

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE COMPOSTOS BIOATIVOS EM EXTRATOS DE ERVA-MATE

CLAUDINEI ALVES^{1,2*}, GUSTAVO HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS^{1,2}

¹Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Laranjeiras do Sul; ²Grupo de pesquisa Métodos Numéricos e Modelagem Computacional.;

*Autor para correspondência: Claudinei Alves (moro_claudinei@hotmail.com)

1 Introdução

A pesquisa por antioxidantes naturais é uma nova tendência do mercado fármaco e industrial, devido as suas propriedades benéficas a saúde, as quais estão associadas pela presença de compostos fenólicos (FERRERA, 2016). A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill.), árvore nativa da américa do sul, tem se tornado alvo de pesquisas, pela presença desses compostos fenólicos, constituído em sua composição (DUTRA; RIBANI, 2010).

Dentre os compostos presentes na erva-mate, o ácido ferúlico se destaca por apresentar ações antimicrobianas, anti-inflamatória e, principalmente pela atividade antioxidativa (DUTRA; RIBANI, 2010). O ácido oleico, classificado como um nutriente essencial, possui benefícios atrelado ao seu consumo, diminuindo o colesterol ruim (LDL), como também na proteção contra doenças cardiovascular (PAPPIANI, 2016).

Embora a informação sobre as transições de fase sólido-líquido desses compostos e suas misturas seja necessário para o design e otimização de processos e formulação de novos produtos, esses dados ainda são escassos na literatura. A técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) e os modelos matemáticos termodinâmicos, como o modelo de Margules, são meios utilizados para análise do equilíbrio de fase sólido-liquido (MAXIMO et al., 2013).

2 Objetivo

Avaliar o Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) do sistema binário ácido ferúlico e ácido oleico a partir de diagramas de equilíbrio de fases e pelo ajuste de modelos termodinâmicos de equilíbrio a dados de coeficientes de atividade experimentais na fase líquida.

3 Metodologia

Os dados experimentais de ESL do sistema binário ácido ferúlico e ácido oleico foram obtidos utilizando a técnica de DSC (Maximo et. al, 2013). O equipamento utilizado foi um

Calorímetro DSC8500 (PerkinElmer, Waltham) que estava equipado com um sistema de refrigeração, operando entre -60 °C e 190 °C, usando nitrogênio como gás de purga. Nos ensaios foram utilizados ácido oleico e ácido ferúlico (certificado por PerkinElmer, Waltham), ambos com fração de 0,99 molares. Os resultados do DSC foram avaliadas usando o *software* de análise PerkinElmer (Waltham). As temperaturas de transições térmicas, temperaturas máximas e as entalpias foram calculadas a partir da área dos picos correspondentes.

O equilíbrio sólido-líquido de cada componente em um sistema binário ou em duas fases é representado pela Equação (1), conforme discutido por PRAUSNITZ et al., (1986).

$$\frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \exp \left[\frac{\Delta h_{if}}{R} \left(\frac{1}{T_{if}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (1)$$

Em que x_i^L e x_i^S são as frações molares dos componentes nas fases líquida (L) e sólida (S), γ_i^L e γ_i^S são os coeficientes de atividade do componente nas mesmas fases, Δh_{if} é a entalpia, T_{if} é a temperatura de fusão do componente puro i e T é a temperatura do sistema. O modelo de Margules é frequentemente usado para cálculo de coeficiente de atividade usando dois sufixo, o γ_i do componente 1 e 2 é dado pelas Equações (2) e (3).

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (2)$$

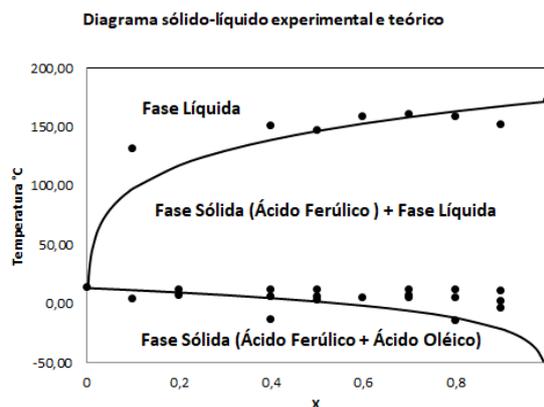
$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (3)$$

Em que A é um parâmetro ajustável e R é a constante de gás ideal (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹).

4 Resultados e Discussão

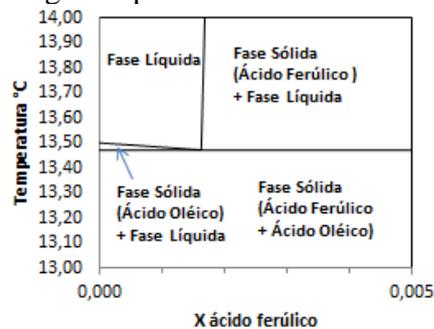
Para o sistema binário composto por ácido ferúlico e ácido oleico foram obtidos diagramas de equilíbrio de fase sólido-líquido experimental e teórico. O diagrama ESL experimental foi obtido a partir da técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC). O diagrama ESL teórico foi obtido utilizando a Equação (1) e considerando um sistema ideal, ou seja, os valores dos coeficientes de atividade nas fases líquido e sólido sendo igual a 1. Na Figura 1 é apresentado ambos os diagramas ESL.

Figura 1 – Diagrama sólido-líquido experimental e teórico.



O comportamento do diagrama ESL teórico se aproxima do comportamento do diagrama ESL experimental, principalmente em relação a curva teórica de cristalização do ácido ferúlico a partir da faixa de concentração de ácido ferúlico acima de 40% na mistura (Figura 1). Também é possível perceber pela curva o ponto eutético da mistura que está definido aproximadamente em torno de 13,47 °C. Porém, para valores abaixo de 40% da concentração de ácido ferúlico, os termogramas do sistema gerado pelo DSC não apresentaram picos bem definidos, dificultando a avaliação da temperatura de cristalização dos componentes. Pela Figura 1 observa-se que os dados de cristalização do ácido oleico se misturam com os dados do ponto eutético, sendo difícil classificá-los. Desta forma, foi analisado o diagrama ESL em uma região próxima ao ácido oleico puro (Figura 2).

Figura 2 – Região do Diagrama próximo ao ácido oleico puro.

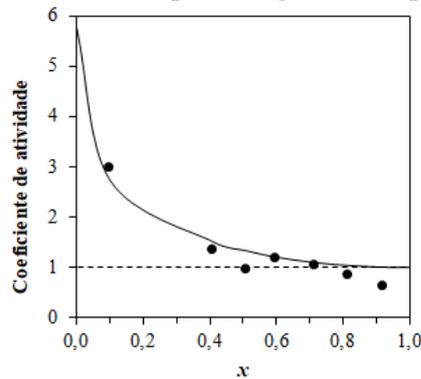


Pela Figura 2 observa-se que o ponto eutético da mistura binária é muito próximo do ponto de cristalização do ácido oleico puro, ou seja, pode considerar que o ponto eutético é a própria concentração do ácido oleico puro. Este resultado pode indicar a dificuldade em se distinguir o ponto eutético do ponto de cristalização do ácido oleico observado na Figura 1.

A partir dos dados experimentais da temperatura de cristalização do ácido ferúlico é possível calcular o coeficiente de atividade experimental deste componente na fase líquida, utilizando a Equação (1). O cálculo do coeficiente de atividade experimental do ácido oleico não foi realizado, pois como já explicado, não foi possível distingui-lo do ponto eutético. Na Figura 3 é apresentado os resultados dos coeficientes de atividade experimental e obtido pelo modelo termodinâmico de Margules de dois sufixos para o ácido ferúlico na mistura binária.

Para cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida pelo modelo termodinâmico de Margules de dois sufixos, inicialmente foi estimado o valor do parâmetro A, a partir de um ajuste entre os dados experimentais e modelo matemático, resultando em um valor de 4095 J.mol⁻¹. Pela Figura 3, o modelo termodinâmico de Margules de dois sufixos se ajustou aos dados experimentais ($R^2 = 0,983$), indicando ser um modelo matemático que representa o comportamento de ESL do ácido ferúlico na mistura binária com ácido oleico.

Figura 3 – Coeficiente de atividade por Margules e Experimental.



5 Conclusão

No presente trabalho os diagramas ESL para a mistura binária ácido ferúlico e ácido oleico foram obtidos pela técnica de calorimetria de varredura diferencial e por um modelo de equilíbrio sólido líquido preditivo. O diagrama preditivo representou as regiões de transição da mistura binária, e também representou os dados experimentais obtidos pelas curvas de DSC. Pelo diagrama experimental, o ponto eutético da mistura binária é equivalente a própria concentração do ácido oleico. O modelo de Margules de dois sufixos representou o comportamento do coeficiente de atividade da fase líquida para o ácido ferúlico.

Referências

DUTRA F. L. G.; RIBANI R. H. **Determinação de Compostos Fenólicos por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência Isocrática Durante Estacionamento da Erva-mate.** Universidade Federal do Paraná. Quim. Nova, Vol. 33, No. 1, 119-123, 2010.

MAXIMO, G. J.; COSTA, M. C.; MEIRELLES, A. J. A. **Solid-liquid equilibrium of triolein with fatty alcohols.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, Campinas – SP, Vol. 30, n. 01, pp. 33-43, january – March, 2013.

PAPPIANI, C. **Efeito dos ácidos graxos omega-3, omega-6 e ômega-9 sobre o risco cardiovascular de indivíduos adultos: Estudo clínico de prevenção primária.** Dissertação de Doutorado. Faculdade de Saúde Pública Universidade de São Paulo. São Paulo. 2016.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** Pretice-Hall, New jersey (1986).

FERRERA, T. S.; HELDWEIN, A. B.; SANTOS, C. O.; SOMAVILLA, J. C.; SAUTTER, C. K. **Substâncias fenólicas, flavonoides e capacidade antioxidante em erva-mate sob diferentes coberturas do solo e sombreamentos.** Rev. Bras. Pl. Med., Campinas, v.18, n.2, supl. I, p.588-596, 2016.

Palavras-chave: Erva-mate; antioxidantes; cristalização; equilíbrio sólido-líquido; compostos fenólicos.

Fonte de Financiamento

Bolsa do Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica (PRO-ICT/UFFS).