

DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA CO₂ + ÓLEO DE SEMENTE DE GERGELIM PRETO(SESAMUM INDICUM L).

J. C. LIMA¹, W. M. GIUFRIDA¹, L. F. PINTO¹, A. F. ZANETTE¹, L. CARDOZO-FILHO¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: je.clima@hotmail.com.

RESUMO – Este trabalho apresenta o estudo de equilíbrio de fases do sistema binário composto por óleo de gergelim preto (Sesamum indicum L) + CO₂. O óleo utilizado neste trabalho foi obtido via extração à alta pressão com dióxido de carbono em estado supercrítico a partir das sementes, em que apresentou maiores teores de vitamina E em relação às extrações convencionais, além de ser uma alternativa mais indicada a produtos destinados à indústria farmacêutica, por ser livre de solventes orgânicos. Os experimentos foram conduzidos por meio do método estático sintético utilizando uma célula de volume variável onde foram observadas transições de fase líquido-vapor do tipo ponto de bolha. Os dados foram obtidos a uma faixa de temperatura de 303 a 333 K e pressões que variaram entre 4,02 a 20,55 MPa.

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas anteriores com o gergelim preto (Sesamum indicum L) indicam aplicações farmacológicas de seus derivados, como ação cicatrizante, efeito antioxidante e antinitrosante, controle da taxa de glicemia e de peso em pacientes e diabetes, além da utilização do mesmo em chás para tratamento de vítimas de acidente vascular encefálico (AVE)(Choi et al. 2002; Figueiredo and Modesto-Filho 2008; Jamarkattel-Pandit et al. 2010; Kiran and Asad 2008; Panzella et al. 2012; Shahidi, Liyana-Pathirana, and Wall 2006; Silva et al. 2011).

Extrações realizadas por meio de tecnologia supercrítica a partir do gergelim preto apresentam maiores concentrações de vitamina E em relação à extração com hexano(Hu et al. 2004), além de apresentar extratos livres de solventes orgânicos e outras vantagens prolatadas na literatura(Cavero et al. 2006; Gonçalves et al. 2013; Pederssetti et al. 2011).

Para fazer uso benéfico de misturas com CO₂ é necessário a compreensão prévia das características do sistema, como o comportamento de fases, principalmente em altas pressões e temperaturas devido sua influência na formação do produto químico e no desenvolvimento do processo, sendo este o objetivo deste estudo por meio do método estático sintético para a mistura do óleo de gergelim preto e dióxido de carbono. O equilíbrio de fases foi determinado numa faixa de temperatura entre 303 e 333 K, fração molar de 7E-3 a 3,2E-2 e as transições foram encontradas entre 4,02 a 20,55 MPa.

2. METODOLOGIA

1.1. Materiais

Dióxido de carbono - adquirido pela empresa White Martins - Praxairinc.com 99,9 % de pureza. O óleo de gergelim utilizado foi obtido por meio de Extração Supercrítica no Laboratório do Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal do Pará (Botelho et al. 2014). Todos os materiais foram utilizados sem maiores purificações.

1.2. Aparato e Procedimento Experimentais

As transições de fase do tipo líquido vapor (LV) foram conduzidas por meio do método estático sintético a alta pressão com o uso de uma célula de volume variável contida em um aparato experimental (Figura 1) já utilizado em trabalhos anteriores em nosso grupo (Garcia et al. 2012; Giufrida et al. 2014; Lemos et al. 2012; Souza et al. 2008). A célula de equilíbrio possui diâmetro interno de 0,018 m, volume máximo interno de 25 mL, e um pistão móvel que permite a alteração do volume e controle da pressão, duas janelas de safira, sendo uma para visualização do sistema, com 0,025 m de diâmetro e outra lateral para entrada de luz, com 0,015 m de diâmetro.

Em primeiro momento, a célula foi alimentada com uma quantidade de óleo de gergelim previamente determinada e posteriormente foi adicionado dióxido de carbono por meio de uma bomba de alta pressão e com controle de volume do tipo seringa (ISCO 260D). A composição global do sistema binário variou de $7E-3$ a $3,2E-2$. A mistura foi então conduzida sob constante agitação, utilizando uma barra magnética no interior da célula e um agitador, durante o período de obtenção dos dados experimentais.

O sistema foi aquecido a temperaturas determinadas por meio de um sistema de aquecimento externo composto por uma resistência de aquecimento, um termopar (tipo T) e um controlador (Novus-N1100). Um segundo controlador de temperatura foi acoplado diretamente à célula, com o uso de um termopar (PT-100, com incerteza de 0,5 K), em contato direto com a mistura na célula de equilíbrio. O sistema foi lentamente pressurizado utilizando a mesma bomba e o mesmo fluido (CO_2), mas com alimentação realizada pelo fundo da célula, de forma a promover pressão necessária ao deslocamento do pistão e homogeneização do sistema. O sistema permaneceu em constante agitação por mais 30 minutos e então iniciou-se a diminuição gradativa da pressão (2 bar/min) até que ocorresse o surgimento de fase incipiente. A pressão onde ocorreu a transição de fases foi imediatamente registrada e o procedimento para a obtenção da transição de fases foi repetida três vezes.

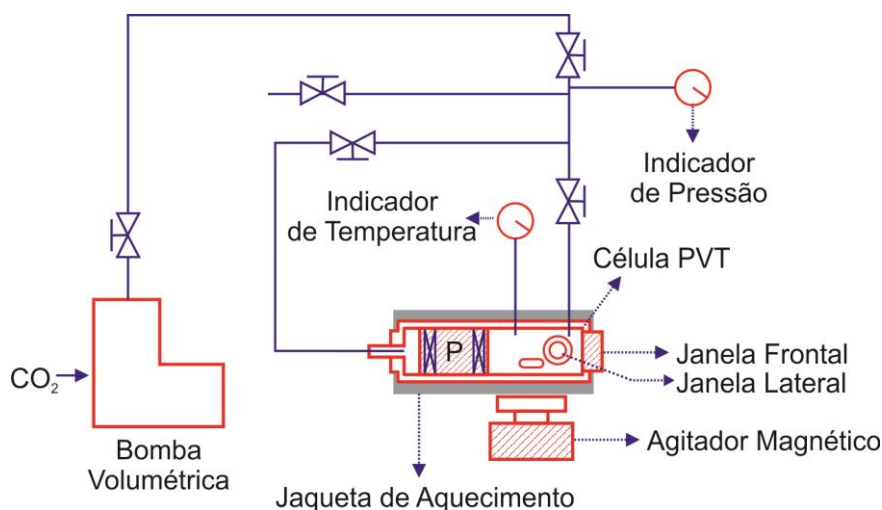


Figura 1 – Aparato experimental de equilíbrio de fases.

3. RESULTADOS

Os dados experimentais obtidos a partir do sistema binário composto por óleo de gergelim preto + CO₂ apresentaram transições de fases do tipo ponto de bolha (PB) com pressões que variam entre 4 e 21 MPa (Tabela 1), em que são apresentados em termos de fração molar de CO₂ (X_1) e valores de pressão de transição (P). Também foram calculadas as incertezas experimentais das réplicas para cada valor de pressão de transição medido (σ).

Tabela 1: Dados de Equilíbrio do sistema binário CO₂(1) + Óleo de Gergelim Preto (2)

X_1	303 K			313 K		
	P/MPa	σ /MPa	Trans.	P/MPa	σ /MPa	Trans.
0,007	4,02	0,09	LV	4,78	0,12	LV
0,010	5,03	0,24	LV	5,97	0,16	LV
0,014	5,59	0,04	LV	6,83	0,41	LV
0,021	6,82	0,49	LV	8,72	0,15	LV
0,024	8,93	1,03	LV	11,21	0,66	LV
0,028	11,84	0,19	LV	13,48	0,44	LV
0,032	16,15	0,45	LV	17,02	0,26	LV
X_1	323 K			333 K		
	P/MPa	σ /MPa	Trans.	P/MPa	σ /MPa	Trans.
0,007	5,56	0,11	LV	6,49	0,01	LV
0,010	6,98	0,04	LV	8,06	0,11	LV
0,014	8,07	0,02	LV	9,56	0,25	LV
0,021	10,83	0,32	LV	12,99	0,85	LV
0,024	13,36	0,95	LV	15,34	0,52	LV
0,028	15,54	0,34	LV	17,48	0,41	LV
0,032	18,88	0,14	LV	20,55	0,21	LV

A Figura 2 representa o diagrama de fases com os dados de equilíbrio apresentados na Tabela 1. Em todas as frações molares foram encontradas as fases Líquido-Vapor (LV).

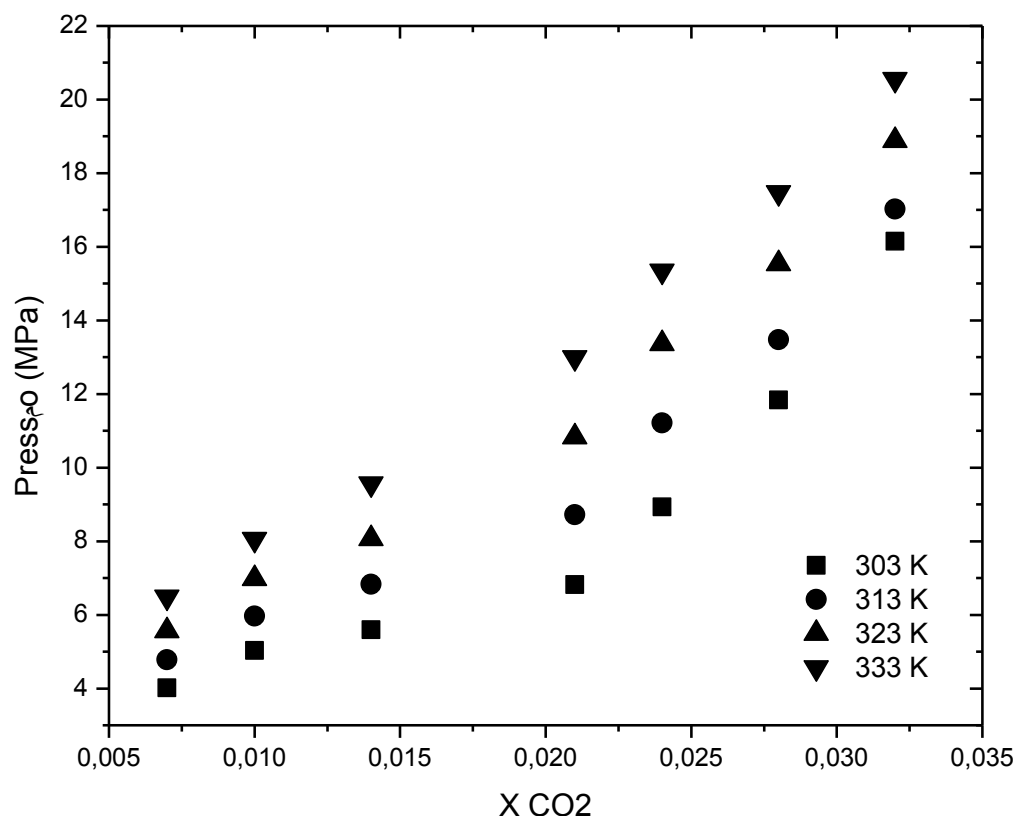


Figura 2 – Diagrama de Fases Pressão x Composição para o sistema CO₂ (1) + Óleo de Gergelim Preto (2).

Para o sistema binário apresentado neste trabalho envolvendo óleo de CO₂(1)+ gergelim (2), foi possível obter transições de fases do tipo LV para frações molares em termos do componente (1) que variam entre 0,007 a 0,032. Acima destes valores de frações as pressões de transição tendem a ser acima da pressão máxima suportada pelo aparato experimental, principalmente porque para que se obtenha única fase é necessário que se ultrapasse a pressão de transição e depois retorne a pressão de transição desejada. O aumento da pressão em função da mudança de temperatura para cada fração do sistema explorada ocorre devido as maiores forças de repulsão de temperaturas superiores.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os dados experimentais obtidos para o sistema binário composto por CO₂ + óleo de gergelim, conclui-se que a faixa ideal de solubilidade do óleo de gergelim em CO₂ a condições moderadas de pressão e temperatura pode variar entre frações molares de CO₂ na faixa de 0,007 a 0,032, e que para frações acima desta faixa é preciso que se alcance pressões muito altas para que se possa obter única fase do sistema, ou seja, os resultados

mostram que é inviável obter solubilidade entre os componentes deste sistema a frações muito elevadas de CO₂.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e CNPQ pelo apoio financeiro e bolsa de estudos.

6. REFERÊNCIAS

BOTELHO, J. R. S.; MEDEIROS, N. G.; RODRIGUES, A. M. C.; ARAÚJO, M. E.; MACHADO, N. T.; SANTOS, A. G.; SANTOS, I. R.; GOMES-LEAL, W.; CARVALHO, R. N. "Black Sesame (*Sesamum Indicum* L.) Seeds Extracts by CO₂ Supercritical Fluid Extraction: Isotherms of Global Yield, Kinetics Data, Total Fatty Acids, Phytosterols and Neuroprotective Effects." *The Journal of Supercritical Fluids*, 2014.

CAVERO, S.; GARCÍA-RISCO, M. R.; MARÍN, F. R.; JAIME, L.; SANTOYO, S.; SEÑORÁNS, F. J.; REGLERO, G.; IBÁÑES, E. "Supercritical Fluid Extraction of Antioxidant Compounds from Oregano Chemical and Functional Characterization via LC – MS and in Vitro Assays." *The Journal of supercritical fluids*, 38.1 (2006): 62-69.

SEONGWON, C.; KIM, K. W.; CHOI, J. S.; HAN, S. T.; YOUNG-IN P., LEE, S. K.; KIM, J. S.; CHUNG, M. H. "Angiogenic Activity of Beta-Sitosterol in the Ischaemia/reperfusion-Damaged Brain of Mongolian Gerbil." *Planta medica*, 68(4): 330–35, 2002.

FIGUEIREDO, A. S.; MODESTO-FILHO, J. "Efeito Do Uso Da Farinha Desengordurada Do *Sesamum Indicum* L Nos Níveis Glicêmicos Em Diabéticas Tipo 2." *Rev Bras Farmacogn* 18 (2008): 77-83.

GARCIA, V. A. S., CABRAL, V. F.; CABRAL, E. F.; CARDOZO FILHO, L.; ZANOELO, C. S. "Extraction of Mucuna Seed Oil Using Supercritical Carbon Dioxide to Increase the Concentration of L-Dopa in the Defatted Meal." *The Journal of Supercritical Fluids* 69: 75–81, 2012.

GIUFRIDA, W.M.; PINTO, L. F.; ZANETTE, A. F.; VOLL, F. A. P.; KUNITA, M. H.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L. "Liquid–vapor Equilibrium Data of CO₂+dichloromethane + medroxyprogesterone System." *Fluid Phase Equilibria* 362: 307–12, 2014.

GONÇALVES, R. M.; LEMOS, C. O. T.; LEAL, I. C. R.; NAKAMURA, C. V.; CORTEZ, D. A. G.; SILVA, E. A.; CABRAL, V. F.; CARDOZO-FILHO, L. "Comparing Conventional and Supercritical Extraction of (-)-Mammea A/BB and the Antioxidant Activity of *Calophyllum Brasiliense* Extracts." *Molecules (Basel, Switzerland)* 18(6): 6215–29, 2013.

HU, Q.; JUAN, X.; CHEN, S.; FANGMEI, Y. "Antioxidant Activity of Extracts of Black Sesame Seed (*Sesamum Indicum* L .) by Supercritical Carbon Dioxide Extracting." *Journal of agricultural and food chemistry* 52.4 (2004): 943-947.

JAMARKATTEL-PANDIT, N.; PANDIT, N. R.; KIM, M. Y.; PARK, S. H.; KIM, K. S.; CHOI, H.; KIM, H.; BU, Y. "Neuroprotective Effect of Defatted Sesame Seeds Extract against in Vitro and in Vivo Ischemic Neuronal Damage." *Planta medica* 76(1): 20–26,2010.

KIRAN, K.; ASAD, M. "Wound Healing Activity of *Sesamum Indicum* L Seed and Oil in Rats." *Indian journal of experimental biology* 46(11): 777–82, 2008.

LEMOES, C. O. T., GARCIA, V. A. S.; GONÇALVES, R. M.; LEAL, I. C. R.; SIQUEIRA, V. L. D.; CARDOZO FILHO, L.; CABRAL, V. F. "Supercritical Extraction of Neolignans from Piper Regnelli Var. Pallescens." *The Journal of Supercritical Fluids* 71: 64–70, 2012.

PANZELLA, L.; EIDENBERGER, T.; NAPOLITANO, A.; ISCHIA, M. "Black Sesame Pigment: DPPH Assay-Guided Purification, Antioxidant/Antinitrosating Properties, and Identification of a Degradative Structural Marker." *Journal of agricultural and food chemistry* 60.36 (2012): 8895-8901.

PEDERSSETTI, M. M., PALÚ, F.; SILVA, E. A.; ROHLING, J. H.; CARDOZO-FILHO, L.; DARIVA, C. "Extraction of Canola Seed (*Brassica Napus*) Oil Using Compressed Propane and Supercritical Carbon Dioxide." *Journal of Food Engineering* 102(2): 189–96, 2011.

SHAHIDI, F., LIYANA-PATHIRANA, C. M.; WALL, D. S. "Antioxidant Activity of White and Black Sesame Seeds and Their Hull Fractions." *Food Chemistry* 99(3): 478–83, 2006.

SILVA, E. R.; MARTINO, H. S. D.; MOREIRA, A. V. B. ARRIEL, N. H. C.; SILVA, A. C.; RIBEIRO, S. M. R. "Capacidade Antioxidante E Composição Química de Grãos Integrais de Gergelim Creme E Preto." *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 46(7): 736–42, 2011.

SOUZA, A. T., BENAZZI, T. L.; GRINGS, M. B.; CABRAL, V.; SILVA, E. A.; CARDOZO-FILHO, L.; ANTUNES, O. A. C. "Supercritical Extraction Process and Phase Equilibrium of Candeia (*Eremanthus Erythropappus*) Oil Using Supercritical Carbon Dioxide." *The Journal of Supercritical Fluids* 47(2): 182–87, 2008.