Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\OILS1.M
Last changed : 13/12/2002 14:25:10 by CAREN
(modified after loading)

CITRUS OILS ANALYSIS

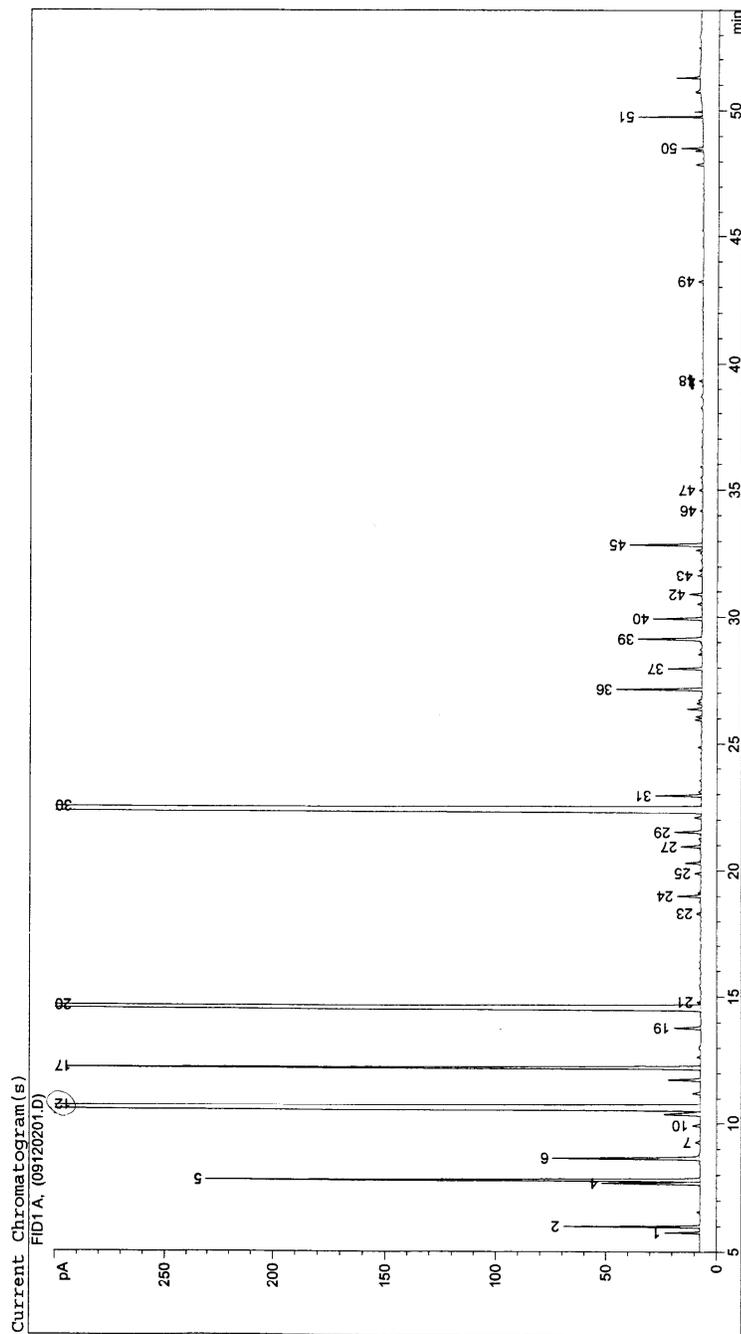


Figura A.2 – Cromatograma do óleo essencial de bergamota

APÊNDICE B

Exemplos do Cálculo de Propriedades Críticas Através do Método de Contribuição de Grupos de Constantinou e Gani de 2ª Ordem

Limoneno:

PRIMEIRA ORDEM

GRUPO	QUANTIDADE	T _c (K)	P _c (bar)	ω
CH ₃	2	1,6781	0,0199	0,2960
CH ₂	3	3,4920	0,0106	0,1470
CH	1	4,0330	0,0013	-0,0710
CH=C	1	8,9582	0,0126	0,2350
CH ₂ =C	1	6,5081	0,0223	0,2230
Somatório (propriedade x quantidade)		33,3315	0,1078	1,4200

SEGUNDA ORDEM

GRUPO	QUANTIDADE	T _c (K)	P _c (bar)	ω
CH ₃ CH _m =CH _n	2	0,01670	-0,00018	0,00619
Somatório (propriedade x quantidade)		0,03340	-0,00036	0,01238

PROPRIEDADES CRÍTICAS DO LIMONENO

T _c (K)	P _c (bar)	ω
635,3073	24,5602	0,3683

Linalol:

PRIMEIRA ORDEM

GRUPO	QUANTIDADE	T _c (K)	P _c (bar)	ω
CH ₃	3	1,6781	0,0199	0,2960
CH ₂	2	3,4920	0,0106	0,1470
C	1	4,8823	-0,0104	-0,3510
CH=C	1	8,9582	0,0126	0,2350
CH ₂ =CH	1	5,0146	0,0250	0,480
OH	1	9,7292	0,0051	0,7370
Somatório (propriedade x quantidade)		40,6026	0,1132	2,2110

SEGUNDA ORDEM

GRUPO	QUANTIDADE	T _c (K)	P _c (bar)	ω
CH ₃ CH _m =CH _n	1	0,01670	-0,00018	0,00619
COH	1	-3,54420	0,000178	0,21106
Somatório (propriedade x quantidade)		-3.52750	-0,000002	0,21725

PROPRIEDADES CRÍTICAS DO LINALOL

T _c (K)	P _c (bar)	ω
654.4056	23.3257	0.6610