



UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Alimentos
Departamento de Engenharia de Alimentos

Contribuição de Grupos na Estimativa de Solubilidade de
Ácidos Graxos e Ésteres de Ácidos Graxos em CO₂
Supercrítico

Vanessa Rosas Vasconcellos
Engenheira de Alimentos

Orientador: Prof. Dr. Fernando A. Cabral

PARECER

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida por
Vanessa Rosas Vasconcellos
aprovada pela Comissão Julgadora
em 28 de agosto de 2000.

Campinas, 28 de agosto de 2000.

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
Presidente da Banca

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de
Campinas para obtenção de título
de Mestre em Engenharia de
Alimentos.

Campinas, 2000



UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

200015842

UNIDADE	Be
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	V441c
V.	Ex.
TOMBO BC/	42749
PROC.	161278100
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$41,00
DATA	16/10/00
N.º CPD	

CM-00149544-3

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

V441c

Vasconcellos, Vanessa Rosas

Contribuição de grupos na estimativa de solubilidade de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos em CO₂ supercrítico /Vanessa Rosas Vasconcellos. – Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientador: Fernando Antonio Cabral

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Solubilidade. 2.Ácidos graxos. 3.Extração (Química).

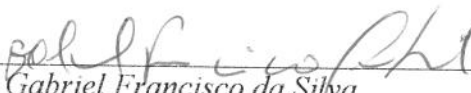
I.Cabral, Fernando Antonio. II.Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

III.Título.

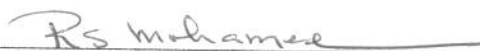
Banca Examinadora



Fernando Antônio Cabral
(DEA/FEA/UNICAMP)



Gabriel Francisco da Silva
(DEQ/UFS)



Rahoma Sadeg Mohamed
(DEQ/Unicamp))

Maria Ângela de Almeida Meireles
(DEA/FEA/UNICAMP)

Campinas, ____ de ____ de 2000.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Antônio Cabral pela sua orientação constante e eficaz.

À Fapesp pelo apoio financeiro.

Aos professores Rahoma, Gabriel e Maria Ângela, pela leitura, comentários e participação no julgamento deste trabalho.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

“A ciência é a tentativa de fazer com que a diversidade caótica de nossas experiências sensoriais corresponda a um sistema de pensamento lógico e uniforme. Neste sistema, as experiências isoladas tem de ser correlacionadas com a estrutura teórica, de tal maneira que a coordenação resultante seja convincente e única.

As experiências sensoriais são o assunto dado. Mas a teoria que as interpretará tem de ser feita pelo Homem. Será resultado de processo extremamente laborioso de adaptação: hipotético, nunca completamente definitivo, sujeito sempre a questionamentos e dúvidas.”

Albert Einstein,

Pensamento Político

<u>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
CÁLCULO DE SOLUBILIDADE.....	3
ÓLEOS E GORDURAS E FLUIDO SUPERCRÍTICO	6
<u>CAPÍTULO 2 - EQUAÇÃO DE CHRASTIL</u>	<u>8</u>
DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS	11
CRITÉRIOS DE ANÁLISE.....	12
CONTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS.....	13
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
SELEÇÃO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO	14
OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS.....	17
CÁLCULO DA CONTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS	33
CÁLCULO DOS PARÂMETROS	34
APLICAÇÃO A OUTROS SISTEMAS DE ÁCIDOS GRAXOS E ÉSTERES	46
APLICAÇÃO A TRIGLICERÍDEOS.....	51
CONCLUSÕES.....	57
<u>CAPÍTULO 3 – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO EQUILÍBRIO DE FASES</u>	<u>59</u>
EQUAÇÕES DE ESTADO	60
EQUILÍBRIO ENTRE DUAS FASES FLUIDAS.....	64
CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES COM EQUAÇÕES DE ESTADO.....	66
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68

DADOS PSEUDO EXPERIMENTAIS	68
DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO BINÁRIA.....	68
CONTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS	69
CONCLUSÕES.....	72
<u>CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS.....</u>	<u>73</u>
ÁCIDOS GRAXOS, ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS E TRIGLICERÍDEOS	73
PROPRIEDADES FÍSICAS.....	76
MÉTODOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES.....	77
COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS.....	82
ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	82
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	85
CONCLUSÕES.....	97
<u>CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS....</u>	<u>98</u>
<u>CAPÍTULO 6 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>100</u>

Índice de Figuras

FIGURA 2.1 DADOS DE SOLUBILIDADE DIVULGADOS EM LITERATURA PARA O ÁCIDO OLEICO	15
FIGURA 2.2 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO LÁURICO (C12) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	19
FIGURA 2.3 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA C12.....	19
FIGURA 2.4 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA C12.....	19
FIGURA 2.5 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO MIRÍSTICO (C14) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	20
FIGURA 2.6 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA C14.....	20
FIGURA 2.7 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA C12.....	20
FIGURA 2.8 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO PALMÍTICO (C16) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	21
FIGURA 2.9 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA C16.....	21
FIGURA 2.10 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA C16.....	21
FIGURA 2.11 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO OLEICO (C18:1) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	22
FIGURA 2.12 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA C18:1.....	22
FIGURA 2.13 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA C18:1.....	22
FIGURA 2.14 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO LINOLEICO (C18:2) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	23
FIGURA 2.15 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA C18:2.....	23
FIGURA 2.16 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA C18:2.....	23
FIGURA 2.17 SISTEMA CO ₂ - METIL MIRISTATO (MC14) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	24
FIGURA 2.18 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA MC14.....	24
FIGURA 2.19 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA MC14.....	24
FIGURA 2.20 SISTEMA CO ₂ - METIL PALMITATO (MC16) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASIL.....	25

FIGURA 2.21 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA MC16	25
FIGURA 2.22 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA MC16	25
FIGURA 2.23 SISTEMA CO ₂ – METIL ESTEARATO (MC18) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL	26
FIGURA 2.24 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA MC18	26
FIGURA 2.25 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA MC18	26
FIGURA 2.26 SISTEMA CO ₂ – METIL OLEATO (MC18:1) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL	27
FIGURA 2.27 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA MC18:1	27
FIGURA 2.28 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA MC18:1	27
FIGURA 2.29 SISTEMA CO ₂ – ETIL OLEATO (EC18:1) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL	28
FIGURA 2.30 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EC18:1	28
FIGURA 2.31 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA EC18:1	28
FIGURA 2.32 SISTEMA CO ₂ – ETIL LINOLEATO (EC18:2) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL	29
FIGURA 2.33 FREQUÊNCIA DE DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS PARA EC18:2	29
FIGURA 2.34 PROBABILIDADE NORMAL DOS RESÍDUOS PARA EC18:2	29
FIGURA 2.35 TENDÊNCIA DOS VALORES DE <i>K</i> COM O NÚMERO DE CARBONOS PARA ÁCIDOS GRAXOS	30
FIGURA 2.36 TENDÊNCIA DOS VALORES DE <i>A</i> COM O NÚMERO DE CARBONOS PARA ÁCIDOS GRAXOS	30
FIGURA 2.37 TENDÊNCIA DOS VALORES DE <i>B</i> COM O NÚMERO DE CARBONOS PARA ÁCIDOS GRAXOS	31
FIGURA 2.38 TENDÊNCIA DOS VALORES DE <i>K</i> COM O NÚMERO DE CARBONOS PARA ÉSTERES	31
FIGURA 2.39 TENDÊNCIA DOS VALORES DE <i>A</i> COM O NÚMERO DE CARBONOS PARA ÉSTERES	31
FIGURA 2.40 TENDÊNCIA DOS VALORES DE <i>B</i> COM O NÚMERO DE CARBONOS PARA ÉSTERES	32
FIGURA 2.41 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO LÁURICO (C12) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	36

FIGURA 2.42 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO MIRÍSTICO (C14) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	37
FIGURA 2.43 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO PALMÍTICO (C16) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E ESTIMADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	38
FIGURA 2.44 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO OLEICO (C18:1) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	39
FIGURA 2.45 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO LINOLEICO (C18:2) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	40
FIGURA 2.46 SISTEMA CO ₂ - METIL MIRISTATO (MC14) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	41
FIGURA 2.47 SISTEMA CO ₂ - METIL PALMITATO (MC16) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	42
FIGURA 2.48 SISTEMA CO ₂ - METIL OLEATO (MC18:1) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	43
FIGURA 2.49 SISTEMA CO ₂ - ETIL OLEATO (EC18:1) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	44
FIGURA 2.50 SISTEMA CO ₂ - ÁCIDO ESTEÁRICO (C18) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS CALCULADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.	47

FIGURA 2.51 SISTEMA CO ₂ - ETIL ESTEARATO (EC18) – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	48
FIGURA 2.52 SISTEMA CO ₂ - EPA (EC20:5) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	49
FIGURA 2.53 SISTEMA CO ₂ - DHA (EC22:6) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	50
FIGURA 2.54 GRUPO “GLICERATO”	51
FIGURA 2.55 COMPARAÇÃO ENTRE VALORES CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS ESTIMADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS E VALORES EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA CO ₂ -TRISTEARINA E-E-E.....	52
FIGURA 2.56 SISTEMA CO ₂ - TRIPALMITINA (P-P-P) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS CALCULADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	54
FIGURA 2.57 SISTEMA CO ₂ - TRILINOLEÍNA (L-L-L) - COMPARAÇÃO ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS (PONTOS) E OS CALCULADOS (LINHAS) USANDO A EQUAÇÃO DE CHRASTIL COM OS PARÂMETROS CALCULADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS.....	55
FIGURA 3.1 TENDÊNCIA DOS VALORES DE K_{AU} PARA ÁCIDOS GRAXOS	70
FIGURA 3.2 TENDÊNCIA DOS VALORES DE K_{AU} PARA ÉSTERES METÍLICOS SATURADOS DE ACORDO COM O NÚMERO DE GRUPOS CH ₂ -	71
FIGURA 3.3 TENDÊNCIA DOS VALORES DE K_{AU} PARA ÉSTERES ETÍLICOS DE ACORDO COM O NÚMERO DE DUPLAS LIGAÇÕES.....	71
FIGURA 4.1 ESTRUTURA DE UM TRIGLICERÍDEO	73
FIGURA 4.2 T _m ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS.....	86
FIGURA 4.3 T _m ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS.....	86
FIGURA 4.4 T _b ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS	87

FIGURA 4.5 Tb ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (UMA INSATURAÇÃO).....	88
FIGURA 4.6Tb ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (MAIS DE UMA INSATURAÇÃO)	88
FIGURA 4.7 Tc ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS	89
FIGURA 4.8 Tb ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (1 INSATURAÇÃO).....	90
FIGURA 4.9Tc ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (MAIS DE UMA INSATURAÇÃO)	90
FIGURA 4.10 Pc ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS.....	91
FIGURA 4.11 Pc ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (1 INSATURAÇÃO).....	92
FIGURA 4.12 Pc ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (MAIS DE 1 INSATURAÇÃO).....	92
FIGURA 4.13 Vc ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS	93
FIGURA 4.14 Vc ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS.....	94
FIGURA 4.15 Vc ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS (MAIS DE UMA INSATURAÇÃO)	94

Índice de Tabelas

TABELA 2.1 SISTEMAS ESTUDADOS.....	14
TABELA 2.2 PARÂMETROS K , A E B AJUSTADOS AOS DADOS EXPERIMENTAIS	18
TABELA 2.3 GRUPOS MOLECULARES DAS SUBSTÂNCIAS ENVOLVIDAS.....	33
TABELA 2.4 VALORES DOS GRUPOS PARA O CÁLCULO DE CADA PARÂMETRO	34
TABELA 2.5 COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO E PORCENTAGEM DA VARIÂNCIA EXPLICADA PARA CADA AJUSTE	34
TABELA 2.6 PARÂMETROS CALCULADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS	35
TABELA 2.7 PARÂMETROS CALCULADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS PARA SUBSTÂNCIAS QUE NÃO PARTICIPARAM DO AJUSTE	46
TABELA 2.8 PARÂMETROS CALCULADOS PARA A TRIESTEARINA E TRIOLEÍNA	52
TABELA 2.9 VALOR DO GRUPO “GLICERATO”	53
TABELA 2.10 PARÂMETROS CALCULADOS POR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS PARA A TRIPALMITINA (P-P-P) E TRILINOLEÍNA (L-L-L).....	53
TABELA 3.1 VALORES DE K_{Aij} AJUSTADOS AOS PONTOS EXPERIMENTAIS.....	69
TABELA 4.1 NÚMERO DE COMPOSTOS UTILIZADOS PARA O ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES	83
TABELA 4.2 DESVIOS MÉDIOS PARA CADA MÉTODO DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES	85
TABELA 4.3 MÉTODOS ESCOLHIDOS PARA O CÁLCULO DAS PROPRIEDADES.....	95
TABELA 4.4 PROPRIEDADES CRÍTICAS DA SUBSTÂNCIAS	96

Resumo

Nas últimas décadas, os processos de separação que utilizam como solvente o dióxido de carbono supercrítico mereceram destaque especial, como alternativa aos processos convencionais de separação de compostos oriundos de materiais biológicos e de interesse na área de alimentos, pois o produto final assim obtido é isento de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos organismos de saúde, e é de excelente qualidade. Para ampliar a gama de aplicações industriais, e para melhorar o desempenho da separação, é necessário um maior conhecimento de propriedades dos compostos, e saber como correlacioná-las com a temperatura e pressão. Neste sentido, o conhecimento da solubilidade de solutos no solvente em questão, é uma das propriedades mais importantes. A solubilidade de um material puro em dióxido de carbono supercrítico é um pré-requisito para prever a eficiência da separação. Devido à grande variedade de compostos de interesse na área de alimentos e baixa disponibilidade de dados em literatura, é de grande interesse ter à disposição uma metodologia que possibilite a estimativa da solubilidade de um composto conhecendo-se apenas sua estrutura molecular. Este trabalho teve como objetivo desenvolver metodologia por contribuição de grupos para predição de solubilidade em CO₂ supercrítico de solutos de interesse na área de alimentos através da

predição: a.) dos parâmetros da equação de Chrastil e b.) do parâmetro de interação binária Ka_{ij} com uso de modelagem termodinâmica com a equação de estado de Peng-Robinson. Dados experimentais para os sistemas de equilíbrio entre CO₂ supercrítico e ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e lipídeos, foram coletados da literatura e com estes, os parâmetros da equação de Chrastil e os parâmetros de interação binária para cada sistema foram obtidos pelo ajuste dos modelos. Os parâmetros k , a e b da equação de Chrastil puderam ser bem correlacionados aos grupos presentes nas moléculas. No caso da modelagem termodinâmica, os grupos mostraram ter influência nos valores dos parâmetros Ka_{ij} , no entanto, estes parâmetros não puderam ser bem correlacionados com os grupos moleculares.

Palavras chave: contribuição de grupos, solubilidade, Chrastil, Peng-Robinson, ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, CO₂ supercrítico

Abstract

In the past decades, the supercritical fluid extraction has been more and more used, for the process is environment friendly, and the final product is clean, of high quality and has no residues of organic solvents. To expand the industrial uses, it is of great importance the knowledge of the compounds properties and how to correlate them with temperature and pressure. In this way, the solubility is one of the most important property. The solubility of a pure component in the solvent is necessary to predict the separation efficiency. Since the experimental approach to supercritical fluid extraction is understandably complex and time consuming, it is of paramount importance to dispose of theoretical methods which can be used to evaluate how the solubility of a solute varies with pressure and temperature of a fluid in the supercritical range. For modeling the phase equilibrium, different equations of state can be used. This work had as main goal develop a methodology by group contribution to predict solubility in supercritical CO₂ through the prediction of: a.) parameters of the Chrastil Equation and b.) binary interaction parameter $K_{a_{ij}}$ using Peng-Robinson equation of state with thermodynamical modeling. It was chosen systems containing fatty acids, fatty acids esters, and triglycerides, experimental data were collected and with these, the parameters of the Chrastil equation and the binary interaction parameter were adjusted. The parameters k , a and b of the Chrastil equation showed a good

correlation to the molecular groups, the binary interaction parameter, Ka_{ij} , instead, could not be correlated to the molecular groups.

Key-words: group contribution, solubility, Chrastil, Peng-Robinson, fatty acids, fatty acid esters, supercritical CO₂.

Capítulo 1 Introdução

Extração supercrítica é uma operação unitária de separação que explora as propriedades dos solventes acima de seus pontos críticos para extrair ou separar componentes de uma mistura. É técnica alternativa aos processos tradicionais de separação que utilizam solventes orgânicos, com as vantagens de:

- poder empregar temperaturas não elevadas, portanto poder ser aplicada a produtos termolábeis
- ser uma técnica "environment friendly" pois os solventes utilizados são pouco agressivos ao meio ambiente, sendo que o solvente mais utilizado é o gás carbônico, amplamente presente na atmosfera
- o produto final ser limpo, livre de resíduos e possuir excelente qualidade.

O nome "supercrítico" vem do fato de os solventes utilizados estarem acima ou próximo ao seu ponto crítico. Essa situação é muito favorável à extração, pois o solvente adquire propriedade de solvatação próxima a dos líquidos e viscosidade próxima à dos gases. Quando a pressão é abaixada, o solvente torna-se um gás, sem poder de solvatação. Desta forma, separa-se facilmente o soluto do solvente, e não restam resíduos indesejáveis no produto. Por todas estas razões, a extração supercrítica é muito adequada para uso em alimentos. O solvente mais utilizado na indústria de alimentos é o gás carbônico, pois é inerte, atóxico, de baixo custo e apresenta baixa temperatura crítica (31°C). Atualmente, as aplicações industriais mais comuns são a decafeinação de café (Johansen e Brunner, 1994; Li *et al.*, 1991) e a extração de lúpulo. Têm-se estudado outras aplicações como

extração de óleos essenciais de diferentes produtos naturais (Ferreira *et al.*, 1999), desterpenação de óleo essencial de laranja (Araújo *et al.*, 1994), redução do teor de colesterol em alimentos (Mohamed *et al.*, 2000, Mohamed *et al.*, 1998, Yun *et al.*, 1991, Foster *et al.*, 1993), extração de carotenóides (Sakaki *et al.*, 1992, Subra *et al.*, 1997, Cygnarowicz *et al.*, 1990), extração de xantina, teofilina e teobromina (Saldaña *et al.*, 1999, Johansen e Brunner., 1994, Li *et al.*, 1991), extração de vitaminas A, D, E e K, extração e fracionamento de ácidos graxos e produtos correlatos (Bamberger *et al.*, 1988; Inomata *et al.*, 1989; Bharath *et al.*, 1989; Nilsson *et al.*, 1991; Brunetti *et al.*, 1989; Liang *et al.*, 1991; Yeh *et al.*, 1991; Liong *et al.*, 1992; Bharath *et al.*, 1992; Maheswari *et al.*, 1992; Bharath *et al.*, 1993; Nilsson, *et al.*, 1993, Machado e Brunner., 1997; Araújo, 1997; Araújo e Meireles, 2000) triglicerídeos (Ribeiro *et al.*, 1995; Borch-Jensen e Mollerup., 1997; Araújo *et al.*, 1993, 1997, Araújo e Meireles, 2000). Fora da área de alimentos, pode-se citar: limpeza de materiais contaminados com DDT e 2,4D (Macnaughton *et al.*, 1994); descontaminação de solo e materiais sólidos contendo resíduos de pesticidas (Knez, 1998); purificação de produtos farmacêuticos (Macnaughton *et al.*, 1996), e a indústria petroquímica, com inúmeros trabalhos explorando esta tecnologia (Barna *et al.*, 1996).

Outras aplicações explorando as propriedades de fluidos supercríticos como meio reacional ou química de materiais e analítica tem sido relatadas (Barna *et al.*, 1996), alguns exemplos destas novas aplicações são: corantes para poliéster (Özcan *et al.*, 1997) e para PET (Joung *et al.*, 1998), e alguns trabalhos bastante curiosos, como secagem de materiais arqueológicos (Cole-Hamilton, 1999) ou produção de ossos artificiais (Howdle, 1999).

Mas, para ampliar a gama de aplicações industriais, é necessário um maior conhecimento de propriedades dos compostos, e saber como correlacioná-las com a

temperatura e pressão. Neste sentido, o conhecimento da solubilidade de solutos no solvente em questão, é um parâmetro fundamental para o projeto de uma nova tecnologia.

Na área de alimentos, são escassos os dados experimentais publicados de propriedades dos compostos de interesse, seja pela grande variedade de compostos, seja pelas dificuldades práticas na obtenção destas propriedades. Portanto é de grande interesse termos à disposição uma metodologia que possa ser preditiva na estimativa de propriedades de qualquer soluto conhecendo-se apenas sua estrutura molecular. Neste sentido, surgiu a forma de predição de propriedades através da contribuição de grupos moleculares. A idéia central destes métodos é que uma molécula pode ser considerada como uma coleção de grupos funcionais, e que um determinado parâmetro ajustado para um certo grupo funcional, terá o mesmo valor independente da molécula em que este grupo se encontre. A grande vantagem deste método é que a partir de um pequeno número de grupos moleculares, podemos estimar propriedades de milhares de diferentes moléculas formadas por estes grupos. Aqui pode ser feita uma analogia com o alfabeto, que com apenas 26 letras (cada uma seria um grupo funcional) é possível formar milhares de palavras (Sandler, 1999)

Cálculo de Solubilidade

Em artigo recente, justamente sobre predição de solubilidade, Alessandro Vetere (1998), afirma que o ponto central em qualquer processo baseado em solventes supercríticos é a avaliação do seu poder de solvatação. Entretanto, os engenheiros da área se vêem em face de um difícil cenário: o equipamento experimental é complicado e caro, a determinação das isotermas de equilíbrio demanda tempo e treinamento, e assim, como consequência, os dados em literatura são escassos, e por vezes, não confiáveis. Desta

forma, tem-se tentado o desenvolvimento de métodos que possam prever a solubilidade dos compostos de interesse nos solventes.

Existem basicamente dois métodos para cálculo de solubilidade a pressões elevadas: (1) utilizando a equação de Chrastil, através do ajuste de dados experimentais e (2) empregando o modelo termodinâmico de equilíbrio de fases com uso de equações de estado.

Aqui encontra-se em uma tarefa ingrata, conforme David Jou *et al.* (1999): “Em princípio, a equação de estado para soluções reais [de polímeros] deve ser encontrada experimentalmente, entretanto, ficamos em face de uma importante falta de informação, e por outro lado, o ajuste analítico dos dados experimentais não é uma tarefa fácil.”

Chrastil (1982), baseando-se em um modelo físico-químico, no qual uma molécula do soluto associa-se com k moléculas do solvente, formando um complexo, propôs uma equação que relaciona diretamente a solubilidade de solutos com a densidade do solvente e com a temperatura do sistema. A equação contém três parâmetros que são obtidos pelo ajuste a dados experimentais. Muitos trabalhos, entre os quais podemos citar Yun *et al.* (1991), Subra *et al.* (1997), Knez *et al.* (1998), Skerget *et al.* (1995), Liong *et al.* (1992), Ribeiro *et al.* (1995), e Sakaki (1992), utilizaram-se desta equação com bons resultados, especialmente para lipídeos e seus derivados, como ácidos graxos e seus ésteres.

O modelo termodinâmico de equilíbrio de fases (igualdade de fugacidades dos componentes nas diferentes fases), emprega equações de estado (EOS, da acrossemia em inglês, Equation Of State) para representar as propriedades PVT (Pressão, Volume, Temperatura) das substâncias no cálculo das fugacidades de todos os componentes da mistura fluida. Este método, comumente denominado método $(\phi-\phi)$ emprega uma única

equação de estado para representar as propriedades PVT de qualquer fase fluida (líquidos, gases e fluidos supercríticos).

A modelagem com EOS requer o conhecimento das propriedades críticas e do fator acêntrico de todos os componentes envolvidos no equilíbrio. O fator acêntrico é uma propriedade da substância proposta por Pitzer, em 1961, para melhor descrição de moléculas não esféricas. Para produtos naturais de alto peso molecular e termolábeis, tais propriedades não podem ser obtidas experimentalmente, devendo ser estimadas de alguma forma. Recorre-se então, à estimativa destas propriedades por métodos de contribuição de grupos, sendo que estas necessitam também de outras propriedades das substâncias, como a temperatura normal de ebulição (T_b), que nem sempre são possíveis de se obter experimentalmente. Para alguns solutos, todas as propriedades são estimadas a partir dos grupos presentes na molécula.

A interação entre o solvente e o soluto é normalmente descrita em termos de um parâmetro de interação, Ka_{ij} , obtido pelo ajuste do modelo a dados experimentais do equilíbrio. A vantagem deste método em comparação com a equação de Chrastil é que pode ser estendido a sistemas multicomponentes com o uso dos parâmetros ajustados aos sistemas binários.

Desta forma, os objetivos deste trabalho são: (1) propor metodologia que possa estimar a solubilidade de diferentes solutos em dióxido de carbono a alta pressão a partir da predição dos parâmetros da equação de Chrastil, e a partir da predição do parâmetro de interação binária Ka_{ij} , com uso apenas dos grupos presentes nas moléculas; e (2) analisar o desempenho da metodologia proposta, quanto à capacidade de estimar a solubilidade de componentes de interesse em CO₂ supercrítico.

Óleos e Gorduras e Fluido Supercrítico

O considerável interesse no desenvolvimento da extração com CO₂ supercrítico pela indústria de óleos e gorduras tem sido demonstrado através das inúmeras publicações que envolvem o assunto. O CO₂ supercrítico substitui com vantagem os solventes tradicionais e permite um processo mais rápido de extração, eliminando diversas etapas do processo convencional (Araújo, 1997).

A extração supercrítica tem diversas vantagens, como alta eficiência de separação e baixa susceptibilidade a oxidação e tem sido utilizada para isolar lipídeos desde 1970 (Rizvi, 1986). Para a extração de óleos de sementes, esta técnica também se mostrou muito adequada, pois o óleo extraído não contém fosfolipídeos e outras substâncias complexas, que ocorrem com o processo tradicional de extração com hexano, portanto, não requer uma etapa de degomagem no refino (Brunetti *et al.*, 1989).

Além da extração, há também grande interesse na separação e fracionamento de óleos com dióxido de carbono supercrítico, como na separação de ésteres alquílicos derivados de óleo de peixe (Krukonis, 1988 e Nilsson, 1988), remoção de mono e diglicerídeos de triglicerídeos (Nilsson, 1991), e deacidificação de óleo de palma (Brunner, 1982), e de oliva, Brunetti *et al.* (1989).

Seguindo a última tendência em alimentos funcionais, há interesse na separação de ácidos graxos polinsaturados, particularmente dos chamados ácidos ω -3. Esta denominação (ω) é uma maneira diferente de numerar os carbonos da molécula do ácido. Ao invés de numerar a partir da terminação com o grupo funcional carboxila, conta-se a partir da outra extremidade. Os ácidos graxos poli-insaturados, e, especialmente aos ω -3, ácido eicosapentaenóico, EPA (C20:5) e o ácido docosahexaenóico, DHA (C22:6),

tornaram-se famosos devido às suas propriedades nutricionais e terapêuticas (Araújo, 1997; Bharath *et al.*, 1989; Liong *et al.*, 1992). São atribuídas a estas substâncias a capacidade de diminuir o nível de colesterol no sangue. Assim, há diversos alimentos disponíveis no mercado alegando serem fontes de, ou serem enriquecidos com ácidos graxos ω -3, desde leites e derivados até ovos. Este ácidos também existem na forma de drágeas ou em óleo para ser ingerido, como antigamente, quando as mães prestimosas cuidavam que seus filhos tomassem regularmente uma colherada de óleo de fígado de bacalhau.

Os ácidos graxos poliinsaturados são geralmente extraídas de óleo de peixes, nos quais ocorrem naturalmente, mas a concentrações baixas. Um problema que limita sua utilização para enriquecer alimentos é que os óleos de peixe contêm diversos outros ácidos graxos de sabor característico desagradável. A separação dos ácidos graxos ω -3 através de métodos convencionais, como destilação à vácuo, requer o emprego de temperaturas relativamente altas, nas quais pode ocorrer decomposição ou degradação parcial do produto. O CO₂ supercrítico oferece grandes possibilidades de concentrar seletivamente estes ácidos graxos, quando o óleo é esterificado e o processo de fracionamento é empregado para separar os ésteres etílicos ou metílicos.

No Anexo A estão listados dados de solubilidade divulgados em literatura de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e triglicerídeos em CO₂ supercrítico.

Capítulo 2 - Equação de Chrastil

Josef Chrastil, em 1982, trabalhando na General Foods Corporation, propôs uma equação que correlaciona a solubilidade de sólidos e de líquidos em gases supercríticos com a densidade e a temperatura do sistema. Para isso, partiu de um modelo em que as moléculas de um soluto se associam com moléculas do solvente, formando um complexo, que está em equilíbrio com o fluido. Com uma análise teórica deste equilíbrio, chegou a uma equação bastante simples que só precisa da densidade e da temperatura do sistema e do ajuste de três parâmetros aos dados experimentais de solubilidade. Para validação de sua equação, Chrastil obteve experimentalmente valores de solubilidade de compostos de interesse na área de alimentos como ácido esteárico, ácido oleico, α -tocoferol, colesterol, triglicerídeos, entre outros, em gás carbono supercrítico, ajustou os parâmetros da equação aos dados experimentais, obtendo, em todos os casos, excelente acordo

Devido à sua simplicidade e capacidade de reproduzir os dados experimentais, a equação de Chrastil tem sido amplamente empregada para correlacionar e extrapolar dados experimentais de solubilidade de diversos solutos em fluidos supercríticos.

Diversos trabalhos publicados utilizaram a equação de Chrastil e correlacionaram com sucesso dados experimentais de solubilidade das mais diversas substâncias em dióxido de carbono supercrítico. Apenas como exemplo da variedade de composto que foram correlacionados pela equação de Chrastil, pode-se citar: Li *et al.* (1991) para teobromina e cafeína; Fat'hi *et al.* (1998) a utilizou para antraquinonas; Tsai e Tsai. (1995) para isômeros de ácido metil bezóico; Reverchon *et al.*, (1995) para hidrocarbonetos de alto peso molecular; Subra *et al.* (1997), Skerget *et al.* (1995) e Sakaki (1992), e Subra (1997),

para β -caroteno; Yeh *et al.* (1991) e Yun *et al.*, (1991), para Colesterol. Vetere, em 1998, utilizou a equação de Chrastil para correlacionar dados de sólidos em dióxido de carbono supercrítico.

Mas em nenhuma outra área, a equação de Chrastil (às vezes, com alguma modificação proposta) foi mais bem sucedida que para os óleos, gorduras e seus derivados. A começar pelo próprio Chrastil (1982), que utilizou-a para correlacionar dados de solubilidade de diversos ácidos graxos e triglicerídeos; Nilsson *et al.* (1991) aplicou-a para metil oleato, ácido oleico, oleil-gliceróis, e suas misturas; Liang e Yeh. (1991) para os ésteres etil palmitato, etil oleato, etil eicosapentanoato, e etil docosahexanoato; Maheshwari *et al.* (1992) para os ácidos graxos láurico, mirístico, oleico, palmítico, esteárico e linoleico; Liong *et al.* (1992) para ésteres de ácidos graxos; Nilsson e Hudson. (1993) para trioleína, tripalmitina e oleildipalmitolglicerol e suas misturas; Ribeiro e Bernardo -Gil (1995) para trioleína; Silva (1999), e Silva *et al.* (1999), para dados de solubilidade de óleo de urucum.

Modelo Proposto

Para desenvolver seu modelo, Chrastil partiu da idéia de que as moléculas do soluto se associam com as moléculas do fluido supercrítico com a formação de um complexo que está em equilíbrio com o fluido. Então, pode-se calcular a concentração de equilíbrio. Em um caso ideal, no qual um molécula de um soluto A se associa com k moléculas do solvente (fluido supercrítico) B, para formar uma molécula do complexo AB_k em equilíbrio com o sistema, pode-se escrever:



$$K = \frac{[AB_k]}{[A][B]^k} \quad (2.2)$$

$$\ln K + \ln[A] + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (2.3)$$

onde $[A]$ é a concentração molar de vapor do soluto, $[B]$ é a concentração molar do solvente, e $[AB_k]$ é a concentração molar do soluto no solvente, K é a constante de equilíbrio que pode ser expressa como $K = \Delta H_{solv}/RT + q_s$, onde ΔH_{solv} é o calor de solvatação, e q_s é uma constante. A concentração do soluto $[A]$, pode ser aproximada pela equação de Clapeyron-Clausius: $\ln[A] = \Delta H_{vap}/RT + q_v$, onde ΔH_{vap} é o calor de vaporização do soluto, e q_v é uma constante. Usualmente, $[A] \ll [AB_k]$. Assim, combinado estas expressões em (2.3), temos:

$$\Delta H/RT + q + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (2.4)$$

onde ΔH_{solv} é o calor total de reação, $\Delta H = \Delta H_{solv} + \Delta H_{vap}$ e $q = q_s + q_v$. Se as concentrações e a densidade do gás forem expressas em (g/L), e, nestas novas unidades, definindo C como sendo a concentração do soluto no solvente (g/L), e ρ a densidade do fluido (g/L), então $[AB_k] = C/(M_A + kM_B)$, e $[B] = \rho/M_B$, onde M_A e M_B são as massas molares do soluto e solvente, respectivamente. A partir daí, chega-se a:

$$\frac{\Delta H}{RT} + q + k \ln \rho - k \ln M_B = \ln C - \ln(M_A + kM_B) \quad (2.5)$$

e finalmente:

$$C = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (2.6)$$

onde:

C é a solubilidade (g/L), ρ é a densidade do solvente (fluido supercrítico) (g/L), T é a temperatura (K), $a = \Delta H/R$, e $b = \ln(M_A + kM_B) + q - k \ln M_B$.

Determinação dos Parâmetros

Os parâmetros k , a e b , são obtidos pelo ajuste da equação (2.6) aos dados experimentais de solubilidade. Maheshwari *et al.* (1992), reescreveram a equação (2.6), de uma forma mais conveniente:

$$\ln Y = (k-1) \ln \rho + \left(\frac{a}{T} + b \right) \quad (2.7)$$

onde Y é a solubilidade (kg soluto/kg CO₂) e os outros termos são os mesmos definidos anteriormente.

Usando-se cada conjunto de dados isotérmicos separadamente, o termo $\left(\frac{a}{T} + b \right)$ se torna uma constante, e assim o parâmetro k pôde ser definido.

Estudos preliminares de Silva (1999), revelaram que é preferível obter os parâmetros por regressão linear, a obtê-los diretamente de sistemas não lineares. Isto se deve ao fato de que os programas de ajuste ou métodos de minimizar uma função objetivo definida convenientemente pode admitir vários pontos de mínimos locais, fornecendo assim, diferentes conjuntos de três parâmetros que aparentemente ajustam bem a equação. Então, torna-se um problema decidir qual dos conjuntos de resposta é o mais adequado. Quando se faz a regressão linear, os parâmetros obtidos mostram-se fisicamente mais coerentes.

Segundo esta sugestão fazendo-se a regressão linear do logaritmo da solubilidade Y , pelo logaritmo da densidade ρ , para dados de solubilidade obtidos a temperatura constante, determina-se o parâmetro k . De acordo com a equação (2.7)

$$(k-1) = \text{coef. angular} \quad (2.8)$$

Assim, pelo modelo proposto por Chrastil, esse parâmetro k é característico de cada sistema (soluto-solvente), e deve ser independente da temperatura.

Uma vez obtido k , é possível obter os parâmetros a e b . Lembrando que o coeficiente linear da equação (2.7) é:

$$CL = \left(\frac{a}{T} + b \right) \quad (2.9)$$

Portanto, tendo em mãos pelo menos dois conjuntos de dados a temperatura constante, (duas temperaturas diferentes), obtém-se os CL a cada temperatura. Fazendo-se uma segunda regressão linear, desta vez dos CL em função de $\frac{1}{T}$, os parâmetros a e b são obtidos.

Critérios de Análise

Com os três parâmetros ajustados, utiliza-se a equação 2.6 ou 2.7 para calcular a solubilidade da substância (Y_{calc}). O ajuste é avaliado calculando-se o erro relativo percentual, X_j

$$X_j = \left(\frac{Y_{exp} - Y_{calc}}{Y_{exp}} \right) \quad (2.10)$$

O erro relativo percentual é a medida de dispersão entre os valores calculados de cada ponto experimental, e pode ser tanto positivo quanto negativo. Assim, outro critério utilizado é o erro percentual em módulo, E_j :

$$E_j = |X_j| \quad (2.11)$$

A medida da tendência central do erro, ou o valor do ponto no qual os erros se distribuem é dada pela média do erro relativo percentual, X_m :

$$X_m = \frac{1}{NPE} \sum_{j=1}^{NPE} X_j \quad (2.12)$$

onde NPE é o número de pontos experimentais

Da mesma forma, calcula-se a média do erro relativo percentual em módulo, E_m :

$$E_m = \frac{1}{NPE} \sum_{j=1}^{NPE} E_j \quad (2.13)$$

Contribuição dos Grupos

Uma vez determinados os parâmetros k , a e b , para cada sistema, estes serão correlacionados aos grupos moleculares convenientemente definidos, através da expressão:

$$p(i) = P_0 + \sum_{j=1}^{NG} (\Delta_j)_p \quad (2.14)$$

onde:

$p(i)$ representa o parâmetro k , a ou b da molécula i

P_0 é uma constante para cada parâmetro

$(\Delta_j)_p$ representa a contribuição para o parâmetro p de cada grupo j da molécula i .

Resultados e Discussões

Seleção dos Dados de Equilíbrio

Foram coletados em literatura dados de equilíbrio binário entre CO₂ e ácidos graxos, entre CO₂ e ésteres de ácidos graxos, e entre CO₂ e triglicerídeos (vide Anexo A). A Tabela 2.1 relaciona os sistemas estudados.

Tabela 2.1 Sistemas estudados

sigla	sistema
C12	CO ₂ – ácido láurico
C14	CO ₂ – ácido mirístico
C16	CO ₂ – ácido palmítico
C 18	CO ₂ – ácido esteárico
C18:1	CO ₂ – ácido oleico
C18:2	CO ₂ – ácido linoleico
mC14	CO ₂ – metil miristato
mC16	CO ₂ – metil palmitato
mC18	CO ₂ – metil estearato
eC18	CO ₂ – etil estearato
mC18:1	CO ₂ – metil oleato
eC18:1	CO ₂ – etil oleato
eC18:2	CO ₂ – etil linoleato
EPA	CO ₂ – etil eicosapentanoato
DHA	CO ₂ – etil docosahexanoato
O-O-O	CO ₂ – trioleína
E-E-E	CO ₂ – triestearina
P-P-P	CO ₂ – tripalmitina
L-L-L	CO ₂ – trilinoleína

Todos os dados de solubilidade coletados da literatura foram reescritos em termos de fração mássica, $Y(\text{kg soluto/kg CO}_2)$.

Como a fase leve do equilíbrio para os sistemas em estudo é pouco concentrada em soluto, pôde-se considerar que as propriedades desta fase leve são iguais às do CO₂. No caso, a propriedade de interesse é a densidade, ou seja, $\rho(\text{fase leve}) = \rho(\text{CO}_2)$. Os

valores de densidade do CO_2 nas diferentes condições de temperatura e pressão foram calculados através de um programa computacional (Silva, 1999), que utiliza a equação de Huang *et al.* (1995). Esta equação reproduz valores experimentais da IUPAC (1976).

Em virtude da grande discrepância entre os valores experimentais obtidos por diferentes pesquisadores, e com o intuito de selecionar os valores mais coerentes, optou-se, inicialmente, pela visualização gráfica dos dados de solubilidade, Y (kg soluto/kg CO_2) dos sistemas em estudo, assim, foram construídos gráficos dos valores de solubilidade em função da densidade ρ , em escala logarítmica. A Figura 2.1 ilustra um exemplo para o sistema ácido oleico - dióxido de carbono.

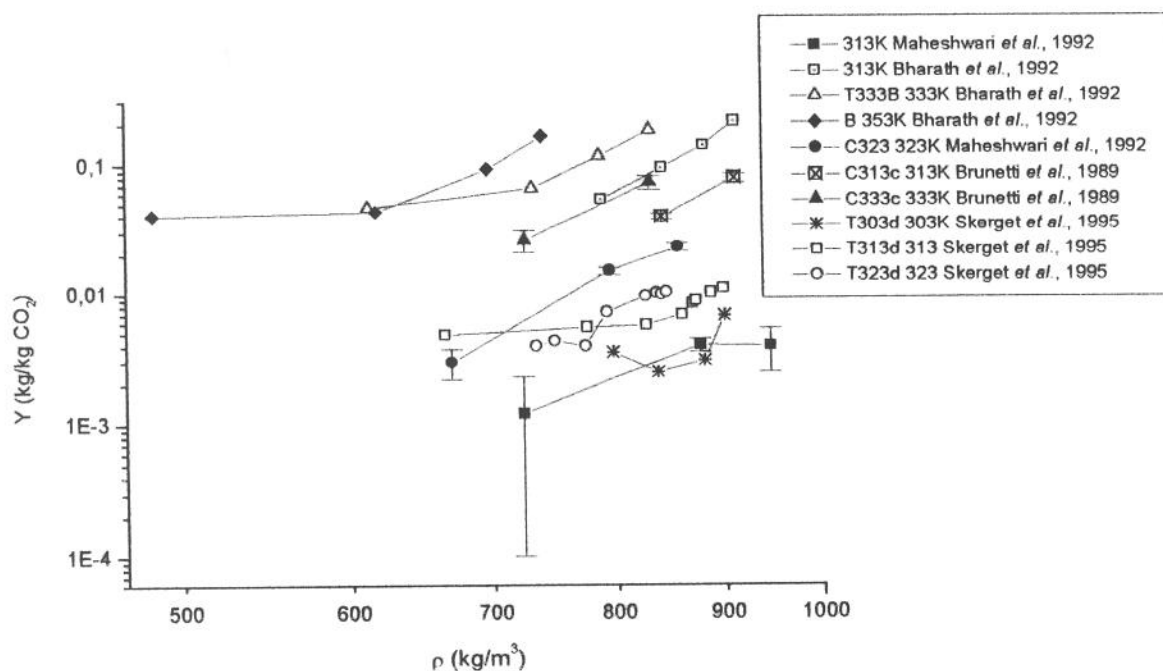


Figura 2.1 Dados de solubilidade divulgados em literatura para o ácido oleico

Ocorreu, algumas vezes, que para uma mesma substância, à mesma condição de temperatura e pressão, os valores experimentais de solubilidade mostravam-se bem diferentes. Portanto, para se fazer o ajuste dos parâmetros era necessário descartar alguns

dados. Brunetti *et al.* (1989) mostraram dados repetidamente maiores que a maioria dos outros autores. Portanto, seus dados não foram considerados para a análise matemática. Maheshwari *et al.* (1992) comentaram que essas solubilidades maiores encontradas por Brunetti *et al.* (1989), foram provavelmente decorrentes da baixa pureza das amostras de ácidos graxos utilizadas pelos mesmos, (por exemplo, a pureza do ácido oleico era de 68%). De uma forma geral, Maheshwari *et al.* (1992) concluíram que a variabilidade nos dados de solubilidade obtidos pelos diferentes grupos de pesquisa, deveu-se aos diferentes graus de pureza da amostra. Assim, essa diferença, ou aparente contradição nos dados, ressalta a importância da pureza da amostra. A impureza pode agir tanto para aumentar como para diminuir a solubilidade da molécula de interesse. Bamberger *et al.* (1988) também chamaram a atenção para este fato, e comentaram que as solubilidades encontradas por Chrastil (1982) para a tripalmitina (99% de pureza) foram maiores que as encontradas por eles próprios (com 90% de pureza) e relacionaram este fato à impureza de sua amostra. Outros trabalhos, como de Skerget *et al.* (1995) não declaram a pureza de suas amostras. Assim, quando os dados de alguns autores apresentaram valores muito diferentes dos demais, estes foram descartados. Como exemplificado na Figura (2.1), os dados de Brunetti *et al.* (1989) apresentaram valores bem maiores que os de Maheshwari *et al.* (1992). Para o ajuste, os dados de Brunetti foram desconsiderados. De uma maneira geral, procurou-se manter a maior quantidade possível de dados.

Obtenção dos parâmetros

Resumindo: o parâmetro k foi determinado para cada conjunto de dados isotérmicos de solubilidade de cada sistema soluto-CO₂. O valor de k é independente da temperatura, mas os valores obtidos para cada conjunto de dados isotérmicos foram ligeiramente diferentes entre si. Não foi verificada uma tendência de crescimento ou decréscimo deste parâmetro com a temperatura, e sim uma variação aleatória dos valores. Assim, confirma-se a premissa de Chrastil, que k não é função da temperatura. Mas, como saber qual é o valor do k que uma vez substituído na equação (2.2) venha a reproduzir melhor os valores experimentais?

Adotou-se inicialmente uma média dos valores de k obtidos para cada temperatura, e com este k “global”, os parâmetros a e b foram determinados. Assim calculou-se a solubilidade Y_{calc} que foi comparada aos valores experimentais, através dos desvios X_j , X_m , E_j e E_m .

Tudo isto feito, é necessário saber se estes parâmetros ajustados são realmente os melhores possíveis para correlacionar os valores experimentais. Então, volta-se ao ponto da determinação do parâmetro k “global”. Talvez o ideal não seja fazer uma simples média aritmética dos k obtidos para cada temperatura. Assim, o valor do parâmetro k foi sofrendo pequenas variações através de uma análise criteriosa dos dados, procedendo-se a novas regressões lineares, obtendo-se novos valores para os parâmetros a e b , e calculando-se novamente Y_{calc} , X_j , X_m , E_j e E_m . Esse procedimento foi repetido até que os desvios fossem minimizados.

Posteriormente, foi realizado um ajuste não linear da equação (2.6), através do software Statistica, método Simplex. Um problema verificado com este tipo de ajuste, é

que dependendo do valor inicial atribuído a cada parâmetro (k , a ou b), chega-se a valores finais diferentes, às vezes muito diferentes (com uma diferença de mais de 6000%) e outras vezes, valores próximos, (com uma diferença de 20%, ou menos), e todos os conjuntos de parâmetros, apresentam valores semelhantes para os parâmetros estatísticos, como variância, análise de resíduos, etc... Desta forma, fica muito subjetiva a escolha de um entre os conjuntos de parâmetros. Então, foram mantidos os parâmetros determinados através dos ajustes lineares, considerando-se que os valores dos parâmetros que minimizaram os desvios eram os mais corretos para cada sistema. A Tabela 2.2 mostra os parâmetros ajustados para os diferentes sistemas estudados, assim como os seus desvios.

Tabela 2.2 Parâmetros k , a e b ajustados aos dados experimentais

Sistema	k	a	b	X_m	E_m
C12	9,72	-4698	-46,15	-15,3	24
C14	8,11	-6046	-31,90	4,2	43
C16	6,89	-7826	-19,44	16,0	39
C18:1	9,58	4210	-46,7	-5,5	7,3
C18:2	11,8	-8990	-47,99	-0,77	15
mC14	7,63	-1760	-39,4	4,5	14
mC16	10,67	-2457	-57,3	0,12	9,6
mC18	11,0	-3292	-57,9	5,5	13,8
mC18:1	8,73	-3787	-41,4	-13,	20,1
eC18:1	9,01	-2617	-46,8	-4,7	12,6
eC18:2	8,26	-3021	-40,7	-3,7	15,7

As Figuras 2.2 a 2.13 mostram as curvas obtidas assim como os pontos experimentais.

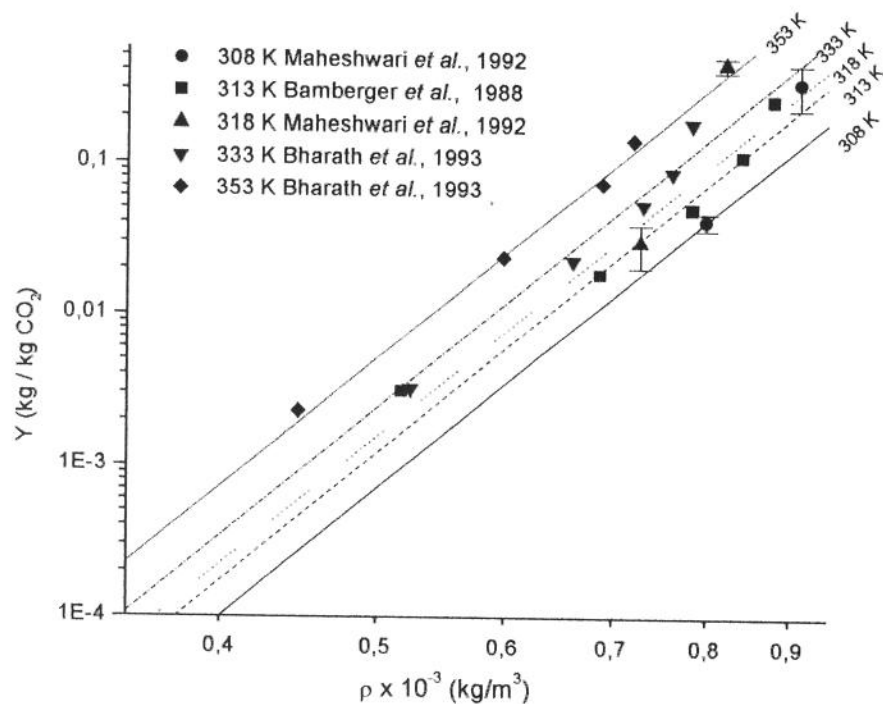


Figura 2.2 Sistema CO₂ - ácido láurico (C12) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

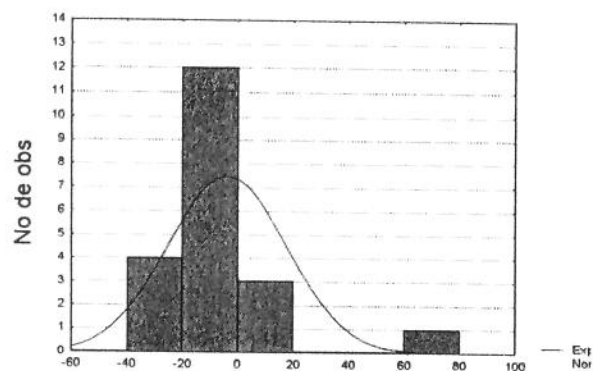


Figura 2.3 Frequência de Distribuição dos Resíduos para C12

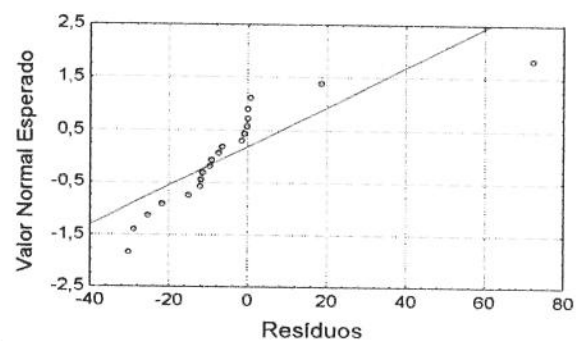


Figura 2.4 Probabilidade Normal dos Resíduos para C12

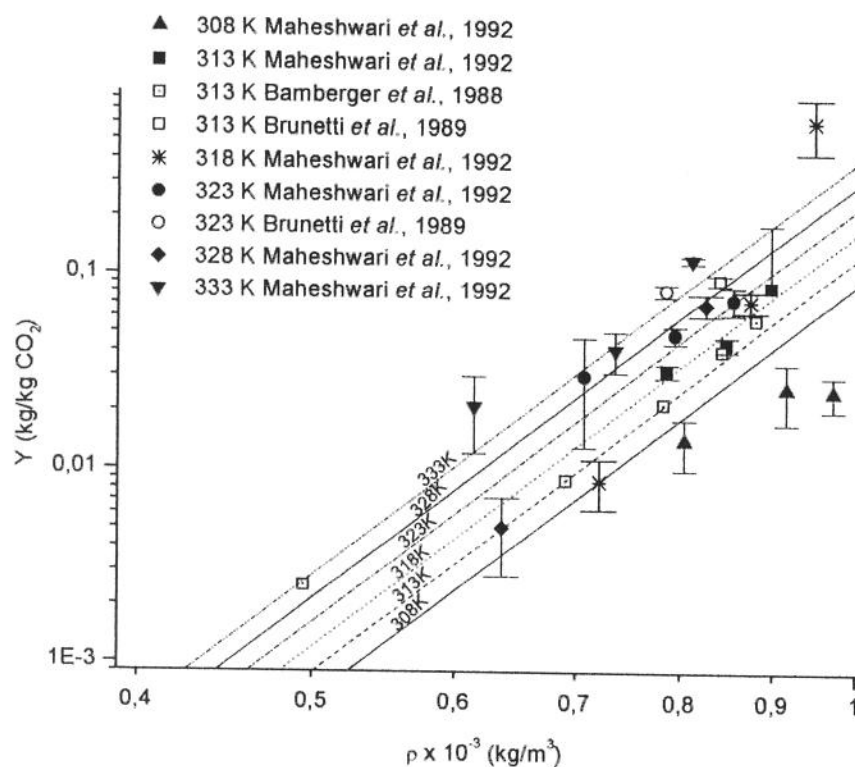


Figura 2.5 Sistema CO₂ - ácido mirístico (C14) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

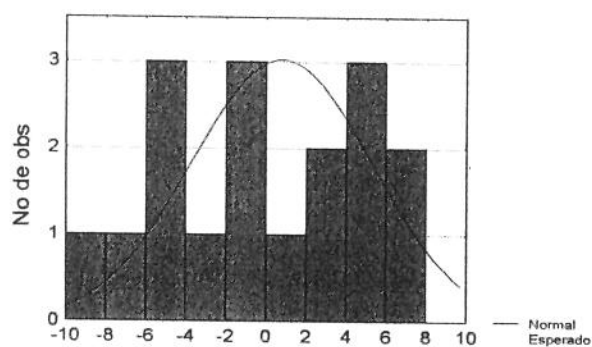


Figura 2.6 Frequência de distribuição dos resíduos para C14

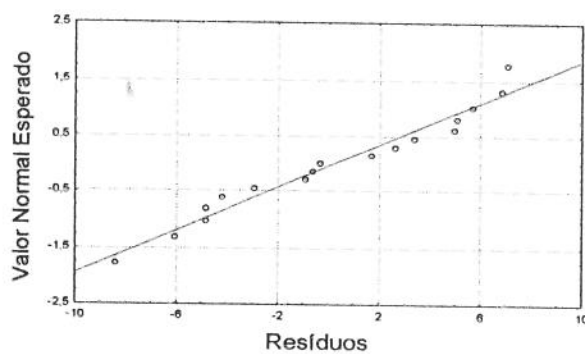


Figura 2.7 Probabilidade Normal dos Resíduos para C12

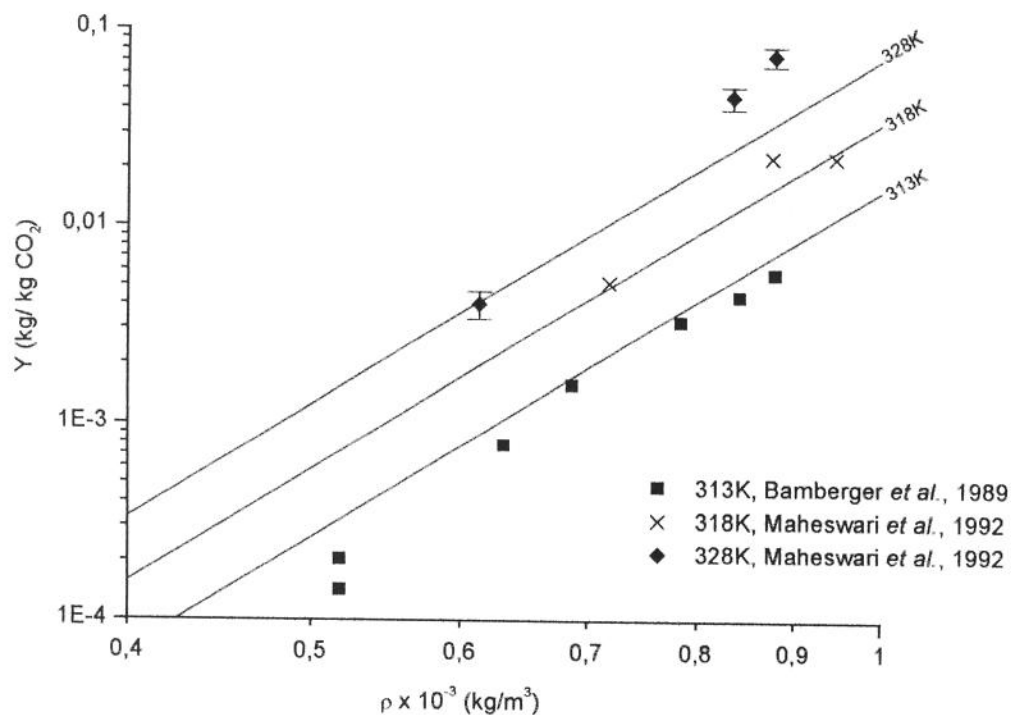


Figura 2.8 Sistema CO_2 - ácido palmítico (C16) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

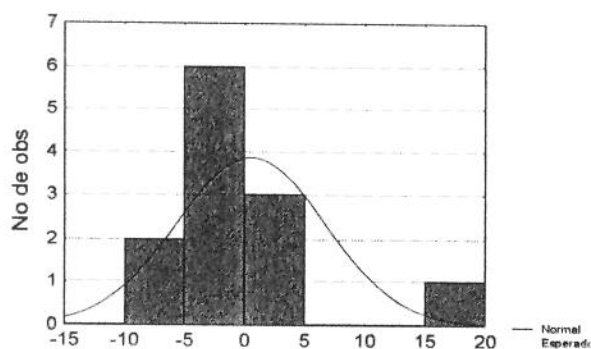


Figura 2.9 Frequência de Distribuição dos Resíduos para C16

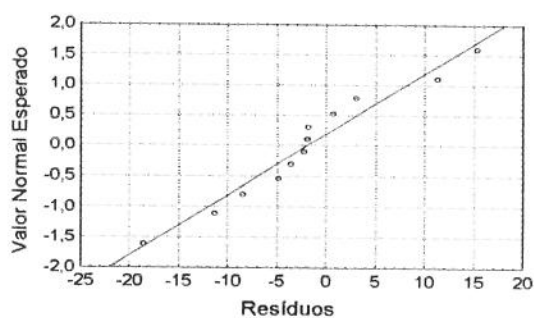


Figura 2.10 Probabilidade Normal dos Resíduos para C16

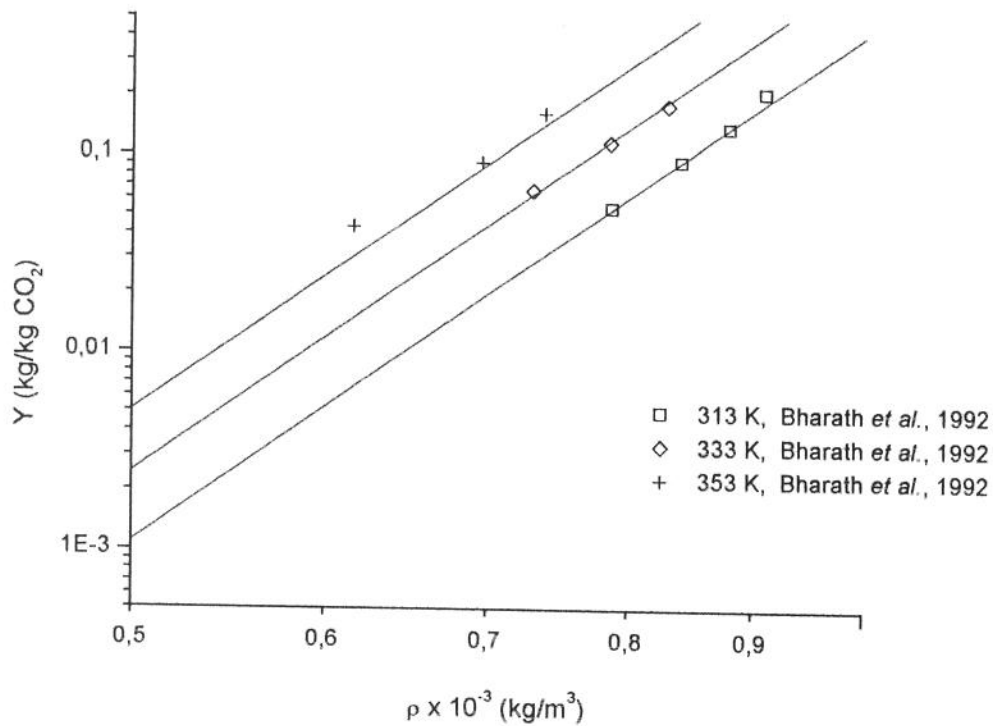


Figura 2.11 Sistema CO₂ - ácido oleico (C18:1) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

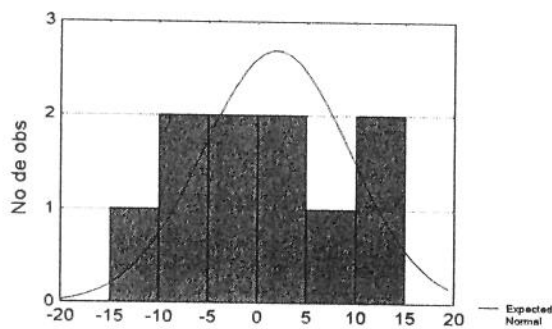


Figura 2.12 Frequência de Distribuição dos Resíduos para C18:1

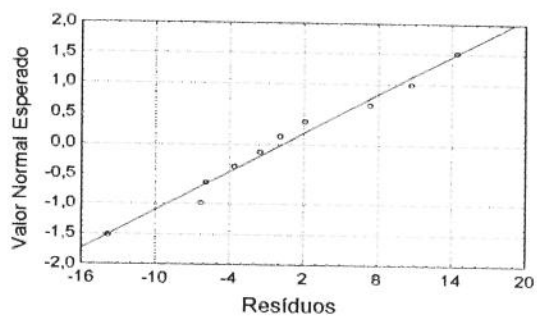


Figura 2.13 Probabilidade Normal dos Resíduos para C18:1

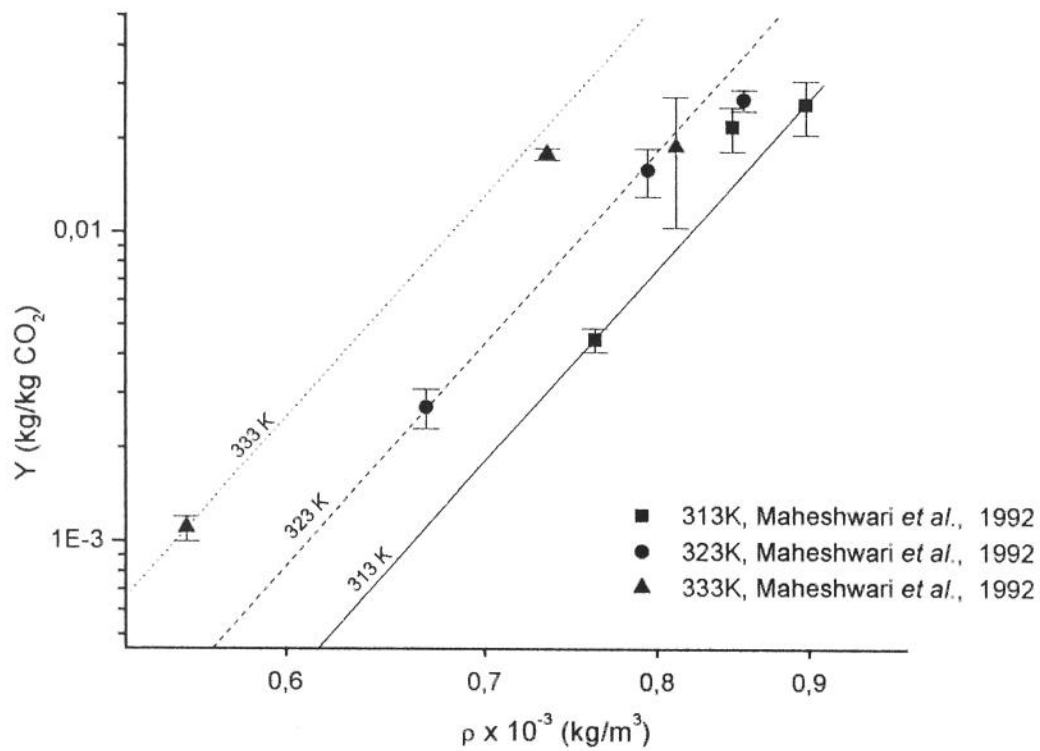


Figura 2.14 Sistema CO₂ - ácido linoleico (C18:2) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

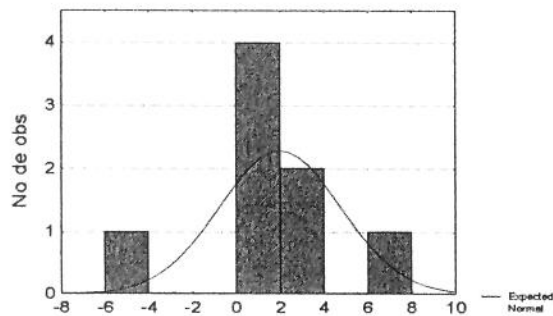


Figura 2.15 Frequência de Distribuição dos Resíduos para C18:2

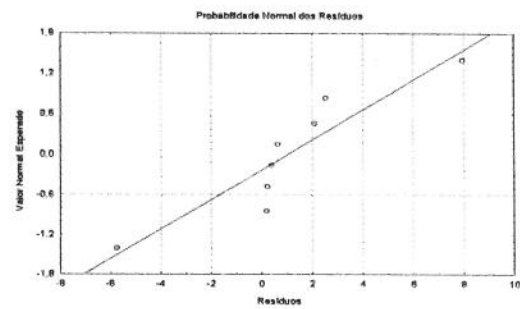


Figura 2.16 Probabilidade Normal dos Resíduos para C18:2

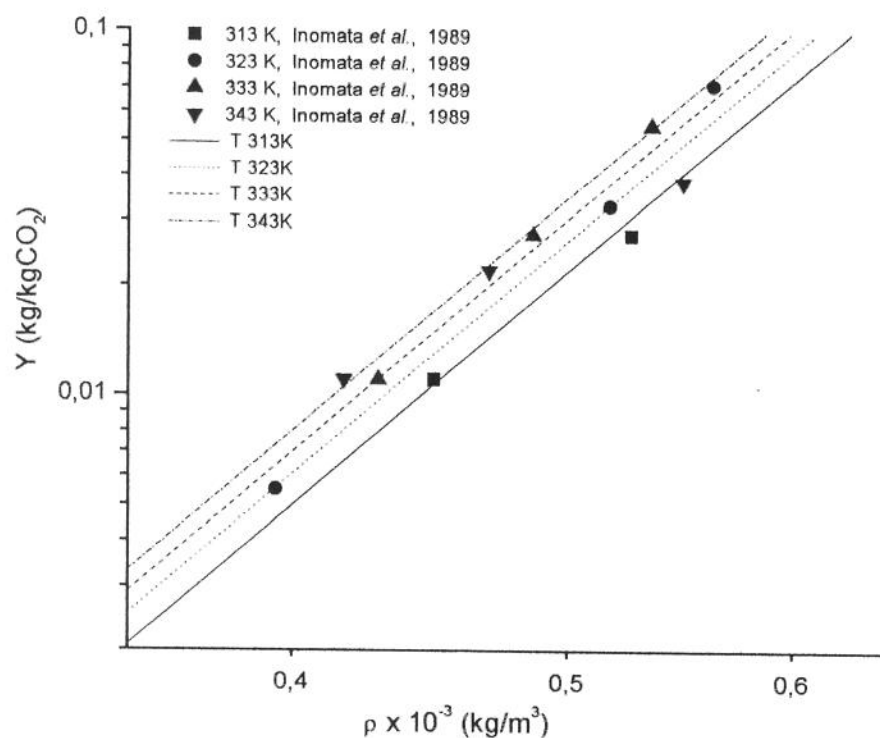


Figura 2.17 Sistema CO₂ – metil miristato (mC14) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

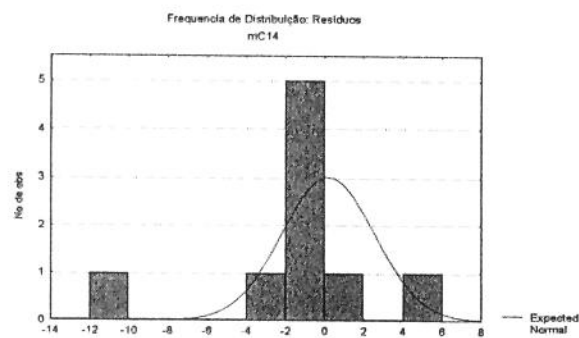


Figura 2.18 Frequência de Distribuição dos Resíduos para mC14

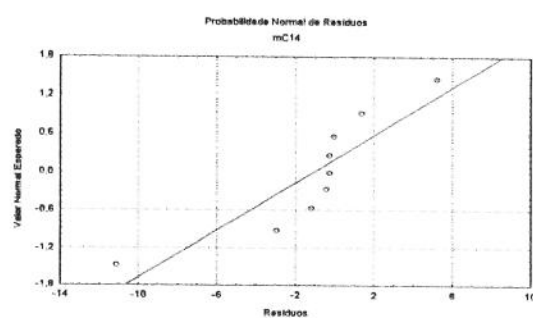


Figura 2.19 Probabilidade Normal dos Resíduos para mC14

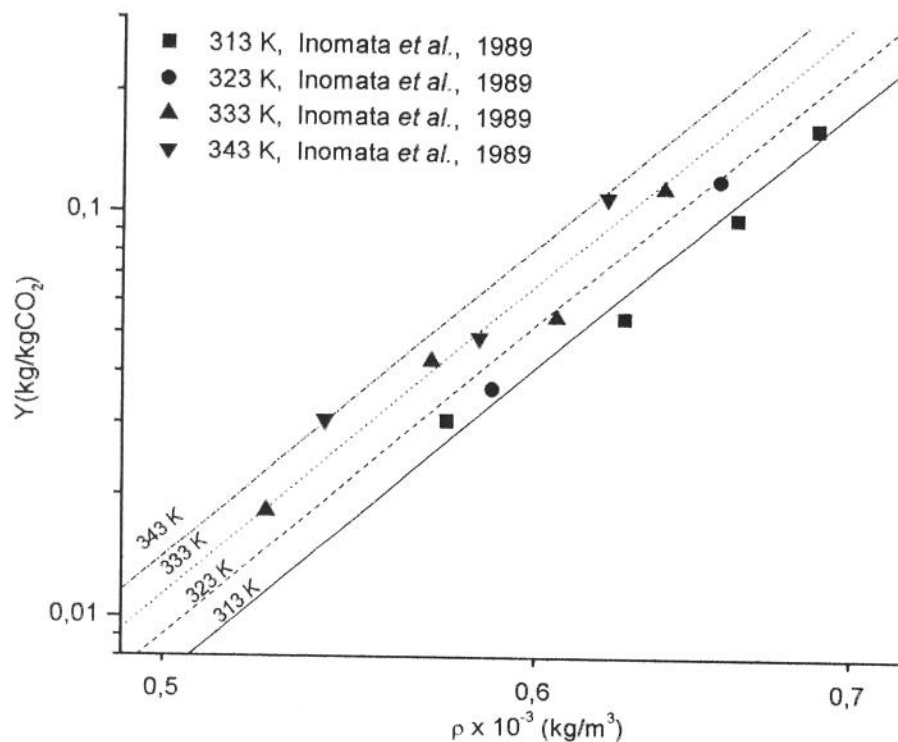


Figura 2.20 Sistema CO₂ – metil palmitato (mC16) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

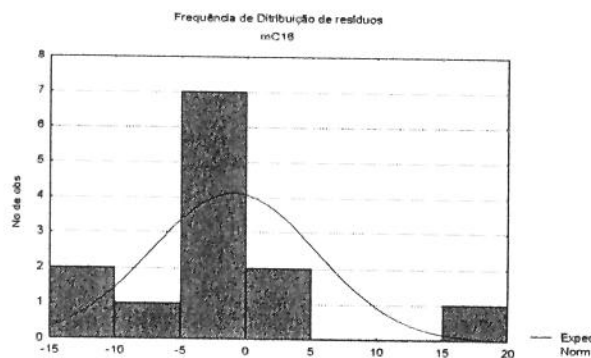


Figura 2.21 Frequência de Distribuição dos Resíduos para mC16

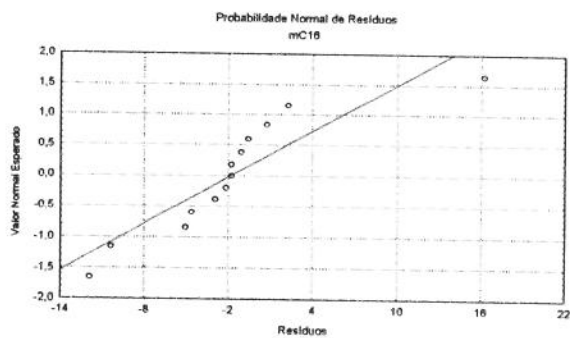


Figura 2.22 Probabilidade Normal dos Resíduos para mC16

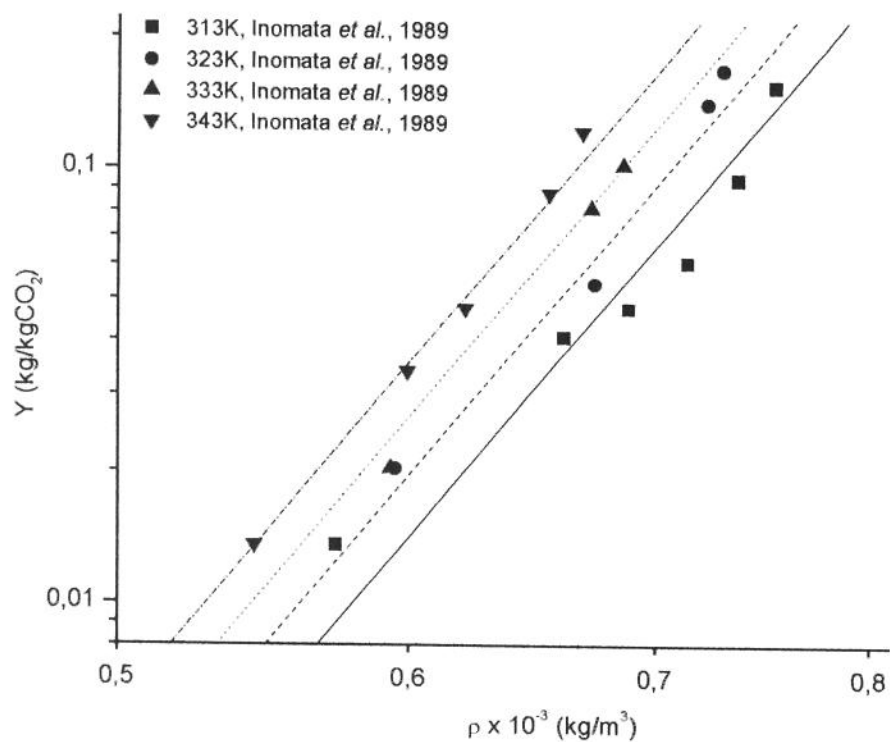


Figura 2.23 Sistema CO₂ – metil estearato (mC18) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

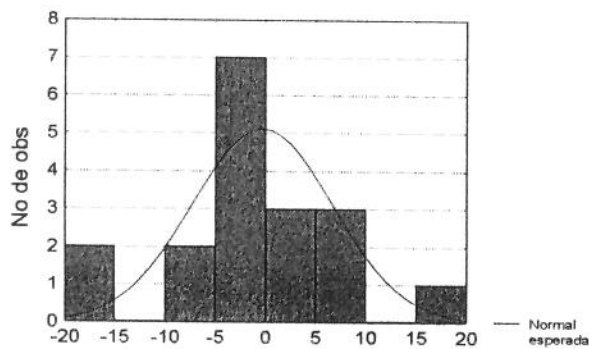


Figura 2.24 Frequência de Distribuição dos Resíduos para mC18

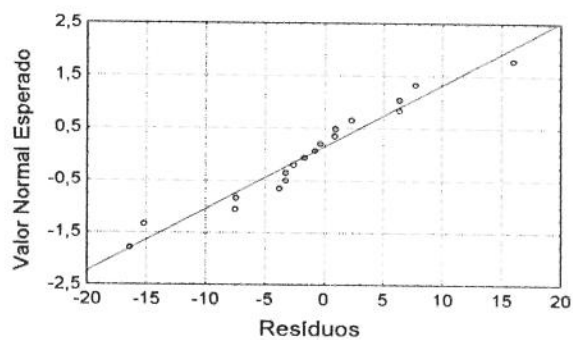


Figura 2.25 Probabilidade Normal dos Resíduos para mC18

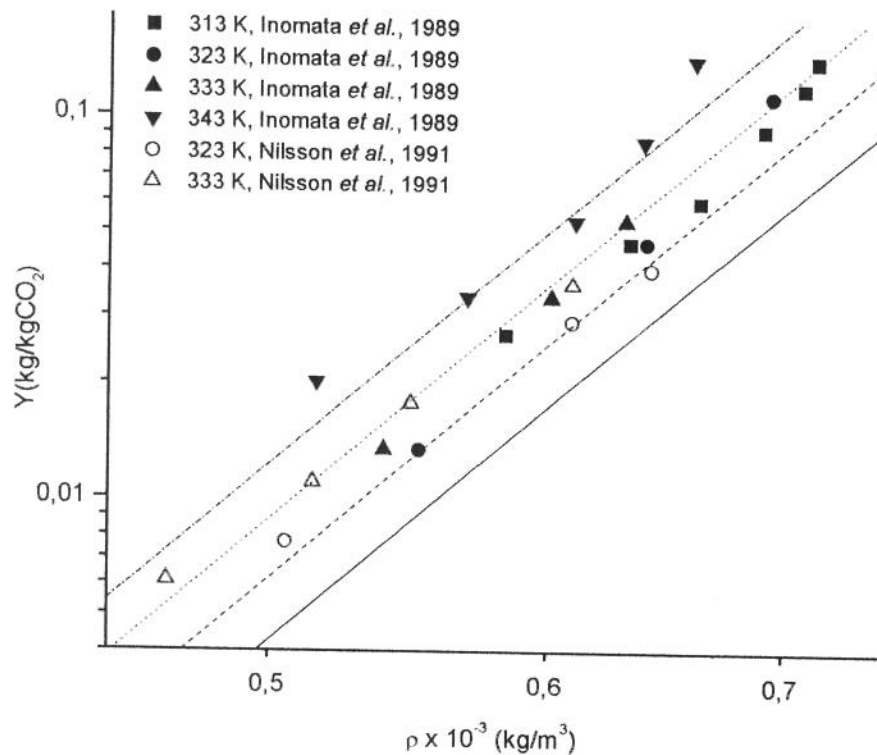


Figura 2.26 Sistema CO₂ – metil oleato (mC18:1) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

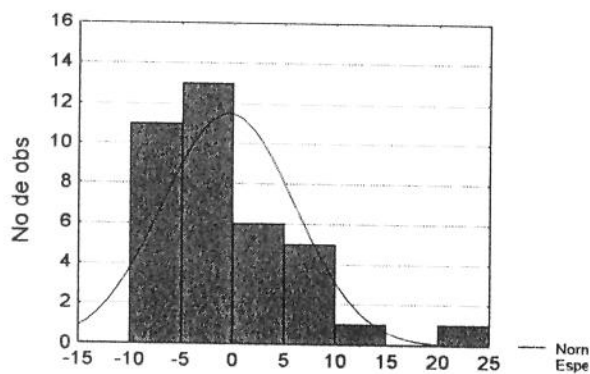


Figura 2.27 Frequência de Distribuição dos Resíduos para mC18:1

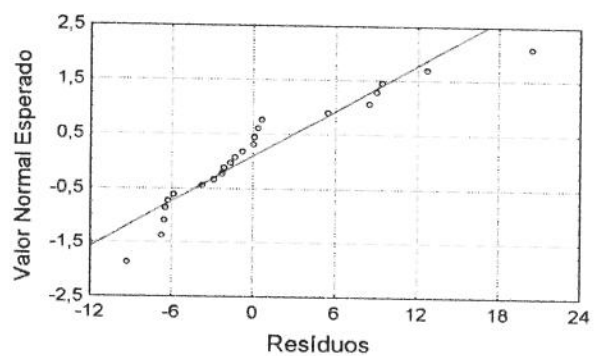


Figura 2.28 Probabilidade Normal dos Resíduos para mC18:1

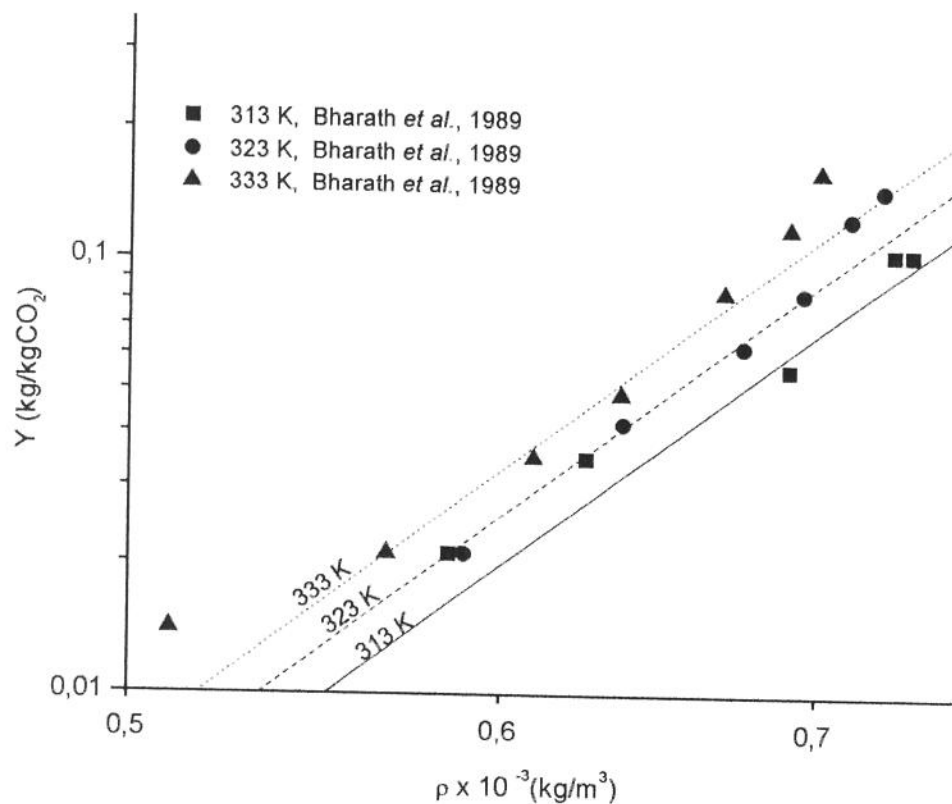


Figura 2.29 Sistema CO_2 – etil oleato (eC18:1) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

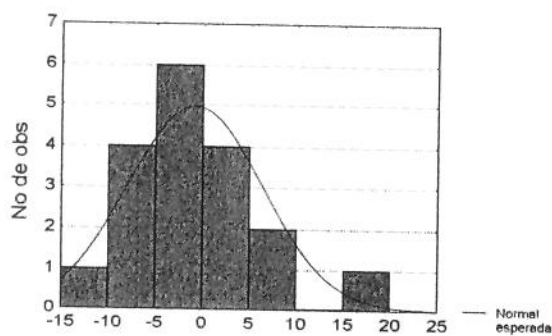


Figura 2.30 Frequência de Distribuição dos Resíduos para eC18:1

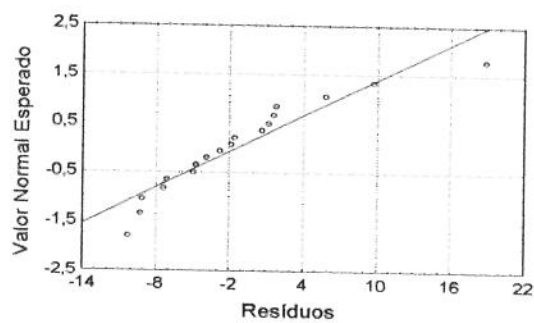


Figura 2.31 Probabilidade Normal dos Resíduos para eC18:1

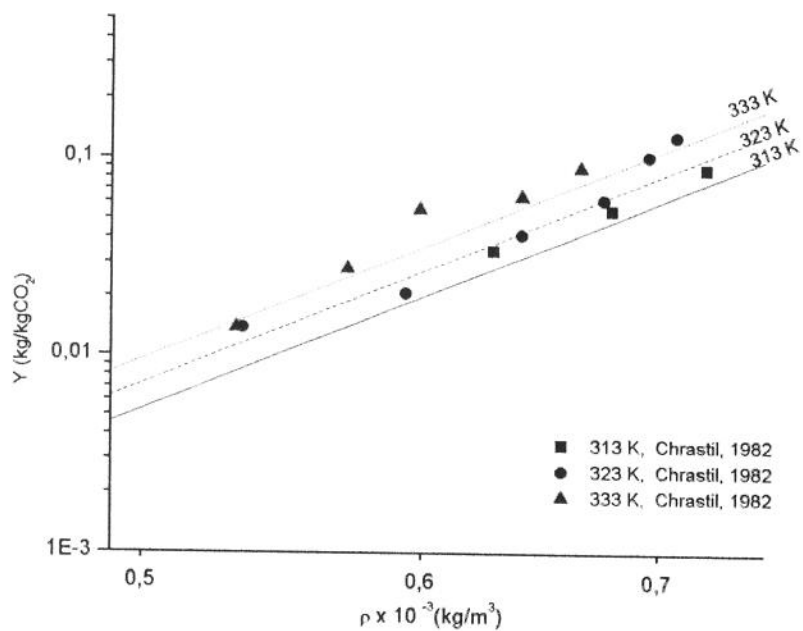


Figura 2.32 Sistema CO_2 – etil linoleato (eC18:2) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil.

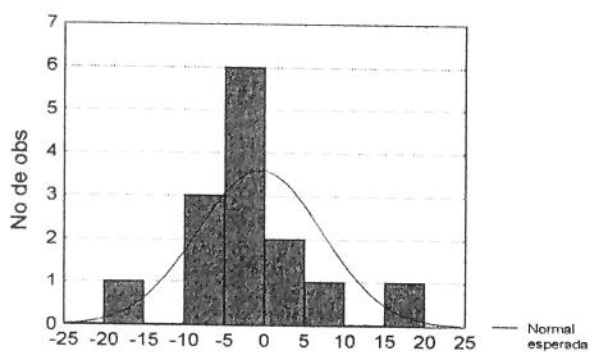


Figura 2.33 Frequência de Distribuição dos Resíduos para eC18:2

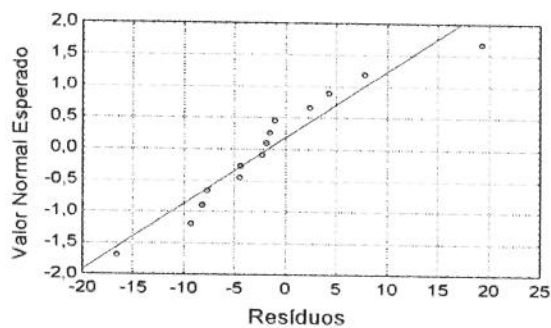


Figura 2.34 Probabilidade Normal dos Resíduos para eC18:2

As Figuras 2.35 a 2.40 mostram os valores destes parâmetros ajustados em função do número de ligações CH_2 - e indicam claramente que há um comportamento linear dos valores dos parâmetros com o tamanho da molécula. Isto é um forte indício de que há possibilidade da aplicação da metodologia de contribuição de grupos para a predição destes parâmetros.

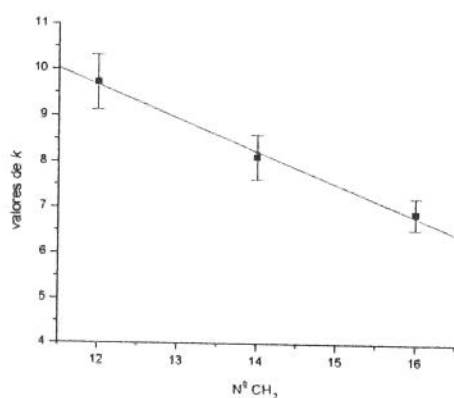


Figura 2.35 Tendência dos valores de k com o número de carbonos para ácidos graxos

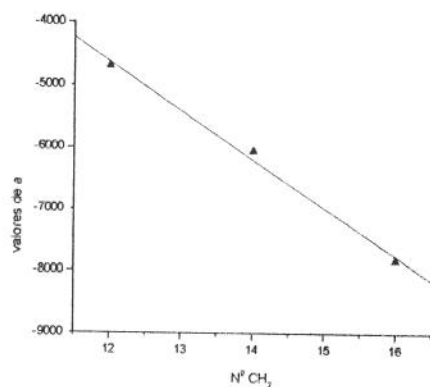


Figura 2.36 Tendência dos valores de a com o número de carbonos para ácidos graxos

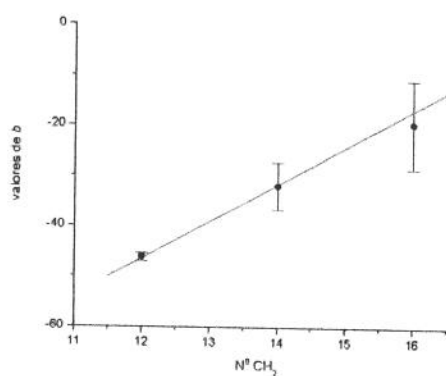


Figura 2.37 Tendência dos valores de b com o número de carbonos para ácidos graxos

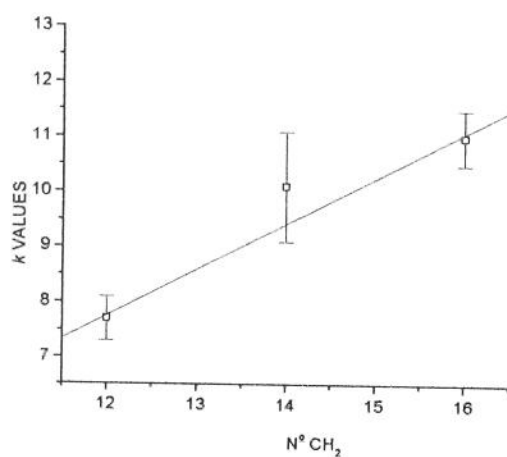


Figura 2.38 Tendência dos valores de k com o número de carbonos para ésteres

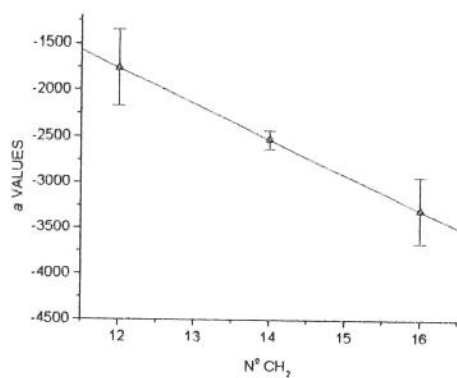


Figura 2.39 Tendência dos valores de a com o número de carbonos para ésteres

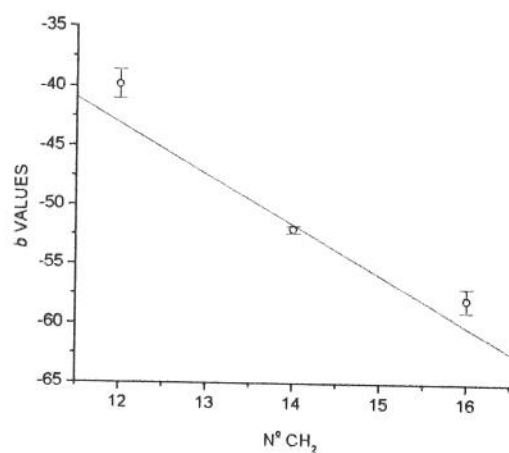


Figura 2.40 Tendência dos valores de b com o número de carbonos para ésteres

Cálculo da Contribuição dos grupos

Selecionamos alguns sistemas, onde as moléculas foram subdivididas em grupos moleculares conforme descrito na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Grupos moleculares das substâncias envolvidas

Sistema	CH3-	-CH2-	-HC=CH-	-COOH	-COOCH3	-COOCH2CH3
C12	1	10	0	1	0	0
C 14	1	12	0	1	0	0
C 16	1	14	0	1	0	0
C18:1	1	14	1	1	0	0
C18:2	1	12	2	1	0	0
mC14	1	12	0	0	1	0
mC16	1	14	0	0	1	0
mC18	1	16	0	0	1	0
mC18:1	1	14	1	0	1	0
eC18:1	1	14	1	0	0	1
eC18:2	1	12	2	0	0	1

A contribuição dos grupos foi calculada através do software Statistica, usando o método Simplex. Devido à evidência linear mostrada da Figura 2.35 à Figura 2.40, foi proposta uma correlação linear, do tipo:

$$p(i) = P_0 + \sum_{j=1}^{NG} (\Delta_j)_p \quad (2.15)$$

onde:

$p(i)$ representa o parâmetro k , a ou b da molécula i

P_0 é uma constante para cada parâmetro

$(\Delta_j)_p$ representa a contribuição para o parâmetro p de cada grupo j da molécula i .

A Tabela 2.4 relaciona os valores estimados para a contribuição de cada grupo e a Tabela 2.5 traz o coeficiente de correlação e a porcentagem de variância explicada para cada ajuste.

Tabela 2.4 Valores dos grupos para o cálculo de cada parâmetro

grupos	Δk	Δa	Δb
P ₀	14,8630	-676,932	-85,9674
CH ₃ -	-0,5000	-180,000	3,4450
-CH ₂ -	-0,5000	-180,000	3,4450
-HC=CH-	1,5132	-1600,000	-5,7430
-COOH	0,1650	-3254,868	6,7829
-COOCH ₃	-0,7295	1551,932	1,4028
-COOCH ₂ CH ₃	-1,5577	2097,932	5,0816

Tabela 2.5 Coeficiente de correlação e porcentagem da variância explicada para cada ajuste

	k	a	b
r	0,870	0,999	0,996
% variância explicada	74,93	99,86	99,28

Cálculo dos parâmetros

A Tabela 2.6 mostra os valores dos parâmetros k , a e b calculados por contribuição de grupos para cada sistema. De maneira análoga à anterior, foi calculada a solubilidade Y_{calc} nas mesmas condições experimentais, e os desvios X_m e E_m foram determinados. O Anexo C traz Y_{calc} para cada ponto, juntamente com os desvios. Nas Figuras 2.41 a 2.53 compara-se os valores calculados com os experimentais para cada sistema em estudo.

Tabela 2.6 Parâmetros calculados por contribuição de grupos

Substância	k	a	b	X_m	E_m
C12	9,53	-5912	-41,3	-8,4	24,5
C14	8,53	-6271,8	-33,9	-30,8	48,2
C16	7,53	-6631,8	-27,1	13,5	46,0
C18:1	9,02	-8261,8	-32,8	-39,0	53,2
C18:2	11,55	-9471,8	-45,5	19,21	25,8
mC14	7,63	-1465	-39,8	36,9	36,9
mC16	6,63	-1825	-32,8	24,8	29,1
mC18	5,63	-2185	-22,0	14,0	25,3
mC18:1	8,10	-3425	-38,6	4,1	27,4
eC18:1	7,32	-2879	-35,0	5,3	17,3
eC18:2	9,83	-4199	-47,6	-7,8	18,8

Anexo C traz Y_{calc} para cada ponto, juntamente com os desvios. Nas Figuras 2.8 a 2.16 compara-se os valores calculados com os experimentais para cada sistema em estudo.

243 G
2.53

Tabela 2.6 Parâmetros calculados por contribuição de grupos

Substância	k	a	b	X_m	E_m
C12	9,53	-5912	-41,3	-8,4	24,5
C14	8,53	-6271,8	-33,9	-30,8	48,2
C16	7,53	-6631,8	-27,1	13,5	46,0
C18:1	9,02	-8261,8	-32,8	-39,0	53,2
C18:2	11,55	-9471,8	-45,5	19,21	25,8
mC14	7,63	-1465	-39,8	36,9	36,9
mC16	6,63	-1825	-32,8	24,8	29,1
mC18	5,63	-2185	-22,0	14,0	25,3
mC18:1	8,10	-3425	-38,6	4,1	27,4
eC18:1	7,32	-2879	-35,0	5,3	17,3
eC18:2	9,83	-4199	-47,6	-7,8	18,8

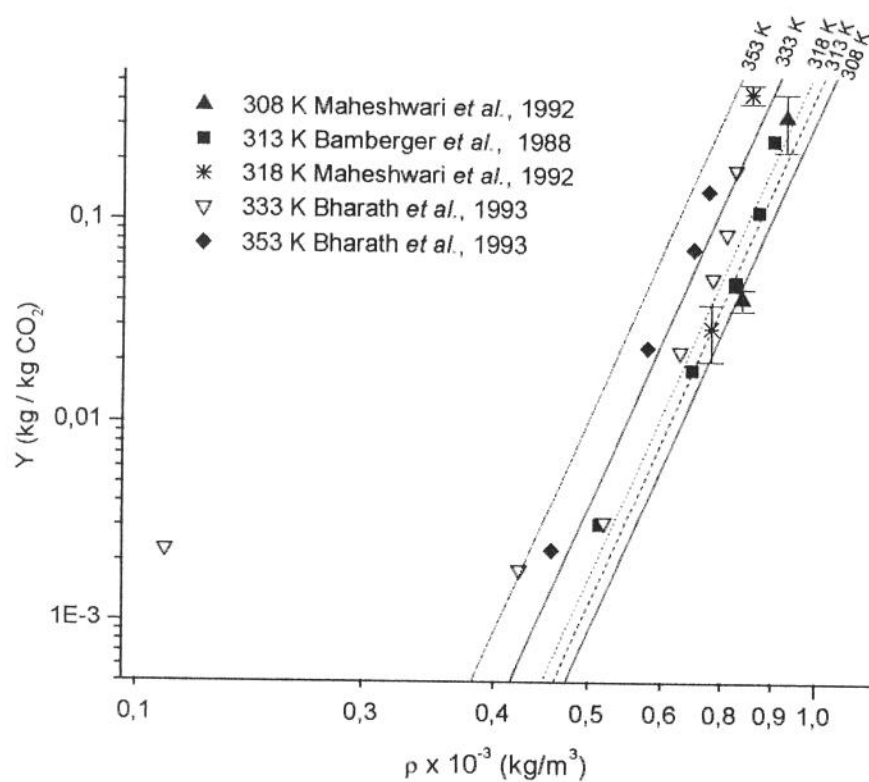


Figura 2.41 Sistema CO_2 - ácido láurico (C12) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

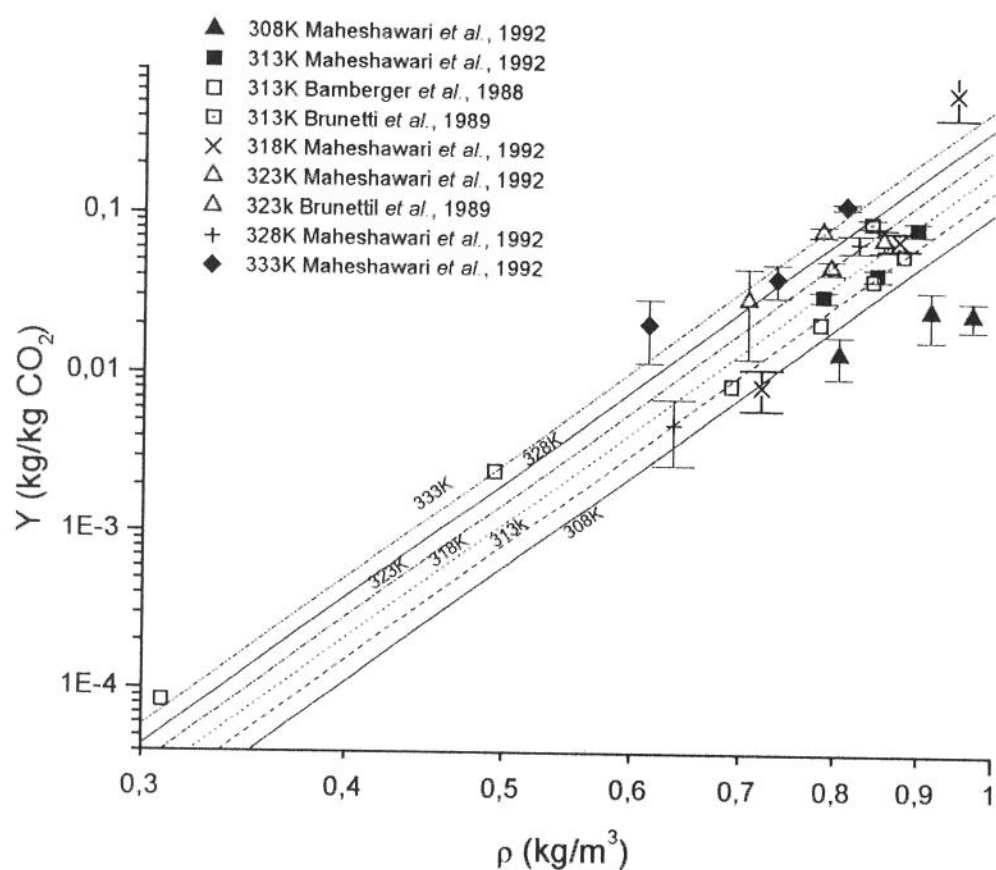


Figura 2.42 Sistema CO₂ - ácido mirístico (C14) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

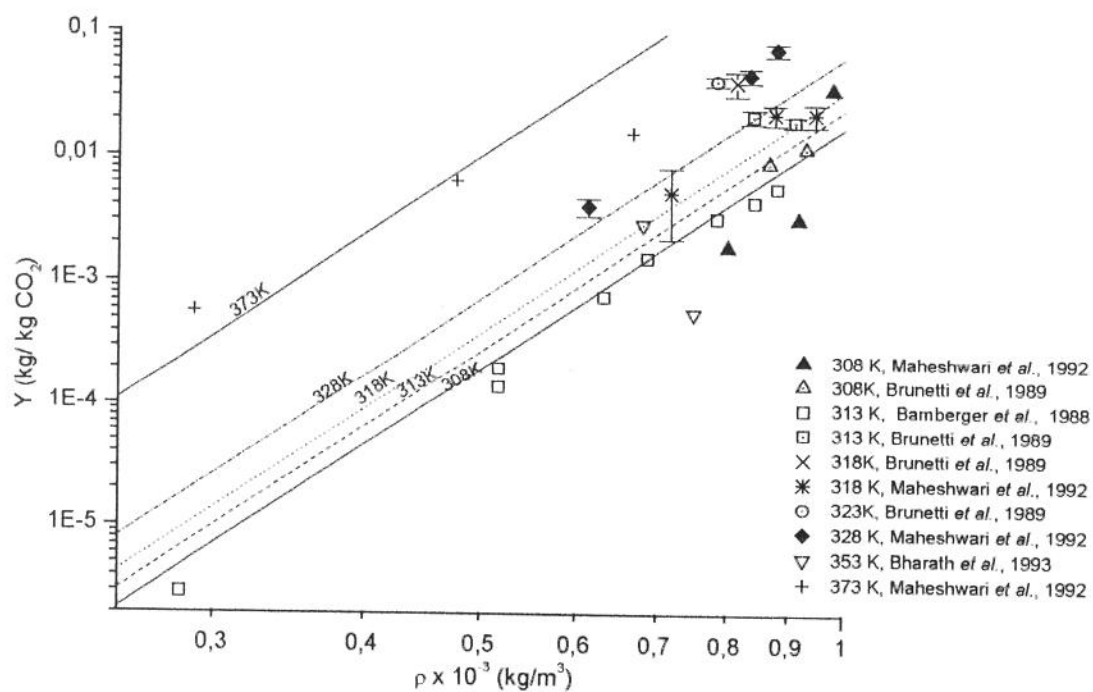


Figura 2.43 Sistema CO₂ - ácido palmítico (C16) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e estimados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

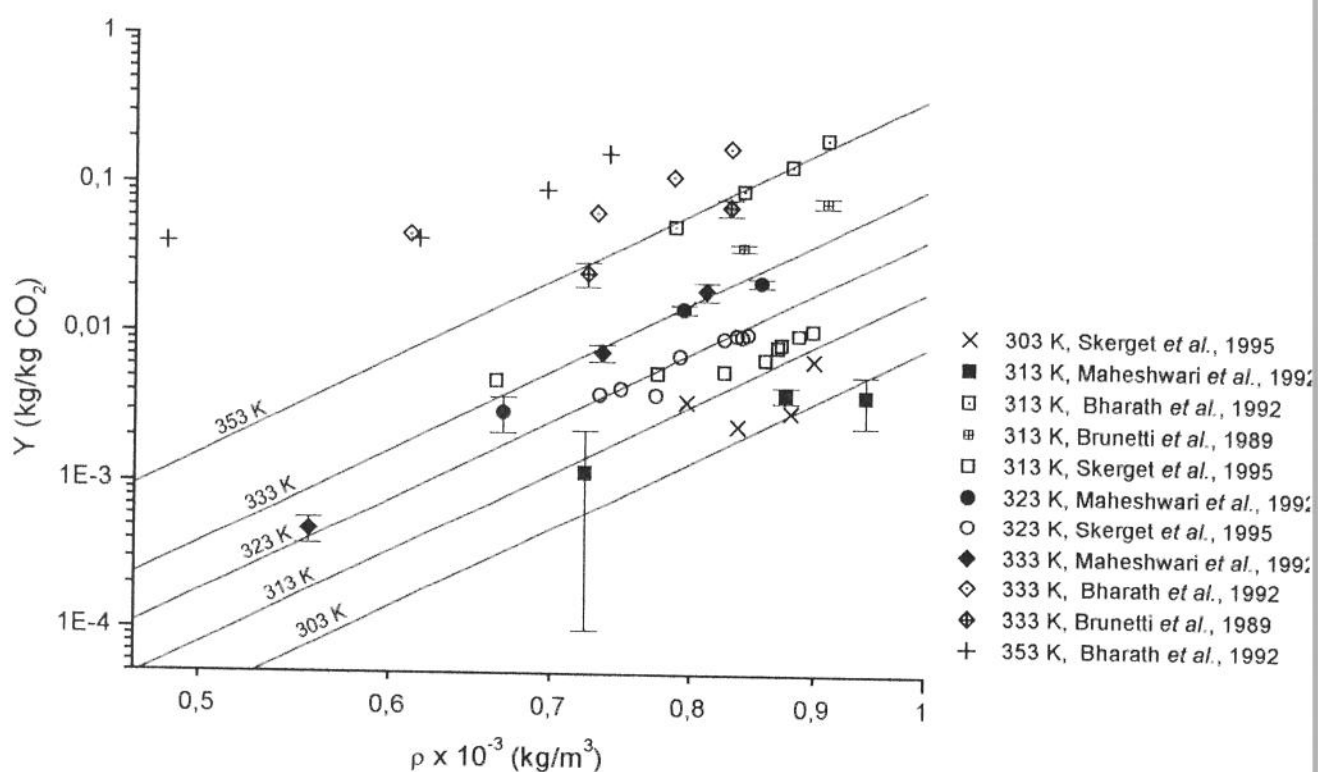


Figura 2.44 Sistema CO₂ - ácido oleico (C18:1) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

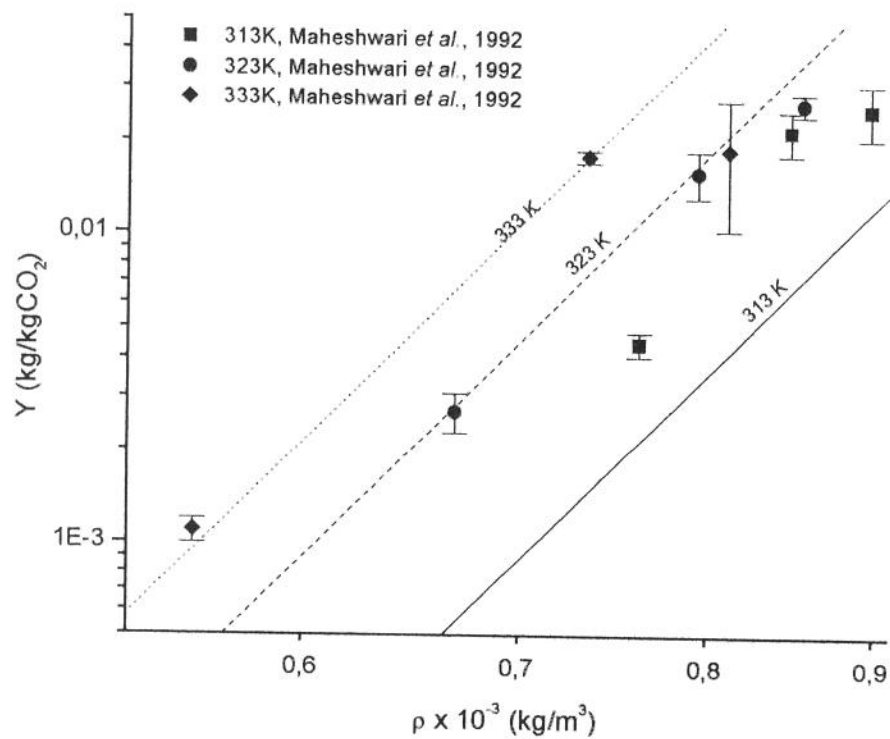


Figura 2.45 Sistema CO₂ - ácido linoleico (C18:2) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

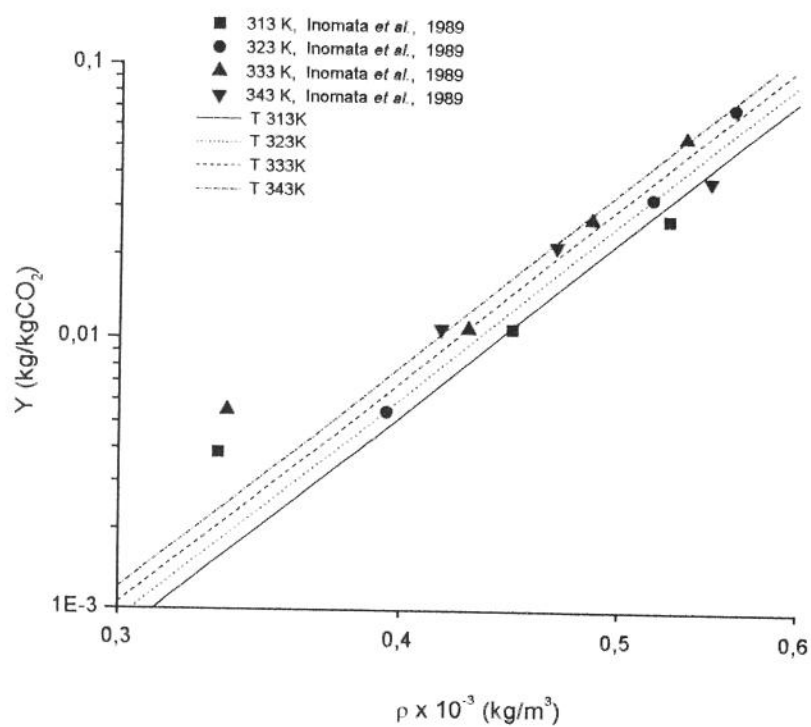


Figura 2.46 Sistema CO₂ - metil miristato (mC14) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

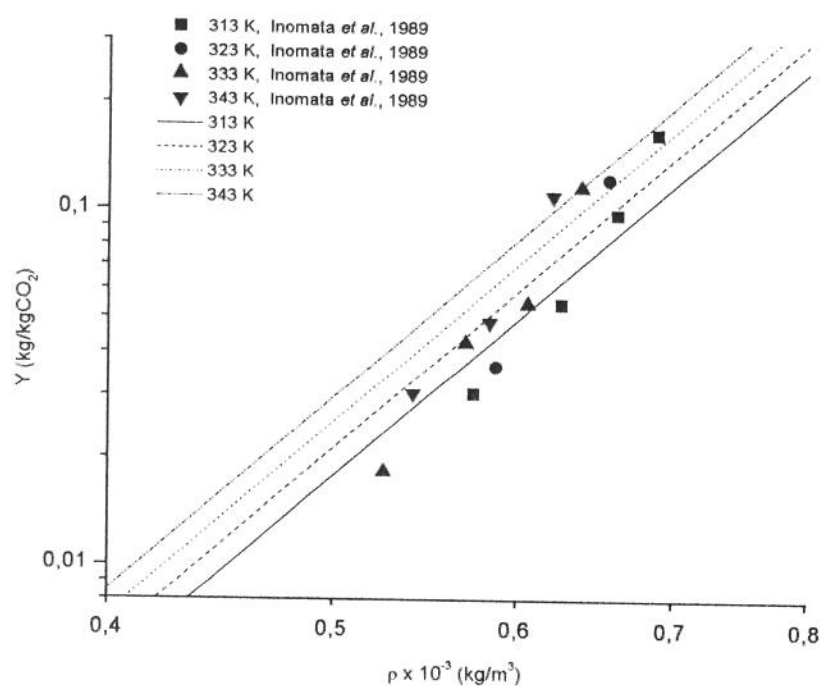


Figura 2.47 Sistema CO₂ - metil palmitato (mC16) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

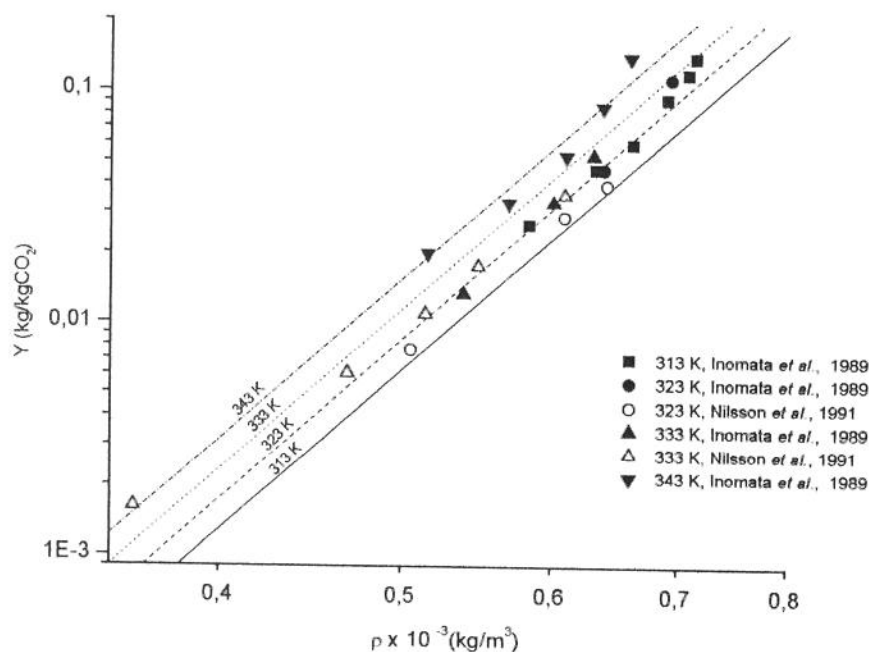


Figura 2.48 Sistema CO₂ - metil oleato (mC18:1) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

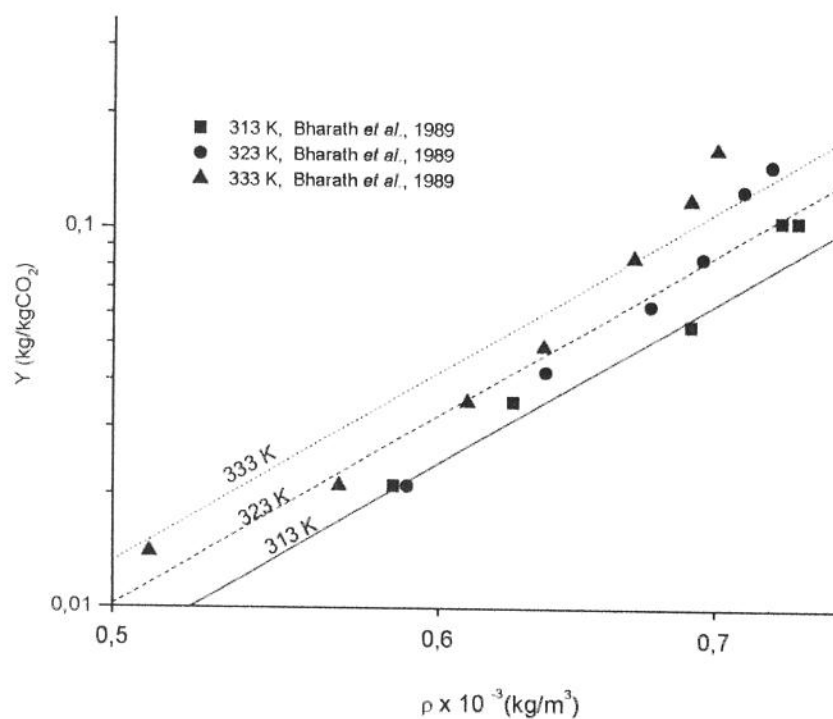


Figura 2.49 Sistema CO₂ - etil oleato (eC18:1) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

A comparação entre as Tabelas 2.2 e 2.6, mostra de maneira geral que os desvios usando os parâmetros calculados por contribuição de grupos não foram muito maiores que os desvios obtidos usando os parâmetros ajustados diretamente aos pontos experimentais, indicando com isto, que os parâmetros puderam ser correlacionados aos grupos presentes nas moléculas dos sistemas em estudo.

Um problema à parte surgiu para o ácido oleico (C18:1). Os dados de solubilidade publicados em literatura diferiam bastante. Então para efeito de comparação com os valores experimentais, foram considerados apenas os dados de Bharath *et al.* (1992), apesar de ter sido mostrado na Figura 2.44 também os outros dados experimentais retirados da literatura.

Comparando-se a predição da solubilidade com os parâmetros calculados por contribuição de grupos e ajustados diretamente aos dados experimentais, vemos que os desvios médios (X_m) foram baixos para ambos os casos, e os desvios em módulo (E_m) foram mais altos para os parâmetros calculados por contribuição de grupos que para os ajustados aos pontos experimentais. Isto sugere que talvez a diferença fundamental entre os dois conjuntos de parâmetros esteja na inclinação das retas (ou seja o parâmetro k). Este parâmetro é muito sensível a pequenas variações. Afinal, lembrando a equação de Chrastil (eq. 2.1), vemos que este parâmetro está em um termo exponencial. Assim, uma pequena variação em sua determinação implica em um grande variação no cálculo final fornecido pela equação. Mas, de toda forma, os desvios entre os valores experimentais e os calculados pela equação de Chrastil utilizando-se os parâmetros calculados por contribuição de grupos não estão altos, e assim, a metodologia foi considerada validada para os sistemas que foram consideradas no ajuste. Para verificar a validade da

metodologia de contribuição de grupos, aplicou-se a outros sistemas, que não participaram do ajuste dos valores dos grupos.

Aplicação a outros sistemas de ácidos graxos e ésteres

Para testar a metodologia, foram calculados os parâmetros para sistemas que continham substâncias que não participaram no ajuste dos valores dos grupos. Foram escolhidos o ácido esteárico (C18), etil estearato (eC18), etil eicosapentanoato (EPA, C20:5) e etil docohexenoato (DHA, C22:6).

Os parâmetros calculados encontram-se na Tabela 2.7, juntamente com os valores dos desvios. Nas figuras 2.17 a 2.20 comparam-se as curvas calculadas com os dados experimentais para estes sistemas.

Tabela 2.7 parâmetros calculados por contribuição de grupos para substâncias que não participaram do ajuste

Substância	k	a	b	X_m	E_m
C18	5,53	-6992	-21,5	-0,9	57,9
eC18	4,81	-1639	-22,32	-46,7	48,3
eC20:5	16,37	-8199	-78,9	46,34	50,61
eC22:6	17,89	-9799	-84,34	-25,22	30,74

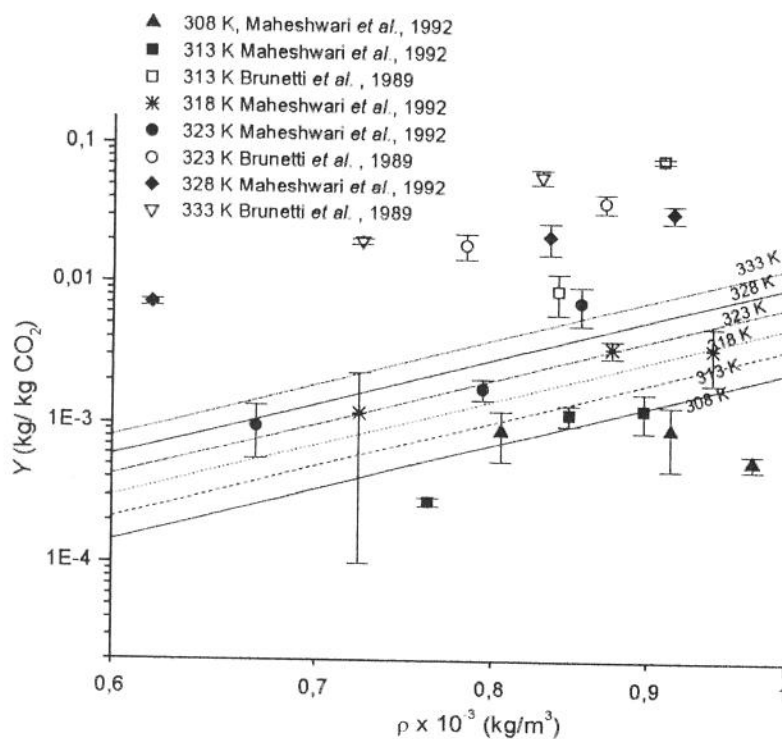


Figura 2.50 Sistema CO₂ - ácido esteárico (C18) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros calculados por contribuição de grupos.

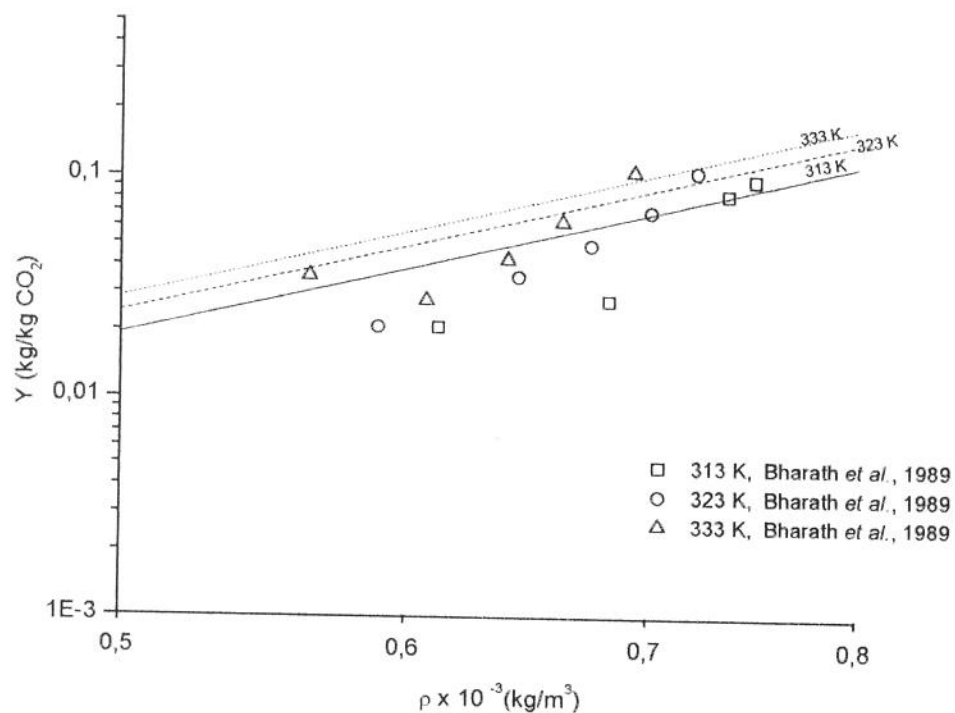


Figura 2.51 Sistema CO₂ - etil estearato (eC18) – Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

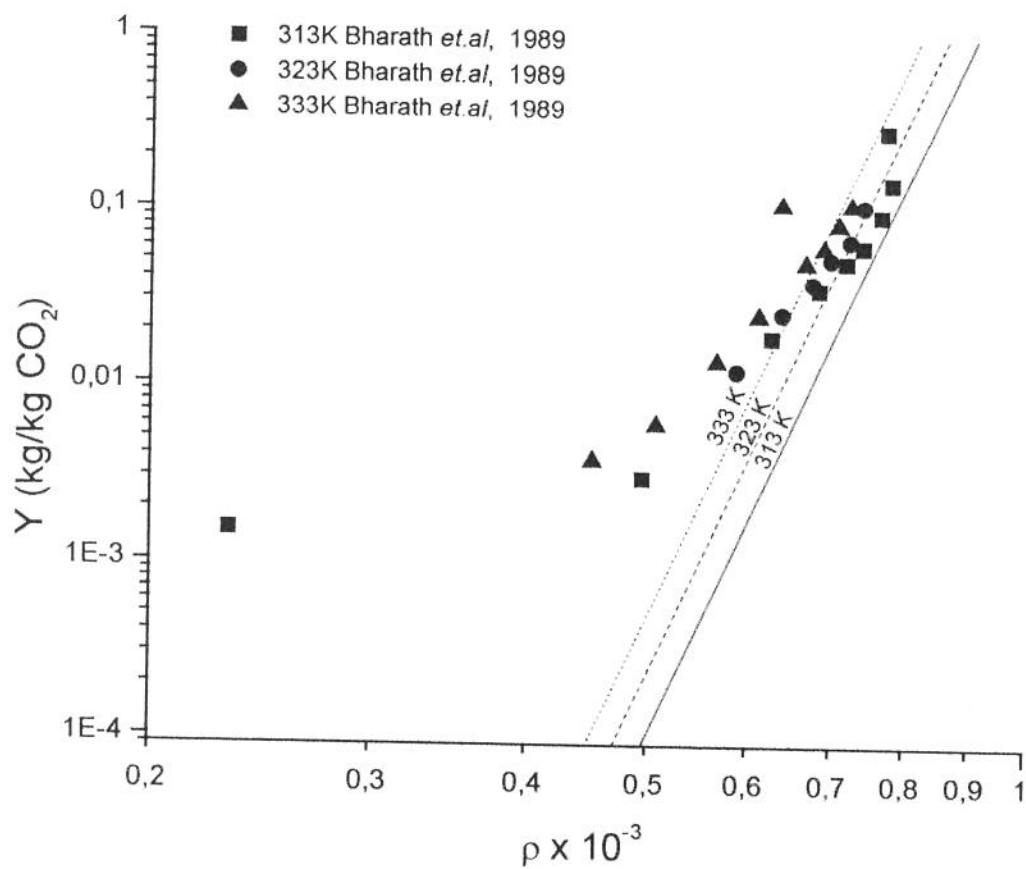


Figura 2.52 Sistema CO₂ - EPA (eC20:5) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

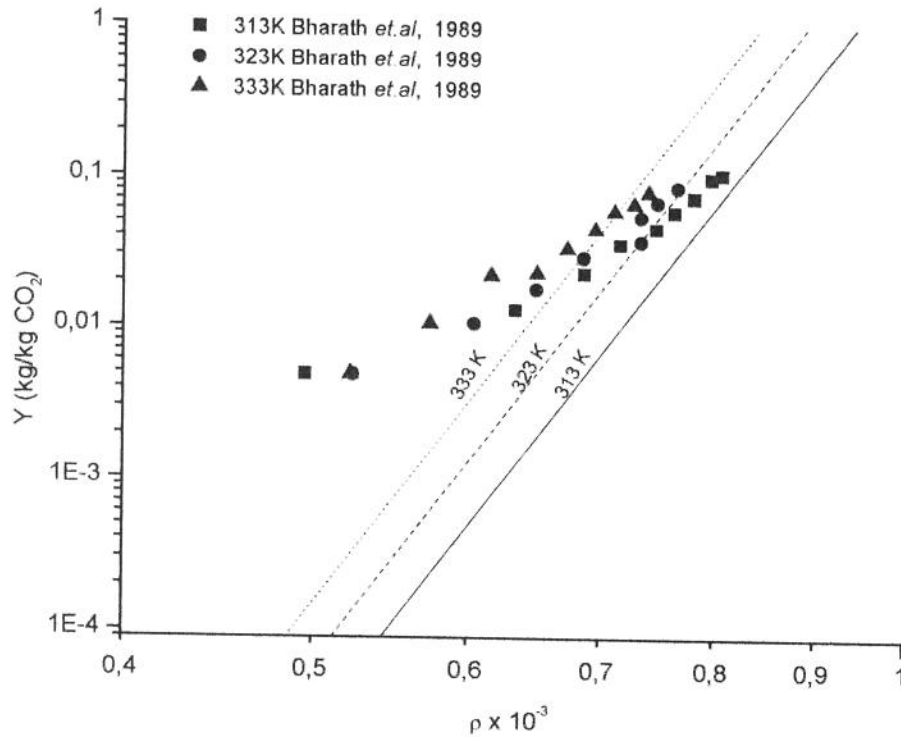


Figura 2.53 Sistema CO₂ - DHA (eC22:6) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos.

Novamente, o desvio médio X_m não foi muito elevado e o desvio médio em módulo, E_m foi razoavelmente elevado (de 30 a 57%). No caso do ácido esteárico, há uma grande discordância entre os pontos experimentais. Para o etil estearato, o parâmetro k (inclinação da reta) ficou um pouco menor do que seria o esperado. Para o EPA, o ajuste foi muito bom, a não ser alguns pontos com a densidade do solvente mais baixa, e a

concentração também muito baixa. Nestes pontos, também há um maior erro experimental. Para o DHA uma situação semelhante ocorreu, mas as retas de ajuste estão um pouco deslocadas em relação aos pontos. Neste caso, foi o coeficiente linear, transcrito nos parâmetros a e b que não foi muito bem predito.

Aplicação a Triglicerídeos

Tendo obtido um resultado positivo para sistemas com ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, fica interessante estender a aplicação a triglicerídeos. Mas, com os grupos definidos anteriormente não é possível formar uma molécula de triglicerídeo. Pode-se definir um grupo como sendo:

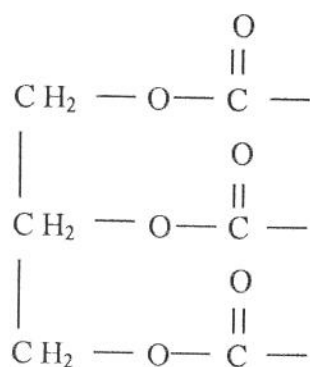


Figura 2.54 Grupo “glicerato”

Este grupo, chamado aqui de “glicerato” foi definido separadamente para substâncias saturadas ou insaturadas, a partir dos dados de triestearina (E-E-E) e trioleína (O-O-O), respectivamente.

Tabela 2.8 Parâmetros calculados para a triestearina e trioleína

Substância	k	a	b	X_m	E_m
E-E-E	9,75	-8771	-39,4	-10,97	11,97
O-O-O	1,78	-3070	2,529	-	-

Na Figura 2.55 comparam-se as curvas ajustadas e os pontos experimentais para a triestearina

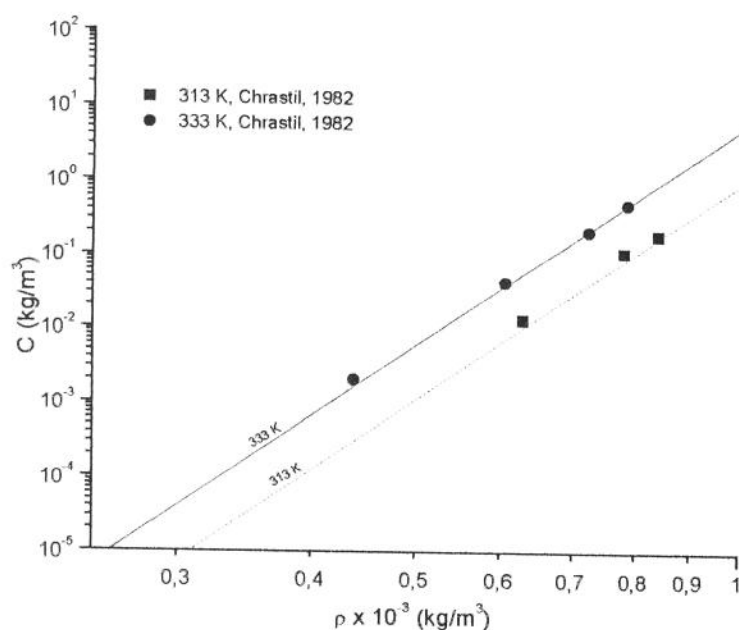


Figura 2.55 Comparação entre valores calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros estimados por contribuição de grupos e valores experimentais para o sistema CO_2 -triestearina E-E-E

Tabela 2.9 valor do grupo “glicerato”

	Δk	Δa	Δb
Glicerato para saturados	21,887	1625,9	-140,55
Glicerato para insaturados	4,8774	10506,9	-49,299

Com estes valores foram calculados os parâmetros para outros dois triglicerídeos, a tripalmitina (P-P-P) e a trilinoleína (L-L-L).

Tabela 2.10 Parâmetros calculados por contribuição de grupos para a tripalmitina (P-P-P) e trilinoleína (L-L-L)

	k	a	b	X_m	E_m
P-P-P	12,75	-7691	-60,5	1,55	36,9
L-L-L	9,32	-6790	-35,4	80,4	142,3

De maneira análoga, foram construídos gráficos com as curvas teóricas e os pontos experimentais.

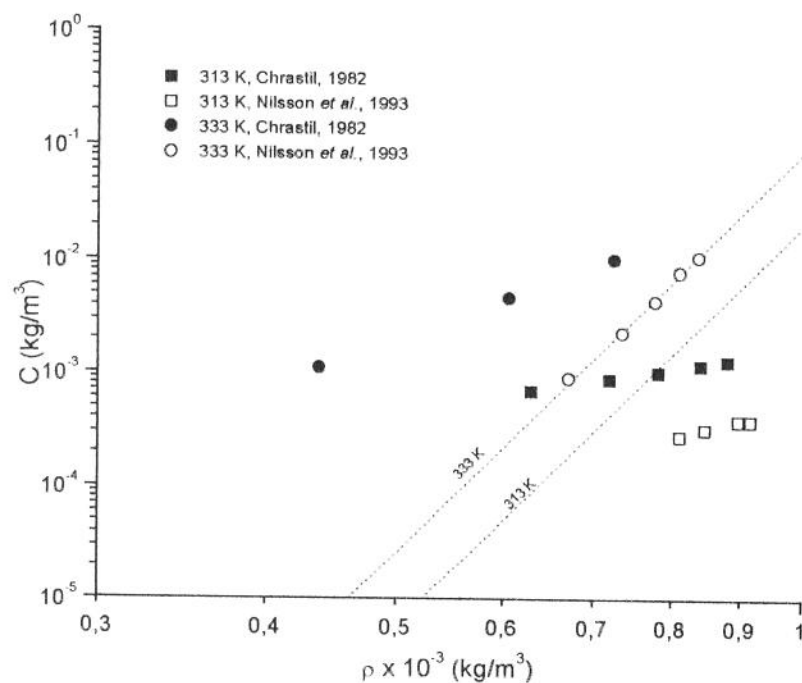


Figura 2.56 Sistema CO_2 - tripalmitina (P-P-P) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros calculados por contribuição de grupos.

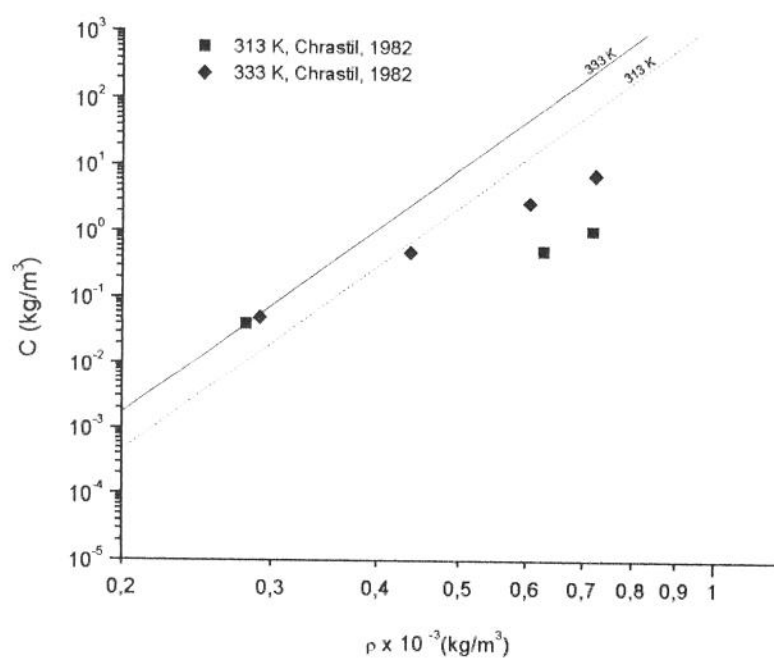


Figura 2.57 Sistema CO_2 - trilinoleína (L-L-L) - Comparação entre valores experimentais (pontos) e os calculados (linhas) usando a equação de Chrastil com os parâmetros calculados por contribuição de grupos.

Para a tripalmitina (PPP), os valores experimentais de Nilsson (1993) e os de Chrastil (1982), eram discordantes. Os valores calculados seguiram exatamente a tendência dos pontos experimentais de Nilsson, 1993, a temperatura de 333K. Não se ajustaram bem às demais condições.

Para a trilinoleína, só havia dados de Chrastil, 1982, e os valores calculado não seguiram a tendência dos pontos experimentais, mas sempre superestimando estes valores. Ou seja, o parâmetro k está dentro do esperado mas os parâmetros a e b precisariam de um ajuste mais preciso, para este sistema.

Conclusões

A equação de Chrastil pode ser utilizada para a correlação de dados de solubilidade de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e triglicerídeos em CO₂ supercrítico. É preferível a obtenção dos parâmetros da equação através de ajustes lineares.

O estudo dos valores dos parâmetros da equação de Chrastil em relação ao tamanho da molécula em séries de substâncias semelhantes revela que há uma tendência linear no crescimento ou decrescimento destes valores, o que sugere que a metodologia de contribuição de grupos moleculares possa se empregada para a predição dos parâmetros.

Foram definidos grupos moleculares e sua contribuição foi calculada para a predição de cada parâmetro da equação de Chrastil. Estes parâmetros conseguiram correlacionar dados de solubilidade para os sistemas estudados e também para outros sistemas semelhantes.

Os desvios em relação aos pontos experimentais foram maiores para os parâmetros estimados por contribuição de grupos do que para os parâmetros ajustados diretamente aos pontos experimentais (como era esperado), mas, mesmo assim, não foram muito elevados, o que encoraja a ampliação deste estudo a outros sistemas.

Para melhorar a acuidade do método é necessária uma maior quantidade de dados experimentais para as substâncias já estudadas, e também de outras substâncias.

Este capítulo lidou em grande parte com os problemas trazidos pelos desvios das medidas experimentais, mas o fato é que não há observação sem erro. Os erros estão inextrincavelmente ligados à natureza do conhecimento humano. O filósofo e matemático Jacob Bronowski (1983) comenta sobre esta realidade: “Karl Friederich Gauss reconheceu esse fato, e perguntando-se qual seria o significado de tal *dispersão* surgiu a conhecida

curva Gaussiana, na qual a dispersão é representada pelo desvio, ou espalhamento da curva. A partir daí, veio uma idéia de longo alcance; a dispersão representa uma área de incerteza, uma vez que não podemos estar certos de que a posição real esteja localizada no centro. Tudo o que podemos dizer é que a posição se encontra na *área de incerteza*, área esta passível de ser calculada a partir da dispersão das observações individuais. [...]

Portador dessa visão sutil do conhecimento humano, Gauss se sentia particularmente irritado com aqueles filósofos que afirmavam possuir um acesso ao conhecimento muito mais perfeito do que o fornecido pela observação. [...] Em 1800 o filósofo alemão Friederich Hegel apresentou uma tese, provando que, embora a definição de planeta tenha mudado desde os Antigos, ainda poderiam existir filosoficamente, somente sete planetas. Ora bem, não apenas Gauss sabia responder a isso; Shakespeare já havia respondido há muito tempo. Na maravilhosa passagem do *Rei Lear*, onde, quem mais poderia dizer, senão o Bobo, dirigindo-se ao Rei: “A razão porque as sete estrelas não são mais do que sete é uma razão gozada”. O Rei acena astutamente e diz: “É porque elas não são oito”. E o Bobo replica: “Sim, isso mesmo, e você daria um ótimo bufão”.

Capítulo 3 – Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases

O equilíbrio de fases termodinâmico determina os limites para a transferência de massa entre as diferentes fases envolvidas em um processo de extração com fluido supercrítico. Segundo Gerd Brunner (1994), o equilíbrio de fases revela o conhecimento da composição das fases no equilíbrio, incluindo a solubilidade dos compostos extraídos no solvente supercrítico e a solubilidade do solvente supercrítico na fase refinado, as quantidades das fases em equilíbrio, a distribuição dos componentes individuais entre as fases em equilíbrio e a variação dessas quantidades com T e P e a concentração dos vários componentes.

A condição de equilíbrio líquido-vapor é fornecida pela igualdade dos potenciais químicos em ambas as fases a uma dada temperatura e pressão, que através do formalismo da termodinâmica chega-se à igualdade das fugacidades do componente i .

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões está usualmente baseado na aplicação de equações de estado do tipo cúbicas, assim, uma única equação é usada para representar todas as fases fluidas. Do ponto de vista termodinâmico, esta é uma abordagem que proporciona uma representação uniforme das propriedades termodinâmicas. É aplicável a uma grande faixa de temperatura e pressão e também possibilita o cálculo de outras propriedades como propriedades volumétricas e térmicas, além do equilíbrio de fases.

Equações de Estado

Em 1873, van der Waals publicou sua hoje famosa equação de estado

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.1)$$

onde

P é pressão,

T é temperatura

V é volume

a é o parâmetro que dá a medida da força de atração molecular, e

b é o termo repulsivo, relacionado ao volume das moléculas

Desde sua aparição, muitos autores propuseram variações na relação semiempírica de van der Waals. Segundo John Prausnitz, da Universidade da Califórnia, (1998), Uma das mais bem sucedidas foi da Redlich-Kwong (1949). Desde então, foram propostas diversas modificações da equação de Redlich-Kwong, como as de Chueh e Prausnitz, em 1967 ou a Wilson em 1969, entre outras. A mais importante destas, foi a de Soave-Redlich-Kwong-, em 1972. Esta equação ganhou aceitação rápida na indústria de processamento de hidrocarbonetos, devido a sua simplicidade e sua capacidade de gerar dados confiáveis. Mas, de toda a forma, nenhuma outra equação foi tão amplamente aceita como a proposta por Ding-Yu Peng e Donald B Robinson, do departamento de Engenharia Química da Universidade de Alberta, no Canadá, que logo após sua publicação, em 1976, se tornou uma ferramenta padrão para cálculo de equilíbrio para misturas fluidas.

Equação de Redlich –Kwong:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0,5}}{V(V+b)} \quad (3.2)$$

Equação de Soave-Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b)} \quad (3.3)$$

Equação de Peng-Robinson

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (3.4)$$

nas quais os parâmetros são os mesmos da equação de van der Waals.

Para os componente puros, os parâmetro a e b são calculados a partir do critério de estabilidade no ponto crítico, dados por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \underline{V}} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \underline{V}^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.6)$$

Aplicando as condições (3.5) e (3.6) para a equação de Peng-Robinson, temos que os parâmetros a e b são calculados a partir das propriedades críticas, através das relações:

$$a(T_c) = 0,45714 \frac{R^2 T_c^2}{P_c^2} \quad (3.7)$$

$$b = 0,0775 \frac{R T_c}{P_c} \quad (3.8)$$

A dependência do parâmetro a com a temperatura é dada por:

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha \quad (3.9)$$

$$\alpha^{1/2} = a + k_m (1 - T_R^{1/2}) \quad (3.10)$$

$$k_m = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (3.11)$$

onde

T_c é a temperatura crítica

P_c é a pressão crítica

ω é o fator acêntrico

Quando se trabalha com misturas, para aplicar a equação de Peng-Robinson é necessário obter os termos a e b da equação para a mistura. Dentre as diversas regras existentes para isso, a regra de mistura clássica, proposta por van der Waals é a mais simples e ainda é das mais utilizadas, por apresentar bons resultados em diferentes sistemas.

As relações da regra de mistura clássica são:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad (3.12)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad (3.13)$$

sendo que os termos cruzados a_{ij} e b_{ij} são dados por:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - Ka_{ij}) \quad (3.14)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (3.15)$$

onde

Ka_{ij} é o parâmetro de interação binária entre o componente i (CO_2) e a molécula j , para $j \neq i$. Para $j=i$, o parâmetro de interação é nulo.

Equilíbrio entre duas fases fluidas

O critério termodinâmico de equilíbrio de fases baseia-se na igualdade da fugacidade do componente nas duas fases:

$$\bar{f}_i^I(T, P) = \bar{f}_i^{II}(T, P) \quad (3.16)$$

onde:

$\bar{f}_i$ é a fugacidade da substância i

I e II são as diferentes fases

T e P são temperatura e pressão

Geralmente, no equilíbrio fluido supercrítico (FSC) – líquido, o interesse está no conhecimento da solubilidade do líquido (fase pesada) na fase vapor, a qual contém o componente leve (FSC) em excesso (Prausnitz *et al.* 1986).

Escrevendo a equação 3.16 em termos do coeficiente de fugacidade, temos:

$$x_i \phi_i^L P = y_i \phi_i^{FSC} P \quad (3.17)$$

onde

x_i e ϕ_i^L são a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i na fase pesada e

y_i e ϕ_i^{FSC} são a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i no FSC

P é a pressão do sistema.

O coeficiente de fugacidade ϕ_i é termodinamicamente determinado pela relação:

$$\ln(\phi_i) = \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{x_i P}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i^L - \underline{V}^d) dP \quad (3.18)$$

onde

$\bar{V}_i^L$ é o volume parcial molar do componente i na mistura

$\underline{V}^d = \frac{RT}{P}$ é o volume molar do gás ideal nas mesmas condições de temperatura de pressão.

A determinação da composição do equilíbrio através do cálculo das fugacidades exige um método iterativo e é feita através de programas computacionais. A expressão para o cálculo da fugacidade do fluido supercrítico, ϕ_i^{FSC} é obtida pela introdução da equação de Peng-Robinson na equação 3.18. Empregando a regra de mistura clássica para obtenção dos termos a e b da mistura, temos:

$$\begin{aligned} \ln(\phi_i) = \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{x_i P}\right) &= \frac{PV_m}{RT} - 1 + \ln\left(\frac{\underline{V}^d}{\underline{V}_m - b_m}\right) + \\ &+ \left(\frac{(a_m b_m + 2b_m \sum y_j a_{ij} - 2a_m \sum y_j b_{ij})}{2\sqrt{2}b_m^2 RT}\right) \cdot \ln\left(\frac{A}{B}\right) + \\ &+ 2\left(\sum y_j b_{ij} - b_m\right) \cdot \left(\frac{1}{\underline{V}_m - b_m} - \frac{a_m \underline{V}_m}{RTb_m(A \cdot B)}\right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde

$$A = \underline{V}_m + b_m(a - \sqrt{2}), \text{ e}$$

$$B = \underline{V}_m + b_m(1 + \sqrt{2})$$

Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas pressões com Equações de Estado

O uso de equações de estado cúbicas para determinar coeficientes de fugacidade e por consequência as solubilidades de sólidos e de líquidos em fluidos supercríticos tem sido considerado satisfatório por muitos grupos de pesquisa. Como já relatado anteriormente, e baseado na autoridade de ninguém menos que Prausnitz (1998), “a equação de Peng-Robinson tornou-se uma ferramenta padrão para cálculo de equilíbrio para misturas fluidas”.

Há inúmeros trabalhos que a utilizaram para correlacionar dados experimentais de solubilidade das mais diversas substâncias.

Inomata *et al.* (1989), da Universidade de Tohoku, Japão correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ésteres metílicos e em outro artigo do mesmo grupo, Bharath *et al.*, também em 1989 para ésteres etílicos. Ambos utilizaram a regra de mistura de van der Waals, obtendo bom ajuste.

Cardozo-Filho *et al.* (1993), correlacionaram dados de solubilidade de ácidos graxos comparando as equações de van der Waals e, Redlich-Kwong-Soave e Peng-Robinson utilizando as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária, e obtendo os melhores resultados com a equação de Peng-Robinson.

Yau *et al.* (1992), correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ácidos palmítico, láurico e araquídico em CO₂ supercrítico, com a equação de Soave e as regras de mistura de van der Waals com um parâmetro ajustável.

Yu *et al.*, 1992, utilizaram a equação de Peng-Robinson com regra de mistura de Panagiotopoulos e Reid para correlacionar dados de equilíbrio de fases de metil oleato e

ácido oleico em CO₂ supercrítico. Depois, em 1994, realizaram trabalho semelhante para sistemas com ésteres metílicos e etílicos, sendo que desta vez também utilizaram as regras de mistura de van der Waals com um parâmetro ajustável. A regra de Panagiotoupoulos e Reid apresentou desvio menor em relação aos dados experimentais.

Weng *et al.*, 1994, compararam as equações de Peng-Robinson e de Patel –Teja para diferentes sistemas em CO₂ supercrítico, com diversas regras de mistura. De maneira geral, concluíram que a equação de Peng-Robinson com regra de mistura dependente da composição de Panagiotopoulos e Reid apresentou os melhores resultados.

Uma proposta de contribuição de grupos

Carleson *et al.*, 1991, empregaram a equação de Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals para correlacionar as solubilidades de diversos solutos em CO₂ supercrítico. Então, propuseram um trabalho pioneiro, no qual os parâmetros eram calculados por contribuição de grupos. Separaram as moléculas das substâncias estudadas em grupos moleculares e utilizaram uma rotina de ajuste para determinar a contribuições dos grupos moleculares nos parâmetros de interação. Os valores preditos e calculados mostraram em média uma diferença de 10%. Este trabalho foi apresentado em congresso anual do AIChE, em Los Angeles, Califórnia.

Resultados e Discussões

Dados pseudo experimentais

Para o cálculo do parâmetro de interação binária Ka_{ij} , foram utilizados dados pseudo-experimentais da composição da fase leve, obtidos pela equação de Chrastil (capítulo 2).

É esperado que os dados pseudo-experimentais sejam melhores para o ajuste do parâmetro haja visto que produzem uma curva suavizada, eliminando parcialmente problemas de mínimos locais.

Os dados pseudo-experimentais foram obtidos através da equação de Chrastil, utilizando-se os parâmetros que melhor ajustaram os pontos experimentais retirados da literatura. A relação dos dados pseudo-experimentais utilizados encontra-se no Anexo D.

Determinação do Parâmetro de Interação binária

De posse dos dados pseudo-experimentais para cada sistema, foi realizada a determinação do parâmetro de interação binária através da utilização do programa computacional EDEFflash (Araújo, 1997) previamente desenvolvido. O critério de análise foi a minimização de uma função objetivo. Os parâmetros calculados estão na Tabela 3.1. No Anexo D estão os pontos experimentais, os pseudo-experimentais, e os valores calculados pela equação de Peng-Robinson nas mesmas condições de temperatura e pressão, assim como os desvios X_j , X_m , E_j , e E_m .

Tabela 3.1 Valores de Ka_{ij} ajustados aos pontos experimentais

Sistema	Ka_{ij}
C12	0,07218
C14	0,08025
C16	0,10450
C18	0,10943
C18:1	0,05975
C18:2	0,09234
mC14	0,12223
mC16	0,07242
mC18	0,08180
mC18:1	0,07242
eC18	0,08197
eC18:1	0,08237
eC18:2	0,09246
eC20:5	0,08800

Contribuição dos Grupos

Conforme visto na Tabela 3.1, não há uma tendência linear no comportamento dos valores dos parâmetros de acordo com o aumento de número de grupos $-CH_2-$ fato que ocorreu com os valores dos parâmetros da equação de Chrastil, no capítulo anterior. Na verdade, para ácidos graxos saturados, pode-se ajustar por uma reta, apesar de não ser um bom ajuste. Mas, para ésteres, os pontos só podem ser ajustados com uma equação de segunda ordem.

Também está mostrado aqui a tendência dos valores de Ka_{ij} de acordo com o número de duplas ligações em ésteres etílicos de mesmo número de carbonos (eC18,

eC18:1, eC18:2). Novamente, não há uma tendência linear, e sim um ajuste de segunda ordem.

O ajuste de segunda ordem não é utilizado em nenhum método de contribuição de grupos, pois o crescimento ou decréscimo de um determinado valor é muito acentuado, e quando se trabalha com uma molécula que tenha vários destes grupos, é fácil ser levado a valores errôneos.

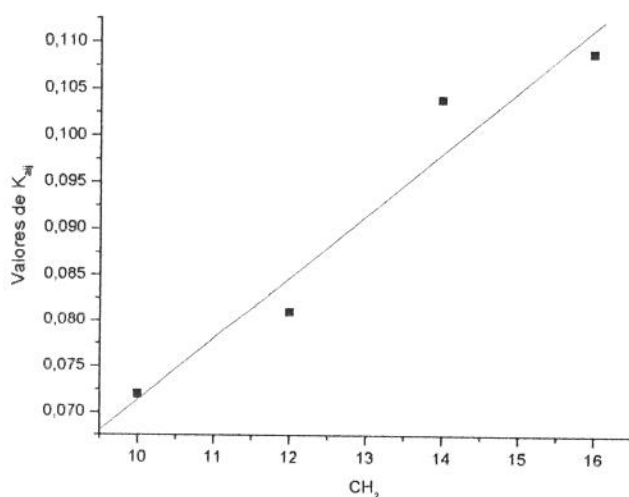


Figura 3.1 Tendência dos valores de K_{aij} para ácidos graxos

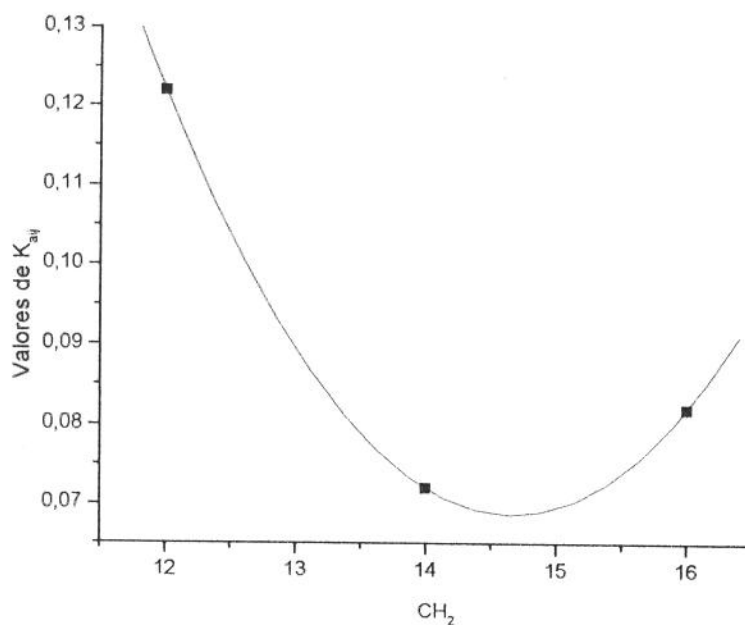


Figura 3.2 Tendência dos valores de K_{aj} para ésteres metílicos saturados de acordo com o número de grupos CH_2 -

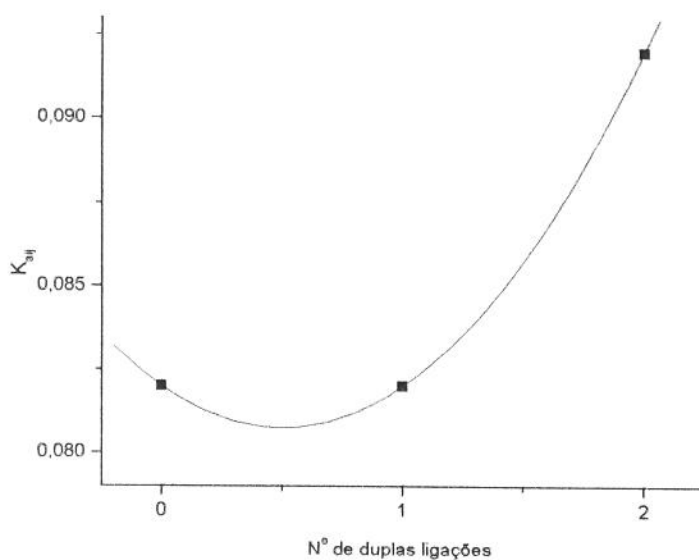


Figura 3.3 Tendência dos valores de K_{aj} para ésteres etílicos de acordo com o número de duplas ligações

Conclusões

A equação de Peng-Robinson é válida para correlacionar dados de solubilidade de ácidos graxos e de ésteres de ácidos graxos em dióxido de carbono supercrítico. Não foi verificada uma tendência linear do aumento ou diminuição do parâmetro de interação binária K_{ij} de acordo com o aumento do tamanho das moléculas (mais especificamente, para este caso, de acordo com o número de grupos CH_2 - presentes).

Desta forma, não foi possível para esta abordagem correlacionar o parâmetro de interação através de contribuição de grupos para os sistemas estudados. No entanto, como visto no Capítulo 2, pode-se estimar os parâmetros da equação de Chrastil, e assim gerar dados pseudo-experimentais, e com estes, obter o parâmetro K_{ij} da equação de Peng-Robinson.

Capítulo 4 - Propriedades das Substâncias

Ácidos Graxos, Ésteres de Ácidos Graxos e Triglicerídeos

Quimicamente, as gorduras são ésteres carboxílicos derivados de um único álcool, o glicerol. Mais especificamente, elas são triacilgliceróis. As proporções dos vários ácidos variam para cada substância, e dão suas características químicas, físicas e biológicas.

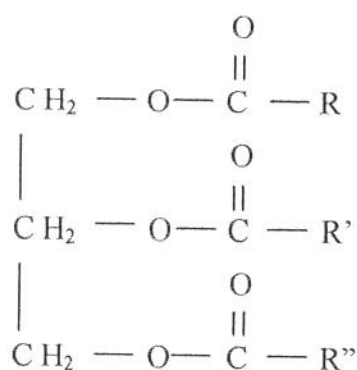


Figura 4.1 Estrutura de um triglicerídeo

Originalmente o termo ácido graxo era aplicado somente a ácidos carboxílicos separados de gorduras animais e vegetais. Atualmente, os ácidos graxos incluem todos os ácidos carboxílicos alifáticos saturados ou insaturados de cadeia normal entre C-6 e C-24 (Brockmann *et al.*, 1987).

A configuração dos ácidos graxos insaturados é quase invariavelmente *cis*, de preferência à configuração mais estável *trans*. A existência de duplas ligações com esta estereoquímica particular tem um efeito aparentemente trivial mas na realidade de

significado biológico vital: faz abaixar o ponto de fusão. Em fase sólida, as moléculas de uma gordura ajustam-se umas à outras tanto quanto possível; quanto melhor elas se ajustarem, mais fortes são as forças intermoleculares e mais alto o ponto de fusão. As cadeias dos ácidos saturados estão estendidas em forma linear — como o ziguezaguear próprio dos ângulos tetraédricos das ligações — e ajustam-se bastante bem umas às outras. As cadeias dos ácidos insaturados *trans* podem encontrar-se também estendidas em conformações lineares que se casam bastante bem com as cadeias dos ácidos saturados. As cadeias dos ácidos insaturados *cis* têm uma dobra na ligação dupla, e ajustam-se mal tanto umas às outras quanto às cadeias saturadas. Em consequência, a insaturação *cis* abaixa o ponto de fusão da gordura. Não por acaso, os animais de ambiente frio possuem gorduras com um grau maior de insaturação (Morrison e Boyd, 1990).

As gorduras e ácidos graxos são utilizadas em quantidades enormes como matérias-primas para inúmeros processos industriais. Além da enorme indústria alimentícia de óleos e gorduras, há ainda fabricação de sabão, álcoois, detergentes, e um novo e promissor campo de compostos funcionais, como os ácidos graxos ω -3, que são um *hit* absoluto atualmente, sendo a ele atribuída a capacidade de ser um coadjuvante no tratamento de doenças coronárias. Uma pesquisa utilizando o site www.altavista.com, mostra que há mais de 24 000 home-pages somente sobre ácidos graxos ω -3. São centenas de diferentes produtos à venda desde o antiquado óleo de fígado de bacalhau, a US\$ 7.19 o frasco com 12 oz (altavistashopping), até complicadas mistura de ácidos graxos essenciais para “body-builing” (www.mesomorphosis.site.yahoo.net), com uma mistura de ácidos linolênico e oleico a US\$ 23.75 o frasco com 90 cápsulas; há também produtos para cães e até mesmo cavalos utilizando ácidos graxos funcionais. Além disso, em qualquer

supermercado de bairro encontram-se dezenas de diferentes produtos que se dizem enriquecidos com ácidos graxos ω -3, como leite e derivados, produtos semi-prontos e até mesmo ovos.

A principal fonte dos ácidos graxos ω -3 são o EPA (ácido eicosapentaenóico, C20:5) e o DHA (ácido docosahexaenóico, C22:6), que são normalmente obtidos de peixes de lugares frios como o salmão e o bacalhau, entre outros. Para vegetarianos convictos, há a opção do óleo extraído de sementes da linhaça.

Propriedades Físicas

Dentre as propriedades físicas de interesse nesse trabalho para as substâncias puras ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e triglicerídeos, estão densidade, temperatura de ebulição e propriedades críticas (temperatura e pressão críticas). Estas últimas são necessárias para o cálculo dos parâmetros a e b da equação de Peng-Robinson.

A determinação experimental das propriedades críticas de ácidos graxos, de triglicerídeos e de ésteres de ácidos graxos, é impraticável, pois estas substâncias decompõem-se a temperaturas ainda abaixo da sua temperatura crítica. Os triglicerídeos são mais sensíveis ainda, normalmente degradam-se antes da temperatura de ebulição. Assim, foram desenvolvidos métodos de predição destas propriedades, sendo que os mais freqüentemente utilizados são os métodos de contribuição por grupos.

Para este trabalho foram utilizados dados de temperatura de fusão, T_m e temperatura de ebulição, T_b retirados do *Fatty Acid Data Book*, Unichema, de 1987.

Métodos de Predição de Propriedades

O trabalho pioneiro visando a predição de propriedades através de contribuição de grupos moleculares foi de Lydersen, em 1955. Ele definiu e selecionou 37 diferentes grupos moleculares e propôs equações para o cálculo de temperatura, de pressão e de volume crítico.

Ambrose, em 1979 propôs uma modificação do método de Lydersen, acrescentando mais 21 grupos e melhorando a acuidade da predição.

Em 1984, Klinecicz e Reid do departamento de engenharia química do MIT, publicaram um artigo de revisão dos mais importantes métodos propostos até então, e também propuseram equações de correlação e definição própria de grupos para os cálculos das propriedades críticas:

$$T_c = 45.40 - 0.77 \times MW + 1.55 \times T_b + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \quad (4.1)$$

$$(MW/P_c)^{1/2} = 0.335 + 0.010 \times MW + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \quad (4.2)$$

$$V_c = 25.2 + 2.8 \times MW + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \quad (4.3)$$

onde:

T é a temperatura (K)

P é a pressão (bar)

V é o volume molar (cm^3/mol)

MW é a massa molar (g/mol)

Δ_j é a contribuição de cada grupo molecular

NG é o número de grupos.

Continuando nesta linha de trabalho, em 1987, Joback e Reid propuseram seu método para estimar propriedades físicas e termodinâmicas. Para as propriedades críticas as equações são:

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j - \left(\sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.4)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032 n_A - \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \right)^{-2} \quad (4.5)$$

$$V_c = 17,8 + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \quad (4.6)$$

Sendo que a temperatura normal de ebulição é dada pela relação:

$$T_b = 198,2 + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta_j \quad (4.7)$$

Em 1985, Bert Willman e Aryn Teja, do Instituto de Tecnologia de Atlanta, desenvolveram um modelo para o cálculo de pressão de vapor de componentes puros, primeiramente para n-alcenos, que só necessita do conhecimento da estrutura molecular e da temperatura normal de ebulição. O conceito do número de carbonos efetivo (ECN, da acrossemia em inglês Effective Carbon Number), de Ambrose (1976) e Chase (1984) foi utilizado para estender a correlação da pressão de vapor a outros compostos químicos. O número de carbonos efetivo é utilizado para calcular as constantes da equação de Wagner,

e através dela, pode-se chegar à determinação da temperatura e pressão crítica. A equação de Wagner utilizada neste trabalho é dada por:

$$\ln P_R = \left[A(1-T_R) + B(1-T_R)^{1,5} + C(1-T_R)^3 + D(1-T_R)^6 \right] / T_R \quad (4.8)$$

onde $P_R = \frac{P}{P_c}$ é a pressão reduzida e $T_R = \frac{T}{T_c}$ é a temperatura reduzida. As

constantes desta equação são dadas pelas seguintes relações;

$$A = -6,90237 - 0,041529ECN - 0,006503ECN^2 \quad (4.9)$$

$$B = 3,55130 - 0,534943ECN + 0,020867ECN^2 \quad (4.10)$$

$$C = -4,26807 + 0,460198ECN - 0,029179ECN^2 \quad (4.11)$$

$$D = 5,54103 - 1,93188ECN - 0,029081ECN^2 \quad (4.12)$$

Para o cálculo do número de carbonos efetivo, os autores sugerem a equação:

$$T_b = A_0 + A_1(ECN) + A_2(ECN)^{0,667} + A_3(ECN)^{0,5} + A_4 \ln(ECN) + A_5(ECN)^{0,8} + A_6(ECN)^{0,9} \quad (4.13)$$

Sendo as constantes:

$$A_0 = 95,504418920070$$

$$A_1 = 3,742203001499$$

$$A_2 = 2295,530315130000$$

$$A_3 = -1042,572560808000$$

$$A_4 = -22,662298239250$$

$$A_5 = -1660,893846582000$$

$$A_6 = 439,132269615000$$

Para a temperatura crítica (em K)

$$T_c = T_b \left[1,0 + (1,25157 + 0,1357242ECN)^{-1} \right] \quad (4.14)$$

Para a pressão crítica (em MPa):

$$P_c = \frac{(2,33761 + 8,16448ECN)}{(0,873159 + 0,54285ECN)^2} \quad (4.15)$$

Assim, por este método, se tivermos a temperatura de ebulição podemos calcular a temperatura e pressão crítica. Por outro lado, se tivermos uma outra forma de calcular o número de carbonos efetivo podemos também utilizar a correlação de Willman e Teja para calcular a temperatura normal de ebulição.

Ioannis Tsibanoggianis, *et al.* da Universidade de Atenas, em 1995 propuseram uma outra fórmula de calcular o número de carbonos efetivo também para calcular a temperatura normal de ebulição para compostos de alto peso molecular.

$$T_b = T_b^{ref} + \sum \Delta_i (\rho - \rho^{ref}) \quad (4.16)$$

onde T_b é a temperatura normal de ebulição de um composto com dado peso molecular, MW, e densidade ρ (g/cm³) a 20°C. T_b^{ref} e ρ^{ref} são valores em um sistema de referência composto por alcanos com o mesmo peso molecular, dados pelas correlações:

$$(1013,40 - T_b^{ref}) = 6,73690 - 0,112801ECN^{0,701535} \quad (4.17)$$

Em 1989, G. Raam Somayajulu, do Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, propôs um outro método para determinação das constantes críticas. Em seu extenso trabalho, ele correlacionou 179 grupos moleculares. Suas equações são:

$$\frac{T_b}{(T_c - T_b)} = 1,242 + 0,138 \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta T_{cj} \quad (4.18)$$

$$\left(\frac{MW}{P_c} \right)^{1/2} = 0,339 + 0,226 \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta P_{cj} \quad (4.19)$$

$$V_c = 40,00 + 55,00 \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta V_{cj} \quad (4.20)$$

Nestas equações, T é dado em Kelvin, P em bar, e V em cm³/mol.

Em 1994, Constantinou e Gani, da Universidade Técnica da Dinamarca, propuseram um novo método para cálculo de propriedades físicas e termodinâmicas. Desta vez, há uma inovação em relação aos anteriores, devido à presença de grupos de “segunda ordem”. Estes grupos são unidades maiores, formadas pelos grupos de primeira ordem, que, por sua vez são similares aos utilizados nos métodos anteriores. Um exemplo, de grupo de segunda ordem é uma cadeia com duplas ligações conjugadas. Suas expressões para as propriedades críticas e temperatura de ebulição são:

$$\frac{T_b}{204,359} = \ln \left(\sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta T_{bj1} + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta T_{bj2} \right) \quad (4.21)$$

$$\frac{T_c}{181,128} = \ln \left(\sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta T_{cj1} + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta T_{cj2} \right) \quad (4.22)$$

$$(P_c - 1,38705)^{-0,5} - 0,100220 = \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta P_{cj1} + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta P_{cj2} \quad (4.23)$$

$$V_c + 0,004350 = \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta V_{cj1} + \sum_{j=1}^{NG} n_j \Delta V_{cj2} \quad (4.24)$$

Comparação entre os Métodos

Devido à grande quantidade de diferentes métodos de estimativa, é necessário um estudo preliminar comparativo entre os métodos para se decidir qual é o mais adequado para a classe de substâncias de interesse. Assim, foi realizado um minucioso estudo com 38 diferentes ácidos graxos e 6 métodos consagrados da literatura.¹

Os métodos selecionados para o estudo comparativo foram: para a temperatura de fusão T_m , os métodos de Joback e Reid (1987), Constantinou e Gani (1994), Tsibanogiannis *et al.* (1995), e Willman e Teja (1985). Para a temperatura de ebulição, T_b , os métodos de Constantinou e Gani (1994) e Joback e Reid (1987). Para as propriedades críticas, os métodos de Joback e Reid (1987); Constantinou e Gani (1994); Somayajulu (1989); Klincewicz e Reid (1984); Willman e Teja (1985).

Análise dos Resultados

Os resultados foram analisados através do cálculo do erro relativo percentual, erro relativo percentual em módulo, e suas respectivas médias (Eqs.4.25 a 4.28). Quando a propriedade experimental é conhecida, estes cálculos foram feitos em relação à ela. Mas, na maioria dos casos, a propriedade não é conhecida. De fato, apenas as propriedades, T_m e T_b foram comparadas com valores experimentais, retirados do Unichema, 1987. No

¹Este estudo resultou em um trabalho que foi apresentado no **6th Meeting on Supercritical Fluids**, realizado de 10 a 13 de abril, em Nottingham, Inglaterra. Uma cópia do trabalho publicado nos anais do congresso, encontra-se no Anexo G.

não há valores experimentais, torna-se difícil saber se a propriedade calculada corresponde à realidade ou não. Assim, os métodos foram comparados entre si, considerando que uma média dos valores calculados seria o valor mais provável da propriedade. Desta forma, os desvios foram calculados em relação à esta média. A Tabela 4.1 traz os número de substâncias analisadas para cada propriedade. Para T_m e T_b foram utilizados todos as substâncias que tinham valores experimentais determinados. Para as propriedades críticas, T_c , P_c e V_c foram utilizadas as substâncias com mais de 10 carbonos, que são as de maior interesse na área.

Tabela 4.1 Número de compostos utilizados para o estudo comparativo dos métodos de predição de propriedades

classe de substâncias	Propriedade		
	T_m	T_b	T_c, P_c e V_c
ac. graxos saturados	26	19	17
ac. graxos insaturados	8	5	12
total	34	24	29

Os métodos foram avaliados através do cálculo do erro relativo percentual, X_j

$$X_j = \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}} \right) \quad (4.25)$$

onde

P_{exp} é a propriedade experimental (ou a média dos valores calculados)

P_{calc} é a propriedade calculada

Erro percentual em módulo, E_j :

$$E_j = |X_j| \quad (4.26)$$

$$E_j = |X_j| \quad (4.26)$$

Média do erro relativo percentual, X_m :

$$X_m = \frac{1}{NPE} \sum_{j=1}^{NPE} X_j \quad (4.27)$$

onde NPE é o número de pontos experimentais

E média do erro relativo percentual em módulo, E_m :

$$E_m = \frac{1}{NPE} \sum_{j=1}^{NPE} E_j \quad (4.28)$$

Resultados e Discussões

A Tabela 4.2 traz os desvios médios para cada método, no cálculo de cada propriedade de ácidos graxos. Foram construídos gráficos (Figura 4.2 a 4.15) para melhor visualização dos resultados.

Tabela 4.2 Desvios médios para cada método de predição de propriedades

Métodos	Propriedades									
	T_c		P_c		V_c		T_m		T_b	
	X_m (%)	E_m (%)	X_m (%)	E_m (%)	X_m (%)	E_m (%)	X_m (%)	E_m (%)	X_m (%)	E_m (%)
Ac Graxos Saturados										
M1	2,95	2,95	11,97	11,97	-0,43	0,43	11,84*	4,40*	-1,93*	2,60*
M2	-16,45	16,45	13,92	13,92	-0,68	0,68	-35,98*	35,98*	-11,36*	11,36*
M3	4,86	5,21	-50,27	50,27	0,14	0,14				4,78*
M4	3,64	3,64	17,51	17,51						5,25*
M5	5,00	5,03	6,87	6,87	0,98	0,98				
M6									1,07	5,84
Ac. Graxos Insaturados										
M1	-4,38	6,30	5,19	8,95	-1,12	1,56	-22,70	12,42	-18,65	17,08
M2	-24,11	24,11	1,00	7,65	0,29	1,18	-136,04	136,04	-43,63	43,63
M3	20,06	20,40	-9,54	33,07	-0,08	1,08				21,20
M4	-5,06	6,51	2,62	9,62						21,80
M5	13,50	13,50	0,73	13,53	0,91	1,12				
M6									-21,63	21,63
Geral										
M1	-0,72	4,62	8,58	10,46	-0,78	1,00	-5,43	8,41	-10,29	9,84
M2	-20,28	20,28	7,46	10,79	-0,20	0,93	-86,01	86,01	-27,50	27,50
M3	12,46	12,80	-29,91	41,67	0,03	0,61				12,99
M4	-0,71	5,07	10,07	13,56						13,53
M5	9,25	9,26	3,80	10,20	0,94	1,05				
M6									-10,28	13,74

M1- Constantinou e Gani (1994)

M2-Joback e Reid (1987)

M3-Klincewicz e Reid (1984)

M4- Willman e Teja (1985)

*comparado com valores experimentais

M5 – Somayajulu (1989)

M6 – Tsibanogiannis (1995)

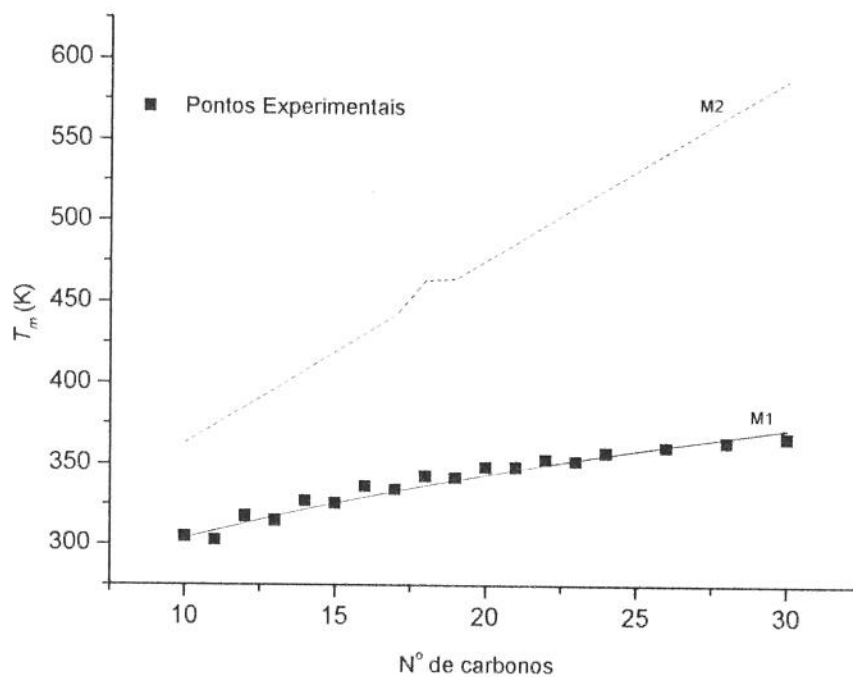


Figura 4.2 T_m ácidos graxos saturados

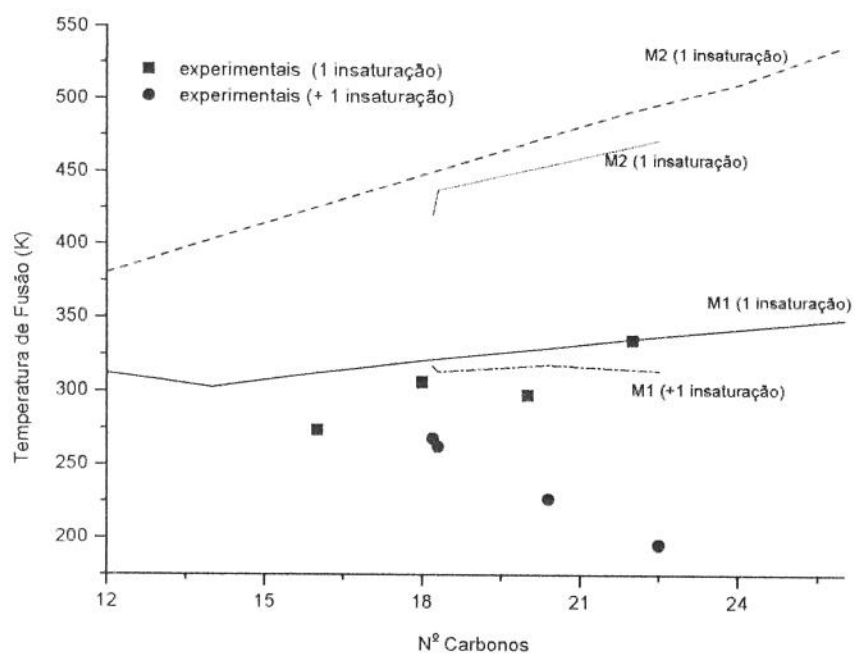


Figura 4.3 T_m ácidos graxos insaturados

Temperatura de Fusão O método de Constantinou e Gani foi sensivelmente mais preciso, mesmo para compostos de alto peso molecular. Para substâncias com várias insaturações a predição não foi tão boa, mas ainda foi melhor que o método de Joback e Reid.

Temperatura de ebulição —Os métodos de Constantinou e Gani e Willman e Teja foram os que deram bons resultados. Mas o primeiro ainda foi melhor.

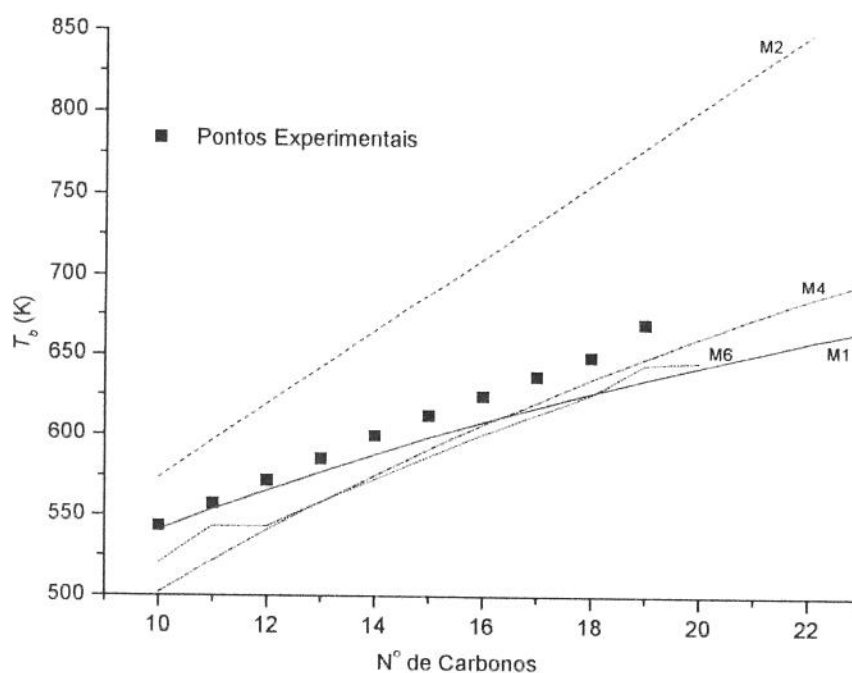


Figura 4.4 T_b ácidos graxos saturados

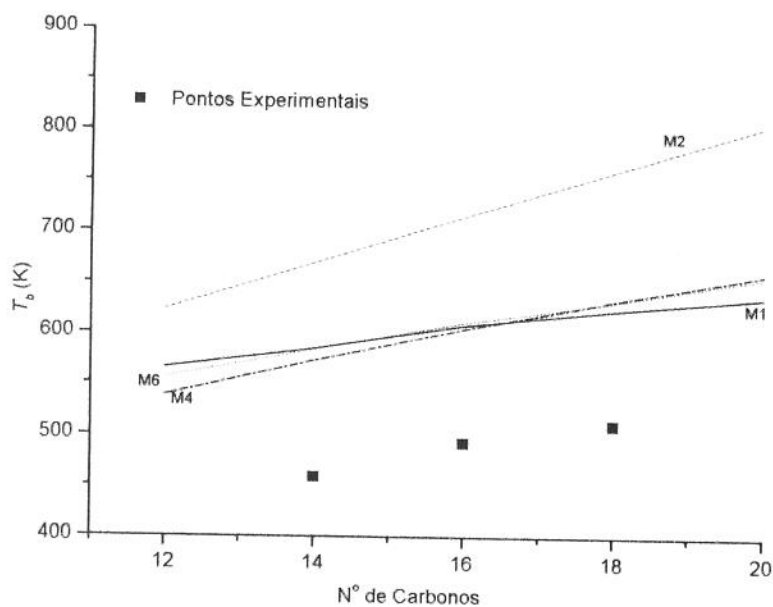


Figura 4.5 T_b ácidos graxos insaturados (uma insaturação)

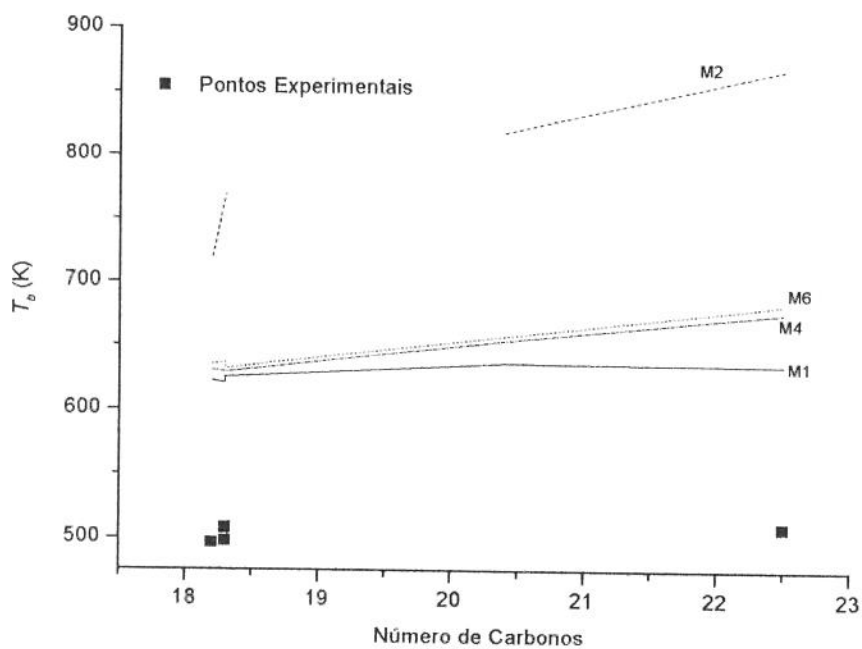


Figura 4.6 T_b ácidos graxos insaturados (mais de uma insaturação)

Temperatura Crítica— Os valores que mais se aproximaram do valor médio foram os preditos pelos métodos M1 e M4, sendo que pela Tabela 4.2 vemos que o M1 apresenta um desvio um pouco menor. O método M5 (Somayajulu) apresenta um comportamento um tanto quanto inesperado

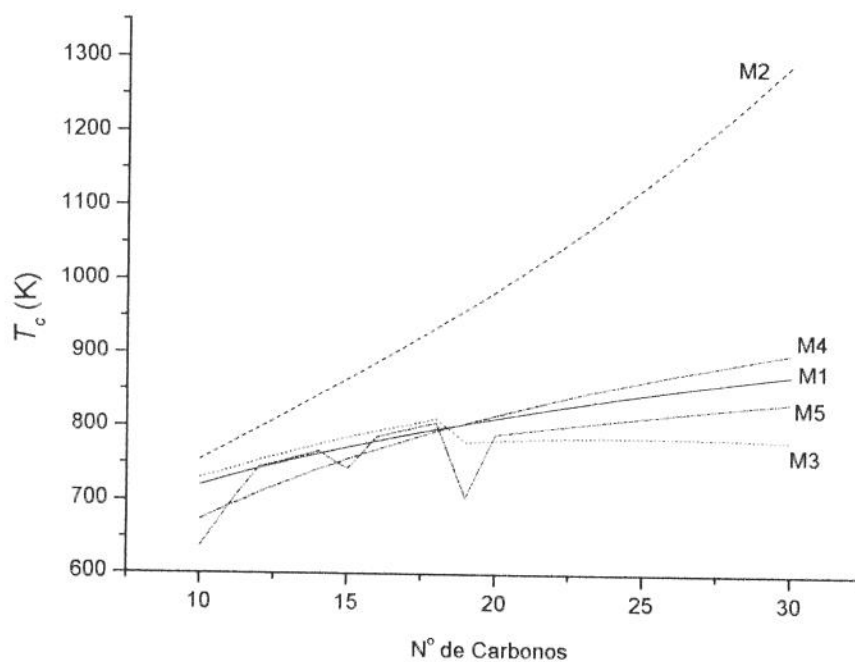


Figura 4.7 T_c ácidos graxos saturados

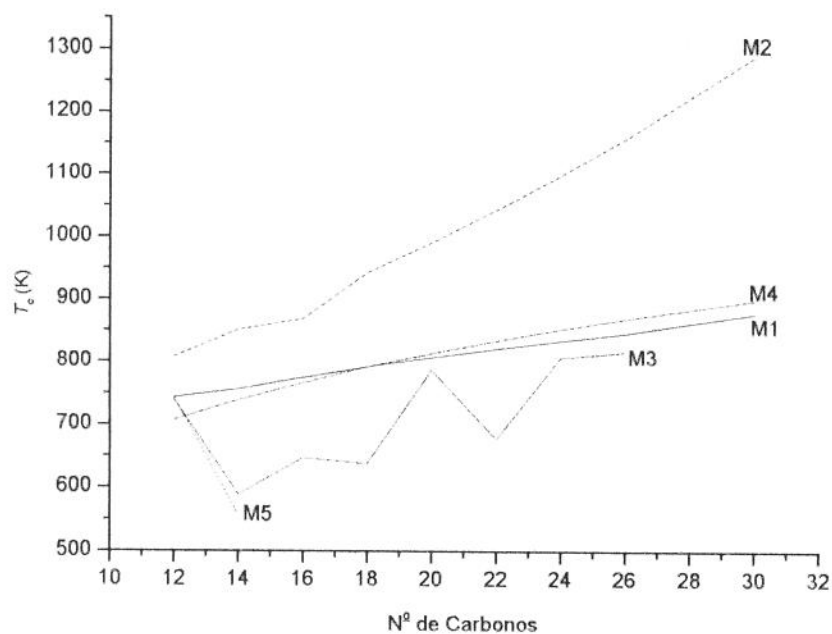


Figura 4.8 Tc ácidos graxos insaturados (1 insaturação)

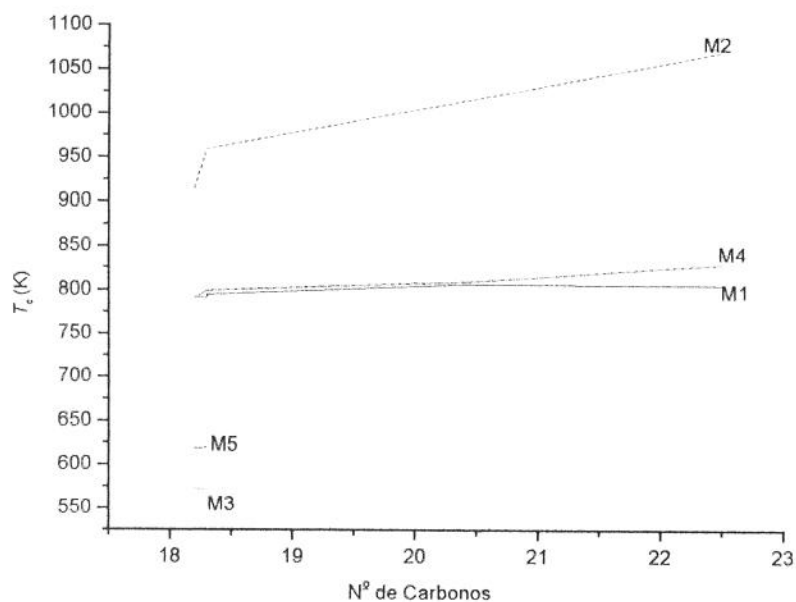


Figura 4.9 Tc ácidos graxos insaturados (mais de uma insaturação)

Pressão Crítica – O método de Somayajulu (M5) e Constantinou e Gani (M1) foi o que apresentou resultados mais próximos dos valores médios e foi o que apresentou um melhor comportamento quanto aos compostos com mais de uma insaturação.

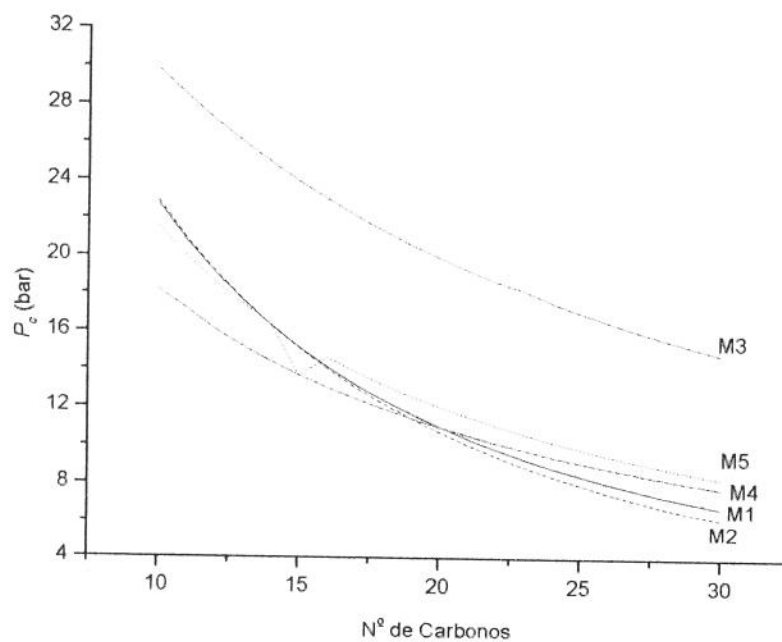


Figura 4.10 P_c ácidos graxos saturados

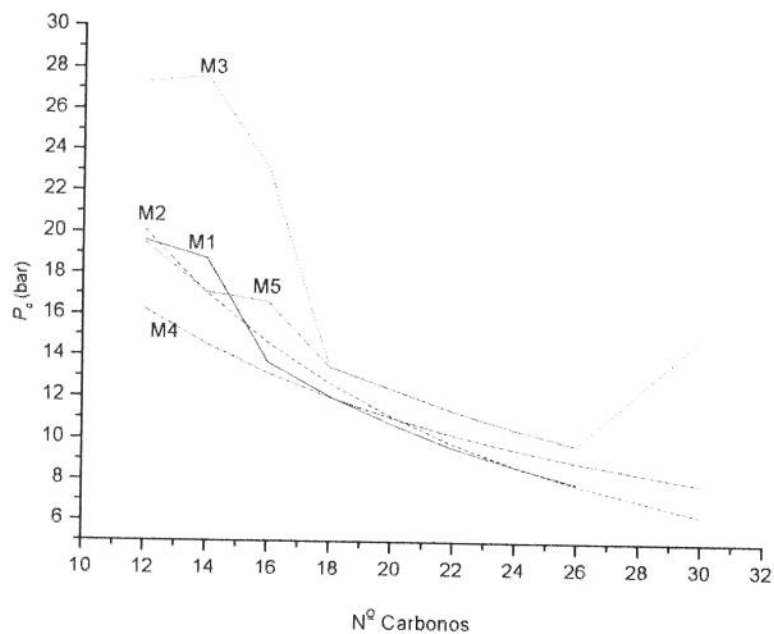


Figura 4.11 P_c ácidos graxos insaturados (1 insaturação)

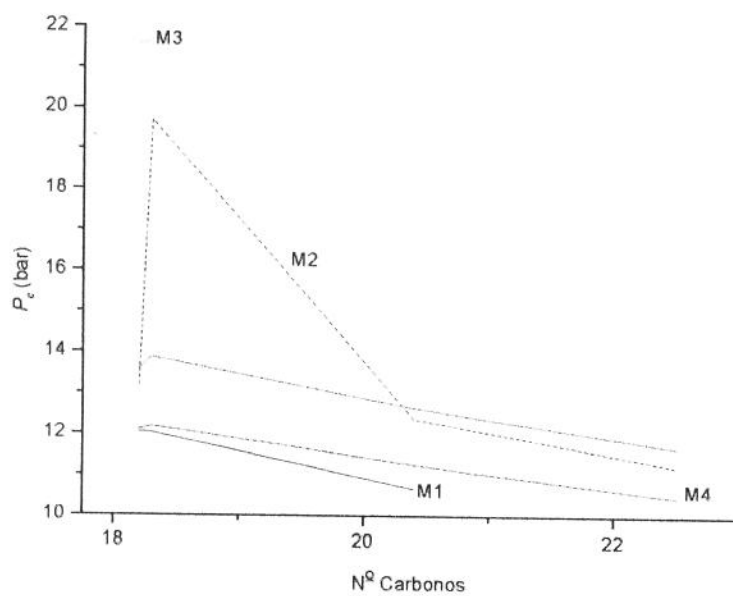


Figura 4.12 P_c ácidos graxos insaturados (mais de 1 insaturação)

Volume Crítico – De maneira geral, todos os métodos apresentaram valores muito próximos entre si. Mesmo para compostos com mais de uma insaturação a diferença entre os métodos mal passa de 1%.

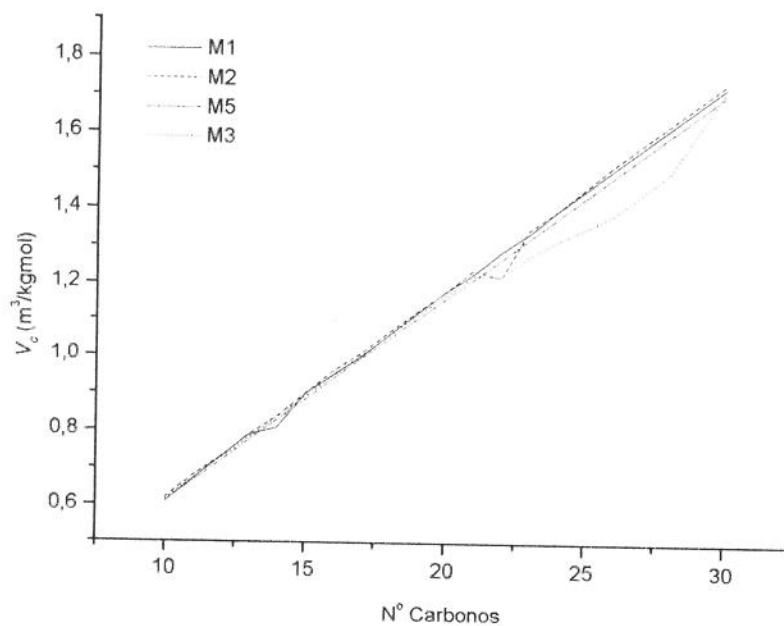


Figura 4.13 V_c ácidos graxos saturados

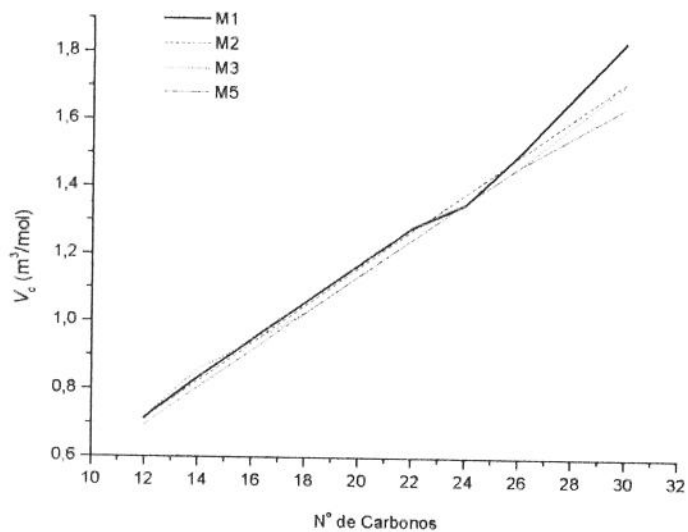


Figura 4.14 V_c ácidos graxos insaturados

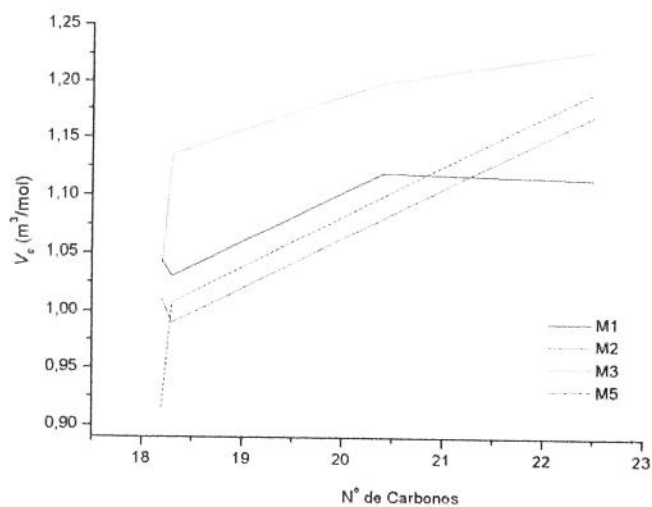


Figura 4.15 V_c ácidos graxos insaturados (mais de uma insaturação)

Os métodos escolhidos foram:

Tabela 4.3 Métodos escolhidos para o cálculo das propriedades

Propriedade	Método
T_m	Constantinou e Gani
T_b	Constantinou e Gani
T_c	Constantinou e Gani
P_c	Constantinou e Gani
V_c	Constantinou e Gani

Com estes métodos foram calculadas as propriedades críticas das substâncias em estudo, para a utilização na modelagem termodinâmica, que utiliza a equação de Peng-Robinson. O estudo não foi estendido para ésteres, pois esta classe de substâncias é muito parecida quimicamente com os ácido graxos. Assim, é esperado que os métodos tenham comportamento semelhante.

Tabela 4.4 Propriedades Críticas da substâncias

composto	M	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	$V_c(m^3/kgmol)$	ω
C12	200,32	742,68	18,65	0,730	0,940
C14	225,38	762,51	16,42	0,842	1,017
C16	256,43	780,38	14,67	0,953	1,093
C18	284,48	796,65	13,25	1,065	1,167
C18:1	282,47	797,50	13,49	1,049	1,156
C18:2	280,45	799,32	13,59	1,025	1,150
mC14	242,40	691,81	14,31	0,896	0,812
mC16	268,44	756,97	11,90	1,063	0,921
mC18	298,51	775,37	10,59	1,175	0,999
eC18	313,54	760,32	9,95	1,230	1,047
mC18:1	294,48	776,33	10,78	1,158	0,988
eC18:1	308,50	751,66	10,69	1,158	0,998
eC18:2	306,49	754,00	10,64	1,134	0,992
eC20:5	330,51	776,70	9,82	1,19	1,040
eC22:6	356,45	795,15	8,83	1,28	1,109

Conclusões

O método de Constantinou e Gani, (1994) foi o que apresentou melhor desempenho para a predição das propriedades físicas e críticas (temperatura de fusão, temperatura de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica) dos ácidos graxos estudados. Para volume crítico, os métodos estudados não apresentaram diferença.

Capítulo 5 Conclusões Gerais e Sugestões para Novos Trabalhos

Para a abordagem que utiliza a equação de Chrastil, a metodologia proposta foi eficiente para a previsão de solubilidade de ácidos graxos, ésteres e triglicerídeos em dióxido de carbono supercrítico. Uma continuação do trabalho é acrescentar mais grupos, de forma a aumentar a quantidade de compostos que possa fazer uso deste método.

Para a abordagem que utiliza a equação de estado de Peng-Robinson, não foi possível correlacionar os parâmetros de interação binária com os grupos presentes nas moléculas dos sistemas em estudo. No entanto, é possível gerar dados pseudo-experimentais com a equação de Chrastil, com os parâmetros calculados através de contribuição de grupos e assim obter o parâmetro de interação K_{aij} da equação de Peng-Robinson. Uma continuação nesta linha é relacionar mais compostos a mesma família, ou seja, mais ácidos graxos e seus ésteres. Com um banco de dados maior, provavelmente será possível um ajuste dos grupos para o cálculo do parâmetro de interação binária.

Uma outra continuação é sempre que forem divulgados novos dados experimentais, procurar recalcular os valores dos grupos, de forma a melhorar a acuidade do método.

A disponibilidade de dados na literatura é de grande importância. Assim, é fundamental para este — e qualquer outro trabalho que lide com ajuste de dados experimentais — que se aumente a quantidade de dados disponíveis. No momento em que houver uma grande quantidade de dados experimentais, as análises, os ajustes desenvolvidos serão muito mais precisos, seja no campo deste trabalho pioneiro, ou em qualquer outro.

Mais precisos, porém, nunca absolutamente corretos, pois não há conhecimento absoluto. O conhecimento absoluto é o oposto da ciência. Em 1927, Werner Heisenberg deu uma nova caracterização ao elétron, dizendo que este se tratava de uma partícula, sim, mas de uma partícula capaz de transmitir apenas uma quantidade limitada de informação. Ou seja, pode-se especificar onde ela se encontra neste instante, mas, ao se deslocar, não se consegue impor à ela velocidade e direção específicas. Esta formulação é o conhecido “Princípio da Incerteza de Heisenberg”. Ironicamente, ao mesmo tempo que este estava sendo formulado, aparecia, na Alemanha, sua contrapartida: o princípio da monstruosa certeza.

Segundo o matemático e filósofo Jacob Bronowski, “Um dos objetivos das ciências físicas era o de dar uma descrição exata do mundo material. A conquista da física do século XX foi mostrar que esse objetivo é inatingível. [...] A ciência é uma forma de conhecimento essencialmente humano. Sempre nos encontramos à beira do desconhecido. Sempre sentimos por antecipação aquilo que pode ser esperado. Todo julgamento científico se equilibra nas margens do erro, e é pessoal. A ciência, é um tributo àquilo que podemos conhecer, embora sejamos falíveis. No fim, as palavras foram ditas por Cromwell: “Eu lhe imploro, pelas entranhas de Cristo, pense pelo menos na possibilidade de você estar errado”.

Capítulo 6 . Referências Bibliográficas

1. ABRAMS, D.S; PRAUSNITZ J.M., **A.I.Ch.E. Journal** . v. 21, p. 116, 1975
2. AMBROSE, D. **National Physical Laboratory Report Chemistry** 19, Nov, 1972.
(corrected feb 1974). *Apud*: WILLMAN, B. e TEJA, A.S.; Method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1kPa to the critical pressure. **Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.** v.24, n.4, p 1033-1036, 1985.
3. ARAÚJO, M.E.; MASSON, M.L.; CARDOZO-FILHO, L.; MEIRELES, M.A.A..
Estimation of solubility of amazon seed oil in supercritical carbon dioxide. Annual AIChE Meeting, St. Louis, MO, USA, 1993.
4. ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A.; MARQUES, D.S.; FERREIRA, S.R.S;
Predicion of phase equilibria of orange essential oil with the Peng-Robison equation. Annual AIChE Meeting, San Francisco, CA, USA, 1994.
5. ARAÚJO, M.E. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/dióxido de carbono empregando equações de estado cúbicas**. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas, 1997
6. ARAÚJO, M.E., MEIRELES, M.A.A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng-Robisoon EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 169, p. 49-64, 2000.
7. BAMBERGER, T; ERIKSON, J.C.; COONEY, C.L; Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide., **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.33, p 327-333, 1988

8. BARNA, L.; BLANCHARD, J.M.; RAUZY, E.; BERRO, C.; Solubility of fluoranthene, chrysene, and triphenylene in supercritical carbon dioxide, **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 41, p. 1466-1469, 1996.
9. BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y.. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters, **Fluid Phase Equilibria**, v.50, p 315-327, 1989
10. BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K.. Phase equilibrium study for the separation and fraction of fatty oil components using supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v.81, p 307-320, 1992
11. BHARATH, R.; YAMANE, S.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K.. Phase equilibria of supercritical carbon dioxide-fatty oil component binary systems, **Fluid Phase Equilibria**, v.83, p 183-192, 1993
12. BORCH-JENSEN, C.; MOLLERUP, J.. Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. **Journal of Supercritical Fluids**, v.10, p. 87-93, 1997.
13. BROCKMAN, R.; DEMMERING, G.; KREUTZER, U.; LINDEMANN, M.; STEINBERNER, U. Fatty Acids. In: KAUDY, L.; ROUSAVILLE, J.F., SCHULZ, A. (Ed.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie Weinheim, v. A10, 245-275, 1987.
14. BRONOWSKI, J. A Escalada do Homem, Martins Fontes /Editora da Universidade de Brasília, São Paulo, 1983.
15. BRUNETTI, L.; DAGHETTA, A.; FEDELI, E.; ZANDERIGHI, L. Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.66, n.2, p 209-217, 1989
16. BRUNNER, G.; PETER, S.; **Ger. Chem. Eng.**, v.5, p. 181, 1982. *Apud in* MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.69, n.11, p 1069-1076, 1992.

17. BRUNNER, G., Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer Verlag, New York, 1994, 387 p.
18. CARDOZO-FILHO, L.; FERREIRA, S.R.S.; MEIRELES, M.A.A.. Phase equilibria of fatty acids and carbon dioxide using cubic equations of state. **Annual AIChE Meeting**, St. Louis, USA, 1993.
19. CARLESON, T.E.; CHANDREA, S.; WAI, C.; WAI, L.; e HUANG, S.S.. A group contribution method for estimating the solubility of solutes in supercritical carbon dioxide. **AIChE Meeting**, Los Angeles, California 1991
20. CHASE, J.D.. **Chem Eng. Prog.** 1984, 80 (4), 63. *Apud*: WILLMAN, B. e TEJA, A.S.. method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1kPa to the critical pressure **Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.** v.24, n.4, p 1033-1036, 1985.
21. CHUEH, P.K.; PRAUSNITZ J.M., **A.I.Ch.E. J.**, 869, 1099(1967); **Industrial Engineering Chemistry Fundaments** } v.6, p.492, (1967) *Apud* :PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B.. A new two-constant equation of state **Industrial Engineering Chemistry Fundaments**, v. 15, n.1, 9.59-64, 1976.
22. CHRASTIL, J.. Solubility of solids and liquids in supercritical gases . **The Journal of Physical Chemistry**, v.86, n. 15, p. 3016-3021, 1982.
23. COLE-HAMILTON, D. Supercritical drying of archaeological materials. **6th Meeting on Supercritical Fluids**, p. 107-113, Nottingham, Inglaterra, abril, 1999.
24. CONSTANTINO, L.; GANI, R.. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, v. 40 n. 10, p 1697-1710, October, 1994.
25. CONSTANTINO, L.; GANI, R.; O'CONNEL J. P. .Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, v. 103, n. 1, p 11-22, October, 1995

26. CYGNAROWICZ, M.; MAXWELL, R.J.; SEIDER, W.D.. Equilibrium solubility of β -carotene in supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v.59, p 54-71, 1990
27. FAT'HI, M. R.; YAMINI, Y.; SHARGHI, H. e SHAMSIPUR, M. Solubility of some 1,4-dihydroxy -9,10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide, **Journal of Chemical Engineering Data**, v.43, p400-402, 1998
28. FERREIRA, S.R.S.; NIKOLOV, Z.L.; DORAISWAMY, L.K.; MEIRELES, M.A.A.; PETENATE, A.J.. Supercritical extraction of black pepper (*Piper nigrum*) essential oil. **Journal of Supercritical Fluids**, v, 14, p. 235-245, 1999
29. FOSTER N.R.; SINGH, H., YUN, S.L.J.; TOMASKOI, D.L., MACNAUGHTON, S.J.. Polar and nonpolar cosolvent effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.32, p 2849-2853, 1993
30. FREDENDENSLUND, A. ; GMEHLING, J. and RASMUSSEN, P. . Prediction of vapor-liquid equilibrium using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, 1977.
31. HAN, B.; PENG, D.Y.. A group-contribution correlation for predicting the accentric factors of organic compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 71, p. 332-334, abril de 1993.
32. HOWDLE, S. Polymers biomaterials and supercritical fluids **6th Meeting on Supercritical Fluids**, Nottingham, Inglaterra, abril, 1999.
33. HUANG.F.H.; LI, M.H.; LEE, L.L.; STANRLING, K.E.; CHUNG, F.T.H. An accurate equation of state for carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 18, n. 6, p.490-496, 1985.
34. IMMIRZI, A.; PERINI, B. . Prediction of density in organic crystals, **Crystallographica, A.**, v. 33, p. 216-128, 1977.

35. INOMATA, H.; KONDO, T.; HIROHAMA, S.; ARAI, K.; SUZUKI, Y.; KONNO, M. Vapour-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acids methyl esters. **Fluid Phase Equilibria**, v.46, p 41--52, 1989
36. IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide". Edited by S. ANGUS, \ B. ARMSTRONG and K.M. de RENCK. Pergamon Publisher Co. New York, \ 1976.
37. JOBACK, K.G.; REID, R.C.. Estimation of pure-component properties from group contributions. **Chemical Engineering Communications** v. 57, p. 233-243, 1987.
38. JOHANSEN, M.; BRUNNER, G. . Solubilities of the xanthines caffeine, theophylline and theobromine in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 95, p. 215-226, 1994.
39. JOU, D.; CASA-VÁZQUES, J.; LEBON, G. Extended irreversible thermodynamics revisited (1988-1998). **Reports on Progress of Physics**, v. 62, p. 1035-1142 (1999).
40. JOUNG, S.N.; YOO, K.P.. Solubility of dispersed anthraquinone and azo dyes in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 43, p. 9-12, 1998.
41. KLINCWICZ, K.M.; REID, R.C.; Estimation of critical properties with group contribution methods. **AIChE Journal**, v. 30 n. 1, p. 137-142, Jan, 1984.
42. KNEZ, Z.; RIZNER-HRAS, A.; KIKIT, K.; BAUMNA, D.. Solubility of some solid triazine herbicides in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 152, p. 95-108, 1998.

43. KRUKONIS, V.J.. "Supercritical Fluid Extraction and Chromatography" editado por B.A. CHARPENTIER E M.R. SEVENANTS, ACS symposium Series, 366, American Chemical Society, Washington D.C., p. 26, 1988. *Apud in* MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.69, n.11, p 1069-1076, 1992.
44. KOJIMA, K. and TAGOCHI T. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium using ASOG method. Elsevier, Amsterdam, 1977.
45. KOSAL, E.; HOLDER, G.D.. Solubility of Anthracene and Phenanthrene mistures in supercritical carbon dioxide., **Journal of Chemical Engineering Data**, , v. 32, p. 148-150, 1987
46. LI, S.; VARADARAJAN, G.S.; HARTLAND, S.. Solubility of Theobromine and caffeine in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v.68, p 263-280, 1991.
47. LIANG, J.H.; YEH, A. I.. Process conditions for separating fatty acids esters by supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.68, n.9, 1991.
48. LIONG, K.K.; FOSTER, N.R.; TING, S.S.T.. Solubility of fatty acids esters in supercritical carbon dioxide, **Industrial Chemical Research**, v.31, p 400-404, 1992.
49. LYDERSERN, A.L.. *Apud*: KLINCEWICZ, K.M.; REID,R.C.; Estimation of critical properties with group contribution methods. **AIChE Journal**, v. 30 n. 1, p. 137-142, Janeiro, 1984
50. McGARRY, J.. **J. Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev.**, v. 22, p. 313 1983. *Apud*: WILLMAN, B. e TEJA, A.S.. Method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1kPa to the critical pressure. **Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.** v.24, n.4, p 1033-1036, 1985.

51. MACHADO, N.T.; BRUNNER, G., High pressure phase equilibria of palm fatty acids distillates-carbon dioxide system, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 4 p. 354-360, 1997.
52. MACNAUGHTON S.J.; FOSTER, N.R.. Solubility of o-hidroxybenzoic acid in supercritical carbon dioxide. **Industrial Eng. Chemistry Research**. v. 30, p.575-580, 1991.
53. MACNAUGHTON S.J.; FOSTER, N.R.. Solubility of DDT and 2,4D in supercritical carbon dioxide. **Industrial Eng. Chemistry . Research**. v. 33, p.2757-2763, 1994
54. MACNAUGHTON S.J.; KIKIC, I.; FOSTER, N.R.; ALESSI, P.; COMOMBO I.. Solubility of anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering . Data**. v. 41, n. 5, p.1083-1086, 1996.
55. MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.69, n.11, p 1069-1076, 1992.
56. MOHAMED, R.S.; NEVES, G.B.M.; KIECKBUSCH, T.G.. Reduction of Cholesterol and fractionation of butter oil using supercritical CO₂ with adsorption on alumina, **International Journal of Food Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 445-454, october, 1998.
57. MOHAMED, R.S.; SALDANÃ, M.D.A.; SOCANTAYPE, F.H.; KIECKBUSCH, T.G.. Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina., **Journal of Supercritical Fluids**,.v. 16, p. 225-233, 2000.
58. MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica, 9ª. Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.

59. NILSSON, W.B; GAUGLITZ, E.J. Jr; HUDSON, J.K., STOUT, V.F., SPINELLI, J., **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.65, p 109 1988. *Apud in* MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.69, n.11, p 1069-1076, 1992.
60. NILSSON, W.B; GAUGLITZ, E.J. Jr; HUDSON, J.K. Solubility of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols and oley glycerols mixtures in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.68, n.2, p 87-91, 1991.
61. NILSSON, W.B.; HUDSON, J.K. Solubility of simple and mixed triglycerols in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.70, n.8, p 749-754, 1993.
62. ÖZCAN, A.S.; CLIFFORD, A.A.; BARTLE, K.D.. Solubility of disperse dyes in supercritical carbon dioxide. **Journal Chemical Engineering Data**, v.42, p. 590-592, 1997.
63. PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B.. A new two-constant equation of state. **Industrial Engineering Chemistry Fundaments**, v.15, n.1, p. 59-64, 1976.
64. PRAUSNITZ, J.M.; LICHETNETHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G.. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 2nd Ed., Prentice Hall, New Jersey, 1986, 600p.
65. PRAUSNITZ, J.M. e WU, J.. Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water and salt: an extended Peng-Robinson equation of state. **Industrial & Enginnering Chemistry Research**, v. 37, n.15, p. 1634-1643, 1998
66. REDLICH O.; KWONG, J.N.S. **Chem Rev.**, v.44, p. 233, 1949, *Apud*: PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B.. A new two-constant equation of state, **Industrial Engineering Chemistry Fundaments**, v. 15, n.1, p. 59-64, 1976.

67. REVERCHON, E.; RUSSO, P.; STASSI, A.. Solubilities of solid octacosane and triacontane in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.38, p. 458-460, 1995.
68. RIBEIRO, M.A. e BERNARDO-GIL M.G. Solubility of triolein in supercritical carbon dioxide, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.40, p 1188-1192, 1995.
69. RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A.; DANIWLS, J.A.. **Food Technology**, v. 40, p. 55, 1986. *Apud in:* Liang J.H.; YEH, A.I. Procces condition for separatig fatty acids esters by supercritical CO₂, **Journal of American Oil Chemists Society**, v. 68, n. 9, p. 687-692, 1991
70. SALDAÑA, M.D.A.; MOHAMED, R.S.; BAER, M.G.; MAZZAFERA, P., Extraction of purine alkaloids from mate (*Ilex paraguariensis*) using supercritical CO₂, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 9, p. 3804-3808, September, 1999.
71. SAKAKI, K. Solubility of β -carotene in carbon dioxide and nitrous oxide from 308 to 323 K and form 9.6 to 30 MPa , **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 37, n. 2, p. 249-251, 1992
72. SANDLER, S.I.. **Chemical and Engineering Thermodynamics**, 3rd. Ed., USA, John Wiley & Sons,1999, 772 p.
73. SKERGET, M.; KNEZ, Z.; HABULIN, M.. Solubility of β -carotene and oleic acid in supercritical carbon dioxide and data correlation by a density based model, **Fluid Phase Equilibria**, v.109, p 131-138, 1995
74. SILVA, G.F. e CABRAL, F.A.. Estimativa das propriedades de carotenóides por métodos de contribuição de grupos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 4, p.456-460, dezembro de1997.

75. SILVA, G. F.. **Extração de pigmentos do urucum com CO₂ supercrítico** . Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
76. SILVA G.F; VASCONCELLOS, V.R.; CABRAL, F.A., Optimization of a system for extraction of annatto pigments with supercritical carbon dioxide, **6th Meeting on Supercritical Fluids**, Nottingham, Inglaterra, abril, 1999.
77. SOAVE, G. **Chem Eng Sci.** v. 27, n. 1197 (1972). *Apud*: PENG, D.Y.; ROBINSON,D.B.. A new two-constant equation of state. **Industrial Engineering Chemistry Fundaments**, v. 15, n.1, p.59-64, 1976.
78. SOMAYAJULU, G.R.. Estimation procedures for critical constants. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 34, n. 1, p. 106-120, 1989.
79. SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; KSIBI, H.; GARRABOS, Y.. Contribution to the determination of the solubility of β -carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous dioxide: experimental data and modeling, **Fluid Phase Equilibria**, v.131, p 269-286, 1997.
80. TSAI K.L.; TSAI F.N.. Solubilities of methylbenzoic acid isomers in supercritical carbon dioxide, **Journal of Chemical Engineering Data** v.40, p. 264-266, 1995.
81. TSIBANOIANNIS, I. N.; KALOSPIROS,N. S., e TASSIOS D.P.. Prediction of normal boiling temperature of medium/high molecular weight compounds, **Industrial Eng. Chemistry . Research.**, v. 34, p.997-1002, 1995.
82. van der WAALS, J.D. Tese de Doutorado, Leiden 1873. *Apud*: PENG, D.Y.; ROBINSON,D.B.. A new two-constant equation of state, **Industrial Engineering Chemistry Fundaments**, v. 15, n.1, p.59-64, 1976.
83. VASCONCELLOS,V.R., SILVA, G.F, CABRAL, F.A. Group contribution method for estimating physical properties of carotenoids and fatty acids. **6th Meeting on Supercritical Fluids**, Nottingham, Inglaterra, abril, 1999

84. VELEZMORO C.S. MEIRELES, A.J.A... "Modelagem e predição de atividade de água em fluidos alimentícios". exame de qualificação, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1994.
85. VETERE, A. A short-cut method to predict the solubilities of solids in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 148, p. 83-93, 1998.
86. WARING, W. **Ind. Eng. Chem.** 1954, v. 46, p. 762. *Apud*: WILLMAN, B. e TEJA, A.S.. Method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1kPa to the critical pressure. **Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.** v.24, n.4, p 1033-1036, 1985.
87. WENG, W.L.; CHEN, J.T.; LEE, M.J.. High pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing a supercritical fluid. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 33, p. 1955-1961, 1994.
88. WILLMAN, B. e TEJA, A.S.. Method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1kPa to the critical pressure. **Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.** v.24, n.4, p 1033-1036, 1985.
89. YAU,, J.S.; CHIANG,Y.Y.; SHY,D.S.; TASIA, F.N. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 25, n.5, p. 544-548, 1992
90. YEH, A.I.; LIANG, J.H.; HWANG, L.S. Separation of Fatty Acids Esters from cholesterol in esterified natural and synthetic mixtures by supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.68, n.4, p. 224-229, 1991.
91. YU, Z.R.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Phase equilibria of oleic acid, methyl oleate and anhydrous milk fat in supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 5, n. 2, p.114-122, 1992.

ANEXO A : Coleânea de Dados Experimentais
Selecionados da literatura para os sistemas em estudo

Tabel 1. Sistemas estudiados

sigla	sistema
C12	CO ₂ – ácido láurico
C14	CO ₂ – ácido mirístico
C16	CO ₂ – ácido palmítico
C 18	CO ₂ – ácido esteárico
C18:1	CO ₂ – ácido oleico
C18:2	CO ₂ – ácido linoleico
mC14	CO ₂ – metil miristato
mC16	CO ₂ – metil palmitato
mC18	CO ₂ – metil estearato
eC18	CO ₂ – etil estearato
mC18:1	CO ₂ – metil oleato
eC18:1	CO ₂ – etil oleato
eC18:2	CO ₂ – etil linoleato
EPA	CO ₂ – etil eicosapentanoato
DHA	CO ₂ – etil docosahexanoato
O-O-O	CO ₂ – trioleína
E-E-E	CO ₂ – triestearina
P-P-P	CO ₂ – tripalmitina
L-L-L	CO ₂ – trilinoleína

Sistema CO₂ - ácido láurico (C12)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -COOH		Propriedades Críticas estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994			
Massa Molar:	200,32	T _b (°C) exp	T _c (K)	P _c (bar)	ω
		298,90	742,68	19,14	0,940

Dados de Solubilidade:

Bamberger et al., 1988				Bharath et al. 1993			
T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)	erro	T(K)	P(MPa)	x CO ₂	y CO ₂
313	7,7	4,13E-07	1,88E-06	333,15	2,57	0,2471	-
313	8,1	2,36E-05	1,07E-04	333,15	5,34	0,4333	-
313	8,1	5,95E-06	2,71E-05	333,15	6,41	0,4818	0,9995
313	9,1	6,78E-04	3,09E-03	333,15	8,92	0,5973	0,9999
313	11	4,06E-03	1,85E-02	333,15	11,58	0,6672	0,9996
313	15	1,10E-02	5,01E-02	333,15	13,27	0,7198	0,9993
313	15	1,08E-02	4,92E-02	333,15	16,81	0,7773	0,995
313	15,1	1,11E-02	5,05E-02	333,15	20,39	0,8253	0,9883
313	20	2,48E-02	1,13E-01	333,15	22,69	0,8529	0,9806
313	24,8	5,73E-02	2,61E-01	333,15	24,64	0,883	0,9593
Maheshwari et al., 1992				353,15	5,33	0,3509	0,9987
T(K)	P(MPa)	Y (kg/kg CO ₂)	erro	353,15	10,07	0,5401	0,9993
308	13,69	4,20E-02	0,0053	353,15	15,38	0,6929	0,9995
308	26,9	3,40E-01	0,11	353,15	20,15	0,7712	0,9948
318	14,2	3,00E-02	0,0094	353,15	25,19	0,8442	0,9838
318	20,7	4,50E-01	0,049	353,15	27,65	0,8929	0,9686

Sistema CO₂ - ácido mirisítico (C14)

Estrutura:	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -COOH	Propriedades Críticas estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994			
Massa Molar:	228,32	<i>T_b</i> (C) <i>exp</i>	<i>T_c</i> (K)	<i>P_c</i> (bar)	<i>V_c</i> (m ³ /kgmol)
		326,20	762,51	16,36	0,842
					<i>ω</i>
					1,017

Dados de Solubilidade:

Bamberger et al., 1988				Maheshwari et al., 1992			
T(K)	P(MPa)	y CO ₂		T(K)	P(MPa)	Y (kg/kg CO ₂)	erro
313	8,2	1,61E-05		308	14	1,40E-02	0,0041
313	9	4,81E-04		308	27,2	2,60E-02	0,0088
313	11,1	1,70E-03		308	39,6	2,50E-02	0,0049
313	15	0,00414					
313	15	0,00421		313	15,2	3,20E-02	0,0025
313	20,2	7,81E-03		313	20,7	4,40E-02	0,00385
313	24,9	1,13E-02		313	27,6	8,70E-02	0,0954
Brunetti et al., 1989				318	13,9	8,70E-03	0,0025
T(°C)	P(MPa)	y CO ₂	erro	318	27,2	7,30E-02	0,0092
40	20	9,40E-02	6,00E-03	318	41,9	6,20E-01	0,19
50	20	8,30E-02	0,006	323	15,2	3,00E-02	0,017
				323	20,7	4,90E-02	0,0049
				323	27,6	7,40E-02	0,012
				328	14,4	5,00E-03	0,0022
				328	26,6	7,00E-02	0,009
				333	15,2	2,10E-02	0,0089
				333	20,7	4,10E-02	0,0096
				333	27,6	1,20E-01	0,005

Sistema CO₂ - ácido palmítico (C16)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOH		Propriedades Críticas estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994			
Massa Molar:	256,43	<i>Tb (C) exp</i>	<i>Tc (K)</i>	<i>Pc (bar)</i>	<i>ω</i>
		351,50	780,38	14,18	1,093

Dados de Solubilidade:

Bharath et al., 1993					Brunetti et al., 1989				
T(K)	P(MPa)	x CO ₂	y CO ₂	erro	T(°C)	P(MPa)	Y(g soluto/g CO ₂)	erro	
353,15	15,36	0,6441	-		35	20	0,91	0,08	
353,15	21,09	0,7159	-		35	30	1,2	0,1	
353,15	24,63	-	0,9995		40	20	2,2	0,3	
353,15	30,52	0,8082	0,9999		40	30	2	0,2	
373,15	13,6	0,5771	0,9999		45	20	4,1	0,9	
373,15	19,8	0,6636	0,9989		50	20	0,4	0,4	
373,15	24,92	0,7063	-						
373,15	30,46	0,7965	0,9973						

Maheshwari et al., 1992					Bamberger et al., 1988				
T(K)	P(MPa)	Y	erro		T(°C)	P(MPa)	y CO ₂		
308	13,8	1,90E-03	1,70E-03		313	8	4,96E-07		
308	27,5	3,20E-03	1,80E-03		313	9,1	2,42E-05		
308	41,4	3,60E-02	4,00E-03		313	9,1	3,48E-05		
318	13,8	5,20E-03	3,00E-03		313	10	1,33E-04		
318	27,5	2,30E-02	4,20E-03		313	11	2,67E-04		
318	41,4	2,30E-02	4,80E-03		313	15,1	5,58E-04		
328	13,8	4,00E-03	6,50E-04		313	15,1	5,62E-04		
328	27,8	4,70E-02	6,20E-03		313	20,1	7,59E-04		
328	34,5	7,60E-02	8,80E-03		313	24,8	9,95E-04		

Y (kg soltuo/kg CO₂)

Sistema CO₂ - ácido esteárico (C18)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOH		Propriedades Críticas estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994			
Massa Molar:	284,48	T _b (C) exp	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)
		376,10	796,65	12,44	1,065
					ω
					1,167

Dados de Solubilidade:

Maheshwari et al., 1992				Brunetti et al., 1992			
T(K)	P(MPa)	Y	erro	T(C)	P(MPa)	Y(g soluto/g CO ₂)	erro
308	14,1	9,0E-04	0,00036	40	20	9,0E-03	0,003
308	27,3	9,3E-04	0,000455	40	30	8,0E-02	0,003
308	40,5	5,5E-04	0,00007				
313	13,8	2,8E-04	0,00002				
313	20,7	1,4E-03	0,0002				
313	27,6	9,0E-04	0,0004				
318	14	1,2E-03	0,0011				
318	27,5	4,1E-03	0,00049				
318	41,2	4,0E-03	0,0015				
323	13,8	9,6E-04	0,0004				
323	20,7	1,5E-03	0,0003				
323	27,6	5,1E-03	0,0023				
328	13,9	7,1E-03	0,0004				
328	27,5	2,2E-02	0,0055				
328	40	3,3E-02	0,0046				

Sistema CO₂ - ácido oleico (C18:1)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₇ -C=C-(CH ₂) ₇ -COOH		Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994				
Massa Molar:	284,48	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
		626,81	797,50	12,68	1,049	1,156

Dados de Solubilidade:

Maheshwari et al., 1992			
T(K)	P(MPa)	Y	erro
313	13,8	5,70E-03	0,002
313	20,7	1,50E-02	0,0015
313	27,6	2,10E-02	0,0077
323	13,8	3,00E-03	0,0008
323	20,7	1,50E-02	0,001
323	27,6	2,30E-02	0,0016
333	13,9	4,80E-04	0,0001
333	20,6	7,60E-03	0,001
333	27,6	2,00E-02	0,0028
Y (kg soluto/kg CO ₂)			

Brunetti et al., 1989			
T(°C)	P(MPa)	Y	erro
40	20	19,105	840,810
40	30	20,6848	910,337
60	20	16,4631	724,540
60	30	18,8588	829,975

Skerget et al., 1995				
T(K)	P(MPa)	ρ CO ₂ (kg/m ³)	S (kg/m ³)	
303,15	11,6	802,800	2,9	
303,15	13,95	836,500	2,1	
303,15	18,5	879,700	2,7	
303,15	21,15	899,200	6,2	
313,15	10,55	658,600	3,2	
313,15	14,58	773,000	4,3	
313,15	18,5	825,200	4,8	
313,15	22,1	858,500	6	
313,15	23,43	868,800	7,4	
313,15	23,85	874,100	7,8	
313,15	25,93	886,200	9	
313,15	27,9	898,500	9,9	
323,15	16,5	731,100	2,9	
323,15	17,35	746,300	3,3	
323,15	19,08	772,400	3,1	
323,15	20,55	794,300	5,8	
323,15	23,95	825,400	7,9	
323,15	25,1	835,300	8,4	
323,15	25,65	839,800	8,3	
323,15	26,22	844,300	8,7	

Bharath et al., 1992				
T(K)	P(MPa)	x CO ₂	y CO ₂	
313,15	10,17	0,382	-	
313,15	15,39	0,4238	0,9915	
313,15	20,02	0,4352	0,9852	
313,15	24,99	0,4335	0,9782	
313,15	30	0,4336	0,967	
333,15	10,73	0,2309	-	
333,15	15,15	0,2886	0,9927	
333,15	20,4	0,3353	0,9896	
333,15	24,92	0,3664	0,9818	
333,15	30,02	0,4002	0,9716	
353,15	11,06	0,1851	-	
353,15	16,34	0,2634	0,9937	
353,15	20,95	0,3155	0,9932	
353,15	25,7	0,3537	0,9855	
353,15	29,34	0,3826	0,9744	

Sistema CO₂ - ácido linoleico (C18:2)

Estrutura: CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-C=C-(CH₂)₇-COOH

Massa Molar: 280,45

Propriedades estimadas por Constantinou <i>et al.</i> 1992, e 1994				
T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
628,30	799,32	12,61	1,025	1,150

Dados de Solubilidade:

Maheshwari *et al.*, 1992

T(K)	P(MPa)	Y	erro
313	13,8	4,50E-03	0,0004
313	20,7	2,20E-02	0,0036
313	27,6	2,60E-02	0,0052
323	13,8	2,70E-03	0,0004
323	20,7	1,60E-02	0,0028
323	27,6	2,70E-02	0,0022
333	13,9	1,10E-03	0,0001
333	20,6	1,80E-02	0,0008
333	27,6	1,90E-02	0,0086
Y (kg soltuao/kg CO ₂)			

Sistema CO₂ - metil miristato (mC14)

Estrutura: CH₃-(CH₂)₁₂-COOCH₃

Massa Molar: 242,40

Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994

T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
557,75	686,40	14,25	0,890	0,738

Dados de Solubilidade:

Inomata et al., 1989

T(K)	P(MPa)	x CO ₂	y CO ₂	T(K)	P(MPa)	x CO ₂	y CO ₂
313,15	1,16	0,185	-	333,15	7,26	0,644	-
313,15	2,26	0,322	-	333,15	10,66	0,786	0,999
313,15	5,10	0,628	-	333,15	11,88	-	0,998
313,15	6,82	0,78	-	333,15	12,13	0,847	-
313,15	7,50	0,808	0,999	333,15	12,66	-	0,995
313,15	7,87	0,863	0,9993	333,15	13,02	0,877	-
313,15	8,36	0,875	0,998	333,15	13,45	-	0,99
313,15	8,85	0,91	0,995				
313,15	9,17	0,943	0,999	343,15	11,36	0,764	-
				343,15	13,22	0,797	0,998
323,15	2,21	0,341	-	343,15	14,18	0,843	0,996
323,15	4,03	0,509	-	343,15	15,97	0,875	0,993
323,15	6,40	0,673	-				
323,15	7,97	0,764	0,999				
323,15	10,05	0,843	0,999				
323,15	11,12	0,898	0,994				
323,15	11,65	0,917	0,987				

Sistema CO₂ - metil palmitato (mC16)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -COOCH ₃		Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994			
Massa Molar:	268,44	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)
		578,13	712,95	12,50	1,000
					ω
					0,819

Dados de Solubilidade:

Inomata et al., 1989							
T(K)	P(MPa)	y CO ₂	x CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂	x CO ₂
313,15	1,01	-	0,267	333,15	2,53	-	0,360
313,15	2,48	-	0,409	333,15	4,55	-	0,495
313,15	3,19	-	0,470	333,15	6,50	-	0,620
313,15	4,93	-	0,605	333,15	9,10	-	0,740
313,15	6,72	0,999	-	333,15	9,60	0,999	-
313,15	7,79	-	0,797	333,15	11,78	-	0,814
313,15	8,59	0,999	0,846	333,15	12,68	-	0,837
313,15	9,46	0,995	-	333,15	13,29	0,997	0,862
313,15	9,97	0,991	0,899	333,15	14,14	0,993	0,873
313,15	10,52	0,984	-	333,15	15,01	0,991	0,874
313,15	10,60	-	0,912	333,15	15,90	-	0,889
313,15	11,10	0,973	0,945	333,15	16,00	0,981	0,913
323,15	2,12	-	0,333	343,15	1,95	-	0,258
323,15	4,12	-	0,515	343,15	4,03	-	0,417
323,15	6,21	-	0,645	343,15	5,13	-	0,490
323,15	8,07	0,999	0,735	343,15	6,30	-	0,576
323,15	10,00	0,999	0,825	343,15	7,78	-	0,623
323,15	12,02	0,994	0,886	343,15	9,43	-	0,689
323,15	13,49	0,980	0,923	343,15	11,88	0,999	0,771
				343,15	15,77	0,995	-
				343,15	15,87	-	0,860
				343,15	16,97	0,992	0,882
				343,15	18,29	0,982	0,913

Sistema CO₂ - metil estearato (mC18)

Estrutura: CH₃-(CH₂)₁₆-COOCH₃

Massa Molar:

298,51

Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994

T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
599,27	736,11	11,08	1,120	0,900

Dados de Solubilidade:

Inomata et al., 1989

T(K)	P(MPa)	y CO ₂	x CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂	x CO ₂
313,15	2,75	-	0,507	343,15	6,18	-	0,538
313,15	6,20	-	0,715	343,15	12,75	0,999	0,779
313,15	8,00	-	0,814	343,15	15,86	0,998	0,840
313,15	9,08	0,999	0,855	343,15	17,48	0,995	0,868
313,15	9,45	0,998	0,863	343,15	18,29	0,993	0,857
313,15	10,49	0,994	0,879	343,15	19,73	0,987	0,896
313,15	11,08	0,993	-	343,15	20,42	0,982	-
313,15	11,85	0,991	-				
313,15	12,66	0,986	0,907				
313,15	13,44	0,977	0,927				
323,15	2,15	-	0,457				
323,15	3,94	-	0,531				
323,15	6,34	-	0,670				
323,15	8,13	0,999	0,754				
323,15	10,02	0,999	0,818				
323,15	12,14	0,997	0,864				
323,15	14,00	0,992	0,891				
323,15	15,97	0,979	0,922				
323,15	16,32	0,975	0,933				

Sistema CO₂ - metil oleato (mC18:1)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOCH ₃				
Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994				
Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc(m ³ /kgmol)	ω
592,06	758,04	12,13	1,050	0,910
Massa Molar: 294,45				

Dados de Solubilidade:

Inomata et al., 1989						Nilsson et al., 1991			
T(K)	P(MPa)	y CO ₂	x CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂	x CO ₂	T(°C)	P(bar)
313,15	2,06	-	0,365	333,15	1,80	-	0,275	50	110
313,15	4,01	-	0,620	333,15	4,15	-	0,438	50	124
313,15	6,01	-	0,702	333,15	7,13	-	0,636	50	131
313,15	7,21	0,999	0,771	333,15	8,73	0,999	0,746	60	110
313,15	8,02	0,999	0,821	333,15	10,13	0,999	0,764	60	124
313,15	9,02	0,999	0,869	333,15	12,04	0,999	0,848	60	131
313,15	9,53	0,996	0,881	333,15	13,52	0,998	0,847	60	137
313,15	10,05	0,993	0,893	333,15	14,88	0,995	0,873	60	151
313,15	10,52	0,991	0,900	333,15	15,74	0,992	-	60	151
313,15	11,14	0,986	0,912	343,15	1,91	-	0,271	Sem wt%	
313,15	11,65	0,982	0,925	343,15	5,54	-	0,545		
313,15	11,85	0,979	-	343,15	7,05	-	0,597		
323,15	2,16	-	0,335	343,15	8,95	0,999	0,666		
323,15	4,46	-	0,534	343,15	10,05	0,999	0,712		
323,15	6,04	-	0,622	343,15	11,27	0,999	0,750		
323,15	7,98	0,999	0,734	343,15	13,42	0,999	0,804		
323,15	10,00	0,999	0,815	343,15	15,16	0,997	0,837		
323,15	11,51	0,998	0,861	343,15	16,53	0,995	0,859		
32,15	13,00	-	0,879	343,15	17,88	0,992	0,899		
323,15	13,05	0,993	-	343,15	18,99	0,987	0,903		
323,15	14,72	0,983	-	343,15	20,00	0,979	0,923		

Sistema CO₂ - etil estearato (eC18)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -COOCH ₃		Propriedades estimadas por Constantinou et al., 1992 e 1994			
Massa Molar:	323,54	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	ω
		620,78	760,32	9,95	1,047
				V _c (m ³ /kgm ³ l)	1,230

Dados de Solubilidade:

Bharath et al., 1989					
T(K)	P(MPa)	y CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂
313,15	8,94	0,999	333,15	12,06	0,999
313,15	9,8	0,997	333,15	13,1	0,998
313,15	10,95	0,996	333,15	14,01	0,995
313,15	12,66	0,988	333,15	15,05	0,996
313,15	13,22	0,986	333,15	16,04	0,994
			333,15	16,87	0,991
323,15	10,06	0,999	333,15	18,26	0,985
323,15	10,96	0,998			
323,15	12,05	0,997			
323,15	13,17	0,995			
323,15	14,04	0,993			
323,15	15	0,99			
323,15	15,94	0,985			

Sistema CO₂ - etil oleato (eC18:1)

Estrutura: CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ -COOCH ₂ -CH ₃		Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994				
		T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
Massa Molar:	294,45	611,51	751,66	10,69	1,158	0,998

Dados de Solubilidade:

Bharath et al., 1989

T(K)	P(MPa)	y CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂
313,15	9,54	0,997	333,15	13,03	0,998
313,15	9,95	0,995	333,15	14,08	0,997
313,15	11,14	0,992	333,15	15,1	0,995
313,15	12,25	0,985	333,15	15,9	0,993
313,15	12,5	0,985	333,15	17,12	0,988
			333,15	18,1	0,983
323,15	12,05	0,997	333,15	18,62	0,977
323,15	13,01	0,994			
323,15	14,05	0,991			
323,15	14,76	0,988			
323,15	15,43	0,982			
323,15	15,95	0,979			

Sistema CO₂ - etil Linoleato (eC18:2)

Estrutura: CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇-COOCH₂-CH₃

Massa Molar: 294,45

Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994				
T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
613,12	754,00	10,64	1,130	0,992

Dados de Solubilidade:

Bharath et al., 1989

T(K)		P(MPa)		T(K)		P(MPa)		y CO ₂	
313,15	9,99			333,15		13,39		0,998	
313,15	10,86			333,15		14,17		0,996	
313,15	11,47			333,15		14,82		0,992	
313,15	12,09			333,15		16,04		0,995	
				333,15		16,97		0,987	
323,15	11,3								
323,15	12,12								
323,15	13,06								
323,15	14,05								
323,15	14,77								
323,15	15,28								

Sistema CO₂ - EPA (eC20:5)

Estrutura: CH₃-CH=CH-CH₂-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₃-COO-CH₂-CH₃

Massa Molar: 294,45

Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994				
T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (m ³ /kgmol)	ω
632,50	775,37	9,65	1,190	1,037

Dados de Solubilidade:

Bharath et al., 1989

T(K)	P(MPa)	y CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂
313,15	7,49	0,9998	333,15	12,18	0,9995
313,15	9,03	0,9996	333,15	12,99	0,9992
313,15	9,97	0,9975	333,15	14,08	0,9982
313,15	10,98	0,9953	333,15	15,18	0,9967
313,15	12	0,9933	333,15	15,96	0,9956
313,15	12,84	0,9917	333,15	17,04	0,9934
313,15	14,04	0,9874	333,15	18,05	0,9919
313,15	14,48	0,9812	333,15	19,04	0,9889
313,15	14,87	0,9806	333,15	20	0,9856
323,15	12,03	9,98E-01			
323,15	13,04	9,97E-01			
323,15	14,08	9,95E-01			
323,15	14,89	9,93E-01			
323,15	15,99	9,91E-01			
323,15	16,96	9,86E-01			

Sistema CO₂ - DHA (eC22:6)

Estrutura: CH₃-(CH₂)-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂--CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-COO-CH₂-CH₃

Propriedades estimadas por Constantinou et al. 1992, e 1994				
Tb (K)	Tc (K)	Pc (bar)	Vc(m ³ /kgmol)	ω
650,23	795,15	8,83	1,28	1,109

Massa Molar: 356,85

Dados de Solubilidade:

T(K)	P(MPa)	y CO ₂	T(K)	P(MPa)	y CO ₂
313,15	9,03	0,9994	333,15	13,23	0,9994
313,15	10,06	0,9984	333,15	14,21	0,9987
313,15	11,05	0,9972	333,15	15,29	0,9973
313,15	11,91	0,9956	333,15	16,39	0,9972
313,15	13,12	0,9944	333,15	17,31	0,9959
313,15	13,93	0,9927	333,15	18,37	0,9945
313,15	14,97	0,9909	333,15	19,22	0,9927
313,15	16,08	0,9878	333,15	20,23	0,9918
313,15	16,85	0,9871	333,15	21,07	0,9902
323,15	11,19	0,9994			
323,15	12,3	0,9987			
323,15	13,3	0,9978			
323,15	14,44	0,9964			
323,15	15,5	0,9954			
323,15	16,56	0,9933			
323,15	17,38	0,9916			
323,15	18,56	0,9894			

ANEXO B: Solubilidade calculada pela equação de
Chrastil com os parâmetros ajustados aos
pontos experimentais

Ácido Láurico (C12)

k =9,72 a=-4699 b=-46,15 , ajustados aos dados experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
308	13,69	4,20E-02	4,405E-02	4,87
308	26,9	3,40E-01	1,412E-01	-58,48
318	14,2	3,00E-02	3,141E-02	4,71
318	20,7	4,50E-01	9,036E-02	-79,92
333,15	13,27	3,19E-03	3,544E-03	11,24
333,15	16,81	2,28E-02	2,659E-02	16,85
333,15	20,39	5,33E-02	6,352E-02	19,28
333,15	22,69	8,83E-02	9,130E-02	3,40
333,15	24,64	1,85E-01	1,167E-01	-37,01
353,15	15,38	2,28E-03	1,952E-03	-14,24
353,15	20,15	2,37E-02	2,497E-02	5,50
353,15	15,19	7,37E-02	8,505E-02	15,34
353,15	27,65	1,43E-01	1,250E-01	-12,52
313	7,7	1,88E-06	2,235E-06	18,88
313	8,1	2,71E-05	9,246E-06	-65,86
313	9,1	3,09E-03	1,277E-03	-58,62
313	11	1,85E-02	1,498E-02	-18,93
313	15	5,01E-02	4,674E-02	-6,64
313	15	4,92E-02	4,674E-02	-4,91
313	15,1	5,05E-02	4,755E-02	-5,88
313	20	1,13E-01	8,796E-02	-22,08
313	24,8	2,61E-01	1,291E-01	-50,49
X _m (%) :				-15,25
E _m (%) :				24,35

Ac Mirístico (C14)

k = 8,11 a = -6046 b = -31,9 ajustados aos pontos experimentais				
T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313	8,2	8,35E-05	2,86E-05	-65,82
313	9	2,50E-03	8,20E-04	-67,16
313	11,1	8,82E-03	8,83E-03	0,041
313	15	2,15E-02	2,14E-02	-0,4
313	20,2	4,05E-02	3,64E-02	-10,15
313	24,9	5,86E-02	4,93E-02	-15,92
308	14	1,40E-02	1,89E-02	35,26
308	27,2	2,60E-02	4,76E-02	83,19
308	39,6	2,50E-02	7,26E-02	190,4
313	15,2	3,20E-02	2,20E-02	-31,2
313	20,7	4,40E-02	3,78E-02	-14,07
313	27,6	8,70E-02	5,66E-02	-34,99
318	13,9	8,70E-03	1,62E-02	85,77
318	27,2	7,30E-02	6,35E-02	-12,99
318	41,9	6,20E-01	1,13E-01	-81,73
323	15,2	3,00E-02	1,89E-02	-36,9
323	20,7	4,90E-02	4,32E-02	-11,83
323	27,6	7,40E-02	7,32E-02	-1,115
328	14,4	5,00E-03	1,19E-02	138,7
328	26,6	7,00E-02	7,58E-02	8,218
333	15,2	2,10E-02	1,22E-02	-41,74
333	20,7	4,10E-02	4,41E-02	7,663
333	27,6	1,20E-01	8,84E-02	-26,34
				X _m (%) :
				4,21
				E _m (%) :
				43,55

Ácido Palmítico (C16)

$k = 6,89$ $a = -7826$ $b = -19,44$ ajustados aos pontos experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	Xj (%)
318	13,8	0,0052	4,944E-03	-4,93
318	27,5	0,023	1,588E-02	-30,95
318	41,4	0,023	2,500E-02	8,69
328	13,8	0,004	4,133E-03	3,31
328	27,8	0,047	2,541E-02	-45,93
328	34,5	0,076	3,436E-02	-54,80
313	11	1,556E-03	2,563E-03	64,72
313	15,1	3,251E-03	5,591E-03	71,96
313	20,1	4,422E-03	8,525E-03	92,78
313	24,8	5,798E-03	1,098E-02	89,36
318,15	20	4,10E-02	1,653E-02	-0,60
323,15	20	4,20E-02	2,419E-02	-0,42
			Xm (%) :	16,1
			Em (%) :	39,04

Ácido Esterárico (C18)

$k = 4,11$ $a = -29506$ $b = 58,63$, ajustados aos dados experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313	13,8	2,80E-04	2,333E-04	-16,68
313	20,7	1,40E-03	3,613E-04	-74,19
313	27,6	9,00E-04	4,560E-04	-49,33
318	14	1,20E-03	8,277E-04	-31,03
318	27,5	4,10E-03	1,818E-03	-55,66
318	41,2	4,00E-03	2,487E-03	-37,84
323	13,8	9,60E-04	2,523E-03	162,83
323	27,6	5,10E-03	6,934E-03	35,97
328	13,9	7,10E-03	7,325E-03	3,18
328	27,5	2,20E-02	2,531E-02	15,05
328	40	3,30E-02	3,720E-02	12,73
				X _m (%) :
				-3,18
				E _m (%) :
				44,95

Ácido Oleico (C18:1)

k =9,76 a=-4210 b=-46,66 , ajustados aos dados experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313	13,8	5,70E-03	4,087E-02	
313	20,7	1,50E-02	1,018E-01	
313	27,6	2,10E-02	1,655E-01	
323	13,8	3,00E-03	2,019E-02	
323	20,7	1,50E-02	8,817E-02	
323	27,6	2,30E-02	1,665E-01	
333	13,9	4,80E-04	6,069E-03	
333	20,6	7,60E-03	6,678E-02	
333	27,6	2,00E-02	1,570E-01	
313,15	15,39	5,46E-02	5,442E-02	-0,25
313,15	20,02	9,50E-02	9,554E-02	0,58
313,15	24,99	1,40E-01	1,411E-01	0,84
313,15	30	2,12E-01	1,885E-01	-11,01
333,15	20,4	6,68E-02	6,417E-02	-3,87
333,15	24,92	1,17E-01	1,202E-01	2,88
333,15	30,02	1,82E-01	1,915E-01	5,07
353,15	20,95	4,36E-02	3,065E-02	-29,78
353,15	25,7	9,31E-02	8,674E-02	-6,80
353,15	29,34	1,64E-01	1,443E-01	-12,17
X _m (%) :				-5,45
E _m (%) :				7,33

Ácido Linoleico (C18:2)

$k = 11,75$ $a = -8990$ $b = -47,99$, ajustados aos dados experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _l (%)
313	13,8	4,50E-03	4,647E-03	3,27
313	20,7	2,20E-02	1,459E-02	-33,67
313	27,6	2,60E-02	2,683E-02	3,18
323	13,8	2,70E-03	2,772E-03	2,67
323	20,7	1,60E-02	1,759E-02	9,92
323	27,6	2,70E-02	3,901E-02	44,49
333	13,9	1,10E-03	8,676E-04	-21,12
333	20,6	1,80E-02	1,753E-02	-2,59
				X _m (%) : 0,77
				E _m (%) : 15,11

Metil Miristato (mC14)

 $(k-1) = 6,63$; $a = -1760$ e $b = -39,4$ ajustados aos pontos experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313,15	8,85	1,04E-02	1,01E-02	-2,83
313,15	9,17	2,60E-02	2,90E-02	11,86
323,15	11,12	3,11E-02	3,08E-02	-1,14
323,15	11,65	6,75E-02	5,35E-02	-20,72
333,15	11,88	1,04E-02	1,05E-02	0,85
333,15	12,66	2,60E-02	2,40E-02	-7,56
333,15	13,45	5,19E-02	4,53E-02	-12,67
343,15	11		1,03E-03	
343,15	13,22	1,04E-02	1,01E-02	-2,27
343,15	14,18	2,08E-02	2,21E-02	6,54
343,15	15,97	3,63E-02	6,27E-02	72,52
			X _m (%) :	4,46
			E _m (%) :	13,90

Metil Palmitato (mC16)**(k-1) = 10,67 a = -2457 e b = -57,27 ajustados aos pontos experimentais**

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,46	3,05E-02	2,531E-02	-17,00
313,15	9,97	5,49E-02	5,885E-02	7,20
313,15	10,52	9,76E-02	1,001E-01	2,58
313,15	11,1	1,65E-01	1,465E-01	-11,02
323,15	12,02	3,66E-02	4,003E-02	9,38
323,15	13,49	1,22E-01	1,173E-01	-3,81
333,15	13,29	1,83E-02	1,722E-02	-5,87
333,15	14,14	4,27E-02	3,765E-02	-11,83
333,15	15,01	5,49E-02	6,809E-02	24,04
333,15	16	1,16E-01	1,133E-01	-2,24
343,15	15,77	3,0498E-02	2,819E-02	-7,56
343,15	16,97	4,8796E-02	5,859E-02	20,07
343,15	18,29	1,0979E-01	1,072E-01	-2,35
X _m (%) :				0,12
E _m (%) :				9,61

Metil Estearato (mC18)**(k-1) = 10,67 a = -2457 e b = -57,27 ajustados aos pontos experimentais**

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO₂)	Y calc (kg/kg CO₂)	X_l(%)
313,15	9,45	1,29E-02	9,011E-03	-30,31
313,15	10,49	3,88E-02	3,748E-02	-3,37
313,15	11,08	4,53E-02	5,637E-02	24,55
313,15	11,82	5,82E-02	8,155E-02	40,15
313,15	12,66	9,05E-02	1,117E-01	23,37
313,15	13,44	1,49E-01	1,409E-01	-5,27
323,15	12,14	1,94E-02	1,808E-02	-6,79
323,15	14	5,17E-02	6,298E-02	21,77
323,15	15,97	1,36E-01	1,276E-01	-6,03
323,15	16,32	1,62E-01	1,404E-01	-13,15
333,15	14,67	1,94E-02	2,384E-02	22,92
333,15	17,26	7,76E-02	8,357E-02	7,73
333,15	17,87	9,70E-02	1,021E-01	5,29
343,15	15,86	1,29E-02	1,355E-02	4,81
343,15	17,48	3,23E-02	3,528E-02	9,15
343,15	18,29	4,53E-02	5,075E-02	12,15
343,15	19,73	8,40E-02	8,554E-02	1,78
343,15	20,42	1,16E-01	1,054E-01	-9,47
				X _m (%) : 5,52
				E _m (%) : 13,78

Metil Oleato (mC18:1)

k = 9,73 a = -3787 b = -41,4 ajustados aos pontos experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,53	2,549E-02	1,415E-02	-44,51
313,15	10,05	4,461E-02	2,650E-02	-40,60
313,15	10,52	5,736E-02	3,761E-02	-34,43
313,15	11,14	8,923E-02	5,191E-02	-41,82
313,15	11,65	1,147E-01	6,340E-02	-44,74
313,15	11,85	1,338E-01	6,785E-02	-49,31
323,15	11,51	1,275E-02	1,327E-02	4,13
323,15	13,05	4,461E-02	4,178E-02	-6,35
323,15	14,72	1,083E-01	7,848E-02	-27,57
333,15	13,52	1,275E-02	1,578E-02	23,79
333,15	14,88	3,187E-02	3,682E-02	15,53
333,15	15,74	5,099E-02	5,347E-02	4,87
343,15	15,16	1,912E-02	1,566E-02	-18,08
343,15	16,53	3,187E-02	3,354E-02	5,26
343,15	17,88	5,099E-02	5,768E-02	13,13
343,15	18,99	8,286E-02	8,141E-02	-1,74
343,15	20	1,338E-01	1,054E-01	-21,22
323,15	11	7,700E-03	6,760E-03	-12,21
323,15	12,4	2,910E-02	2,869E-02	-1,40
323,15	13,1	4,000E-02	4,283E-02	7,06
333,15	11	1,600E-03	7,025E-04	-56,09
333,15	12,4	6,100E-03	5,282E-03	-13,41
333,15	13,1	1,100E-02	1,103E-02	0,30
333,15	13,7	1,770E-02	1,810E-02	2,24
333,15	15,1	3,630E-02	4,087E-02	12,60
				Xm (%) :
				-12,98
				Em (%) :
				20,1

Etil Estearato (eC18)

k =6,49 a=-2547 b=-30,8 , ajustados aos dados experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	8,94	0,007	5,959E-03	-12,16
313,15	9,8	0,020	2,469E-02	21,33
313,15	10,95	0,027	4,484E-02	65,26
313,15	12,66	0,081	6,807E-02	-16,39
313,15	13,22	0,095	7,475E-02	-21,29
323,15	10,06	0,007	2,891E-03	-57,39
323,15	10,96	0,014	1,058E-02	-22,04
323,15	12,05	0,020	2,572E-02	26,36
323,15	13,17	0,034	4,204E-02	23,93
323,15	14,04	0,047	5,409E-02	13,91
323,15	15	0,068	6,671E-02	-1,67
323,15	15,94	0,102	7,844E-02	-22,91
333,15	12,06	0,007	6,761E-03	-0,34
333,15	13,1	0,014	1,546E-02	13,92
333,15	14,01	0,034	2,560E-02	-24,53
333,15	15,05	0,027	3,854E-02	42,03
333,15	16,04	0,041	5,129E-02	26,02
333,15	16,87	0,061	6,200E-02	1,55
333,15	18,26	0,102	7,968E-02	-21,69
Xm (%) :				1,78
Em (%) :				22,88

Etil Oleato (eC18:1)

$k = 9,01$ $a = -2617$ $b = -46,8$ ajustados aos pontos experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,54	2,01E-02	1,622E-02	-19,23
313,15	9,95	3,35E-02	2,771E-02	-17,18
313,15	11,14	5,35E-02	6,133E-02	14,55
313,15	12,25	1,00E-01	9,187E-02	-8,48
313,15	12,5	1,00E-01	9,865E-02	-1,72
323,15	12,05	2,01E-02	2,233E-02	11,21
323,15	13,01	4,02E-02	4,146E-02	3,25
323,15	14,05	6,02E-02	6,631E-02	10,09
323,15	14,76	8,03E-02	8,370E-02	4,23
323,15	15,43	1,20E-01	1,006E-01	-16,52
323,15	15,95	1,41E-01	1,139E-01	-18,96
333,15	13,03	1,34E-02	8,964E-03	-33,03
333,15	14,08	2,01E-02	2,099E-02	4,56
333,15	15,1	3,35E-02	3,726E-02	11,36
333,15	15,9	4,68E-02	5,239E-02	11,83
333,15	17,12	8,03E-02	7,835E-02	-2,43
333,15	18,1	1,14E-01	1,011E-01	-11,11
333,15	18,62	1,54E-01	1,138E-01	-26,09
			X _m (%) :	-4,18
			E _m (%) :	

Etil Linoleato (eC18:2)

$k = 8,26$ $a = -3021$ $b = -40,7$, ajustados aos dados experimentais

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,99	0,033	2,820E-02	-15,13
313,15	10,86	0,053	4,936E-02	-7,16
313,15	11,47	0,047	6,338E-02	36,22
313,15	12,09	0,086	7,710E-02	-10,76
323,15	11,3	0,013	1,163E-02	-12,53
323,15	12,12	0,020	2,511E-02	25,94
323,15	13,06	0,040	4,342E-02	8,87
323,15	14,05	0,060	6,394E-02	6,89
323,15	14,77	0,100	7,918E-02	-20,58
323,15	15,28	0,126	9,006E-02	-28,69
333,15	13,39	0,013	1,493E-02	12,33
333,15	14,17	0,027	2,526E-02	-5,00
333,15	14,82	0,053	3,550E-02	-33,23
333,15	16,97	0,086	7,594E-02	-12,11
X _m (%) :				-3,66
E _m (%) :				15,7

ANEXO C: Solubilidade calculada pela equação de
Chrastil com os parâmetros gerados por contribuição de
grupos

Ácido Láurico (C12)

$k=9,53$ $a=-5912$ $b=-41,3$ estimados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
333,15	13,27	0,003	3,613E-03	13,38
333,15	16,81	0,023	2,594E-02	13,98
333,15	20,39	0,053	6,080E-02	14,16
333,15	22,69	0,088	8,670E-02	-1,82
333,15	24,64	0,185	1,102E-01	-40,51
353,15	15,38	0,002	2,520E-03	10,74
353,15	20,15	0,024	3,050E-02	28,87
353,15	15,19	0,074	1,012E-01	37,18
353,15	27,65	0,143	1,475E-01	3,17
313	9,1	0,003	1,032E-03	
313	11	0,018	1,148E-02	-37,90
313	15	0,050	3,493E-02	-30,24
313	15,1	0,051	3,552E-02	-29,69
313	20	0,113	6,483E-02	-42,57
313	24,8	0,261	9,438E-02	-63,81
X _m (%) :				-8,93
E _m (%) :				26,3

Ac Mirístico (C14)

k =8,53 a = -6271,2 b = -33,94 dados por cont grupos				
T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313	8,2	8,35E-05	2,01E-05	-75,96
313	9	2,50E-03	7,03E-04	-71,84
313	11,1	8,82E-03	8,71E-03	-1,297
313	15	2,15E-02	2,23E-02	2,76
313	20,2	4,05E-02	3,91E-02	-3,609
313	24,9	5,86E-02	5,38E-02	-8,168
308	14	1,40E-02	1,97E-02	40,56
308	27,2	2,60E-02	5,23E-02	101
308	39,6	2,50E-02	8,17E-02	226,8
313	15,2	3,20E-02	2,29E-02	-28,35
313	20,7	4,40E-02	4,07E-02	-7,612
313	27,6	8,70E-02	6,23E-02	-28,42
318	13,9	8,70E-03	1,64E-02	88,7
318	27,2	7,30E-02	7,00E-02	-4,174
318	41,9	6,20E-01	1,29E-01	-79,17
323	15,2	3,00E-02	1,93E-02	-35,72
323	20,7	4,90E-02	4,62E-02	-5,691
323	27,6	7,40E-02	8,07E-02	9,113
328	14,4	5,00E-03	1,18E-02	135,2
328	26,6	7,00E-02	8,32E-02	18,91
333	15,2	2,10E-02	1,20E-02	-42,86
333	20,7	4,10E-02	4,67E-02	13,9
333	27,6	1,20E-01	9,74E-02	-18,81
				X _m (%) : 11,26
				E _m (%) : 28,65

Ácido Palmítico (C16)

$k=7,53$ $a=-6632$ $b=-27,5$ estimados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	Xj (%)
318	13,8	0,0052	4,487E-03	-13,71
318	27,5	0,023	1,636E-02	-28,86
318	41,4	0,023	2,706E-02	17,65
328	13,8	0,004	3,024E-03	-24,41
328	27,8	0,047	2,265E-02	-51,80
328	34,5	0,076	3,164E-02	-58,36
313	10	7,749E-04	1,398E-03	80,42
313	11	1,556E-03	2,400E-03	54,25
313	15,1	3,251E-03	5,699E-03	75,28
313	20,1	4,422E-03	9,097E-03	105,71
313	24,8	5,798E-03	1,204E-02	107,70
308,15	20	9,10E-03	7,841E-03	-13,83
308,15	30	1,20E-02	1,238E-02	3,19
373,15	13,6	5,827E-04	2,568E-04	-55,93
373,15	19,8	6,409E-03	6,758E-03	5,44
			X _m (%) :	13,51
			E _m (%) :	46,44

Ácido Esterárico (C18)

$k = 6,53$ $a = -6992$ $b = -21,5$ dados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
308	14,1	9,00E-04	7,482E-04	-16,87
308	27,3	9,30E-04	1,523E-03	63,78
313	13,8	2,80E-04	7,929E-04	183,20
313	20,7	1,40E-03	1,428E-03	2,03
313	27,6	9,00E-04	1,954E-03	117,10
318	14	1,20E-03	8,427E-04	-29,78
318	27,5	4,10E-03	2,429E-03	-40,75
318	41,2	4,00E-03	3,702E-03	-7,45
323	13,8	9,60E-04	7,683E-04	-19,97
323	20,7	1,50E-03	1,987E-03	32,49
323	27,6	5,10E-03	2,994E-03	-41,29
328	13,9	7,10E-03	6,885E-04	-90,30
328	27,5	2,20E-02	3,651E-03	-83,40
328	40	3,30E-02	6,130E-03	-81,42
X _m (%) :				0,9
E _m (%) :				57,85

Ácido Oleico (C18:1)

k =9,02 a=-8231,8 b=-32,8 , dados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313	13,8	5,70E-03	2,805E-03	-50,79
313	20,7	1,50E-02	6,587E-03	-56,09
313	27,6	2,10E-02	1,037E-02	-50,60
323	13,8	3,00E-03	2,219E-03	-26,05
323	20,7	1,50E-02	8,804E-03	-41,31
323	27,6	2,30E-02	1,595E-02	-30,65
333	13,9	4,80E-04	1,075E-03	123,89
333	20,6	7,60E-03	1,012E-02	33,19
333	27,6	2,00E-02	2,251E-02	12,55
313,15	15,39	5,46E-02	3,690E-03	-93,24
313,15	20,02	9,50E-02	6,247E-03	-93,42
313,15	24,99	1,40E-01	8,995E-03	-93,57
313,15	30	2,12E-01	1,179E-02	-94,43
333,15	20,4	6,68E-02	9,808E-03	-85,31
333,15	24,92	1,17E-01	1,764E-02	-84,90
333,15	30,02	1,82E-01	2,727E-02	-85,04
353,15	20,95	4,36E-02	1,020E-02	-76,63
353,15	25,7	9,31E-02	2,698E-02	-71,01
353,15	29,34	1,64E-01	4,343E-02	-73,57
X _m (%) :				-39,04
E _m (%) :				53,18

Ácido Linoleico (C18:2)

$k = 11,55$ $a = -9471$ $b = -45,5$, dados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313	13,8	4,50E-03	5,271E-03	17,14
313	20,7	2,20E-02	1,620E-02	-26,35
313	27,6	2,60E-02	2,945E-02	13,28
323	13,8	2,70E-03	3,385E-03	25,37
323	20,7	1,60E-02	2,075E-02	29,69
323	27,6	2,70E-02	4,535E-02	67,96
333	13,9	1,10E-03	1,150E-03	4,53
333	20,6	1,80E-02	2,197E-02	22,08
X _m (%) :				19,21
E _m (%) :				15,11

Metil Miristato (mC14)

k= 7,6; a = -1425 e b = -39,8 dados por cont grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _i (%)
313,15	8,85	1,04E-02	1,54E-02	47,88
313,15	9,17	2,60E-02	4,40E-02	69,69
323,15	11,12	3,11E-02	4,54E-02	45,71
323,15	11,65	6,75E-02	7,87E-02	16,65
333,15	11,88	1,04E-02	1,51E-02	45,17
333,15	12,66	2,60E-02	3,44E-02	32,74
333,15	13,45	5,19E-02	6,50E-02	25,16
343,15	11		1,42E-02	37,17
343,15	13,22	1,04E-02	3,10E-02	49,19
343,15	14,18	2,08E-02	8,75E-02	
343,15	15,97	3,63E-02	6,27E-02	
			X _m (%) :	36,94
			E _m (%) :	36,94

Metil Palmitato (mC16)**(k-1) = 5,63; a = -1825 e b = -32,9 estimados por cont grupos**

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,46	3,05E-02	3,887E-02	27,46
313,15	9,97	5,49E-02	6,336E-02	15,41
313,15	10,52	9,76E-02	8,619E-02	-11,69
313,15	11,1	1,65E-01	1,075E-01	-34,75
323,15	12,02	3,66E-02	5,274E-02	44,11
323,15	13,49	1,22E-01	9,832E-02	-19,41
333,15	14,14	4,27E-02	5,283E-02	23,74
333,15	15,01	5,49E-02	7,447E-02	35,65
333,15	16	1,16E-01	1,000E-01	-13,71
343,15	15,77	3,0498E-02	4,629E-02	51,77
343,15	16,97	4,8796E-02	7,070E-02	44,90
343,15	18,29	1,0979E-01	1,003E-01	-8,62
X _m (%) :				12,91
E _m (%) :				27,60

Metil Estearato (mC18)**k= 5,63 a = -2185; b = -26, dados por cont grupos**

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO₂)	Y calc (kg/kg CO₂)	X_j (%)
313,15	10,49	3,88E-02	5,431E-02	40,00
313,15	11,08	4,53E-02	6,556E-02	44,87
313,15	11,82	5,82E-02	7,775E-02	33,62
313,15	12,66	9,05E-02	8,989E-02	-0,69
313,15	13,44	1,49E-01	1,001E-01	-32,71
323,15	14	5,17E-02	7,370E-02	42,49
323,15	15,97	1,36E-01	1,021E-01	-24,81
323,15	16,32	1,62E-01	1,067E-01	-33,99
333,15	17,26	7,76E-02	8,933E-02	15,15
333,15	17,87	9,70E-02	9,798E-02	1,04
343,15	17,48	3,23E-02	6,359E-02	96,73
343,15	18,29	4,53E-02	7,521E-02	66,19
343,15	19,73	8,40E-02	9,571E-02	13,88
343,15	20,42	1,16E-01	1,054E-01	-9,46
				X_m (%) : 18,02
				E_m (%) : 32,54

Metil Oleato (mC18:1)

(k-1) = 7,15; a = -3425; b = 38,6 (dados por contribuição grupos)

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,53	2,549E-02	1,838E-02	-27,91
313,15	10,05	4,461E-02	3,285E-02	-26,37
313,15	10,52	5,736E-02	4,541E-02	-20,84
313,15	11,14	8,923E-02	6,118E-02	-31,44
313,15	11,65	1,147E-01	7,360E-02	-35,84
313,15	11,85	1,338E-01	7,837E-02	-41,45
323,15	11,51	1,275E-02	1,719E-02	34,89
323,15	13,05	4,461E-02	4,966E-02	11,31
323,15	14,72	1,083E-01	8,897E-02	-17,88
333,15	13,52	1,275E-02	2,003E-02	57,16
333,15	14,88	3,187E-02	4,386E-02	37,64
333,15	15,74	5,099E-02	6,195E-02	21,49
343,15	15,16	1,912E-02	1,976E-02	3,36
343,15	16,53	3,187E-02	3,997E-02	25,42
343,15	17,88	5,099E-02	6,599E-02	29,43
343,15	18,99	8,286E-02	9,076E-02	9,54
343,15	20	1,338E-01	1,153E-01	-13,86
323,15	11	7,700E-03	9,212E-03	19,63
323,15	12,4	2,910E-02	3,508E-02	20,55
323,15	13,1	4,000E-02	5,081E-02	27,03
333,15	11	1,600E-03	1,126E-03	-29,60
333,15	12,4	6,100E-03	7,280E-03	19,34
333,15	13,1	1,100E-02	7,280E-03	-33,82
333,15	13,7	1,770E-02	2,274E-02	28,47
333,15	15,1	3,630E-02	4,832E-02	33,10
Xm (%) :				4,14
Em (%) :				27,39

Etil Estearato (eC18)

k =4,81 a=-1639 b=-22,32 calculados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,8	0,020	4,349E-02	113,70
313,15	10,95	0,027	6,577E-02	142,36
313,15	12,66	0,081	8,782E-02	7,88
313,15	13,22	0,095	9,371E-02	-1,33
323,15	10,06	0,007	9,712E-03	43,17
323,15	10,96	0,014	2,387E-02	75,90
323,15	13,17	0,034	6,210E-02	83,09
323,15	14,04	0,047	7,396E-02	55,76
323,15	15	0,068	8,553E-02	26,08
323,15	15,94	0,102	9,570E-02	-5,96
333,15	13,1	0,014	3,068E-02	126,13
333,15	14,01	0,034	4,352E-02	28,32
333,15	16,04	0,041	7,046E-02	73,10
333,15	16,87	0,061	8,035E-02	31,60
333,15	18,26	0,102	9,561E-02	-6,04
Xm (%) :				46,69
Em (%) :				48,26

Etil Oleato (eC18:1)

$k = 7,32$ $a = -2879$ $b = -34,95$, calculados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X ₁ (%)
313,15	9,54	2,01E-02	2,073E-02	3,26
313,15	9,95	3,35E-02	3,164E-02	-5,45
313,15	11,14	5,35E-02	5,922E-02	10,60
313,15	12,25	1,00E-01	8,145E-02	-18,86
313,15	12,5	1,00E-01	8,616E-02	-14,17
323,15	12,05	2,01E-02	2,892E-02	44,02
323,15	13,01	4,02E-02	4,712E-02	17,35
323,15	14,05	6,02E-02	6,825E-02	13,32
323,15	14,76	8,03E-02	8,203E-02	2,14
323,15	15,43	1,20E-01	9,481E-02	-21,29
323,15	15,95	1,41E-01	1,046E-01	-25,58
333,15	13,03	1,34E-02	1,518E-02	13,41
333,15	14,08	2,01E-02	2,971E-02	47,97
333,15	15,1	3,35E-02	4,672E-02	39,62
333,15	15,9	4,68E-02	6,112E-02	30,48
333,15	17,12	8,03E-02	8,398E-02	4,57
333,15	18,1	1,14E-01	1,027E-01	-9,72
333,15	18,62	1,54E-01	1,127E-01	-26,78
Xm (%) :				5,25
Em (%) :				17,27

Etil Linoleato (eC18:2)

k =9,83 a=-4119 b=-47,58 calculados por contribuição de grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _l (%)
313,15	9,99	0,033	2,152E-02	-35,23
313,15	10,86	0,053	4,252E-02	-20,03
313,15	11,47	0,047	5,762E-02	23,86
313,15	12,09	0,086	7,314E-02	-15,35
323,15	11,3	0,013	7,656E-03	-42,40
323,15	12,12	0,020	1,953E-02	-2,05
323,15	13,06	0,040	3,801E-02	-4,69
323,15	14,05	0,060	6,086E-02	1,75
323,15	14,77	0,100	7,894E-02	-20,82
323,15	15,28	0,126	9,232E-02	-26,90
333,15	13,39	0,013	1,082E-02	-18,63
333,15	14,17	0,027	2,050E-02	-22,91
333,15	14,82	0,053	5,577E-02	67,82
333,15	16,97	0,086	7,819E-02	-9,51
Xm (%) :				-7,82
Em (%) :				18,78

EPA (eC20:5)

k = 16,3713 a=-8199 b=-78,6 dados por cont grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _j (%)
313,15	7,49	0,002	0,0000	100,00
313,15	9,03	0,003	0,0001	97,23
313,15	9,97	0,019	0,0031	83,44
313,15	10,98	0,035	0,0119	66,35
313,15	12	0,050	0,0257	48,88
313,15	12,84	0,062	0,0406	34,91
313,15	14,04	0,095	0,0669	29,27
313,15	14,48	0,141	0,0781	44,71
313,15	14,87	0,146	0,0886	39,19
323,15	12,03	0,012	0,0026	78,21
323,15	13,04	0,026	0,0094	63,06
323,15	14,08	0,038	0,0223	41,78
323,15	14,89	0,053	0,0367	30,13
323,15	15,99	0,068	0,0627	7,18
323,15	16,96	0,107	0,0919	14,40
333,15	12,18	0,004	0,0001	97,42
333,15	12,99	0,006	0,0006	90,27
333,15	14,08	0,014	0,0032	76,13
333,15	15,18	0,025	0,0104	57,90
333,15	15,96	0,033	0,0195	41,01
333,15	17,04	0,050	0,0387	22,01
333,15	18,05	0,061	0,0644	-5,95
333,15	19,04	0,083	0,0978	-17,35
333,15	20	0,108	0,1384	-27,93
				X _m (%)
				46,34
				E _m (%)
				50,61

DHA (eC22:6)

k = 17,8845 a=-9799 b=-84,34 , dados por cont grupos

T(K)	P(MPa)	Y exp (kg/kg CO ₂)	Y calc (kg/kg CO ₂)	X _i (%)
313,15	9,03	0,005	1,924E-05	-99,60
313,15	10,06	0,013	1,233E-03	-90,48
313,15	11,05	0,023	4,809E-03	-78,80
313,15	11,91	0,036	9,835E-03	-72,41
313,15	13,12	0,045	1,990E-02	-56,13
313,15	13,93	0,059	2,861E-02	-51,63
313,15	14,97	0,074	4,212E-02	-42,87
313,15	16,08	0,099	5,948E-02	-39,82
313,15	16,85	0,105	7,333E-02	-29,84
323,15	11,19	0,005	1,305E-04	-97,32
323,15	12,3	0,011	1,440E-03	-86,33
323,15	13,3	0,018	4,929E-03	-72,35
323,15	14,44	0,029	1,253E-02	-57,03
323,15	15,5	0,037	3,891E-02	4,41
323,15	16,56	0,054	3,891E-02	-28,31
323,15	17,38	0,068	5,384E-02	-20,88
323,15	18,56	0,086	8,031E-02	-6,48
333,15	13,23	0,005	3,086E-04	-93,65
333,15	14,21	0,011	1,489E-03	-85,87
333,15	15,29	0,022	5,028E-03	-77,02
333,15	16,39	0,023	1,240E-02	-45,33
333,15	17,31	0,033	2,239E-02	-32,58
333,15	18,37	0,045	3,908E-02	-12,29
333,15	19,22	0,059	5,700E-02	-3,63
333,15	20,23	0,066	8,408E-02	26,56
333,15	21,07	0,079	1,118E-01	40,79
			X _m (%)	-46,49
			E _m (%)	52,02
retirando-se os pontos errados:				-25,22 30,74

ANEXO D: Solubilidade calculada pela equação de Peng-
Robinson com K_{aij} ajustado aos pontos pseudo-
experimentais

Sistema CO₂ - Ácido Láurico (C12)

T(K)	P(MPa)	y sol (pesado exp)	y sol (exp)	y sol (calc)	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
308	13,69	0,0047	0,0092	0,0060	37,51	34,47
308	26,9	0,0310	0,0747	0,0110	64,52	85,27
318	14,2	0,0049	0,0066	0,0082	-19,49	-25,12
318	20,7	0,0149	0,0989	0,0200	-0,94	79,73
333,15	13,27	0,0048	0,0007	0,0017	-120,99	-145,83
333,15	16,81	0,0048	0,0050	0,0070	-19,08	-39,14
333,15	20,39	0,0140	0,0117	0,0139	0,10	-19,15
333,15	22,69	0,0241	0,0194	0,0189	5,82	2,62
333,15	24,64	0,0246	0,0407	0,0234	8,81	42,56
353,15	15,38	0,0044	0,0005	0,0016	-272,36	-219,32
353,15	20,15	0,0045	0,0052	0,0070	-27,93	-34,96
353,15	25,19	0,0147	0,0162	0,0172	7,93	-6,20
353,15	27,65	0,0245	0,0314	0,0238	13,47	24,31
353,15	30	-	-	0,0314		
353,15	38	-	-	0,0611		
353,15	42	-	-			
313	9,1	0,0043	0,0007	0,0007	-162,87	-8,79
313	11	0,0043	0,0041	0,0045	-36,73	-10,85
313	15	0,0143	0,0110	0,0119	-15,77	-8,08
313	15	0,0143	0,0108	0,0119	-15,77	-10,08
313	15,1	0,0144	0,0111	0,0121	-15,46	-8,67
313	20	0,0143	0,0248	0,0201	-4,07	18,90
313	24,8	0,0244	0,0573	0,0275	3,15	52,05

X_m (%) : -59,25

E_m (%) : 66,39

K_{aij}= 0,072174

S= 0,05098

Sistema CO₂ - Ácido Mirístico (C14)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol} PSE	Y _{sol} EXP	Y _{sol} CALC	X _i (%) _{pse}	X _i (%) _{exp}
323	15,2	0,0036	0,0058	0,0048	-30,36	17,74
323	20,7	0,0083	0,0094	0,0099	-18,79	-4,73
323	27,6	0,0141	0,0143	0,0146	-3,63	-2,47
328	14,4	0,0023	0,0010	0,0028	-23,70	-195,26
328	26,6	0,0146	0,0135	0,0143	2,28	-5,75
333	15,2	0,0024	0,0040	0,0027	-15,50	32,71
333	20,7	0,0085	0,0079	0,0085	-0,07	-7,74
333	27,6	0,0170	0,0231	0,0151	11,21	34,59
X _m (%) :					-9,82	-16,36
E _m (%) :					13,19	37,62

K_{aij}= 0,08025
S= 0,03216

Sistema CO₂ - Ácido Palmítico (C16)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol} PSE	Y _{sol} EXP	Y _{sol} CALC	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
318	13,8	0,000848	0,000892	0,0017	-105,45	-95,32
318	27,5	0,002726	0,003947	0,0036	-33,86	7,57
318	41,4	0,004291	0,003947	0,0035	18,49	11,40
328	13,8	0,000709	0,000687	0,0010	-46,64	-51,50
328	27,8	0,004362	0,008066	0,0045	-2,11	44,78
328	34,5	0,005896	0,013044	0,0048	18,71	63,25
		Xm (%) :		-25,14		-3,30
		Em (%) :		37,54		29,75

K_{aij}= 0,101191
S= 0,228425

Sistema CO₂ - Ácido oleico (C18:1)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol} PSE	Y _{sol} EXP	Y _{sol} CALC	X ₁ (%) pse	X ₁ (%) exp
313	13,8	0,0064	0,0009	0,0073	-14,13	-718,38
313	20,7	0,0159	0,0023	0,0145	8,79	-519,15
313	27,6	0,0258	0,0033	0,0182	29,36	-456,75
323	13,8	0,0031	0,0005	0,0037	-17,70	-692,24
323	20,7	0,0137	0,0023	0,0137	0,58	-484,36
323	27,6	0,0259	0,0036	0,0217	16,50	-504,35
333	13,9	0,0009	0,0001	0,0014	-47,23	-1761,68
333	20,6	0,0104	0,0012	0,0108	-4,26	-816,12
333	27,6	0,0245	0,0031	0,0228	6,70	-632,27
313,15	15,39	0,0085	0,0085	0,0092	-8,97	-8,70
313,15	20,02	0,0149	0,0148	0,0139	6,46	5,92
313,15	24,99	0,0220	0,0218	0,0172	21,73	21,07
313,15	30	0,0294	0,0330	0,0189	35,63	42,72
333,15	20,4	0,0100	0,0104	0,0105	-4,73	-0,68
333,15	24,92	0,0187	0,0182	0,0181	3,34	0,56
333,15	30,02	0,0298	0,0284	0,0273	8,48	3,84
353,15	20,95	0,0048	0,0068	0,0055	-15,88	18,63
353,15	25,7	0,0135	0,0145	0,0138	-2,23	4,72
353,15	29,34	0,0225	0,0256	0,0229	-1,67	10,71

Xm (%) : 1,09
Em (%) : 13,39

Ka_{ij}= 0,059745
S= 0,03437

-341,40
352,78

Sistema CO₂ - Ácido Linoleico (C18:2)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol PSE}	Y _{sol EXP}	Y _{sol CALC}	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
323	13,8	0,0004	0,0004	0,0013	-204,94	-213,09
323	20,7	0,0028	0,0025	0,0032	-15,05	-26,47
323	27,6	0,0061	0,0042	0,0038	38,62	11,32
333	13,9	0,0001	0,0002	0,0007	-399,82	-294,24
333	20,6	0,0028	0,0028	0,0031	-13,58	-10,65
Xm (%) :						-177,71
Em (%) :						185,25

Kaij= 0,092338
S= 0,1789

Sistema CO₂ - Metil Miristato (mC14)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol PSE}	Y _{sol EXP}	Y _{sol CALC}	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
333,15	11,88	0,0019	0,0019	0,0031	-64,33	-65,72
333,15	12,66	0,0044	0,0047	0,0047	-8,51	-0,31
333,15	13,45	0,0082	0,0094	0,0064	22,20	32,05
343,15	13,22	0,0018	0,0019	0,0038	-105,46	-100,79
343,15	14,18	0,0040	0,0038	0,0055	-38,08	-47,12
343,15	15,97	0,0114	0,0066	0,0091	20,04	-37,95
313,15	17	0,0173		0,0110	36,57	
K _{aij} =		0,122229		X _m (%)	-12,51	-21,98
S=		0,122223		E _m (%)	63,2	68,39

Sistema CO₂ - Metil Palmitato (mC16)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol} PSE	Y _{sol} EXP	Y _{sol} CALC	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
323,15	12,02	0,0066	0,0060	0,0072	-9,32	-19,58
323,15	13,49	0,0192	0,0200	0,0123	35,85	38,29
333,15	13,29	0,0028	0,0030	0,0051		-70,72
333,15	14,14	0,0062	0,0070	0,0080	-29,50	-14,17
333,15	15,01	0,0112	0,0090	0,0111	0,58	-23,32
333,15	16	0,0186	0,0190	0,0146	21,38	23,14
343,15	15,77	0,0046	0,0050	0,0079		-58,08
343,15	16,97	0,0096	0,0080	0,0120	-25,33	-50,48
343,15	18,29	0,0176	0,0180	0,0171	2,82	5,11
343,15	18,5	0,0191	-	0,0179	6,07	
K _{aij} = 0,072416		X _m (%)		0,25		-16,98
S= 0,11539		E _m (%)		13,08		30,29

Sistema CO₂ - Metil Estearato (mC18)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol PSE}	Y _{sol EXP}	Y _{sol CALC}	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
333,15	17,26	0,0123	0,0127	0,0081	34,27	36,32
333,15	17,87	0,0151	0,0159	0,0087	42,44	45,50
343,15	17,48	0,0052	0,0053	0,0068	-30,76	-28,35
343,15	18,29	0,0075	0,0074	0,0080	-6,33	-7,23
343,15	19,73	0,0126	0,0138	0,0098	22,29	28,87
343,15	20,42	0,0155	0,0191	0,0106	31,90	44,56
					X _m (%)	11,73
					E _m (%)	40,61
						23,85

Kaij= 0,081783
S= 0,2488

Sistema CO₂ - Metil Oleato (mC18:1)

T(K)	P(MPa)	Y sol PSE	Y sol EXP	Y sol CALC	X ₁ (%) pse	X ₁ (%) exp
313,15	9,53	0,0027	0,0038	0,0035	-26,97	8,47
313,15	10,05	0,0049	0,0067	0,0050	-2,44	24,57
313,15	10,52	0,0068	0,0086	0,0061	9,86	28,64
313,15	11,14	0,0091	0,0133	0,0073	20,61	45,57
313,15	11,65	0,0110	0,0171	0,0080	27,15	53,26
313,15	11,85	0,0117	0,0200	0,0083	29,36	58,64
323,15	11,51	0,0026	0,0019	0,0034	-30,42	-75,93
323,15	13,05	0,0074	0,0067	0,0071	4,44	-6,37
323,15	14,72	0,0133	0,0162	0,0101	24,19	37,75
333,15	13,52	0,0030	0,0019	0,0039	-31,49	-106,66
333,15	14,88	0,0066	0,0048	0,0070	-7,48	-47,94
333,15	15,74	0,0093	0,0076	0,0090	3,29	-17,50
343,15	15,16	0,0030	0,0029	0,0041	-40,51	-45,23
343,15	16,53	0,0060	0,0048	0,0071	-18,14	-48,18
343,15	17,88	0,0099	0,0076	0,0102	-3,28	-33,67
343,15	18,99	0,0136	0,0124	0,0127	6,03	-2,93
343,15	20	0,0172	0,0200	0,0150	12,98	25,04
X _m (%)						-6,03
E _m (%)						39,2

Kaij= 0,072417
S= 0,052275

Sistema CO₂ - Etil Estearato (eC18)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol} PSE	Y _{sol} EXP	Y _{sol} CALC	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
313,15	8,94	0,0008	0,0010	0,0012	-42,11	-24,82
313,15	9,8	0,0035	0,0029	0,0036	-2,49	-24,35
313,15	10,95	0,0063	0,0038	0,0052	18,31	-35,01
313,15	12,66	0,0096	0,0115	0,0062	35,68	46,22
313,15	13,22	0,0105	0,0134	0,0063	40,17	52,91
323,15	10,06	0,0004	0,0010	0,0006	-46,61	37,52
323,15	10,96	0,0015	0,0019	0,0020	-33,92	-4,40
323,15	12,05	0,0036	0,0029	0,0041	-14,57	-44,77
323,15	13,17	0,0059	0,0048	0,0058	1,41	-22,18
323,15	14,04	0,0076	0,0067	0,0068	11,14	-1,22
323,15	15	0,0094	0,0096	0,0075	20,20	21,53
323,15	15,94	0,0110	0,0143	0,0080	27,92	44,44
333,15	12,06	0,0010	0,0010	0,0015	-53,69	-53,17
333,15	13,1	0,0022	0,0019	0,0030	-39,93	-59,41
333,15	14,01	0,0036	0,0048	0,0046	-28,66	2,89
333,15	15,05	0,0054	0,0038	0,0063	-16,56	-65,55
333,15	16,04	0,0072	0,0057	0,0077	-6,27	-33,92
333,15	16,87	0,0087	0,0086	0,0086	1,46	-0,07
333,15	18,26	0,0112	0,0143	0,0098	12,94	31,83

X_m (%) -6,08 -6,92
E_m (%) 23,9 31,91

K_{aij}= 0,081695
S= 0,026588

Sistema CO₂ - Etil Oleato (eC18:1)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol PSE}	Y _{sol EXP}	Y _{sol CALC}	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
323,15	12,05	0,0032	0,0029	0,0050	-58,02	-75,73
323,15	13,01	0,0059	0,0057	0,0069	-16,57	-20,36
323,15	14,05	0,0095	0,0086	0,0084	11,13	2,16
323,15	14,76	0,0119	0,0115	0,0092	23,01	19,75
323,15	15,43	0,0143	0,0172	0,0098	31,80	43,06
323,15	15,95	0,0162	0,0200	0,0102	37,50	49,35
333,15	13,03	0,0013	0,0019	0,0035	-172,72	-82,64
333,15	14,08	0,0030	0,0029	0,0057	-90,54	-99,23
333,15	15,1	0,0053	0,0048	0,0077	-45,75	-62,32
333,15	15,9	0,0075	0,0067	0,0092	-22,59	-37,09
333,15	17,12	0,0112	0,0115	0,0110	1,85	4,24
333,15	18,1	0,0144	0,0162	0,0121	15,90	25,24
333,15	18,62	0,0162	0,0220	0,0127	22,04	42,38

X_m (%) -20,23 -27,31
E_m (%) 42,26 43,35

K_{aij}= 0,08237188
S= 0,5746

Sistema CO₂ - Etil Linoleato (eC18:2)

T(K)	P(MPa)	Y _{sol} PSE	Y _{sol} EXP	Y _{sol} CALC	X ₁ (%) _{pse}	X ₁ (%) _{exp}
323,15	11,3	0,0017	0,0019	0,0029	-72,14	-50,58
323,15	12,12	0,0036	0,0029	0,0045	-24,83	-57,21
323,15	13,06	0,0062	0,0057	0,0060	4,11	-4,40
323,15	14,05	0,0092	0,0086	0,0071	22,43	17,09
323,15	14,77	0,0114	0,0143	0,0077	31,93	45,94
323,15	15,28	0,0129	0,0181	0,0081	37,47	55,41
333,15	13,39	0,0021	0,0019	0,0038	-76,20	-97,93
333,15	14,17	0,0036	0,0038	0,0052	-42,71	-35,57
333,15	14,82	0,0051	0,0076	0,0063	-22,94	17,91
333,15	16,97	0,0109	0,0124	0,0091	16,39	26,52

X_m(%) -7,03

E_m(%) 41,73

Ka_{ij}= 0,092461341

S= 0,14998

EPA (eC20:5)

T(K)	P(MPa)	$Y_{sol\ PSE}$	$Y_{sol\ EXP}$	$Y_{sol\ CALC}$	$X_1(\%)_{pse}$	$X_1(\%)_{exp}$
333,15	15,18	0,0014	0,0033	0,0040	-187,98	-21,23
333,15	15,96	0,0026	0,0044	0,0046	-77,02	-4,42
333,15	17,04	0,0051	0,0066	0,0052	-1,67	20,71
333,15	18,05	0,0086	0,0081	0,0057	34,10	30,18
333,15	19,04	0,0130	0,0111	0,0059	54,48	46,59
333,15	20	0,0184	0,0144	0,0061	66,98	57,76

Kaij= 0,09002
S= 2,0266

$X_m(\%)$ **-5,55**
 $E_m(\%)$ 21,11

ANEXO E: Artigos publicados e apresentados em
congresso

E1- 6th Meeting on Supercritical Fluids,
Nottingham, Inglaterra, 9-12/04/1999

E2- Enpromer – Florianópolis, 1999

E3 – III EESPN –0 Rio de Janeiro, 30/11 a
02/12/1999

E4 – 5th International Symposium on supercritical
Fluids, Atlanta, USA, 08*12/04/2000

Group Contribution Method for Estimating Thermodynamical Properties of Carotenoids and Fatty Acids

V. R. Vasconcellos¹, G. F. Silva² and F. A. Cabral^{1*}

* corresponding author. Address: LASEFI - DEA/FEA, State University of Campinas - UNICAMP, PO Box 6121 - Campinas, SP, Brazil, Zip Code: 13083-970. e-mail: cabral@ccet.fea.unicamp.br. Fax: +5519 788-4027
1. DEA/FEA/UNICAMP, 2. DEQ/CCET/UFES

ABSTRACT

In this work, it was made a comparative study of several methods for predicting thermodynamical properties (melting temperature, normal boiling temperature, critical temperature, critical pressure, critical volume and molar volume of the pure solid) of high molecular weight compounds (carotenoids and fatty acids). The analysis of the results show that there methods that can predict well these properties. For carotenoids, the best methods to predict properties are: for density, Immirzi and Perini; for melting temperature, Joback and Reid; for boiling temperature, Willman and Teja; for critical volume, Klinecicz and Reid; for critical pressure, Lydersen, for critical methods are, for melting and boiling temperature, Constantinou and Gani; for critical temperature Constantinou and Gani and Willman and Teja for critical pressure, Somayajulu and Joback and Reid for critical volume, there are little difference among the methods.

Key words: group contribution method, thermodynamical properties, carotenoids, fatty acids

INTRODUCTION

In the study of a chemical, biochemical or environmental system, knowledge of a variety of physical and chemical properties of pure compounds is required. However it is not possible to find reliable experimental values of these properties for the compounds of interest nor is it practical to measure the properties as the need arises. This is specially true when dealing with high molecular weight compounds such as carotenoids and fatty acids. Yet, for process simulation and design it is important to know some properties such as critical temperature, volume and pressure, boiling and melting points, among others. If these properties cannot be obtained experimentally, they must be estimated. For the estimation of physical and thermodynamic properties of pure compounds, group contribution methods are most widely used, since Lydersen (1), in 1955, a lot of different methods have been proposed like Joback and Reid (2), Klinecicz and Reid (3), Somayajulu (4), Constantinou and Gani (5), Tsiabogiannis(6), Willman and Teja (7), among others.

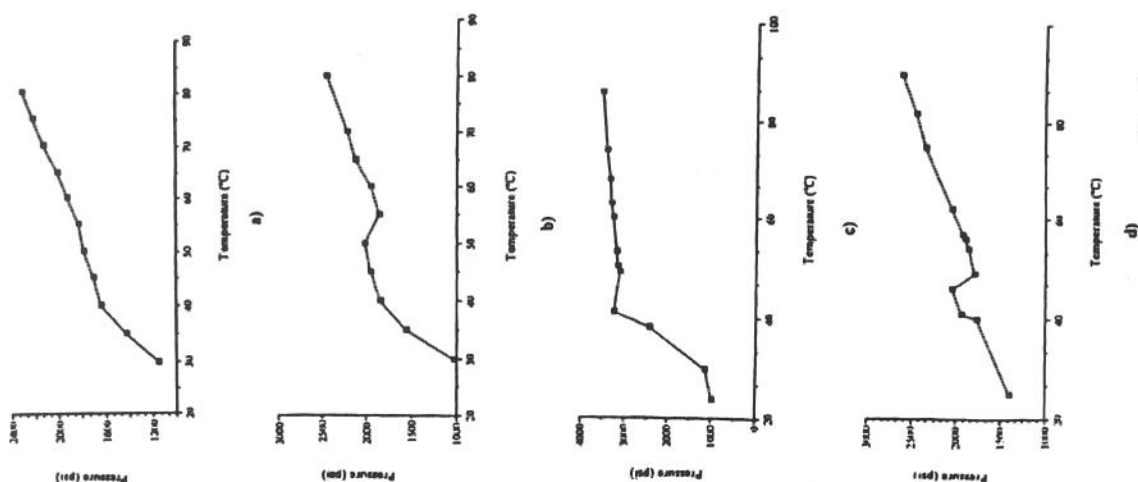


Fig. 3

In this work, we make a comparison of some methods to estimate critical properties, boiling and melting temperatures, density and vapor pressure for five different carotenoids, and 50 different fatty acids. Since the main idea is to analyze the behavior of the methods with high molecular weight compounds, there were selected saturated and unsaturated fatty acids with more than 10 carbons in the chain.

METHODOLOGY

Several methods were used to estimate the different properties. To estimate the density, it was used the method of Immirzi and Perini (8). For the melting temperature, T_m , the methods of Joback and Reid(2), Constantinou and Gani(5), Tsibanogiannis(6) *et al.*, and Willman and Teja (7); For the boiling temperature, T_b , the methods of Constantinou and Gani(5), and Joback and Reid (2); For the critical properties, the methods of Joback and Reid(2), Constantinou and Gani (5), Somayajulu (6), Lydersen (1), Klinecicz and Reid (3), Willman and Teja(7), and Fedors(9). In the method of Willman and Teja it is possible to calculate the boiling temperature through the effective carbon number (ECN). To calculate this, it was used a correlation between the ECN and the molecular weight, that figures in Tsibanogiannis (6).

Result Analysis

When the experimental value of the property is known, the results were analyzed through the relative deviation between the calculated and the experimental value (Eq. [1]).

When the experimental value is not available, it is rather hard to know if the value of a property obtained by one method corresponds to the reality or no. So, we have chosen to compare the methods among themselves and consider the mean as the most coherent value of a property, and so we have analyzed the validity of the different methods with the mean value as a reference. The mean value was calculated using Eq. [2].

$$X_i = 100 \cdot \left(\frac{Y_{cal} - Y_m}{Y_m} \right) \quad [1]$$

$$X_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_i| \quad [2]$$

Where, X_i stands for the relative deviation, Y_{cal} is the calculated value, Y_m is the experimental or mean value, and X_m is the mean of the relative deviations.

RESULTS AND DISCUSSION

In Table 1 it is shown the average absolute percent error (AAPE) for each method in estimating the properties for each class of compound

Density - The density was estimated for β -carotene and α -carotene, and, as we can see at table 1, the method of Immirzi and Perini predicts the experimental value (10) with a AAPE of 1.5%.

Melting Temperature - For carotenoids, as shown in table (1), the method of Joback and Reid with an AAPE of 14.68%, compared to experimental values (10). For fatty acids, the method of Constantinou and Gani was the best, comparing to experimental data (11). For saturated fatty acids, the method of Constantinou and Gani predicts really

good values, even for high molecular weight compounds. For monounsaturated compounds, it predicts reasonably well, and even for compounds with polyunsaturated, the AAPE was of 12%, which is not very high.

Table 1- Average absolute percent error for the different methods in estimation of the properties

Property	Methods						
	Mean percentual deviation (%)						
Saturated fatty acids	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
T_m	1.152*	35.98*					
T_b	2.598*	11.36*					
T_c	3.008	16.81	5.468	3.687	5.235	4.755	
P_c	12.13	13.17	51.68	16.60	8.844		
Unsaturated fatty acids							
T_m	12.42*	136.0*					
T_b	17.08*	43.63*					
T_c	8.004	28.07	13.75	7.540	9.345	21.2	
P_c	10.66	6.869	33.27	10.05	6.633		
Carotenoids							
Density							1.5*
T_m	21.21*	14.68*					
T_b	15.79	31.88					
T_c	13.46	35.87	3.688	10.92	6.694	6.498	
P_c	28.62	14.94	31.17	12.04	14.13		

M1- Constantinou and Gani
M2-Joback and Reid
M3-Klinecicz and Reid
M4- Willman and Teja
M5-Somayajulu
M6 - Tsibanogiannis
M7 - Immirzi and Perini
*compared with experimental values

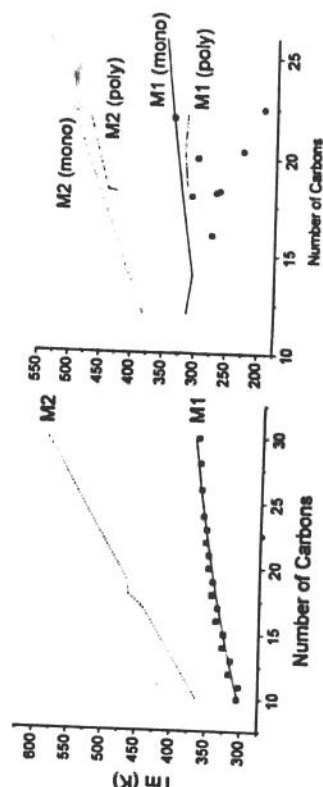


Figure 1 T_m of saturated fatty acids. ■ Experimental data (11)

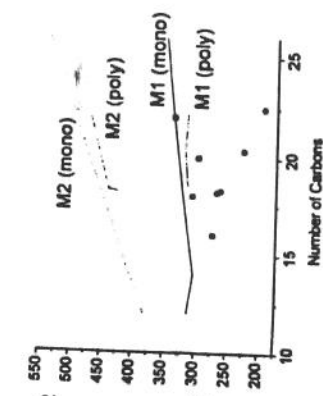


Figure 2 T_m of unsaturated fatty acids. ■ Exp data(11); ■ monounsaturated compounds • polyunsaturated compounds

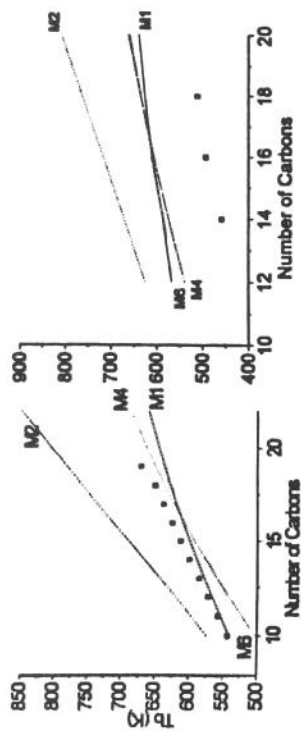


Figure 3 Tb of saturated fatty acids
■ Experimental data (11)

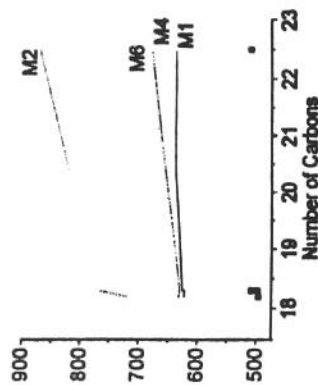


Figure 5- Boiling temperature of polyunsaturated fatty acids ■ Experimental data (11)

Normal Boiling Temperature — As seen in table 1, the method of Tsibanogiannis *et al.* is the one that approximates better to the mean value for Carotenoids. For fatty acids, as seen in table 1 and figure 3, for saturated compounds, with less than 16 carbons, the method of Constantinou and Gani predicts very well. But for compounds with higher molecular weight, the method of Willman and Teja predicts results more close to the experimental ones (11). For monounsaturated compounds, (Figure 4), the method of Constantinou and Gani, Willman and Teja, and Tsibanogiannis presented very close results. For compounds up to 18 carbons, Willman and Teja has presented a little better results and for compounds with more than 18 carbons, it seems that Constantinou and Gani predicts somewhat better than the other ones, that seem to superestimate a little more the property. For polyunsaturated compounds, (figure 5, table 1), the situation is very much alike. None of the methods were real good, but Constantinou and Gani seems to estimate a little better than the others.

Critical Temperature — For carotenoids, as seen in table 1, the method of Klinecicz and Reid is the one that has presented results closest to the mean value. For saturated fatty acids, saturated and unsaturated compounds, the Joback and Reid method presents results always with higher values than the others, that presents similar values. As seen in Table 1, the methods that presents values closest to the mean, are Constantinou and Gani and Willman and Teja.

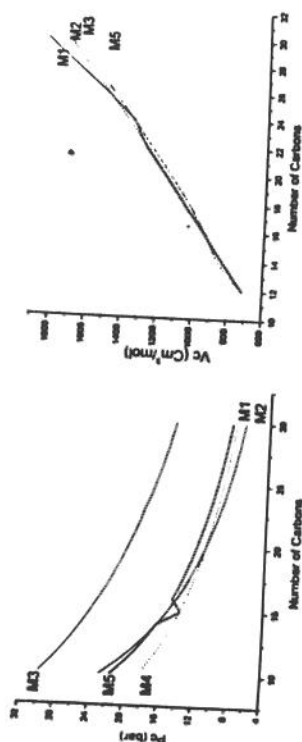


Figure 6 - Critical Pressure for Saturated fatty acids

Figure 7 -Critical volume for monounsaturated fatty acids

Critical Volume — For carotenoids, or fatty acids, the results of the methods of Joback and Reid, Tsibanogiannis, Klinecicz and Reid, and Somayajulu were very close to each other. Figure 7 shows the results for monounsaturated fatty acids. For polyunsaturated compounds, the results had differed a lot (not shown here).

Critical Pressure — For Carotenoids, the best methods were Willman and Teja, Somayajulu and Joback and Reid. For fatty acids For unsaturated (Fig 6), we can see that the Klinecicz and Reid method presented results with higher values than the others, that presented similar values. As seen in table 1, the Somayajulu method was the one that gave results closest to mean values.

In a general way, it was observed that for unsaturated compounds the methods predicts worse results than for saturated ones for any property. And, increasing the number of unsaturated bonds, the values given by the different methods differ among each other and tend to get far from the experimental values.

CONCLUSION

For carotenoids, the best methods to predict properties are: for Density, Immirzi and Perini; for melting temperature, Joback and Reid, for boiling temperature, Willman and Teja; for critical temperature, Klinecicz and Reid; for critical pressure, Lydersen, for critical volume, there is no difference among the methods. For fatty acids, the best predicting methods are, for melting and boiling temperature, Constantinou and Gani; for critical temperature Constantinou and Gani and Willman and Teja; for critical pressure, Somayajulu and Joback and Reid for critical volume, there little difference among the methods.

Notation

T_m melting temperature
T_b boiling temperature
T_c critical temperature
P_c critical pressure
V_c critical volume

REFERENCES

- (1) A.L. Lydersen, 1955. *apud* in Klinecicz e Reid (07).
- (2) K.G. Joback, R.C. Reid, *Chem. Eng. Comm.*, 1987, 57, 233
- (3) K. M Klinecicz, R. C Reid, *AIChE J.*, 1984, 30, 137
- (4) Somayajulu, G. R. *Journal of Chem. and Eng. Data*, 1989, 34, 106.
- (5) L. Constantinou, R. Gani, *AIChE J.*, 1994, 40, 1697.
- (6) I.N. Tsibanogiannis, N.S. Kalospiros, D.P. Tassios, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995 34, 997.
- (7) B. Willman, A. S Teja, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, 24, 1033.
- (8) A. Immirzi, B. Perini, *Acta Crystallographica*, 1977, A 33, 216.
- (9) R. F. Fedors, 1982. *apud* in Klinecicz e Reid (07).
- (10) R.C. Weast, M.J. Astle, 1988. CRC - Handbook of data on organic compounds, Vols. I and II, CRC Press, Inc., Florida.
- (11) Fatty Acid Data Book - Unichema International 2nd edition, October 1987

Influence of Supercritical Carbon Dioxide and Propane on the Solubility and Viscosity of systems containing Hydrogen and Triglycerides (Soybean Oil)

Eckhard Weidner, Dieter Richter

Universität Bochum, Process Technology, IB6/126, Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum
E-mail: weidner@vtp.ruhr-uni-bochum.de, Fax: 0049 234 7094277

INTRODUCTION

For the successful design of many high pressure processes as chemical and enzymatic reactions in supercritical fluids, crystallisations, powder generation or extractions with supercritical fluids, the application of mixtures of gases is imperative. A prominent example for the special benefits connected with the use of gas mixtures is the hydrogenation of vegetable oils in presence of a near-critical solvent. Reaction time and yield are improved dramatically if the hydrogenation is carried out in presence of carbon dioxide resp. propane. Published data indicate, that the results obtained with the two gases (CO₂ and C₃H₈) differ widely (1), (2). The reason therefore is not quite clear. In search for explanations it is recommendable to start investigating phase behavior and fluiddynamic properties of the systems. First results of such a study are presented.

If a mixture of gases is used for processing of high molecular substances, the result is a ternary, in most cases however a quaternary or multinary system. The thermodynamic and fluiddynamic behaviour of such a complex mixture of molecules is widely unknown, almost unpredictable and therefore must be investigated experimentally.

EXPERIMENTAL METHODS

For this purpose a special apparatus (figure 1) was developed, which allows to measure data on viscosity, rheological behaviour, density and phase equilibria of the coexisting phases.

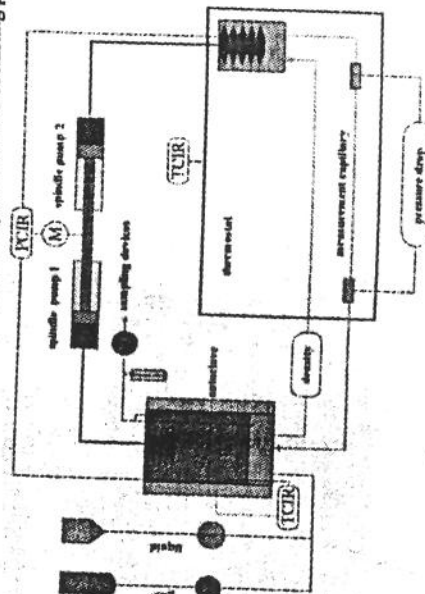


Figure 1: Flow sheet of the apparatus

Solubilidade de Ácidos Graxos em Dióxido de Carbono Supercrítico

Vanessa Rosas Vasconcellos e Fernando Antônio Cabral*

* autor para correspondência

LASEFI – DEA - FEA, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
Caixa Postal 6121 - Campinas, SP, Brasil, CEP: 13083-970.
e-mail: cabral@ceres.fea.unicamp.br. Fax: +5519 788-4027

Resumo

Nas últimas décadas, os processos de separação que utilizam como solvente o dióxido de carbono supercrítico mereceram destaque especial, como alternativa aos processos convencionais de separação de compostos oriundos de materiais biológicos e de interesse na área de alimentos, pois o produto final assim obtido é isento de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos organismos de saúde, e é de excelente qualidade.

O dióxido de carbono supercrítico apareceu como um solvente ideal para uma variedade de aplicações devido a ser inerte, atóxico, de baixo custo e apresentar baixa temperatura crítica, podendo ser empregado para produtos termolábeis, além de ser pouco agressivo ao meio ambiente. Na área de fracionamento e desacidificação de óleos ainda apresenta uma outra vantagem, que é causar baixa taxa de oxidação.

Mas, para ampliar a gama de aplicações industriais, e para melhorar a performance da separação, é necessário um maior conhecimento de propriedades dos compostos, e saber como correlacioná-las com a temperatura e pressão. Neste sentido, o conhecimento da solubilidade de solutos no solvente em questão, é uma das propriedades mais importantes. A solubilidade de um material puro em dióxido de carbono supercrítico é um pré-requisito para prever a eficiência da separação. Devido à grande variedade de compostos de interesse na área de alimentos e baixa disponibilidade de dados em literatura, é de grande interesse ter à disposição uma metodologia que possibilite a estimativa da solubilidade de um composto conhecendo-se apenas sua estrutura molecular.

Assim, neste trabalho, foi realizado um estudo de solubilidade de ácidos graxos (ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico) em gás carbônico supercrítico. Os dados experimentais de solubilidade dos seis ácidos graxos foram correlacionados com sucesso através da equação de Chrastil. Os parâmetros da equação foram então relacionados aos grupos presentes nas moléculas, segundo a metodologia de contribuição de grupos. Desta forma, é possível a predição de tais parâmetros para outros compostos da mesma família química, conhecendo-se apenas a estrutura molecular.

Prediction of Solubility of Fatty Acids and Fatty Acids Esters in Supercritical Carbon Dioxide

Vanessa Rosas Vasconcellos and Fernando Antônio Cabral*

* To whom correspondence should be addressed

LASEFI – DEA — FEA, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,
Caixa Postal 6121 - Campinas, SP, Brasil, CEP: 13083-970.
e-mail: cabral@ceres.fea.unicamp.br. Fax: +55 19 788-4027

Abstract

Since the experimental approach to supercritical fluid extraction is understandably complex and time consuming, it is of paramount importance to dispose of theoretical methods which can be used to evaluate how the solubility of a solute varies with pressure and temperature of a fluid in the supercritical range. For modeling the phase equilibrium, different equations of state can be used. The problem that appears most frequently is the lack of physico-chemical properties of the solute (critical properties, acentric factor, molar volume, vapor pressure). Therefore, modeling the solubility of solids and liquids in supercritical fluid using density instead of pressure as the independent variable is very interesting, because it does not require the mentioned physical properties. Several empirical density-based correlations have been proposed. The method proposed by Chrastil, in 1982, which correlates experimental data through the estimation of three parameters, is one of the most successful, and has been used to correlate experimental data of different substances in supercritical gases, specially for modeling solubility of oils and its components. Review of literature on edible oils points to strong interest in purification and fractionation processes involving near-critical and supercritical fluids. Potential applications range from extraction of vegetable oils from various crops such as soybeans and canola to fractionation of alkyl esters derived from fish oils, resulting in concentration of individual ω -3 fatty acids. In this work, we have used the model developed by Chrastil to correlate experimental solubility data of fatty acids and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. The results shows that there is a linear tendency in the behavior of the parameters with the increase of the molecular weight. This suggests that group contribution methods could be used to predict these parameters, and in this way, it would be possible to predict solubility of substances in supercritical CO₂ in the lack of experimental data.

Prediction of Solubility of Fatty Acids and Fatty Acids Esters in Supercritical Carbon Dioxide

Vanessa R. Vasconcellos and Fernando A. Cabral*

Address: LASEFI — DEA / FEA — UNICAMP PO Box 6121
Campinas, SP, Brazil. Zip Code: 13083-970. Fax: +55 19 788-4027
e-mail: vanessa@ceres.fea.unicamp.br / cabral@ceres.fea.unicamp.br

Abstract

In this work, we have used the model developed by Chrastil to correlate experimental solubility data of fatty acids and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. The results show that there is a linear tendency in the behaviour of the parameters with the increase of the molecular weight. This suggests that group contribution methods could be used to predict these parameters, and in this way, it would be possible to predict solubility of substances in supercritical CO₂ in the lack of experimental data

Introduction

Since the experimental approach to supercritical fluid extraction is understandably complex and time consuming, it is of paramount importance to dispose of theoretical methods which can be used to evaluate how the solubility of a solute varies with pressure and temperature of a fluid in the supercritical range.

For modelling the phase equilibrium, different equations of state can be used. The problem that appears most frequently is the lack of physico-chemical properties of the solute (critical properties, acentric factor, molar volume, vapor pressure).

Therefore, modelling the solubility of solids and liquids in supercritical fluid using density instead of pressure as the independent variable is very interesting, because it does not require the mentioned physical properties.

Several empirical density-based correlations have been proposed. The method proposed by Chrastil, in 1982, which correlates experimental data through the estimation of three parameters, is one of the most successful, and has been used to correlate experimental data of different substances in supercritical gases, specially for modelling

solubility of oils and its components. Review of literature on edible oils points to strong interest in purification and fractionation processes involving near-critical and supercritical fluids. Potential applications range from extraction of vegetable oils from various crops such as soybeans and canola to fractionation of alkyl esters derived from fish oils, resulting in concentration of individual ω -3 fatty acids.

Methods

Equation proposed by Chrastil:

$$C = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (1)$$

Where:

C stands for the solubility, (kg/m^3)

ρ stands for density of the mixture, (kg/m^3)

T stands for temperature, (K)

a , b , and k are parameters adjustable to the experimental data

These three parameters are adjusted to experimental data through linear regressions.

We have selected from literature^[2-8] experimental data of 6 fatty acids(lauric, myristic, palmitic, estearic, oleic, linoleic) and 7 fatty acids esters³ (methyl miristate, methyl palmitate, methyl esterarate, ethyl esterarate, methyl oleic, ethyl oleic, ethyl linoleic).

These experimental data have been adjusted with equation (1), and the parameters k , a and b have been determined (Table 1). Substituting these values in equation 1, we have calculated the solubility (Y_{calc}). The average percentual deviation, X_m , has been calculated:

$$X_m = \frac{1}{NED} \sum_1^{NED} \left(\frac{Y_{calc} - Y_{exp}}{Y_{exp}} \right) \times 100$$

This procedure can produce negative and positive deviations, so, it's useful to know also the absolute average percentual deviation, E_m :

$$E_m = \frac{1}{NED} \sum_i \left| \frac{Y_{calc} - Y_{exp}}{Y_{exp}} \right| \times 100$$

where:

NED is the number of experimental data

Y_{calc} is the calculated solubility

Y_{exp} is the experimental solubility

To evaluate the possibility of using group contribution methodology to estimate the parameters in eq. 1, the values of the adjusted parameters k , a and b has been plotted against the number of CH₂ liaisons.

Results

We have correlate solubility data of several fatty acids and fatty acids esters already published in literature, and in this way, we have estimated the three parameters of the Chrastil equation.

Substance	k	a	b	$X_m(\%)$	$E_m(\%)$
Lauric acid	9.72±0.60	-4698±255	-46.15±0.8	-15.30	24.40
Myristic acid	8.11±0.49	-6046±1489	-31.90±4.7	4.20	43.60
Palmitic acid	6.89±0.34	-4826±259	-19.44±8.79	16.0	38.90
Estearic acid	5.11±0.10	-29506±3906	58.6±12	-3.20	44.95
Oleic acid	9.58±0.4	-4210±273	-46.7±0.84	-5.45	7.33
Linoleic acid	11.75±0.9	-8990±4029	-47.99±12.7	-0.77	15.11
Methyl myristate	7.62±0.4	-1760±405	-39.4±1.2	4.5	13.9
Methyl Palmitate	10.97±1	-3292±360	-57.3±1.2	0.12	9.61
Methyl estearate	11.03±0.5	-2547±173	-57.9±1	5.5	13.8
Ethyl estearate	6.49±0.7	-3787±807	-30.8±0.53	1.8	22.9
Methyl oleate	8.73±0.5	-3787±807	-41.4±2.4	-13.0	20.1
Ethyl oleate	9.01±0.7	-2617±403	-46.8±1.25	-4.7	12.6
Ethyl linoleate	7.26±1.8	-3021±364	-40.7±1.1	-3.7	15.7

Plotting the estimated parameters in function of the number of CH₂ liaisons, we have found a linear correlation (Figures 1 to 6). This is strong evidence that group contribution methods can be used to estimate these parameters.

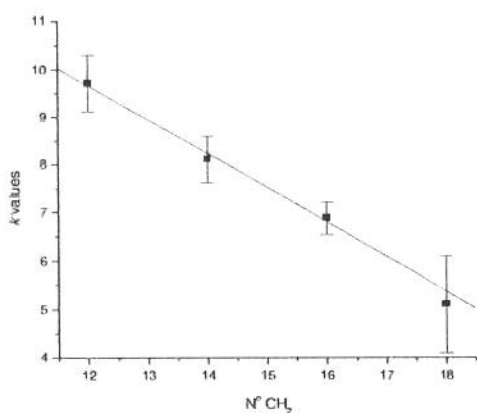


Figure1: Linear regression of the parameter k values for fatty acids

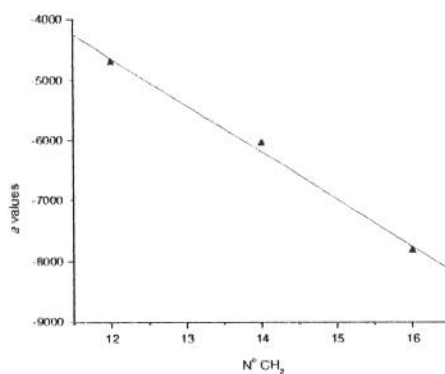


Figure 2: Linear regression of the parameter a values for fatty acids

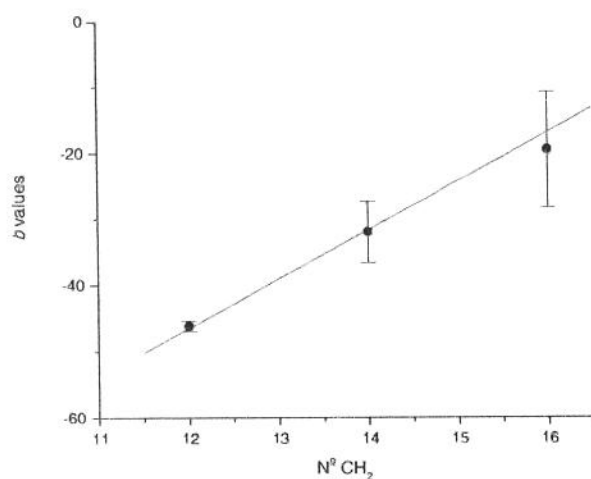


Figure 3: Linear regression of the parameter b values for fatty acids

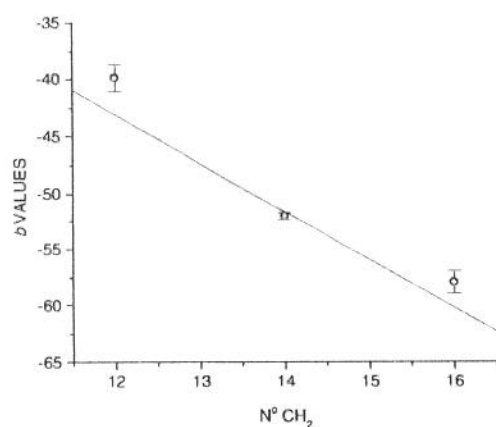
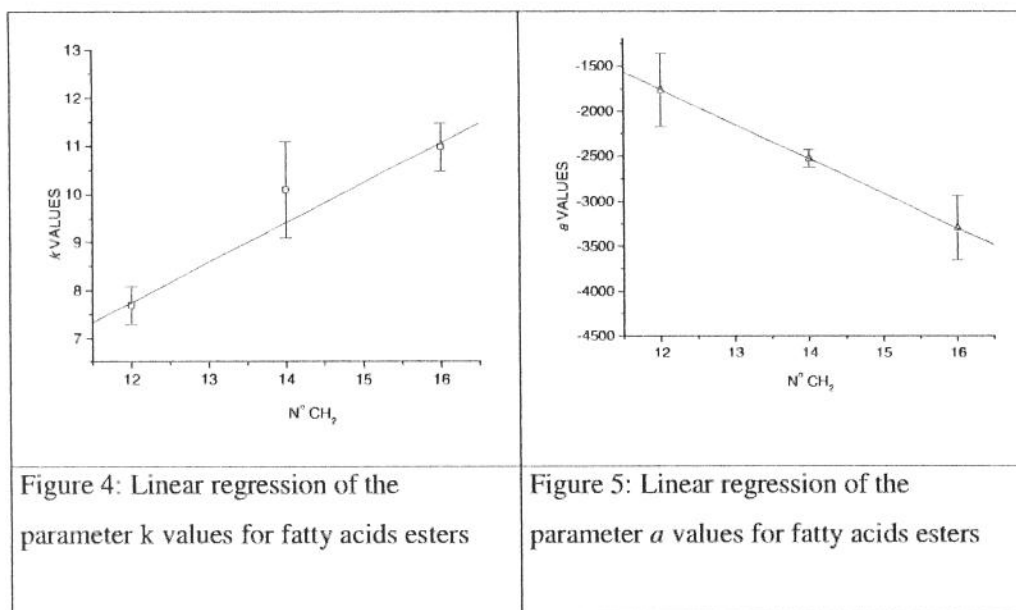


Figure 6: Linear regression of the parameter b values for fatty acids esters

Conclusions

Group contribution methods could be used to predict the parameters of the Chrastil equation, and in this way, it would be possible to predict solubility of substances in supercritical CO_2 in the lack of experimental data.

References

- (1) Chrastil, J. (1982). *Journal of Phys. Chem.*, 1982, **86**, 3016
- (2) Bharath, R.; Inomata, H.; Arai, K.; Shoji, K.; Noguchi, Y. *Fluid Phase Equilibria*, 1989, **50**, 315
- (3) Bharath, R.; Inomata, H.; Adschiri, T.; Arai, K. *Fluid Phase Equilibria*, 1992, **81**, 307
- (4) Bharath, R.; Yamane, S.; Inomata, H.; Adschiri, T.; Arai, K. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, **83**, 183
- (5) Maheshwari, P.; Nikolov, Z.L.; White, T.M.; Hartel, R., 1992, **69**, 1069-1076
- (6) Nilsson, Wb.; Gauglitz, J.R.; Hudson, J.K. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1991, **68**, 87
- (7) Brunetti, L.; Daghetta, A.; Fedeli, E.; Zanderighi, L., *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1989, **66**, 209
- (8) Liong, K.K.; Foster, N.R.; Ting, S.S.T., 1992, **31**, 400
- (9) Fatty Acid Data Book – Unichema International 2nd edition, October 1987