

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia de Alimentos

Departamento de Engenharia de Alimentos

**Extração de Pigmentos do Urucum
com CO₂ Supercrítico**

Gabriel Francisco da Silva

M.Sc. Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral

Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Gabriel Francisco da Silva aprovada pela Comissão Julgadora em 18 de junho de 1999.

Campinas, 18 de junho de 1999

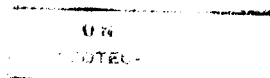


Prof. Dr. Fernando A. Cabral
Presidente da Banca

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos

Campinas

1999



UNICAMP	BC
N.º C.	
V.	
T.	BC/38639
	229/99
	X
F.	R\$ 11,00
DA	01/09/99
N.º C.	

CM-00125838-7

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

Si38e

Silva, Gabriel Francisco da

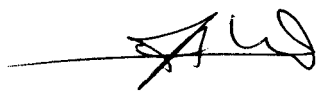
Extração de pigmentos do urucum com CO₂
supercrítico. / Gabriel Francisco da Silva. -- Campinas,
SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Fernando Antonio Cabral.

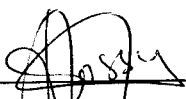
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Extração com fluido supercrítico. 2. Carotenóides.
3. *Bixa Orellana* L. 4. Solubilidade. 5. Urucuzeiro. I.
Cabral, Fernando Antonio. II.. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
III. Título.

Banca Examinadora



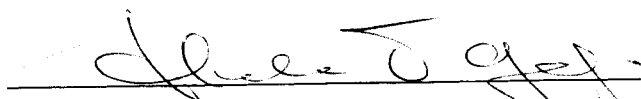
Prof. Dr. Fernando Atonio Cabral (Orientador)
(DEA/FEA/UNICAMP)



Prof. Dr. Michel François Fossy (Membro)
(DEQ/CCT/UFPB)



Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles (Membro)
(DEA/FEA/UNICAMP)



Profa. Dra. Helena Teixeira Godoy (Membro)
(DCA/FEA/UNICAMP)



Profa. Dra. Lirany Aparecida Guaraldo Gonçalves (Membro)
(DTA/FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed (Suplente)
(DTF/FEQ/UNICAMP)

Prof. Dr. Paulo Roberto Nogueira Carvalho (Suplente)
(ITAL)

Campinas, ____ de ____ de 1999

No vôo da Asa Branca

Rita de Cássia

Peguei o vôo da Asa Branca
E tive que partir
Coração em pedaços
Fingindo pra não desistir
A vontade e a coragem
Tudo na contramão
Deus sabe como deixei
O meu pequeno sertão

A saudade invade
Me fazendo lembrar
Da minha liberdade
De tudo que eu deixei por lá
Das vaquejada e forró
Eu vi o Sol clarear
Meu cantinho, minha casa
Minha rede a balançar

Mas, eu vou voltar, sei que eu vou voltar
Que eu encontre sorrindo
Quem ficou a chorar

Eu me sinto um pássaro sem poder voar
Ainda escuto ao longe o canto do sabiá
Tudo é fantasia ou pura ilusão
Não há nada que faça
Esquecer meu sertão

**Aos meus pais
(in memorium)**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral pela orientação, dedicação, apoio, sugestões e principalmente pela amizade e confiança na execução deste trabalho.

A minha esposa Maria das Graças e minhas filhas Gracielly, Gabrielly e Isabelly pelo incentivo, apreço, compreensão e carinho nas horas mais difíceis. Aos meus pais in memoriam Manoel Flor e Dorinha pelos ensinamentos da vida e aos meus irmãos Suzana, Matita, Gorete, Lourdes, Aida, Nino, Ronaldo e Rosana pelos incentivos.

Aos colegas França, Nádia, Antonio Pasquel e Alcilene pela amizade e sugestões durante a execução dos experimentos; Catarina, Andreza(Lia), Álvaro, Flávio(Aju), Eliana, Alessandra e Vera pela amizade e companhia na execução deste trabalho, e Líbia, Pedro, Fátima, Flávio(CG), Josivanda, Elcimar, Osvaldo e Gardênia pela amizade. Aos amigos Eliane, Laercio, Romildo(MA), Nazareno, Nagel, Dorivaldo, Claudia, Hamilton e Roberto pela amizade.

Aos professores Dona Neve, Lia, Lucinha, Zé Ernesto, Odelsia, Kepler, Michel, Paulo Pinto, Zé Américo, d'Ávila e Arivaldo pelos ensinamentos da vida.

Ao colega Maurício pelas fotos do equipamento, a técnica Ângela pelo auxílio na microscopia dos extratos, ao técnico Ari pela ajuda na montagem do equipamento, ao Laboratório de Óleos e Gorduras pelas análises de ácidos graxos dos extratos como também a técnica Rosana na execução destas análises, ao Prof. Dr. Lênio J. G. de Faria do DEQ/UFGA pelo fornecimento de sementes de urucum para execução de alguns experimentos, aos Profs. Dr. Leandro S. de Oliveira e Dra. Maria L. Passos do DEQ/UFMG pelo fornecimento do padrão de bixina e à White Martins pelo fornecimento do CO₂.

Aos professores Dra. Helena T. Godoy e Dr. Rahoma S. Mohamed pelas sugestões no Exame de Qualificação, as quais contribuíram muito para este trabalho.

A CAPES/PICDT pela bolsa, a FAPESP pelo financiamento do projeto, a UNICAMP pelo apoio e viabilidade na execução deste trabalho e a UFS pela minha liberação para desenvolver este trabalho.

SILVA, G. F., Extração de Pigmentos do Urucum com CO₂ Supercrítico, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP, p. 208, Campinas, 1999.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo principal a medida de solubilidade dos pigmentos presentes na semente do urucum (*Bixa orellana* L) em CO₂ supercrítico. Os pigmentos em maior concentração presentes nas sementes do urucum são os carotenóides bixina, cerca de 80% e a norbixina, cerca de 20%. O sistema de medida consiste basicamente de um extrator de leito fixo, um banho, uma bomba, um coletor, uma bomba peristáltica, um cilindro de CO₂ e válvulas. Os experimentos para obtenção da solubilidade da bixina e do óleo das sementes do urucum em CO₂ foram realizados nas condições de temperatura: 30, 35, 40, 45 e 50°C e de pressão: 100, 150, 200, 250, 300 e 350 bar, como também foi obtida a solubilidade da bixina pura em CO₂ a temperatura de 40°C nas pressões citadas acima. Os dados experimentais de solubilidade da bixina e do óleo foram ajustados à equação de Chrastil. Analisou-se também possíveis processos para extração dos pigmentos das sementes do urucum com CO₂ supercrítico, considerando o consumo energético para diversas condições de operação. Para o equilíbrio termodinâmico a mistura bixina pura/CO₂ foi considerada um sistema sólido-fluido; a equação de estado Peng-Robinson foi usada para o cálculo da fugacidade da fase fluida. Para o equilíbrio da mistura ternária bixina/óleo/CO₂ foi considerado um sistema líquido-fluido, neste caso foi utilizada a equação de estado Peng-Robinson para as duas fases. As propriedades críticas, a temperatura normal de ebulição, o fator acêntrico, o volume molar do sólido puro e a pressão de vapor dos pigmentos presentes nas sementes do urucum foram estimados por diversos métodos empíricos ou por contribuição de grupos. Foi feita também a cromatografia em camada delgada do extrato obtido pela extração em CO₂ e foi comparada com a bixina pura e com o extrato das sementes do urucum obtido em clorofórmio.

Palavras-chave: Extração com fluido supercrítico, Urucum, Carotenóides, Pigmentos, *Bixa orellana* L, Solubilidade.

SILVA, G. F., Annatto pigments extraction with supercritical CO₂, PhD Thesis in Food Engineering, Department of Food Engineering/FEA/UNICAMP, p. 208 Campinas, 1999.

Abstract

This work had as main goal the measure of the solubility of annatto (*Bixa Orellana* L.) seeds pigments in supercritical CO₂. The pigments in higher concentration in the annatto seed are the carotenoids bixin, about 80% and norbixin, about 20%. The system of measure consists, basically of an fix bed extractor, a bath, a bomb a collector flask, a peristaltic bomb, a CO₂ cylinder and valves. The experiments to obtain the bixin's and the annatto oil solubility in CO₂ were conducted in temperatures: 30, 35, 40, 45 and 50 °C and pressure: 100, 150, 200, 300, and 350 bar. The pure bixin solubility was obtained at the temperature of 40°C and the pressures above. The experimental data of the bixin and the oil were adjusted using the Chrastil equation. It was also analyzed possible process for extraction of the annatto pigments using supercritical CO₂ considering the energetic consumption for several operating conditions. For the thermodynamical equilibrium, the mixture bixin/CO₂ was considered a solid-fluid system; the Peng-Robinson equation of state was used to calculate the fugacity of the fluid phase. The mixture bixin/oil/CO₂ was considered a liquid-fluid system and the Peng-Robinson equation of state was used to calculate the fugacity of both phases. The critical properties, the normal boiling temperature, the accentric factor, the molar volume of the pure solid and the vapor pressure of the pigments that are present at the annatto were estimated by several methods (empiric or group contribution). It was also done a thin layer chromatography of the extract obtained by supercritical extraction and was compared with the pure bixin and with extract of the seed obtained with chloroform.

Keywords: Supercritical fluid extraction, Annatto, Carotenoids, Pigments, *Bixa orellana* L, Solubility.

Índice

1 - Introdução	1
2 - Revisão Bibliográfica	5
2.1 - O Urucum e Seus Pigmentos	5
2.1.1 - Introdução	5
2.1.2 - O Urucuzeiro (<i>Bixa orellana</i> L)	6
2.1.3 - Propriedades dos Pigmentos	8
2.1.4 - Uso e Comércio dos Pigmentos	14
2.2 - Processo de Extração dos Pigmentos	15
2.2.1 - Introdução	15
2.2.2 - Extração por Processos Mecânicos	15
2.2.3 - Extração por Solventes	16
2.3 - Extração com CO ₂ Supercrítico	18
2.3.1 - Introdução	18
2.3.2 - Propriedades dos Fluidos Supercríticos	18
2.3.3 - Extração com Co-Solvente	19
2.3.4 - Extração dos Pigmentos do Urucum com CO ₂ Supercrítico	19
2.4 - Modelagem Termodinâmica	22
2.4.1 - Introdução.	22
2.4.2 - Equações de Estado.	22
2.4.3 - Regra de Mistura Clássica	23
2.4.4 – Equilíbrio Líquido-Fluido Supercrítico	24
2.4.5 - Equilíbrio Sólido-Fluido Supercrítico	26

2.5 - Equação de Chrastil	28
3 - Material e Métodos	31
3.1 - Material e Sistema de Extração	31
3.1.1 - Sementes de Urucum	31
3.1.2 - Bixina Pura	31
3.1.3 - Dióxido de Carbono	32
3.1.4 - Produtos Químicos Diversos	32
3.1.5 - Sistema Experimental de Extração com Fluido Supercrítico	32
3.1.6 - Outros Equipamentos	35
3.2 - Procedimento Experimental	36
3.3 - Solubilidade da Bixina e do Óleo do Urucum	39
3.3.1 - Cálculo da Solubilidade da Bixina e do Óleo das Sementes	39
3.3.2 - Solubilidade da Bixina Pura	40
3.3.3 - Efeito dos Sólidos Solúveis da Semente, na Solubilidade da Bixina e Óleo em CO ₂	41
3.3.4 - Solubilidade da Bixina e do Óleo para Vários Lotes de Urucum	41
3.4 - Cromatografia em Camada Delgada	42
3.5 - Microscopia da Bixina	43
3.6 - Caracterização das Sementes do Urucum	44
3.6.1 - Diâmetro	44
3.6.2 - Umidade	44
3.6.3 - Porosidade e Densidade	45
3.6.4 - Teor de Bixina	45

3.6.5 - Teor de Óleo e Caracterização Quanto aos Ácidos Graxos	46
3.7 - Estimativa das Propriedades do CO ₂	48
3.8 - Modelagem Termodinâmica	49
3.9 - Ajuste da Solubilidade a Equação de Chrastil	50
3.10- Modelagem Termodinâmica	51
3.10.1-Cálculo do Equilíbrio Líquido-Fluido	51
3.10.2-Cálculo do Equilíbrio Sólido-Fluido	51
3.10.3-Estimativa dos Parâmetros de Interação	52
3.11- Otimização de Condições de Extração	53
4 - Resultados e Discussão	55
4.1 - Testes Preliminares	55
4.1.1 - Capacidade do Sistema	55
4.1.2 - Ajuste do Sistema	55
4.1.3 - Retirada de Amostras	57
4.1.4 - Tempo de Retirada de Amostra	59
4.1.5 - Comparação com os Dados da Literatura	60
4.2 - Caracterização das Sementes e do Óleo de Urucum	61
4.2.1 - Caracterização das Sementes	61
4.2.2 - Caracterização do Óleo das sementes e do Extrato	61
4.3 - Cromatografia em Camada Delgada	63

4.4 - Solubilidade da Bixina em CO ₂	64
4.4.1 - Solubilidade da Bixina Pura	64
4.4.2 - Solubilidade da Bixina das Sementes em CO ₂	65
4.4.3 - Efeito dos Sólidos da Sementes na Solubilidade da Bixina	69
4.4.4 - Solubilidade da Bixina para Vários Tipos de Sementes	70
4.5 - Solubilidade do Óleo em CO ₂	71
4.5.1 - Solubilidade do Óleo das Sementes do Urucum em CO ₂	71
4.5.2 - Solubilidade do Óleo do Urucum e Outros Óleos em CO ₂	74
4.6 - Ajuste da Solubilidade à Equação de Chrastil	75
4.7 - Modelagem Termodinâmica	81
4.7.1 - Propriedades Termodinâmicas	81
4.7.2 - Modelagem que Usa a Equação de Estado de Peng-Robinson	82
4.8 - Microscopia da Bixina	87
4.9 - Otimização de um Sistema de Extração	89
4.9.1 - Processo 1	90
4.9.2 - Processo 2	90
4.9.3 - Comparação Entre os Processos	100
5 - Conclusões	103
6 - Sugestões	105
7 - Referências Bibliográficas	107

Apêndice A: Propriedades do CO ₂	117
Apêndice B: Dados Experimentais	129
Apêndice C: Dados Experimentais da Literatura	147
Apêndice D: Ajuste da Solubilidade pela Equação de Chrastil	151
Apêndice E: Balanço de Energia	161
Apêndice F: Métodos para Estimativa de Propriedades Termodinâmicas	179
Apêndice G: Estimativa de Propriedades de Compostos Orgânicos	193
Apêndice H: Trabalhos Apresentados em Eventos e Publicações	205

Índice de Figuras

Figura 2.01 - Aspecto geral do urucuzeiro (a) cacho com sementes expostas (b) cacho com flores e (c) plantação em pleno desenvolvimento	9
Figura 2.02 - Estrutura química dos pigmentos do urucum, FRANCIS (1987)	13
Figura 3.01 - Sistema Experimental	33
Figura 3.02 - Vistas do sistema experimental	33
Figura 3.03 - Sistema contínuo de extração	53
Figura 3.04 - Diagrama entalpia-pressão do sistema de extração	53
Figura 4.01 - Comparação entre o sistema proposto e o utilizado para coleta de amostra	56
Figura 4.02 - Comparação com o sistema de bombeamento	57
Figura 4.03 - Concentração do extrato em função do tempo de retirada de amostras a 40°C e 250 bar	59
Figura 4.04 - Comparação da solubilidade da bixina pura com dados da literatura e este trabalho	59
Figura 4.05 - Cromatografia de camada delgada	51
Figura 4.06 - Solubilidade da bixina pura a 40°C em função da pressão e da densidade	64

Figura 4.07 - Comparação com os resultados de DEGNAN <i>et al.</i> (1991) a 40°C	65
Figura 4.08 - Solubilidade da bixina das sementes em função da pressão	67
Figura 4.09 - Solubilidade da bixina das sementes em função da densidade do CO ₂ . .	67
Figura 4.10 - Solubilidade da bixina das sementes em função da temperatura	68
Figura 4.11 - Solubilidade do óleo do urucum em função da pressão	73
Figura 4.12 - Solubilidade do óleo do urucum em função da densidade do CO ₂	73
Figura 4.13 - Solubilidade do óleo do urucum em função da temperatura	74
Figura 4.14 - Comparação da solubilidade do óleo do urucum e outros óleos a 40°C . .	74
Figura 4.15 - Ajuste da solubilidade da bixina pura pela equação de Chrastil com dados deste trabalho (a) e comparação com da literatura (b).	76
Figura 4.16 - Ajuste da solubilidade da bixina do urucum à equação de Chrastil	77
Figura 4.17 - Comparação da solubilidade do óleo do urucum com o de soja a 40°C .	77
Figura 4.18 - Ajuste da solubilidade do óleo do urucum à equação de Chrastil	78
Figura 4.19 - Relação entre os parâmetros k e A para a bixina das sementes do urucum .	78
Figura 4.20 - Relação entre os parâmetros k e A para o óleo das sementes do urucum. .	79
Figura 4.21 - Desvios entre os valores experimentais e os ajustados da solubilidade da bixina do urucum	80

Figura 4.22 - Desvios entre os valores experimentais e os ajustados da solubilidade do óleo do urucum	80
Figura 4.23 - Ajuste do equilíbrio sólido-fluido para a bixina pura-CO ₂ a 40°C	83
Figura 4.24 - Comparação das solubilidades da bixina pura, bixina do urucum, óleo de soja e óleo do urucum	84
Figura 4.25 - Microscopia da bixina pura (a) e do extrato em clorofórmio (b)	87
Figura 4.26 - Microscopia do extrato obtido em CO ₂ (a) e em éter de petróleo (b) . . .	87
Figura 4.27 - Diagrama entalpia-pressão: (a) Processo 1, (b) Processo 2	89
Figura 4.28 - Bixina coletada (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura	92
Figura 4.29 - Taxa de coleta de bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura	93
Figura 4.30 - Potência consumida por moles de bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.	93
Figura 4.31 - Bixina coletada (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura	99
Figura 4.32 - Taxa de coleta de bixina(a) em função da pressão e (b) em função da temperatura	99
Figura 4.33 - Potência consumida por moles de bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura	100

Figura 4.34 - Bixina coletada em função da pressão de operação	101
Figura 4.35 - Taxa de coleta de bixina em função da temperatura de operação.	101
Figura 4.36 - Potência consumida em função da pressão de operação	101
Figura A.01- Fluxograma do programa DCO21 para cálculo da densidade do CO ₂ .	123
Figura A.02- Fluxograma do programa PCO21 para cálculo das propriedades do CO ₂	124
Figura D.01- Fluxograma do programa Simplex para cálculo dos parâmetros da equação de Charastil et al. (1982)	154
Figura G.01- Comparação dos métodos de estimativa para Tb	195
Figura G.02- Pressão de vapor da β -ionona em função de temperatura de operação ..	203

Índice de Tabelas

Tabela 2.01 -Estrutura e peso molecular dos pigmentos das sementes do urucum . . .	12
Tabela 4.01 -Caracterização das sementes de urucum	61
Tabela 4.02 -Composição em ácidos graxos do óleo das sementes e do extrato	62
Tabela 4.03 -Composição mais provável em triglicerídeos	62
Tabela 4.04 -Solubilidade da bixina pura em CO ₂	64
Tabela 4.05 -Solubilidade da bixina da semente de urucum em CO ₂	66
Tabela 4.06 -Comparação da solubilidade da bixina do extrato e da semente	69
Tabela 4.07 -Comparação da solubilidade da bixina para vários tipos de sementes . .	70
Tabela 4.08 -Solubilidade do óleo da semente de urucum em CO ₂	72
Tabela 4.09 -Ajuste pela equação de Chrastil	75
Tabela 4.10 -Parâmetros da equação de Chrastil em função da temperatura	76
Tabela 4.11 -Ajuste para a equação modificada	79
Tabela 4.12 -Propriedades termodinâmicas estimadas	81
Tabela 4.13 -Parâmetros para estimativa da pressão de vapor	82

Tabela 4.14 -Condições ótimas e simulação em função da pressão de operação	91
Tabela 4.15 -Condições ótimas da simulação com controle a 80 bar	96
Tabela 4.16 -Condições ótimas da simulação com controle a 90 bar	97
Tabela 4.17 -Condições ótimas da simulação com controle a 100 bar	98
Tabela A.01-Constantes C_i para estimativa da densidade do CO_2	119
Tabela A.02-Comparação com os valores experimentais das propriedades do CO_2 .	126
Tabela B.01-Dados experimentais da solubilidade da bixina do urucum em CO_2 ..	130
Tabela B.02-Dados experimentais da solubilidade da bixina pura o extrato obtido com clorofórmio em CO_2	142
Tabela B.03-Determinação do diâmetro das sementes do urucum e das esferas de vidro	143
Tabela B.04- Dados experimentais da umidade das sementes do urucum	144
Tabela B.05- Dados experimentais da densidade e da porosidade	144
Tabela B.06- Teor de bixina do lotes de sementes de urucum	145
Tabela C.01- Solubilidade da bixina das sementes do urucum, DEGNAN <i>et al.</i> (1991)	148
Tabela C.02- Solubilidade da bixina pura, DEGNAN <i>et al.</i> (1991)	148
Tabela C.03 -Solubilidade da bixina pura, JAY <i>et al.</i> (1991)	149

Tabela C.04- Solubilidade do óleo das sementes das sementes do urucum DEGNAN <i>et al.</i>	149
Tabela C.05- Solubilidade do Óleo de Soja, STAHL <i>et al.</i> (1980)	150
Tabela C.06 – Solubilidade do Óleo de Soja, EGGERS (1985)	150
Tabela D.01- Ajuste da solubilidade da bixina das sementes do urucum	157
Tabela D.02- Ajuste da solubilidade do óleo das sementes do urucum.	159
Tabela E.01- Etapas do processo com coleta a 80 bar	163
Tabela E.02- Etapas do processo com coleta a 90 bar	165
Tabela E.03- Etapas do processo com coleta a 100 bar	167
Tabela E.04- Dados experimentais	169
Tabela E,05- Condições de controle no coletor	169
Tabela E.06- Simulação com condições no coletor controladas a: 20°C e 80 bar . . .	170
Tabela E.07- Simulação com condições no coletor controladas a: 25°C e 80 bar . . .	171
Tabela E.08- Simulação com condições no coletor controladas a: 30°C e 80 bar . . .	172
Tabela E.09- Simulação com condições no coletor controladas a: 20°C e 90 bar . . .	173
Tabela E.10- Simulação com condições no coletor controladas a: 25°C e 90 bar . . .	174

Tabela E.11- Simulação com condições no coletor controladas a: 30°C e 90 bar . . .	175
Tabela E.12- Simulação com condições no coletor controladas a: 20°C e 100 bar . . .	176
Tabela E.13- Simulação com condições no coletor controladas a: 25°C e 100 bar . . .	177
Tabela E.14- Simulação com condições no coletor controladas a: 30°C e 100 bar . . .	178
Tabela F.01- Incrementos para estimativa do volume molar de sólidos, IMMIRZI e PERINI (1977)	182
Tabela F.02- Dados de contribuição de grupos de JOBACK e REID (1987)	183
Tabela F.03- Dados de contribuição de grupos de CONSTANTINO e GANI (1994) de primeira ordem	185
Tabela F.04- Dados de contribuição de grupos de CONSTANTINO e GANI (1994) de segunda ordem	185
Tabela F.05- Dados de contribuição de grupos de SOMAYAJULU (1989)	188
Tabela F.06- Dados de contribuição de grupos de LYNDERSEN (1955)	189
Tabela F.07- Dados de contribuição de grupos de HAN e PENG (1993)	191
Tabela F.08- Dados de contribuição de grupos de CONSTANTINO <i>et al.</i> (1994) de primeira e segunda ordem	192
Tabela G.01- Estrutura molecular e propriedades de algumas substâncias em estudo.	196

Tabela G.02- Densidade experimental e estimada g/cm^3	196
Tabela G.03- Temperatura de fusão experimental e estimada em K	197
Tabela G.04- Temperatura normal de ebulição estimada em K	198
Tabela G.05- Temperatura crítica estimada em K	199
Tabela G.06- Pressão crítica estimada em bar	200
Tabela G.07- Volume crítico estimado em g/cm^3	201
Tabela G.08- Parâmetros para a pressão de vapor	202
Tabela G.09- Fator acêntrico	204

Nomenclatura

A	- Absorvância	-
A	- Parâmetro a T constante de CHRASTIL (1982)	-
a	- Parâmetro da equação de CHRASTIL (1982)	-
a	- Parâmetro da equação de CZUBRYT (1970)	-
a	- Parâmetro da equação modificada por este trabalho	-
a	- Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
a	- Parâmetro da equação de STAHL (1978)	-
a_m	- Parâmetro de mistura	-
$a_{ij}=a_{ji}$	- Parâmetros cruzado de Peng-Robinson	-
b	- Parâmetro da equação de CHRASTIL (1982)	-
b	- Parâmetro da equação de CZUBRYT (1970)	-
b	- Parâmetro da equação de Chrastil modificada por este trabalho	-
b	- Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
b_m	- Parâmetro de mistura da equação de Peng-Robinson	-
$b_{ij}=b_{ji}$	- Parâmetros cruzado de Peng-Robinson	-
C	- Solubilidade do óleo	g/L
c	- Solubilidade do óleo	mg/g
c	- Parâmetro da equação modificada por este trabalho	-
c	- Parâmetro da equação de CZUBRYT (1970)	-
$d_1, \dots, d_n$	- Volumes da alíquota para diluição do extrato	mL
d1	- Comprimento do grão de urucum	cm
d2	- Largura do grão de urucum	cm
d3	- Espessura do grão de urucum	cm
d_c	- Diâmetro da cubeta	cm
dp	- Diâmetro das sementes do urucum	cm
E	- Emitância (2826 L de $CHCl_3$ /10 g bixina a 470nm)	-
f_i^L	- Fugacidade do componente i na fase líquida	-

f_i^S	- Fugacidade do componente i sólida puro	-
$\bar{f}_i^{SCF}$	- Fugacidade do componente i no fluido supercrítico	-
k	- Parâmetro da equação de CHRASTIL (1982)	-
K_{aij}	- Parâmetro de interação binária	-
K_{bij}	- Parâmetro de interação binária	-
M	- Peso molecular	g/mol
m	- Massa de sementes	g
m	- Parâmetro da equação de STAHL (1978)	-
m	- Parâmetro da equação modificada por este trabalho	-
n	- Parâmetro da equação modificada por este trabalho	-
Mo	- Massa dos resíduos do extrato	g
P	- Pressão	bar
P _{bix}	- Teor de bixina	%
P _c	- Pressão crítica	bar
P _{col}	- Pressão de coleta do extrato	bar
P ^v	- Pressão de vapor do sólido puro	bar
R	- Constante geral dos gases (8,314)	J/mol.K
S	- Solubilidade da bixina	g/L
SP	- Parâmetro de solubilidade	-
T	- Temperatura	K
T _c	- Temperatura crítica	K
T _r	- Temperatura reduzida	-
U	- Umidade em base seca das sementes do urucum	-
V	- Volume	mL
V _{1...V_n}	- Volumes de diluição do extrato	mL
V _c	- Volume do coletor	mL
$\underline{V}^d$	- Volume molar do gás ideal	cm ³
V _e	- Volume da alíquota do extrato	mL
$\bar{V}_i^L$	- Volume parcial molar do componente na mistura	cm ³
$\underline{V}_m$	- Volume molar da mistura	cm ³

$\underline{V}_i^S$	- Volume molar do componente sólido	cm ³
W_i	- Peso de sementes antes da secagem	g
W_s	- Peso de sementes após secagem	g
X	- Solubilidade da bixina para cada experimento	mg/g
X	- Teor de bixina nas sementes do urucum	%
x	- Fração molar do óleo	
X_i	- Solubilidade da bixina para cada amostra	mg/g
X_i	- Desvio relativo percentual	%
x_i, x_j	- Fração molar do componente i e j da fase pesada	-
X_m	- Média dos desvios relativos	%
y	- Solubilidade da bixina em fração molar	-
Y_{cal}	- Valor predito da propriedade	-
Y_m	- Valor experimental da propriedade	-
y_i, y_j	- Fração molar do componente i e j da fase leve	-
Z_c	- Fator de compressibilidade crítico	-

Letras Gregas

$\alpha(T)$	- Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
$\alpha(T, \omega)$	- Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
$\alpha(T_c)$	- Parâmetro da equação de Peng-Robinson	-
ϕ_i^L	- Coeficiente de fugacidade do componente i no líquido	-
ϕ_i^S	- Coeficiente de fugacidade do componente i no sólido	-
ϕ_i^{SCF}	- Coeficiente de fugacidade do componente i no fluido	-
ϕ_i^V	- Coeficiente de fugacidade na pressão de vapor do componente i	-
ρ	- Densidade do CO ₂	g/mL
σ	- Desvio padrão	-
ω	- Fator acêntrico	-

1 - Introdução

Tendo em vista as restrições impostas pela Organização Mundial de Saúde aos corantes sintéticos, faz-se necessário estudos de obtenção de corantes naturais para substituí-los. Os corantes do urucum, a bixina e a norbixina, com tonalidades entre o amarelo e o vermelho, podem ser usados em produtos alimentícios, farmacológicos e cosméticos. Estes são obtidos por processos mecânicos através de atrição e raspagem das sementes ou por extração com solventes. Todas as técnicas empregadas devem levar em consideração a degradação desses pigmentos pela luz e calor excessivos.

Os consumidores e as instituições de saúde aumentaram as exigências quanto a qualidade dos alimentos. Essas restrições são principalmente direcionadas ao uso de produtos químicos tanto no plantio, no manuseio e armazenamento e no processamento final. O processamento é uma etapa crítica, pois deve preservar as características naturais do produto de origem. As técnicas empregadas devem levar em consideração, além das características naturais preservadas, o não uso de produtos químicos que possam deixar resíduos indesejáveis no produto final e o custo energético, para que o produto seja de boa qualidade a preço acessível.

A extração com fluido supercrítico é uma técnica que pode substituir os processos tradicionais de extração (destilação, extração líquido-líquido e extração sólido-líquido). A escolha do processo mais adequado depende da matéria prima, da eficiência de extração, do custo do processamento versus valor agregado, das características físicas e do destino de utilização do produto final.

Quando comparada aos processos convencionais, a extração com CO₂ supercrítico em alimentos, oferece as seguintes vantagens: uso de um solvente não tóxico não inflamável e de baixo custo; facilidade de separação soluto/solvente, obtendo um produto final puro; e a possibilidade de processamento a temperaturas relativamente

baixas, evitando a degradação do produto final. As desvantagens são: custo operacional maior e normalmente valores menores da solubilidade do soluto no solvente.

O uso desta técnica requer o conhecimento de propriedades físico-químicas, dados de equilíbrio de fases e modelos matemáticos que permitam simular com confiança o processo de extração. Algumas características tornam esta técnica muito atraente, como: elevada densidade do solvente, baixa viscosidade, baixa tensão superficial do solvente, alta difusividade e grande influência da convecção natural, além de alto poder de solvatação e grande potencial de seletividade.

A proposta de uso desta técnica para extração dos pigmentos do urucum é justificável, já que estes produtos são termolábeis e nobres, com alto valor agregado e devem possuir boa qualidade para uso em alimentos e fármacos.

Este trabalho teve como objetivo principal a extração dos pigmentos presentes nas sementes do urucum usando o CO₂ supercrítico como solvente, tendo como meta principal a obtenção destes pigmentos com excelente qualidade.

Os objetivos específicos foram:

- montagem do sistema de extração, para operá-lo de maneira estática;
- obtenção de valores experimentais de solubilidade dos pigmentos do urucum em CO₂ em diferentes condições de temperatura e pressão;
- desenvolvimento de um programa computacional para cálculo de propriedades físicas e termodinâmica do dióxido de carbono (densidade, fugacidade, entalpia e entropia) a partir das equações propostas por HUANG *et al.* (1985);
- seleção dos melhores métodos para estimar as propriedades críticas, a temperatura normal de ebulição, o fator acêntrico, o volume molar, a pressão de vapor

da bixina, da norbixina, de outros carotenóides e dos triglicerídeos presentes nas sementes;

- obtenção dos parâmetros da equação de CHRASTIL (1982) pelo ajuste aos dados experimentais de solubilidade com a temperatura e a densidade do fluido;

- obtenção dos parâmetros de interação binária, necessários a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases que emprega a equação de Peng-Robinson;

- otimização de possíveis processos para extração dos pigmentos do urucum com o CO₂ supercrítico, considerando o consumo energético para diferentes condições de operação.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Urucum e Seus Pigmentos

2.1.1 - Introdução

O urucuzeiro (*Bixa orellana* L) é uma arbusto que predomina nas regiões da América Tropical e em particular no Brasil, que detém a maior parte da produção mundial. As sementes do urucum, são cobertas por uma camada de pigmentos.

Os pigmentos das sementes do urucum são constituídos basicamente de bixina, lipossolúvel, e norbixina, hidrossolúvel, os quais são carotenóides e tem tonalidades que abrangem do amarelo ao vermelho, sendo estes tons mais importantes para as indústrias de produtos alimentícios, farmacológicos e de cosméticos. O pigmento presente no pericarpo das sementes do urucum em maior concentração é a bixina, cerca de 80%, no entanto, a norbixina é a mais consumida como pigmento natural. A conversão da bixina em norbixina é facilmente obtida pela solubilização da bixina em meio alcalino.

Os carotenóides bixina e norbixina podem ser extraídos das sementes do urucum por processos mecânicos ou por extração com solventes. Até o momento não foram usadas técnicas eficientes para extrair estes pigmentos com boa qualidade a baixo custo. Alguns processos empregados na extração dos pigmentos, apresentam o inconveniente da degradação dos mesmos pela luz, calor e pela presença indesejáveis de resíduos de solventes.

2.1.2 - O Urucuzeiro (*Bixa orellana* L)

O urucuzeiro (*Bixa orellana* L) é assim denominado em homenagem ao conquistador Francisco de Orellana, o primeiro explorador do rio Amazonas em 1541 (PRESTON e RICKARD, 1980).

Esta planta é um arbusto da família *Bixáceae* que vegeta em ecossistemas florestais localizados na América Tropical, mas é facilmente aclimatado em outras regiões. É considerada uma planta permanente, de rápido crescimento, pode viver de 40 a 50 anos com pleno desenvolvimento vegetativo e produtivo; podendo atingir mais de 5 metros de altura, sem necessitar de muita água. Possui folhas cordiformes, dentadas, normalmente grandes, de coloração verde e lilás; flores hermafroditas, com cinco pétalas de cor azul e rósea; das flores formam cachos de cápsulas verdes ou vermelhas, das mais diferentes formas, cobertas de espinhos flexíveis; cada cápsula pode conter em média 45 sementes, cobertas por uma polpa vermelha; esta polpa vermelha é constituída pelos pigmentos bixina, norbixina e outros em menor proporção (FALESI, 1987).

Em algumas regiões, o urucum é mais conhecido pela denominação imprópria de açafrão, além de outros nomes menos inconvenientes como: urucu, ucucu-uva, urucu-bravo e bixa e os indígenas ahitê, nkirê, bichá e bixe. Dependendo da língua ou do país tem outros nomes, como na América Latina: achiote, anoto, bija, uruca, achoto, urucu, etc.; na Espanha é conhecido como bija, na França como rocouyer, na Alemanha como orlenasbaum, em Angola como kisafu, na Índia como lathan e na Itália, Estados Unidos e Inglaterra como annatto (CARVALHO e HEIN, 1989).

Na época do descobrimento do Brasil os índios já usavam esses pigmentos para pintar suas peles, como meio de ornamentação, proteção dos raios solares e picadas de insetos. Foram os espanhóis que deram uso culinário ao urucum, devido suas propriedades se assemelharem com as do açafrão (MELLO e LIMA, 1990).

As principais variedades de urucum segundo CORRIÇO (1987) são: Peruana, Nova Guiné, Papua, Cabeça de Moleque, Focinho de porco, Casca Verde, Bico de Pato e Wagner, etc.

Seu cultivo vem sendo desenvolvido de forma empírica e quase sempre prevalecendo a experiência do produtor rural. No Brasil existem duas safras, a principal em fevereiro/março e a segunda, de menor importância, em agosto/setembro (FALESI, 1987).

A colheita é feita após os cachos ficarem secos. Os cachos são cortados ou quebrados e depois levados para secagem em um terreiro ou galpão, em seguida é feito o descachopamento através de bateduras, roletas ou descachopadeira mecânica. Estes procedimentos causam perdas de pigmentos em virtude de sua exposição a luz excessiva e ao calor e pela maneira como é feito o descachopamento (MELLO e LIMA, 1989).

Os principais estados produtores são: Acre, Amazonas, Bahia, Ceará, Pará, Paraíba, Piauí, Rio de Janeiro, São Paulo (LIMA, 1991). Segundo Oliveira (1998), citado por FARIA (1998), São Paulo detém a maior produção. De acordo com PRESTON e RICKARD (1980), os principais países produtores são: Bolívia, Brasil, Ceilão, Equador, Guiana, Índia, Jamaica, México, Peru, República Dominicana e Suriname, Kenya, onde o Brasil detém a maior produção seguido do Peru e Kenya.

Com relação ao mercado, não se encontram dados precisos da produção nacional. Estima-se que o comércio anual de sementes de urucum no Brasil gira em torno de 7.000 toneladas, das quais cerca de 60% é comercializada no mercado interno para a produção de colorífico, 25% para exportação in natura e 15% para produção de corantes (FARIA, 1998). Os maiores importadores são: Estados Unidos, Reino Unido, França, Japão e Venezuela.

Os preços das sementes no mercado nacional variam entre R\$ 600,00 e 1.000,00 a tonelada, onde as empresas estão exigindo um teor mínimo de 2,5% de bixina (OLIVEIRA, 1989). No mercado internacional os preços variam de US\$ 550.00 a 620.00 a tonelada. Dependendo da qualidade das sementes e do teor de bixina o produtor pode conseguir um preço além dos praticados normalmente no mercado (KISS, 1998).

O Brasil atualmente figura como terceiro maior exportador mundial, perdendo apenas para o Peru e o Kenya. No entanto a qualidade do produto brasileiro no mercado internacional ainda é considerado ruim.

As Figuras 2.01(a) e 2.01(b) e 2.01(c) mostram aspectos gerais do urucuzeiro como: um cacho de cápsulas com sementes expostas, flores e plantio em pleno desenvolvimento respectivamente (KISS, 1998).

2.1.3 - Propriedades dos Pigmentos

O teor de pigmentos presente nas sementes do urucum varia de acordo com a variedade da cultura, do solo, do clima e dos tratos culturais, podemos encontrar sementes com menos de 1% e até com mais de 4% de bixina. A norbixina, também proveniente das sementes do urucum, tem poder de coloração similar à bixina e é o pigmento natural mais usado no Brasil, cerca de 80% do consumo. A conversão da bixina em norbixina é feita pela diluição da bixina em meio alcalino, que após a separação e secagem é comercializada na forma de pó ou pasta (CARVALHO, 1989).

FARIA (1998) e CASTRO (1992) fizeram uma compilação das propriedades dos extratos das sementes do urucum apresentadas por vários autores, comitês e organismos internacionais de controle de aditivos em alimentos e saúde. As propriedades mais importantes são apresentadas a seguir:



(a)



(b)



(c)

Figura 2.01 – Aspecto geral do urucuzeiro (a) cacho com sementes expostas (b) cacho com flores e (c) plantação em pleno desenvolvimento.

Os pigmentos das sementes do urucum são carotenóides indexados com o número 75.120 EEC E160b.

Propriedades da bixina: lipossolúvel, solúvel em clorofórmio, acetona, éter etílico, álcool etílico etc. e insolúvel em água; absorvância máxima a 439 nm, 470 nm e 501 nm em clorofórmio e a 526 nm, 491 nm e 457 nm em dissulfeto de carbono; o coeficiente de absorção é $E_{1\text{cm}}^{1\%}(470) = 2826$ em CHCl_3 /10 mg bixina pura; ponto de fusão 198°C; coloração amarela em extrato diluído e vermelha escura em extrato concentrado; instável a luz e a temperaturas acima de 125°C.

Propriedades da norbixina: lipossolúvel, insolúvel em álcool, propileno glicol, óleo e gordura; absorvância máxima a 527 nm, 491 nm e 458 nm em dissulfeto de carbono e ponto de fusão de 300°C. A norbixina é instável na presença da luz e em solução quando se muda o pH.

Propriedades do norbixato de sódio e potássio: solúvel em água, insolúvel em acetona, clorofórmio, éster, óleos e gorduras e moderadamente solúvel em álcool, e absorvância máxima a 454 e 482 nm para solução de 0,01% de NaOH.

SCOTTER *et al.* (1994) fizeram análise espectrofotométrica e em cromatografia líquida de alta eficiência em extrato para quantificar os pigmentos das sementes do urucum (*cis* e *trans* bixina e norbixina), obtiveram os comprimentos de onda máximos, cujos valores encontrados estão de acordo com os propostos por REITH e GELEN (1971). Segundo WILBERG e RODRIGUEZ-AMAYA (1992) o método de quantificação dos carotenóides das sementes do urucum por cromatografia líquida de alta eficiência é menos preciso que por espectrofotometria. A quantificação deve ser feita através de padrões puros da bixina e da norbixina.

A *cis*-bixina, cerca de 80% da bixina presente nas sementes do urucum, apresenta uma cor laranja e é insolúvel em água. A forma *cis* é mais instável e converte parcialmente na forma *trans* e no produto amarelo de degradação térmica através de aquecimento no processamento. A forma *trans* tem cor vermelha, é estável e é solúvel em óleo (PRESTON e RICKARD, 1980).

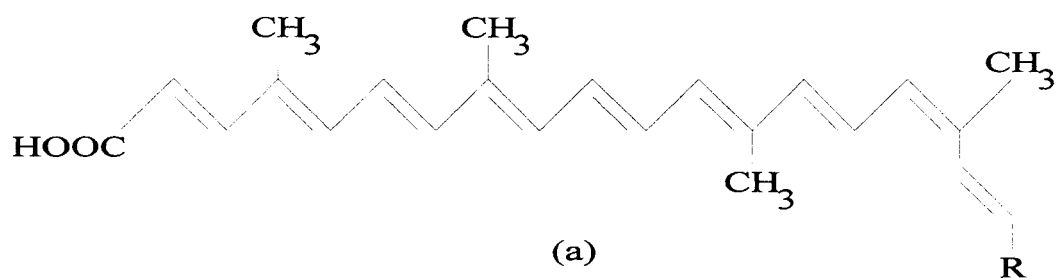
A *cis*-bixina, sob aquecimento, é transformada para a forma *trans*, que é mais estável, e em um produto de degradação térmica, pigmento amarelo (FRANCIS, 1987).

A Tabela 2.01 mostra as fórmulas moleculares e respectivos pesos moleculares da bixina e da norbixina nas formas *cis* e *trans* e do produto amarelo de degradação e a Figura 2.02 mostra as estruturas químicas, onde: (a) bixina: é o mono-metil éster de um ácido dicarboxílico de um composto carotenóide, (b) norbixina: é derivada deste dicarboxílico com a bixina e (c) é o produto de degradação com estrutura C₁₇.

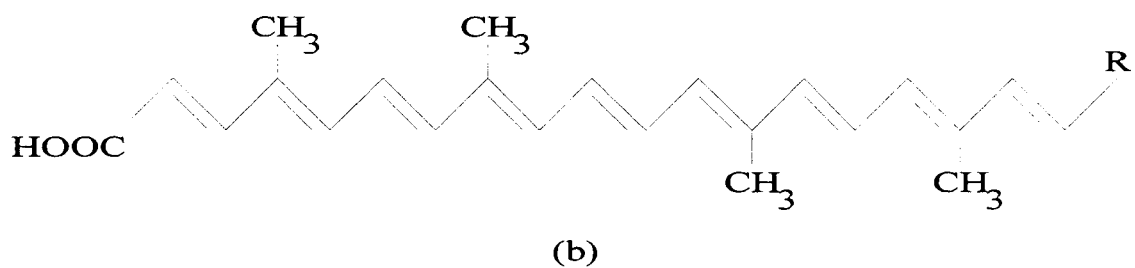
A instabilidade dos pigmentos do urucum pela luz, calor e pela oxidação na presença de alguns solventes é objeto de estudo de vários pesquisadores (FARIA, 1998). Estes estudos tentam explicar o mecanismo da degradação, também tem como objetivo estabelecer faixas operacionais para processamento.

Tabela 2.01 - Estrutura e peso molecular dos pigmentos das sementes do urucum

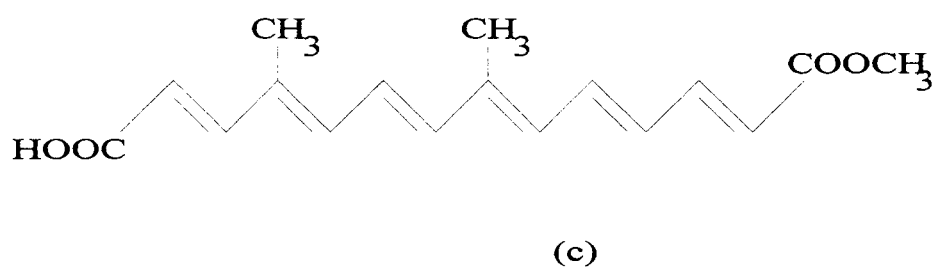
Nome	Formula molecular	Peso molecular
Alfa-bixina ou <i>cis</i> -bixina	C ₂₅ H ₃₀ O ₄	394
Beta-bixina ou <i>trans</i> -bixina	C ₂₅ H ₃₀ O ₄	394
Alfa-norbixina ou <i>cis</i> -norbixina	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	380
Beta-norbixina ou <i>trans</i> -bixina	C ₂₄ H ₂₈ O ₄	380
Produto amarelo de degradação	C ₁₇ H ₂₀ O ₄	288



α -(*cis*)-Bixina: R = $-\text{COOCH}_3$ α -(*cis*)-Norbixina: R = $-\text{COOH}$



β -(*Trans*)-Bixina: R = $-\text{COOCH}_3$ β -(*Trans*)-Norbixina: R = $-\text{COOH}$



Produto amarelo da degradação térmica

Figura 2.02 Estrutura química dos pigmentos do urucum, FRANCIS (1987)

2.1.4 – Uso e Comércio dos Pigmentos

As várias utilidades dos pigmentos do urucum estão relatadas nos trabalhos de: CORRADI e MICHELI (1981), ENOSHITA (1986), DAMASCENO (1988), SEXTON (1989), CARVALHO (1990), LAURO (1991), ARAÚJO (1992), COLLINS (1992), CASTRO (1992), FARIA (1998), entre outros. Dos produtos que se utilizam destes pigmentos, destacam-se: indústrias de laticínios, para fabricação de queijos, cremes, manteigas, margarinas; em panificação para massas de pães, biscoitos, bolachas e bolos; em geral na fabricação de iogurte, chocolate, óleos comestíveis, extratos, na produção de bebidas, sucos de frutas, em refrigerantes, vinhos, licores e cervejas; na indústria têxtil na fabricação de produtos de algodão e seda; na indústria de cosmético, como em óleos para cabelos, shampoos, sabonetes, batons e bronzeadores; na indústria de remédios em geral, nos xaropes vermelhos, laranjas e amarelos e ainda tem usos diversos como na fabricação de salsichas, ceras para assoalhos, graxas para sapatos, tintas e vernizes. Os resíduos das sementes do urucum podem ser usados como ração de aves poedeiras com finalidade de melhorar a cor da gema do ovo.

O principal mercado dos pigmentos do urucum é a indústria de condimentos, para fabricação de coloríficos, temperos e outros produtos usados na gastronomia brasileira, que representa cerca de 60% do volume total de urucum comercializado no Brasil. O colorífico, de acordo com a legislação em vigor é o produto constituído pela mistura de fubá ou farinha de mandioca com sementes de urucum em pó ou extrato oleoso dos pigmentos das sementes do urucum com adição ou não de sal e óleo comestível. Atualmente o consumo anual de colorífico na região norte e nordeste é de aproximadamente 500 g por pessoa (ARAÚJO, 1992).

O colorífico pode ser substituído por um produto na forma de pó ou pasta ou por uma solução concentrada em óleo ou em mistura com solvente não tóxico que permita um melhor manuseio e seu consumo adequado. O preço dos corantes do urucum gira em torno de US\$ 50.00 por quilograma de produto a base de bixina para um concentrado de 30%. Para cada 1% a mais na concentração, seu preço aumenta em US\$ 1.00.

2.2 - Processos de Extração dos Pigmentos

2.2.1 - Introdução

Os pigmentos das sementes do urucum podem ser extraídos por processos mecânicos através de atrição e raspagem das sementes e físico-químicos através de solventes. A extração por solventes pode ser feita por três métodos básicos, extração alcalina em que resulta na conversão da bixina em norbixina, extração com óleo e extração através de solvente em que resulta na forma mais pura dos pigmentos. Em todas as técnicas devem levar em consideração a degradação destes pigmentos pela luz e calor excessivos.

Os pigmentos do urucum estão localizados no pericarpo da semente, os quais ficam aderidos a superfície por meio de uma resina. Esta característica facilita a extração, pois não é necessário triturar as sementes (CANTO *et al.*, 1991).

2.2.2 - Extração por Processos Mecânicos

GUIMARÃES *et al.* (1989), MASSARANI *et al.* (1992), BARRETO *et al.* (1989) estudaram a produção de um concentrado de bixina através da atrição em leito de jorro e compararam com outros produtos obtidos em processos não aerados, como a betoneira em que obtiveram um concentrado com mais de 20% em bixina. PINHEIRO *et al.* (1990) e SILVA (1991) analisaram a degradação da bixina durante o processamento das sementes do urucum em leito de jorro e compararam com o colorífico produzido com a semente natural e a semente processada.

2.2.3 - Extração por Solventes

Estudaram a extração dos pigmentos das sementes do urucum com solventes: INGRAN e FRANCIS (1969), ARIMA *et al* (1980), PRESTON e RICKARD (1980), ROUSEFF (1988), CARVALHO (1989), MURTHI, *et al.* (1989), CARVALHO (1990), CARVALHO *et al.* (1993), HERNÁNDEZ (1994), RÍO ROLDÁN (1994), SILVA *et al.* (1994), PIMENTEL (1995), dentre outros.

INGRAN e FRANCIS (1969) aplicaram dois métodos para a extração dos pigmentos das sementes do urucum. O primeiro consiste na produção de uma massa através da extração por solvente orgânico seguido de purificação, precipitação e cristalização para obtenção da bixina pura, o segundo refere-se a produção de um concentrado em bixina através da extração com óleo vegetal ou propileno glicol a 125°C.

CARVALHO (1990) apresenta dois processos para extração dos pigmentos das sementes do urucum. O primeiro utiliza solventes orgânicos que tenham propriedade de solubilizar a bixina. O segundo utiliza solventes alcalinos para obtenção da norbixina, estes processos permitiram obter um produto concentrado em até 50% em pigmentos do urucum.

PIMENTEL (1995) aplicou a precipitação ácida para purificar os extratos das sementes do urucum obtidos através de hidróxido de potássio 0,1N e hidróxido de amônia 0,52N em etanol a 58%. Os produtos purificados apresentaram maiores teores para a extração com hidróxido de amônia e etanol os quais foram obtidos na forma líquida, pasta ou pó.

SILVA *et al.* (1994) estudaram a extração dos pigmentos das sementes do urucum em leito fixo com solventes nos estados líquido e vapor, sendo que o rendimento da extração foi maior usando solvente com temperatura acima do ponto de ebulição. Testaram vários solventes, os mais eficientes foram: o clorofórmio, a acetona,

o éter etílico e o álcool etílico. Nesse trabalho, constataram que abaixo de 80°C a degradação da bixina pelo calor é desprezível. Verificaram também que na extração dos pigmentos com as sementes trituradas o rendimento não aumentou, além do inconveniente do arraste de impurezas pelo solvente.

OLIVEIRA *et al.* (1995) aplicaram os modelos por contribuição de grupos ASOG e UNIFAC para predizer a solubilidade da bixina variando a pressão e a composição com vários solventes. Os estudos mostraram que quando se adicionava um co-solvente aumentava-se a solubilidade.

2.3 - Extração com CO₂ Supercrítico

2.3.1 - Introdução

A extração com fluido supercrítico (SCF) é uma operação unitária que explora as propriedades dos solventes acima de seus pontos críticos para extrair ou separar componentes de uma mistura. A aplicação de SCF está baseada na observação experimental de que muitos gases aumentam seu poder de dissolução quando comprimidos acima do ponto crítico. Apesar desta observação ser bastante antiga, somente nos últimos anos este processo ganhou importância industrial.

O fato que motivou o desenvolvimento desta tecnologia como um processo viável de extração é que ela pode oferecer maiores rendimentos, fácil separação dos produtos e com melhor qualidade. Outro fator que contribui foi a regulamentação e proibição de solventes comuns, tais como hidrocarbonetos clorados.

2.3.2 - Propriedades dos Fluidos Supercríticos

O dióxido de carbono, o etileno, o etano, são exemplos de alguns solventes empregados na extração supercrítica, sendo o dióxido de carbono o mais usado. Os fluidos no estado supercrítico são aqueles com condições de pressão e de temperatura superiores às do ponto crítico. Nestas condições o fluido exibe propriedades físico-químicas intermediárias entre as de um líquido e de um gás, favorecendo o seu uso como solvente. Algumas características tornam esta técnica muito atraente, como: elevada densidade, baixa viscosidade, baixa tensão superficial, alta difusividade e grande influência da convecção natural, além de alto poder de solvatação e grande potencial de seletividade.

Esta técnica tem algumas vantagens em comparação com as outras operações, como: facilidade de separação do extrato do solvente, obtendo um produto final puro, processamento a temperaturas baixas evitando a degradação do mesmo e altas taxas de transferência de massa fornecendo alto rendimento.

2.3.3 - Extração com Co-solventes

O co-solvente é um terceiro componente adicionado a mistura supercrítica, em pequenas quantidades e que proporciona um aumento significativo na solubilidade do soluto. O uso de co-solvente foi um passo importante para a viabilidade da técnica de extração por fluido supercrítico como meio de separação, principalmente quando se trata de compostos com elevados pesos moleculares.

A solubilidade de muitos compostos orgânicos aumenta muito quando se adiciona um modificador (co-solvente) ao processo. Para uma pequena quantidade (1 a 5%), as propriedades críticas e a densidade da mistura não mudam significativamente. O objetivo do uso de um co-solvente é de interagir mais fortemente com os componentes objetos de extração, facilitando a separação. O co-solvente aumenta a seletividade mantendo a solubilidade sensível a pequenas mudanças na temperatura e na pressão.

Os co-solventes deram ao processo de extração supercrítica uma oportunidade de disputa com outros processos, devido ao aumento da solubilidade dos componentes objeto de extração, com isto dando uma redução significativa na pressão de operação e nos custos de operação.

2.3.4 – Extração dos Pigmentos do Urucum com CO₂ Supercrítico

SPEARS (1988) propôs o uso do CO₂ em condições supercríticas (300bar e 60°C para a purificação do caroteno, da bixina e da clorofila como alternativa aos processos tradicionais.

KUMAR *et al.* (1988) estudaram a extração dos pigmentos das sementes do urucum em cromatografia com fase supercrítica nas condições de 100°C e 175atm, 100°C e 300atm e 80°C e 300atm. Os cromatogramas apresentaram os mesmos picos para todas as condições estudadas.

DEGNAN *et al.* (1991) analisaram as isotermas de solubilidade da bixina pura (97%) e da bixina das sementes do urucum em CO₂ supercrítico, nas temperaturas 40, 50 e 55°C e na faixa de pressão de 2000 a 7000 psi. Observaram o efeito da temperatura e da pressão nos valores da solubilidade. No extrato só detectaram a presença da bixina na forma *cis* e *trans*, não foi observado a presença da norbixina nem de produto de degradação térmica. No extrato foi extraído também o óleo das sementes do urucum, o qual aumentou a solubilidade em comparação com a solubilidade da bixina pura.

CHAO *et al.* (1991) também estudaram a extração dos pigmentos das sementes do urucum em dióxido de carbono em diferentes temperaturas e pressões. O extrato foi analisado em cromatografia de camada delgada e foi revelada a presença da bixina, da norbixina e do geranilgeraniol. Os testes foram realizados nas condições: 207 bar e 50°C, 310 bar e 60°C e 345 bar e 50°C. Os parâmetros de solubilidades da bixina, norbixina e do geranilgeraniol foram preditos nestas condições. O rendimento da extração foi maior a 310 bar e 50°C.

JAY *et al.* (1991) obtiveram a solubilidade para vários carotenóides em diversas condições de temperatura e pressão, inclusive para a bixina pura. Para a bixina a pressão variou entre 100 e 650 bar nas temperaturas de 15, 35 e 55°C. O ponto de retrogradação “crossover” ficou em torno de 200 bar.

EL-SHARKAWY *et al.* (1995) estudaram a extração dos pigmentos das sementes do urucum com CO₂ supercrítico usando vários tipos de co-solventes. Os melhores resultados foram obtidos com o co-solvente CH₃OH+H₂O(1:1 v/v) nas condições de 60°C e 2000psi.

ANDERSON *et al.* (1997) estudaram a extração da *trans*-bixina das sementes do urucum com CO₂. Combinaram os modos estáticos e dinâmicos e usaram modificadores. A quantificação dos pigmentos foi feita em HPLC, onde a melhor condição foi a de 60,62 MPa e 40°C usando como modificadores a acetonitrila e o ácido trifluoroacético. Foi obtido 50,8 mg de extrato com rendimento de 2,93mg de bixina/g de urucum em base seca.

2.4 – Modelagem Termodinâmica

2.4.1 – Introdução

Os modelos termodinâmicos empregados na predição do equilíbrio líquido-vapor usam duas abordagens: o método γ - ϕ e o ϕ - ϕ . A abordagem γ - ϕ faz uma distinção das fases, empregando os modelos do coeficiente de atividade para a fase líquida e cálculo da fugacidade para a fase vapor, é mais usada a pressão baixa. A abordagem ϕ - ϕ utiliza uma única equação de estado para representar qualquer fase fluida, sendo aplicada tanto para altas como baixas pressões. As equações de estado propostas na literatura, do tipo van der Waals, exigem propriedades críticas dos componentes puros, pressão de vapor e volume molar, além da necessidade de uma regra de mistura.

2.4.2 – Equações de Estado

Dentre as equações de estado mais simples do tipo de van der Waals, destaca-se o sucesso incomparável da equação de PENG e ROBINSON (1976), na forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2.01)$$

$$a(T_c) = 0,45724(R^2 T_c^2) / P_c, \quad b = 0,07780RT_c / P_c, \quad a(T) = a(T_c)\alpha(T, \omega),$$

$$Z_c = 0,307, \quad \alpha(T, \omega) = (1 + m(1 - T_r^{1/2}))^2 \text{ e } m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2.$$

Poucos anos após sua publicação, a equação tornou-se uma ferramenta padrão para cálculo de equilíbrio líquido-vapor de misturas fluidas, especialmente para misturas encontradas em gás natural e indústria de petróleo. A literatura é rica com centenas de variações da equação original de van der Waals, no entanto, nenhuma delas foi tão amplamente aceita como a proposta por Peng-Robinson (WU e PRAUSNITZ, 1998).

Muitos trabalhos tem usado a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica para predizer o equilíbrio de fases: YU *et al.* (1995b), na extração do triglicerídeos da manteiga do leite com dióxido de carbono supercrítico; NEVES (1996), na remoção de colesterol e fracionamento do óleo de manteiga; MASSON e MEIRELLES (1994), na misturas binária, contendo substâncias polares-alcanóis em processos de extração supercrítica; CABRAL *et al.* (1994), no cálculo dos parâmetros de interação entre o dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. Outros trabalhos usaram a equação Peng-Robinson e a regra de mistura modificada por Panagiotopoulos-Reid: MENDES *et al.* (1995) na extração de hidrocarbonetos e carotenóides com CO₂ supercrítico; CYGNAROWICZ *et al.* (1990) no estudo do equilíbrio do β -caroteno em dióxido de carbono supercrítico. CASSEL e OLIVEIRA (1994) fizeram um estudo com várias regras de mistura comparando as equações de (PR) e (RK) na extração de colesterol com dióxido de carbono supercrítico.

2.4.3 - Regra de Mistura Clássica

Quando se aplica equações de estado no cálculo de propriedades de mistura de componentes, adota-se geralmente, que a mistura resultante seja um pseudo-componente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão. As constantes (*a* e *b*) da equação para a mistura, são obtidas a partir de uma regra de mistura aplicada as constantes dos componentes puros. A regra de mistura empregada é a clássica que foi proposta por van der Waals em 1890, na forma:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} x_i x_j \quad a_{ij} = a_{ji} = (1 - K_{a_{ij}})(a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (2.02)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad b_{ij} = b_{ji} = (1 - K_{b_{ij}}) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad (2.03)$$

a_m e b_m , a_{ij} , e b_{ij} são os parâmetros para a mistura. $K_{a_{ij}}$ e $K_{b_{ij}}$ são os parâmetros de interação binária e x_i e x_j são as frações molares dos componentes i e j na mistura.

Outras regras de misturas são também empregadas para prever as propriedades termodinâmica de uma mistura de componentes, como: regra de mistura tipo Margules e van Laar propostas por Stryjek e Vera (1986), regra de mistura de Adachi e Sugie (1986) e Panagiotopoulos e Reid (1986) entre outras (ANDERKO, 1990).

2.4.4 - Equilíbrio Líquido-Fluido Supercrítico

Uma das maneira para o cálculo do equilíbrio de fases é a igualdade de fugacidade de cada espécie nas fases em equilíbrio, temos:

$$\bar{f}_i^L(T, P, x_i) = \bar{f}_i^{SCF}(T, P, y_i) \quad (2.04)$$

Onde $\bar{f}_i^L$ é a fugacidade do componente i na fase líquida e $\bar{f}_i^{SCF}$ é a fugacidade do componente i no fluido supercrítico. Escrita em termos de coeficiente de fugacidade ϕ_i , temos:

$$x_i \phi_i^L P = y_i \phi_i^{SCF} P \quad (2.05)$$

Onde x_i e ϕ_i^L são a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i no líquido, y_i e ϕ_i^{SCF} são a fração molar e o coeficiente de fugacidade do componente i no fluido e P é a pressão do sistema

O coeficiente de fugacidade ϕ_i é termodinamicamente determinado pela relação:

$$\ln(\phi_i) = \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{x_i P}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i^L - \underline{V}^d) dP \quad (2.06)$$

Onde ϕ_i (ϕ_i^L ou ϕ_i^{SCF}) é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase fluida em questão, x_i é a sua fração molar, $\bar{V}_i^L$ é o volume parcial molar do componente i na mistura, $\underline{V}^d = RT/P$ é o volume molar do gás ideal nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Todavia, a determinação da composição do equilíbrio através do cálculo das fugacidades das espécies nas fases exige um método iterativo que só é possível com o uso de programas computacionais.

A expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade da fase fluida, ϕ_i^{SCF} é obtida pela introdução da equação de Peng-Robinson na equação 2.06, onde os parâmetros a_m e b_m são obtidos pelas equações 2.02 e 2.03. Empregando a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura clássica no cálculo do coeficiente de fugacidade obtemos: (SZARAWARA e GAWDZIK, 1989)

$$\begin{aligned} \ln(\phi_i) = \ln\left(\frac{\bar{f}_i}{x_i P}\right) = & \frac{PV_m}{RT} - 1 + \ln\left(\frac{\underline{V}^d}{\underline{V}_m - b_m}\right) + \\ & \left(\frac{(a_m b_m + 2b_m \sum y_j a_{ij} - 2a_m \sum y_i b_{ij})}{2\sqrt{2}b_m^2 RT}\right) \cdot \ln(A/B) + \\ & 2\left(\sum y_i b_{ij} - b_m\right) \cdot \left(\frac{1}{\underline{V}_m - b_m} - \frac{a_m \underline{V}_m}{RT b_m (A \cdot B)}\right) \end{aligned} \quad (2.07)$$

Onde $A = \underline{V}_m + b_m(1 - \sqrt{2})$ e $B = \underline{V}_m + b_m(1 + \sqrt{2})$ e ϕ_i é o coeficiente de fugacidade para as fases fluidas (ϕ_i^L e ϕ_i^{SCF})

2.4.5 - Equilíbrio Sólido-Fluido Supercrítico

O equilíbrio é analisado em termo da igualdade de fugacidade das espécies em cada fase. Todavia, dado que podemos considerar que o fluido não está presente na fase sólida, duas simplificações podem ser feitas. Primeiro, o critério de equilíbrio é aplicado somente para o soluto, e segundo, a fugacidade do soluto na fase fluida será igual a fugacidade do soluto sólido puro, disto temos a seguinte relação simples para a igualdade (SANDLER, 1989).

$$f_i^S(T, P) = \bar{f}_i^{SCF}(T, P, x_i) \quad (2.08)$$

Onde $f_i^S(T, P)$ é a fugacidade do componente i, como sólido puro e $\bar{f}_i^{SCF}(T, P, x_i)$ é a fugacidade do componente i no fluido.

Utilizando a definição de coeficiente de fugacidade chega-se a seguinte expressão para o equilíbrio sólido-fluido:

$$x_i \phi_i^S P = y_i \phi_i^{SCF} P \quad (2.09)$$

Onde x_i é a fração molar do componente i no sólido, que para um sólido puro temos: $x_i = 1$, ϕ_i^S é o coeficiente de fugacidade do componente i no sólido, P é a pressão do sistema, y_i é a solubilidade do componente i no fluido em fração molar e ϕ_i^{SCF} é o coeficiente de fugacidade do componente i no fluido.

O coeficiente de fugacidade do componente i no sólido pode ser calculado da seguinte forma:

$$\ln(\phi_i^S) = \ln\left(\frac{f_i^S}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^P (\underline{V}_i^S - \underline{V}^d) dP \quad (2.10)$$

Onde $\underline{V}_i^S$ é o volume molar do componente sólido e $\underline{V}^d$ é o volume do gás ideal.

A equação 2.10 pode ser escrita da seguinte forma:

$$f_i^S = P^v \phi_i^v \exp\left(\int_{P^v}^P \frac{V_i^S}{RT} dP\right) \quad (2.11)$$

Onde P^v é a pressão de vapor do sólido puro na temperatura do sistema, ϕ_i^v é o coeficiente de fugacidade na temperatura do sistema e na pressão de vapor e o termo exponencial é a correção de Poyting para a fugacidade do sólido puro. Podemos considerar que V_i^S é constante e $\phi_i^v = 1$, integrando a equação 2.11 podemos chegar a seguinte expressão:

$$f_i^S = P^v \exp\left(\frac{V_i^S (P - P^v)}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Substituindo a equação 2.11 na equação 2.08 e 2.09, temos a seguinte relação para cálculo da solubilidade:

$$y_i = \frac{1}{\phi_i^{SCF}} \frac{P^v}{P} \exp\left(\frac{V_i^S (P - P^v)}{RT}\right) \quad (2.13)$$

O coeficiente de fugacidade do componente i no fluido ϕ_i^{SCF} pode ser calculado por equações de estado para uma mistura. Considerando uma mistura de um pseudo-componente puro, como descrito no item anterior.

2.5 – Equações do Tipo Chrastil

Uma das formas de ajustar os dados experimentais da solubilidade é usar correlações empíricas. Esta abordagem é específica para um determinado grupo de componente. A equação de CHRASTIL, (1982) se encontra nesta categoria.

CZUBRYT (1970) com base na teoria das soluções regulares propôs a seguinte correlação:

$$\log(y_i) = aSP^2 + bSP + c \quad (2.14)$$

Onde y_i é a fração molar do soluto no gás comprimido, SP é o parâmetro de solubilidade do soluto e a , b e c são parâmetros ajustáveis.

STAHL *et al.* (1978) propôs uma relação direta entre a concentração do soluto no gás e a densidade do gás da seguinte forma:

$$\ln(S) = m\ln(\rho) + n \quad (2.15)$$

Onde S é solubilidade do soluto no fluido em g de soluto/L de solução, ρ é a densidade do fluido em g/L, m é um fator que depende da densidade do solvente e n é um parâmetro que varia com as propriedades do soluto.

CHRASTIL (1982) propôs uma equação que relaciona a solubilidade com a densidade do fluido e a temperatura do sistema para solutos sólidos e líquidos. O mesmo estimou os parâmetros para vários componentes em solução com dióxido de carbono e gases densos. A equação é a seguinte:

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (2.16)$$

Onde S é solubilidade do soluto no fluido em g de soluto/L de solução, ρ é a densidade do fluido em g/L, T é a temperatura do sistema em K, os parâmetros k , a e b são determinados por ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade.

Pelas definições de Chrastil, k é o número de moléculas associadas do fluido com o soluto, e $b = \ln(M_A + kM_B) + q - k \ln M_B$, $a = \Delta H/R$, ΔH é a entalpia total de solvatação e vaporização, M_A e M_B são os pesos moleculares do soluto e do fluido respectivamente e q é uma constante ligada a entalpia de solvatação e vaporização.

Vários trabalhos usaram a equação de CHRASTIL (1982). Podemos citar alguns: SAKAKI (1992), ajustou a solubilidade do β -caroteno em dióxido de carbono e óxido nítrico densos variando a temperatura de 308 a 323 K e a pressão de 9,6 a 30 MPa. SKERGET *et al.* (1995) ajustaram a solubilidade do β -caroteno e ácido oleico em dióxido de carbono denso para várias condições de temperatura e pressão. MAHESHWARI *et al.* (1992) ajustou a solubilidade de ácidos graxos em dióxido de carbono supercrítico para várias condições de temperatura e pressão. CORRÊA (1990) ajustou os dados de solubilidade de triglicerídeos em CO_2 supercrítico de vários autores.

3 - Material e Métodos

3.1 - Material e Sistema de Extração

3.1.1 - Sementes do Urucum

Um lote de sementes, procedente do Estado de São Paulo, foi adquirido no mercado de Campinas, compra feita em 05/07/1997, o qual foi dividido em quatro amostras (Lote01A, Lote01B, Lote01C e Lote01D). Outros dois lotes, procedentes do Pará, foram doados pelo Prof. Dr. Lênio José Guerreiro de Faria do DEQ/UFPA, um Piava Vermelha, colhido em Nov/96, Lote02A e o outro Bico de Pato, colhido em Dez/96, Lote03A, estes últimos foram colhidos em uma fazenda modelo de São Francisco do Pará. Todos os lotes foram embalados e armazenados em congelador com temperatura em torno de -10°C. Duas frações de cada amostra foram retiradas para determinação das características físicas, como: densidade aparente, densidade real e porosidade do leito fixo, umidade, teor médio de corantes, teor de óleo e diâmetro médio.

3.1.2 - Bixina Pura

A bixina pura (dissolvida em diclorometano) foi produzida e fornecida gentilmente pelo Prof. Dr. Leandro Soares de Oliveira, da Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Química em 02/06/98. O grupo do Prof. Dr. Leandro desenvolve pesquisas na purificação e cristalização da bixina das sementes do urucum.

3.1.3 - Dióxido de Carbono

Cilindros contendo 18 kg de dióxido de carbono líquido, pureza de 99%, foram fornecidos gentilmente pela White Martins.

3.1.4 - Produtos Químicos Diversos

Foram usados os solventes: clorofórmio: Grupo Química (P.A., Val. 02/1999) Merck (P.A., Val. 06/1999), Chenco (P.A., Val. 11/1999); hidróxido de potássio: Merck (Lentilhas P. A., Val. 08/2001); álcool etílico absoluto: Merck (P.A. Val. 12/1998), Elibra (P.A. Val. 02/1999), Chenco (P. A., Val. 06/1999); acetona: Merck (P.A. Val. 05/1999); ácido acético glacial: (P.A., Val. 03/1999); éter de petróleo: Synth (P.A., Val. 11/1999); éter etílico: Chenco (P.A., Val. 11/1999); sílica gel 546: Merck; óxido de magnésio: Merck P.A, celite 545: Synth (P.A., Val. 11/2002), água destilada; ar comprimido; entre outros.

3.1.5 - Sistema Experimental de Extração com Fluido Supercrítico

As Figuras 3.01 e 3.02(a), 3.02(b) e 3.02(c) mostram o esquema e fotos em várias posições do sistema experimental respectivamente.

O sistema experimental foi baseado no equipamento usado por DEGNAN *et al.* (1991) o qual é composto de:

- Um **cilindro sifonado** de CO₂, (1), de 36,9 litros, contendo 18kg de CO₂.
- **Válvulas**, (2, 8, 11, 14, 16 e 17), tipo agulha, série 750, fabricadas pela Detroit (condições máximas 450 bar, 230°C), de aço inoxidável 316 e gaxetas de teflon. **válvula ante-retorno** (4), SS-4C-5, fabricada pela Nupro Co., pressão mínima 5 psi, de aço inoxidável 316.

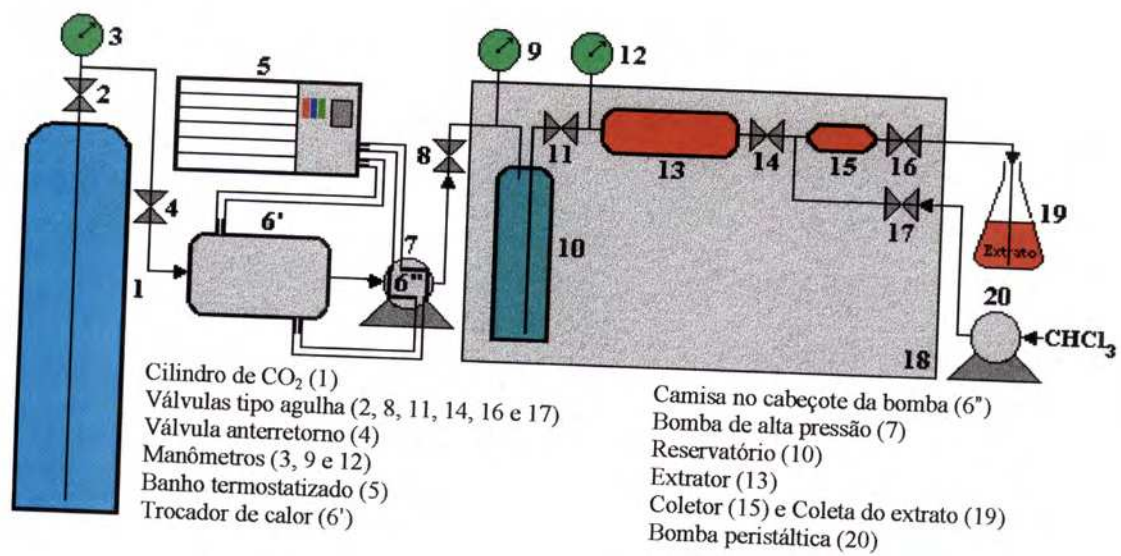
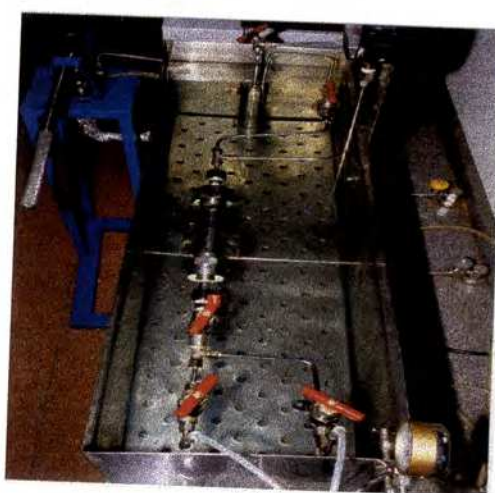


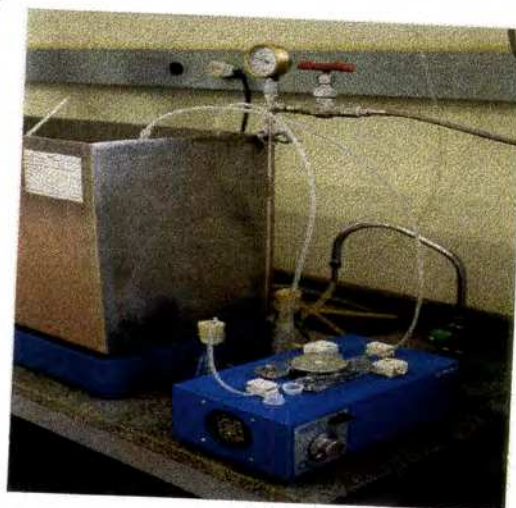
Figura 3.01 - Sistema experimental



(a)



(b)



(c)

Figura 3.02 – vistas do sistema experimental

- **Manômetros tipo Bourdon**, (3), fabricado pela Record, 60 mm de diâmetro, escala 0 - 250 kgf/cm², precisão 2,5%, e **manômetros tipo Bourdon** (9, 12) fabricados pela Record, 150 mm de diâmetro, escala 0 - 500 bar, precisão 0,5%.
- **Banho termostaticado**, (5), TE-184, fabricado pela Tecnal, variação de -10 a 100°C e **Banho termostaticado**, (18), usado para controlar a temperatura do sistema, fabricado pela Suprilab, dimensões 30x40x100 cm, aquecimento até 100°C.
- **Trocador de calor**, (6'), fabricado pela Suprilab, com seis metros de tubo interno em espiral e **camisa** (6'') para resfriamento do cabeçote da bomba.
- **Bomba de alta pressão HPLC** (7), modelo A-30-S VWR Scientific e **bomba peristáltica** (20), TE-202, fabricada pela Tecnal.
- **Reservatório** (10), fabricado pela Suprilab, volume 300 ml, pressão máxima 450 bar.
- **Extrator**, (13); fabricado pela Suprilab, capacidade 50 ml, pressão máxima 450 bar.
- **Coletor** (15), compreendendo os espaços entre as válvulas (14, 16 e 17) feito em tubo de aço inoxidável 316 e ¼ de diâmetro e **coleta do extrato**, (19).

3.1.6 – Outros Equipamentos

Foram ainda usados os seguintes recursos: **Balança analítica** Sartorius, modelo A200S, precisão 0,0001g; **balança semi-analítica** Marte, modelo AS2000, precisão 0,01g; **espectrofotômetro** Femto, modelo 432, região espectral 340 – 1000 nm, faixa de medida em absorvância 0,000 – 1,999; **estufa** Fanem, modelo 320-SE, com circulação mecânica, bomba à vácuo, Tecnal, modelo TE-058; **sistema computacional** composto de Pentium, 150 Mz, 32Mb; **impressora** HP Desk Jet 820Cxi, **dessecador**, Soxhlet, **microscópio óptico**, Jenaval, com uma câmara fotográfica e **outros**: paquímetro, ferramentas em geral, morsa, termômetros, barômetro, cronômetro, vidraria em geral.

3.2 - Procedimento Experimental

O volume V_c do coletor (15) foi determinado, pesando-se o sistema constituído do coletor (15) com as válvulas (14), (16) e (17), seco em estufa. Em seguida, enchia-se com água destilada e pesava-se novamente. Com a diferença de peso do sistema com água e vazio, pôde-se calcular o volume do coletor. Todas as vezes que se trocava uma das três válvulas, era necessário determinar novamente o volume deste coletor.

Inicialmente o extrator (13) foi preenchido com aproximadamente 27g de sementes do urucum, o qual foi anexado ao sistema, como esquematizado na Figura 3.01. No caso da bixina pura, esta foi aderida na superfície de esferas de vidro, as esferas foram imersas no extrato da bixina em diclorometano e em seguida secas em Placa de Petri numa câmara escura. Para realização dos experimentos as esferas foram introduzida no extrator, como feito com os experimentos das sementes do urucum.

O procedimento experimental para medida da solubilidade, consistiu em promover o contato entre as sementes do urucum ou entre as esferas de vidro contendo bixina com o CO_2 na forma estática e em condições preestabelecidas de temperatura e pressão, até que o sistema atingisse o equilíbrio de fases. As condições de estudo para determinar as solubilidades da bixina e do óleo das sementes do urucum em CO_2 foram: temperaturas de 30, 35, 40, 45 e 50°C e pressões de 100, 150, 200, 250, 300 e 350 bar. Para a solubilidade da bixina pura foram usadas as condições: temperatura de 40°C nas mesmas pressões acima.

O controle da temperatura foi obtido pelo banho termostatizado (18) e o controle da pressão, pelo acionamento da bomba de alta pressão (7), mantendo a válvula (8) aberta e a (14) fechada.

Após o sistema ter atingido as condições desejáveis de temperatura e pressão, a válvula (11) era fechada, mantendo o sistema nestas condições por um período de tempo que garantisse o estado de equilíbrio entre as fases.

Parte do extrato contido no extrator (13) era transferido para o coletor (15) de volume conhecido (aproximadamente 10ml), mantendo as mesmas condições de temperatura e pressão. Para isto, acionava-se novamente a bomba, pressurizando o tanque pulmão (10) a uma pressão um pouco superior à pressão do equilíbrio, mantendo a válvula (11) fechada (esta pressão era estimada previamente para que quando se transferisse a amostra para o coletor, a pressão fosse a mesma do equilíbrio). A transferência do extrato foi feita, abrindo-se a válvula (11) e a válvula (14) quase que simultaneamente, mantendo-se as válvulas (16) e (17) fechadas. Após o ajuste da pressão, as válvulas (11) e (14) eram fechadas e o coletor (15) era despressurizado abrindo-se cuidadosamente a válvula (16), borbulhando os vapores do CO₂ em um erlenmeyer (19) contendo clorofórmio.

Após a despressurização a válvula (17) foi aberta e foi lavado o interior do coletor, escoando clorofórmio por meio de uma bomba peristáltica (20). E por fim o volume do extrato (em 19) era completado numa proveta para o volume desejado (**V=volume do extrato de bixina em clorofórmio**).

Normalmente retirava-se três amostras em cada experimento, mas em alguns retirava-se até mais de seis, isto dependia das condições estudadas. Quando a concentração em uma determinada amostra era muito inferior à média das outras anteriormente obtidas, considerava-se que as sementes estavam semi esgotadas, descarregava-se então o sistema e iniciava-se outro experimento. O extrator (13) era desconectado do sistema e as sementes descartadas. As sementes eram pesadas antes e depois de cada experimento.

Dos extratos (em clorofórmio) obtidos de cada amostra, media-se a absorvância **A** em espectrofotômetro, para obtenção da massa total de bixina extraída, a qual era usada no cálculo da solubilidade em CO₂. Duas alíquotas do extrato eram retiradas, uma usada para a determinação da quantidade de óleo e a outra usada em cromatografia de camada delgada, para se identificar os pigmentos presentes.

Cada amostra obtida experimentalmente foi identificada como: Número do experimento, data, hora, temperatura do banho (18), pressão do manômetro (12), objetivos do experimento, temperatura ambiente, pressão barométrica, temperatura do banho termostatzado (5), identificação do lote de sementes do urucum utilizado e comentários a respeito do andamento do experimento. **Exemplo E11A3:** E - experimento, 11 - número do experimento [de 01 a 62], A - nível de pressão [A a F] e 3 - replicatas [1 a 6]), data, hora tempo de equilíbrio, temperatura ambiente, pressão barométrica, temperatura do equilíbrio (variou em $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ da temperatura proposta para o experimento), pressão do equilíbrio e pressão da coleta da amostra (variaram em $\pm 2,5$ bar da pressão proposta para o experimento), volume do coletor, volume do extrato, densidade do CO_2 nas condições de estudo (obtida pela equação de HUANG et al. (1984), vide Apêndice II), absorvância do extrato a 470 nm e a 501 nm, teor de bixina e teor de óleo do extrato e considerações sobre a tomada de amostra e se o resultado era consistente.

A maioria dos autores recomenda fazer a leitura de absorvância no comprimento de onda 470 nm, no entanto DEGNAN *et al.* (1991) fizeram suas leituras a 501 nm, por isto fez-se também neste trabalho a leitura a 501 nm, a fim de comparar os resultados com os destes autores, mas para cálculo da solubilidade foi utilizado como comprimento de onda, 470 nm, que é o mais recomendado.

3.3 – Solubilidade da Bixina e do Óleo do Urucum

3.3.1 – Cálculo da solubilidade da Bixina e do Óleo das Sementes.

Solubilidade da bixina das sementes: O cálculo da concentração da bixina no extrato foi realizado utilizando a equação da lei de Beer, onde a concentração em bixina da solução é proporcional à absorvância e ao caminho óptico em cm, ou seja $A = C \cdot E \cdot d$, A é a absorvância, C é a concentração em g/L (ou mg/mL) de bixina em clorofórmio, E é a absortividade e d é o diâmetro da cubeta (1.0cm).

O produto $C \cdot V$, fornece a quantidade total de bixina extraída no coletor V_c , onde V representa o volume total de extrato (em clorofórmio). Dividindo esta quantidade pela massa ($V_c \cdot \rho$) de CO_2 do coletor, temos o valor da solubilidade y .

$$y = \left[\frac{A}{E \cdot d} \right] \cdot \frac{V}{V_c \cdot \rho} \quad (3.01)$$

Onde, $S(\text{gBix/L}) = y(\text{mgBix/gCO}_2) \cdot \rho(\text{g de CO}_2/\text{mL})$,

S – Solubilidade da bixina em CO_2 (g de bixina/L),

y – Solubilidade da bixina em (mg de bixina/g CO_2),

A – Absorvância a 470 nm ou 501 nm,

E – Emitância 2826 L de $CHCl_3$ /10g de bixina ou 282,6 L de $CHCl_3$ /g de bixina, este parâmetro é usado por diversos autores, CARVALHO *et al.*, (1993),

V – Volume de clorofórmio (mL),

V_c – Volume do coletor (mL) e

ρ - Densidade do CO_2 (g de CO_2 /mL).

d - Diâmetro da cubeta (cm)

Solubilidade em CO₂ de óleo das sementes: A solubilidade do óleo foi obtida pesando um volume conhecido do extrato em clorofórmio. A secagem foi feita em estufa a 105°C por 8 horas. A equação para o cálculo da solubilidade origina-se da relação entre a densidade e a fração mássica, onde x = massa de soluto/massa de solução.

$$x = \frac{M_o \cdot V}{V_e \cdot V_c \cdot \rho} \quad (3.02)$$

Onde, $C(\text{g de óleo/L}) = x(\text{mg de óleo/g de CO}_2) \cdot \rho(\text{g de CO}_2/\text{mL})$,

C – Solubilidade do óleo das sementes do urucum em CO₂ em (g de óleo/L),

x – Solubilidade do óleo das sementes do urucum em (mg de óleo /g de CO₂),

M_o Massa dos resíduos da secagem da alíquota do extrato (mg de óleo),

V - Volume de clorofórmio (mL),

V_e – Volume da alíquota do extrato usado para a secagem (mL),

V_c – Volume do coletor (mL) e

ρ - Densidade do CO₂ (g de CO₂/mL).

3.3.2 – Solubilidade da Bixina Pura

Pureza da bixina (P_{bix}): 0,0030 g de bixina (m.Bix) foi diluída a 1000 mL de clorofórmio (V) e a absorvância da solução foi lida a 470 nm, obtendo-se $A=0,791$. Calculou-se a pureza da seguinte forma: $P_{bix} = (100 \cdot A \cdot V)/(m_{Bix} \cdot E) = 93,3\%$

Solubilidade em CO₂: Pesou-se uma quantidade de esfera de vidro suficiente para encher o extrator. Aproximadamente 5 mg de bixina pura foi impregnada às esferas (de diâmetro médio 1,45mm e de porosidade em leito fixo de 0,38). As esferas de vidro contendo bixina foram empacotadas no extrator, e este anexado ao sistema. Procedeu-se à medida como procedimento 3.2 e cálculos como em 3.3.

As condições empregadas foram: temperatura a 40°C e pressões de 100, 150, 200, 250, 300 e 350 bar. Para cada condição foram retiradas duas amostras.

3.3.3 - Efeito dos Sólidos não Solúveis da Semente, na Solubilidade da Bixina e do Óleo em CO₂

Extraíu-se pigmentos e óleo das sementes do urucum, usando o clorofórmio como solvente. Fez-se uma lavagem rápida de uma quantidade de sementes com clorofórmio. O objetivo era extrair o mínimo de óleo. Mas em análise do extrato foi verificado que a quantidade de óleo no extrato era grande. Foi pesada uma quantidade de esfera de vidro suficiente para encher o extrator. O extrato foi impregnado às esferas de vidro de diâmetro médio 1,35 mm e porosidade 0,36. A quantidade de extrato foi 0,1852 gramas. As esferas de vidro foram empacotadas no extrator e o extrator foi acoplado ao sistema para se realizar o experimento.

As condições estudadas com o extrato foram: temperatura a 40°C e pressão de 200 bar para se comparar com experimentos E08 e E10. Foram retiradas seis amostras para se determinar a solubilidade da bixina e do óleo do extrato.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito no item 3.2 e o cálculo da solubilidade da bixina foi o mesmo do item 3.3. Os resultados da solubilidade da bixina do extrato são apresentados em tabela juntamente com outros experimentos afim de compará-los.

3.3.4 - Solubilidade da Bixina e do Óleo para Vários Lotes de Urucum

Para verificar a existência de diferenças significativas de solubilidades de bixina e de óleo das sementes do urucum entre diferentes amostras, foi medida a solubilidade a 40°C e a 200 bar para diferentes amostras de sementes.

O procedimento experimental foi o mesmo descrito no item 3.2. Os resultados da solubilidade da bixina e do óleo para vários lotes de sementes do urucum estão apresentados em tabela, a fim de compará-los.

3.4 - Cromatografia em Camada Delgada

Foi feita uma análise cromatográfica em camada delgada do extrato obtido para várias temperaturas e pressões para se verificar em que faixa se extrai mais bixina na forma *cis* ou *trans* ou outros componentes.

A análise cromatográfica em camada delgada para os pigmentos das sementes do urucum foi baseada no método descrito por Dendy (1966) citado por HERNÁNDEZ (1994). A análise foi realizada utilizando-se placas cobertas por uma camada de sílica gel G60 MERCK. Na fase móvel foi utilizado uma mistura de clorofórmio-acetona-ácido acético (50:50:1) colocada numa cuba de vidro, onde as placas contendo os corantes foram mergulhadas por 30 minutos a temperatura ambiente.

Nas placas foram aplicadas amostras da bixina pura, da norbixina pura, extrato das sementes do urucum em clorofórmio e os extratos dos experimentos para várias condições estudadas

3.5 - Microscopia da bixina

Os extratos (contendo óleo e bixina) foram visualizados ao microscópio. O objetivo desta análise foi o de verificar a estrutura do material quanto à formação de cristais de bixina nos extratos. Analisou-se a bixina pura, os extratos proveniente da extração com CO₂ supercrítico, os extratos da extração com clorofórmio e do óleo das sementes extraído com éter de petróleo. Fotos das amostras foram tiradas usando-se uma câmara fotográfica acoplada na parte superior do microscópio, com aumento de 500 vezes.

3.6 – Caracterização das Sementes do Urucum

3.6.1 - Diâmetro

Foram retiradas duas amostras de sementes de cada lote para determinação do diâmetro médio. Vinte sementes foram escolhidas aleatoriamente, e para cada semente mediu-se o comprimento, largura e espessura. O diâmetro de cada semente foi calculado como sendo a média geométrica destas três medidas, CAVALCANTI MATA *et al.* (1986).

$$dp = (d1 \cdot d2 \cdot d3)^{1/3} \quad (3.03)$$

O diâmetro médio do lote de semente foi calculado pela média de todos os diâmetros de cada semente. Os resultados são apresentados em tabelas para cada lote juntamente com seu respectivo desvio.

3.6.2 - Umidade

De cada lote, duas amostras foram pesadas e posteriormente colocadas em estufa a 105°C durante 24 horas para obtenção da massa seca.

A umidade U foi calculada em base seca, na forma:

$$U = \frac{Wi - Ws}{Ws} \quad (3.04)$$

Onde: Wi e Ws são as massas úmidas e secas, respectivamente.

3.6.3 – Porosidade e Densidade

A **porosidade** que é definida como a razão entre o volume dos espaços vazios (V_v) e o volume do leito fixo (V_p) e a **densidade aparente**, como a razão entre a massa de sólido (M_s) pelo volume total do leito (V_p) foram obtidas usando-se o seguinte procedimento: Uma proveta de 200 ml foi preenchida com sementes até o menisco de 100 mL (V_p), a amostra foi pesada (M_s). Em seguida, 100 mL de água destilada foi adicionada, medindo-se o volume final na proveta (V_t), o volume de vazios foi determinado pela diferença $V_v = V_p - (V_t - 100)$. A porosidade pela relação $\epsilon = V_v/V_p$ e a densidade aparente pela relação $\rho_a = M_s/V_p$. A porosidade e a densidade do material estão interrelacionadas pela equação: $\rho_a = \rho_s(1 - \epsilon)$, calcula-se a densidade real das partículas ρ_s .

3.6.4 - Teor de Bixina

Para determinação do teor de bixina foi feita uma adaptação do método descrito por CARVALHO *et al.* (1993).

Uma amostra de 0,500 g de sementes trituradas foi colocada em um becker de 200 ml, juntamente com 100 ml de clorofórmio, agitando-o por três minutos. A solução foi filtrada em lã de vidro, num funil sobre um balão volumétrico de 500 ml. Os resíduos foram lavados com clorofórmio até o esgotamento dos pigmentos. Em seguida, o volume do balão volumétrico foi completado. Uma alíquota de 10 ml foi retirada e transferida para um balão volumétrico de 100 ml, completando o volume com clorofórmio. Esta diluição foi repetida até que a solução ficasse adequada à leitura da absorvância. As análises foram feitas em duplicatas.

A seguinte equação, originária da lei de Beer pode ser escrita para X (% de bixina em massa, na semente), considerando as diluições efetuadas.

$$X = \frac{100}{m} \cdot \frac{V}{1000} \cdot \frac{V_1}{d_1} \cdot \frac{V_2}{d_2} \dots \frac{V_n}{d_n} \cdot \frac{A}{E_1^{1\%}} \cdot \frac{1}{d_c} \quad (3.05)$$

Onde m é massa da amostra de sementes (0,500 g), V é o volume inicial de extração (500 mL), V_i é o volume de diluição (100 mL), d_i é o volume da alíquota para a diluição (10 mL), $i = 1, 2, \dots, n$, A é a absorvância lida pelo espectrofotômetro no comprimento de onda 470 nm, $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ é a absortividade da bixina (2.826 L de CHCl_3 /10g de bixina pura) e d_c é o diâmetro da célula de medida (1,0 cm).

3.6.5 - Teor de Óleo e Caracterização Quanto aos Ácidos Graxos.

A análise para obtenção do teor de óleo das sementes do urucum e a caracterização do óleo quanto a sua composição em ácidos graxos foi feita no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP. Os passos a seguir correspondem ao roteiro usado pelo Laboratório.

Teor de óleo: Uma amostra de sementes, foi triturada e pesada em duas partes. Em seguida foram colocadas em cartuchos e submetidas à extração em Soxhlet por 72 horas usando éter de petróleo. Os balões contendo o óleo foram colocados em rotaevaporador até a evaporação total do solvente, em seguida, as amostras foram colocadas em uma estufa a 105°C durante duas horas. O óleo foi pesado e o teor de óleo calculado pela relação de pesos.

Caracterização do óleo (ácidos graxos e triglicerídeos): A caracterização em ácidos graxos e triglicerídeos do óleo foi reduzida em duas amostras: 1) no óleo das sementes, extraído com éter de petróleo e 2) no óleo do extrato dos experimentos E26 a E31 com CO_2 supercrítico a temperatura 30°C.

Para se caracterizar os triglicerídeos presentes nas amostras de óleo, determinou-se inicialmente, a composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa. As amostras de óleo foram submetidas à esterificação para síntese de esteres metílicos segundo (HARTMANN e LAGO, 1973).

Os esteres preparados foram analisados em Cromatografia Gasosa Perkin Elmer Sigma 3B, com detector de ionização de chama (FID), com coluna empacotada Silar 10C (10% Cianopropilsiloxano em Chromosorb W), dimensões: 4,0m x 1/8in; em condições de temperatura: do forno: 165°C, detector FID: 225°C, injetor: 225°C; fluxo do gás de arraste: 25 mL/min; gases: ar sintético, hidrogênio e nitrogênio, sendo o gás de arraste o hidrogênio; volume do injetado: 1,0 µL. As áreas relativas dos picos foram detectadas pelo integrador de amostra Elmer LCI – 100, acoplado ao cromatógrafo, com integração a partir de 3 minutos. Como padrão foram utilizados misturas de ésteres de ácidos graxos puros.

Inicialmente foi feita a comparação da composição da mistura padrão em ácidos graxos com os valores fornecidos pelo fabricante. Em seguida foi feita a identificação dos compostos das amostras comparando com os tempos de retenção relativos do padrão e da amostra. Para os ácidos graxos que apresentam dúvidas em relação a este padrão a identificação foi feita a partir do gráfico de séries homólogas, utilizando o gráfico do logaritmo do tempo de retenção relativo versus o número de átomos de carbonos. Os picos muito pequenos são considerados ruídos. Após identificação foi feita a conversão do percentual de área para 100% desconsiderando os ruídos e os picos não identificados.

A composição em triglicerídeos das amostras foi obtida segundo a técnica estatística usando o programa TRIGLIC.BAS desenvolvido pelo Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP baseado nas distribuições “casual” e “1,3-casual 2-casual” (ARAÚJO, 1997). Para isto são necessárias as composições em ácidos graxos e o teor de triessaturados do óleo. O programa calcula todas as combinações aleatórias três a três dos ácidos graxos, fornecendo os prováveis triglicerídeos presentes na amostra e seus respectivos percentuais.

3.7 – Estimativa das Propriedades do CO₂

As propriedades do CO₂ puro foram estimadas a partir das equações propostas por HUANG *et al.* (1985) usando os programas DCO21.FOR e PCO21.FOR desenvolvidos para este fim.

As propriedades estimadas foram: a densidade, a entalpia, a entropia utilizando as equações de A.01 a A.08 apresentadas no APÊNDICE A.

O objetivo do cálculo da densidade do dióxido de carbono é para se obter a massa do mesmo contida no coletor e para uso na equação de CHRASTIL (1982). A entalpia e a entropia calculadas pelos programas foram utilizadas no balanço energético na otimização de um sistema para extração da bixina.

3.8 – Estimativa das Propriedades Termodinâmicas

Para a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases utilizando uma equação de estado é necessário o conhecimento das propriedades críticas, do fator acêntrico, da pressão de vapor e do volume molar dos componentes extraídos. As propriedades foram estimadas através de equações empíricas ou por contribuição de grupos.

Os métodos sugeridos para estimativa das propriedades foram: IMMIRZI e PERINI (1977) para a densidade; JOBACK e REID (1987), CONSTANTINOU e GANI (1994) para a temperatura de fusão, TSIBANOIANNIS *et al.*(1995), WILLMAN e TEJA (1985), para a temperatura normal de ebulição; SOMAYAJULU (1989), LYDERSEN (1955) e CONSTANTINOU e GANI (1994) para as propriedades críticas; REIDEL (1954) e WILLMAN e TEJA (1985) para a pressão de vapor e HAN e PENG (1993), CONSTANTINOU *et al.* (1995) e REIDEL (1954) para o fator acêntrico. Estes métodos estão descritos no APÊNDICE F.

Os resultados foram analisados através do desvio relativo percentual de cada valor predito, Y_{cal} , em relação ao valor experimental, Y_{exp} ou em relação ao valor médio predito pelos diferentes métodos, Y_m , como também pelo desvio padrão.

$$X_i = 100 \cdot \left(\frac{Y_{cal} - Y_m}{Y_m} \right) \quad (3.06)$$

$$X_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (3.07)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - X_m)^2} \quad (3.08)$$

Onde X_i é o desvio relativo percentual, Y_{cal} é o valor predito, Y_m é o valor experimental ou a média entre os valores preditos pelos métodos, S é o desvio padrão e X_m é a média dos desvios relativos.

3.9 – Ajuste da Solubilidade a Equação de Chrastil

Numa primeira abordagem o ajuste foi feito através da equação de CHRASTIL (1982) separadamente para cada isoterma, sendo que para a temperatura constante a equação fica da seguinte forma:

$$S = \rho^k \exp(A) \quad (3.09)$$

Onde A é o parâmetro que depende apenas da temperatura. Fazendo os gráficos $\ln S$ versus $\ln \rho$ é possível determinar os parâmetros k e A.

Para este trabalho a equação de Chrastil foi modificada, considerando mais parâmetros nos termos que depende da densidade como no termo que depende da pressão de vapor. A equação proposta é a seguinte:

$$S = \rho^{(a_1 T^2 + b_1 T + c_1)} \exp\left(\frac{a_2}{T^2} + \frac{b_2}{T} + c_2\right) \quad (3.10)$$

Onde S é solubilidade do soluto no fluido em g de soluto/L de solução, ρ é a densidade do fluido em g/L, T é a temperatura do sistema em K, os parâmetros a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 e c_2 são determinados por ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade.

Numa segunda abordagem foi considerado o parâmetro k uma função quadrática com a temperatura e o parâmetro A uma função quadrática do inverso da temperatura. temos: $k = a_1 T^2 + b_1 T + c_1$ e $A = a_2/T^2 + b_2/T + c_2$.

Os parâmetros a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 e c_2 foram ajustados através dos parâmetros k e A obtidos fazendo o ajuste para a solubilidade da bixina e do óleo em todas as condições de temperatura e pressão.

3.10 – Modelagem Termodinâmica

3.10.1 - Cálculo do Equilíbrio Líquido-Fluido

Para o cálculo do equilíbrio de fases foi usado o programa computacional desenvolvido por CABRAL (1993) que emprega a equação de PENG & ROBINSON (1976) e a regra de mistura clássica de Van der Waals para o equilíbrio líquido-fluido. As etapas são as seguintes:

- 01 Entrada de dados: P , T , P_{ci} , T_{ci} , ω_i , K_{aij} e K_{bij} .
- 02 Estimativa inicial de x_i e coeficiente de distribuição $K_i = y_i/x_i$, cálculo de y_i .
- 03 Cálculo do coeficiente de fugacidade na fase líquida, ϕ_i^L usando a equação 2.07.
- 04 Cálculo do coeficiente de fugacidade da fase supercrítica, ϕ_i^{SCF} , usando a equação 2.07.
- 05 Cálculo das fugacidades das fases: $f_i^L = x_i \phi_i^L P$ e $f_i^{SCF} = \phi_i^{SCF} P y_i$
- 06 Teste da igualdade de fugacidade:
$$\text{Se } \left[\ln \left(\frac{f_i^{SCF}}{f_i^L} \right) \right]^2 < 10^{-12}, \text{ Impressão dos resultados. Se não, continuar.}$$
- 07 Estimativa do novo K_i , $K_i^{\text{novo}} = K_i^{\text{anterior}} \cdot f_i^L / f_i^{SCF}$,
- 08 Balanço de massa, cálculo do novo x_i e y_i .
- 09 Voltar para o passo 03.

3.10.2 - Cálculo do Equilíbrio Sólido-Fluido

Para o cálculo do equilíbrio de fases foi feita uma adaptação do programa computacional proposto por CABRAL (1993) usando a equação de PENG e ROBINSON (1976) e a regra de mistura clássica de Van der Waals para o equilíbrio sólido-fluido. A equação de Peng e Robinson foi utilizada apenas para a fase fluida, para a fase sólida foi

utilizada a equação 2.12. As etapas são as seguintes:

- 01 Entrada de dados: P, T, P_{ci} , T_{ci} , ω_i , P_{vi} e V_i^S , K_{aij} e K_{bij} .
- 02 Estimativa inicial da solubilidade, y_i .
- 03 Cálculo da fugacidade na fase sólida, f_i^S , usando a equação 2.12.
- 04 Cálculo do coeficiente de fugacidade, ϕ_i^{SCF} , usando a equação 2.07.
- 05 Cálculo da fugacidade, f_i^{SCF} , onde $f_i^{SCF} = \phi_i^{SCF} P y_i$.
- 06 Teste da igualdade de fugacidade para o i soluto

$$\text{Se } \left[\ln \left(\frac{f_i^{SCF}}{f_i^S} \right) \right]^2 < 10^{-12}, \text{ Impressão dos resultados. Se não, continuar}$$
- 07 Estimativa do novo y_i , $y_i^{\text{novo}} = y_i^{\text{anterior}} \cdot f_i^S / f_i^{SCF}$,
- 08 Voltar para o passo 04.

3.10.3 - Estimativa dos Parâmetros de Interação

Os parâmetros de interação binários K_{aij} e K_{bij} foram obtidos pelo ajuste do modelo aos pontos experimentais do equilíbrio binário. Para a regra de mistura clássica normalmente adota-se $K_{bij} = 0$. Os valores dos parâmetros K_{aij} que melhor reproduzem os dados experimentais foram obtidos pelo método SIMPLEX modificado de Nelder & Mead (1965) citado por CABRAL (1993), minimizando uma função objetivo definida como: $F = F(K_{aij})$ em termo dos pontos experimentais: P, T, x_i^e e y_i^e e das composição, y_i^c calculada na fase fluida pelo procedimento anterior. A função objetivo foi escrita na forma:

$$F(K_{aij}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{y_i^c - y_i^e}{y_i^e} \right)^2 + \left(\frac{x_i^c - x_i^e}{x_i^e} \right)^2 \right] \quad (3.11)$$

Onde NPE é o número de pontos experimentais e y_i^e e y_i^c e x_i^e e x_i^c são as composições experimentais e calculada em fração molar.

3.11 – Otimização de Condições de Extração

O sistema proposto para a extração dos pigmentos do urucum, mostrado na Figura 3.03, consta de um extrator em leito fixo, válvula de expansão, aquecedor, separador do soluto, compressor, resfriador e alimentação de CO_2 . O CO_2 circula no sistema continuamente até o esgotamento dos pigmentos do extrator.

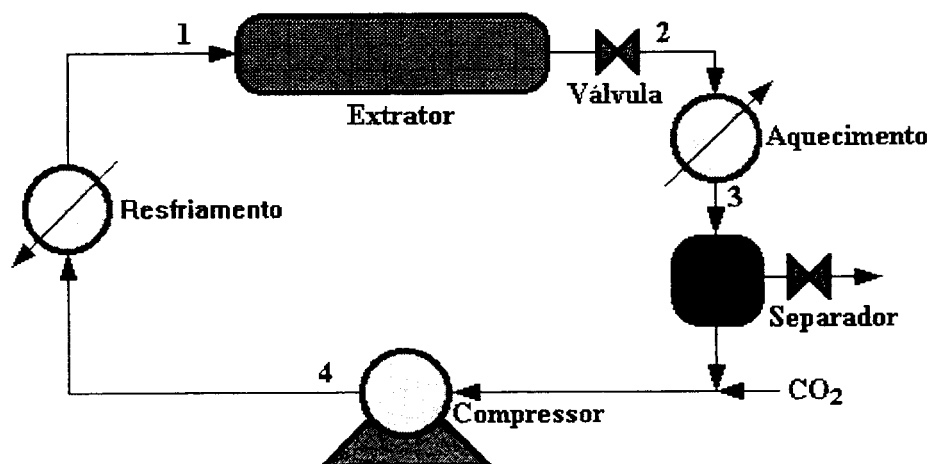


Figura 3.03 – Sistema Contínuo de Extração

O diagrama PH (pressão-Entalpia), Figura 3.04, mostra as etapas do processo em um ciclo ideal: do resfriamento ao extrator a etapa ocorre isobaricamente (4 - 1), A temperatura e a pressão são constantes no extrator, na válvula de expansão a etapa ocorre isoentalpicamente (1 - 2), da válvula, aquecedor até o separador a etapa ocorre isobaricamente (2 - 3) e no compressor a etapa ocorre isoentropicamente (3 - 4).

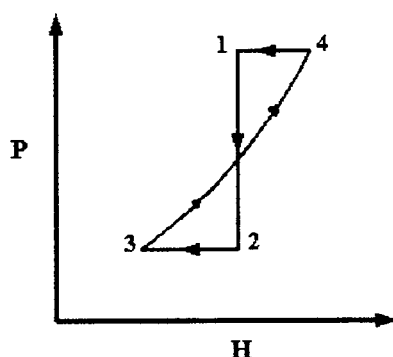


Figura 3.04 – Diagrama entalpia-pressão do sistema de extração

As propriedades termodinâmicas do CO₂ foram obtidas pelo programa computacional, PCO2.FOR, que emprega a equação empírica de HUANG *et al.* (1985), vide APÊNCICE A. Fornecendo valores de duas variáveis, o programa estima os valores das outras.

A simulação partiu do princípio que se conhecia as condições de temperatura e pressão no extrator, pois as mesmas são facilmente controladas pelo trocador de calor e compressor, e a solubilidade da bixina nestas condições (valores obtidos no sistema estático deste trabalho); também a pressão e a temperatura no separador seriam preestabelecidas, controle pela válvula de despressurização seguido de aquecimento. Para efeito de cálculo se conhecia a temperatura e a pressão na etapa 1; conhecia a pressão para coleta, etapa 2, e considerando a entalpia constante na despressurização; proporia as condições de pressão e temperatura no coletor, etapa 3, e na etapa 4, consideraria a entropia constante na pressurização e conhecendo a pressão para extração, assim fecharia o ciclo refrigerando o CO₂ após o compressão.

As condições de extração usadas para a simulação foram as mesmas dos testes realizados com o sistema estático: temperatura: 30, 35, 40, 45 e 50°C e pressão: 100, 150, 200, 250, 300 e 350 bar. As condições testadas para coleta de extrato foram: **Processo 1:** 80, 90 e 100 bar sem o controle da temperatura após a válvula de expansão, etapa 2 – 3 foi suprimida, e **Processo 2:** com controle de temperatura a 20, 25 e 30°C e pressões de 80, 90 e 100 bar. Como a pressão do CO₂ fornecido pelas empresas do ramo varia em torno de 60 a 65 bar é necessário que o mesmo seja pressurizado para 100 bar antes da alimentação no sistema.

Optou-se por não testar a simulação com condições abaixo do ponto crítico, pois nesta região o consumo de energia é maior.

Como o óleo das sementes do urucum atua como um co-solvente, quanto menos óleo for coletado melhor, levando a uma obtenção de extrato mais concentrado, para tanto a simulação deve levar em consideração este fato.

4 - Resultados e Discussão

4.1- Testes Preliminares

Quatro fatores importantes foram estudados na etapa preliminar: capacidade do sistema em termos da pressão, ajustes e problemas com a pressurização do sistema, tempo de retirada de amostra e melhor procedimento para retirada de amostra.

4.1.1 - Capacidade do Sistema

O sistema de extração supercrítica foi construído e montado pela Suprilab. A capacidade do sistema foi testada inicialmente com água a 450 bar por 72 horas. O equipamento mostrou-se capaz de suportar até esta pressão.

4.1.2 - Ajustes do Sistema

Os primeiros problemas identificados foram os vazamentos nas conexões à pressão do cilindro (~ 70 bar). Retirados os vazamentos, o segundo passo foi pressurizar o sistema com a bomba. Na pressurização do sistema ocorreu problemas com cavitação.

Testou-se também a possibilidade de se pressurizar o sistema sem uso de bomba, usando o resfriamento e aquecimento do solvente no interior do sistema. Alguns experimentos foram feitos usando o congelamento do reservatório (10), mantendo a válvula (14) fechada, em seguida aquecimento com as válvulas (8), (11) e (14) fechadas. Este procedimento forneceu pressões acima de 200 bar. Para que se pudesse retirar amostras, a pressão do reservatório (10) deveria ser maior que a do extrator (13), já que a transferência do extrato ao coletor (15) despressuriza o sistema. Quando a

temperatura do banho entrava em equilíbrio a válvula (11) era aberta para ajustar a pressão desejável no extrator, atingindo a pressão, a válvula era novamente fechada

O primeiro teste foi realizado a 130 bar e 50°C (temperatura máxima que se pretendia trabalhar) com um tempo de retirada de amostra de 4 horas. No segundo teste, com condições de 40°C e 150 bar. A válvula (14), tipo globo, de três vias, fabricada pela Detroit, especificada para 5000 psi (~340 bar), apresentava vazamentos e não retinha o fluido. A válvula (14) foi trocada. No terceiro teste as condições foram 30°C e 150 bar, a válvula não suportou, foi trocada novamente. O quarto teste foi feito a pressões baixas, 110 bar para primeira retirada de amostra, 100 bar para a segunda e 80 bar para a terceira a temperatura de 35°C. A válvula suportou. O quinto teste foi realizado a 35°C e 150 bar. Para estas condições a válvula novamente apresentava os mesmos problemas. Concluiu-se que as válvulas de esferas não eram adequadas.

A sugestão foi utilizar no lugar da válvula três vias uma válvula simples tipo agulha. O sistema foi modificado acrescentando-se mais uma válvula. Como mostra a Figura 4.01: (a) sistema proposto anteriormente e (b) sistema atual.

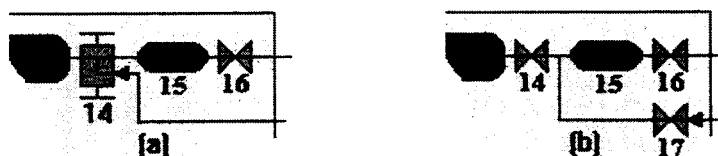


Figura 4.01 – Comparação entre o sistema proposto e o utilizado para coleta de amostra

Para evitar a cavitação na bomba, modificou-se a linha de entrada do CO₂. Foi acrescentado um trocador de calor (6') ligado ao banho termostatizado (5), com temperatura controlada, normalmente a -1.0°C, para garantir que o CO₂ entrasse na bomba em fase líquida. Adicionou-se também, por segurança, uma camisa (6'') para resfriamento do cabeçote da bomba. Verificou-se também que não era necessário manter o by-pass na bomba, sendo portanto retirado do sistema. A Figura 4.02 mostra estas modificações: (a) sistema proposto anteriormente e (b) sistema atual.

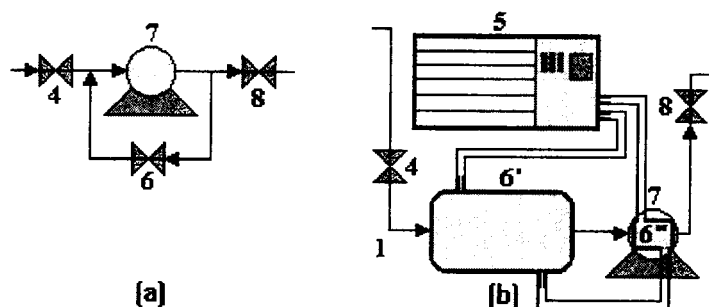


Figura 4.02 – Comparação com o sistema anterior de bombeamento

As modificações feitas foram suficientes, e o sistema pôde ser operado com sucesso. O sétimo teste foi realizado com sucesso para várias condições de pressão: 150, 130, 110, 100 e 95 bar a 35°C. Neste teste foi possível se ter uma idéia da ordem de grandeza da concentração do extrato, como também a reprodutibilidade da medida experimental.

4.1.3 - Retirada de Amostras

Duas formas de retirada de amostras foram estudadas: A primeira foi pela transferência de amostra do extrator (13) para o coletor (15), abrindo-se a válvula (14) mantendo a válvula (11) fechada, em seguida abrindo-se a válvula (11) e pressurizando o sistema até a pressão do equilíbrio. Só depois fechava-se a válvula (14) para fazer a despressurização do coletor (15). O segundo procedimento testado foi o descrito no item (2.2 procedimento experimental), o qual foi adotado nos experimentos.

Quando realizados rapidamente, os dois procedimentos não permitiam a mistura do CO₂ puro que entrava no extrator com o extrato contido no interior do extrator, pois nestes casos, as concentrações obtidas no coletor eram iguais. O escoamento nesta transferência foi pistonado. O primeiro procedimento foi descartado devido às dificuldades na pressurização com a bomba.

Nos testes E01 ao E07 efetivou-se a purga na válvula (16) para retirada do ar. Esta purga foi descartada por não ter como se controlar o volume de saída do ar, além de necessitar que se lavasse o coletor com clorofórmio antes de retirar amostra. Calculou-se o efeito do volume do ar que estivesse no interior do coletor, no volume de fluido do coletor, verificando-se que este era desprezível.

Outro ajuste feito foi na retirada de amostra. Para uma mesma carga de sementes no extrator, fixou-se a temperatura e retirou-se extratos a diferentes valores de pressão, da maior para menor e vice-versa. Quando se iniciou com pressões maiores (da maior para a menor), foi observado um ligeiro aumento no valor da concentração em comparação com outros experimentos nas mesmas condições. Isto deveu-se ao arraste dos pigmentos que ficavam impregnados nas paredes da região morta compreendendo parte da válvula (14), tubulação e conexões do extrator (13). Quando se iniciou com pressões menores (da menor para a maior), não ocorria arraste, pois não ocorria impregnação nas paredes. A partir do experimento E10 os testes foram feitos em apenas uma condição de pressão e temperatura para uma mesma amostra de sementes.

Um outro efeito estudado foi o esgotamento dos pigmentos das sementes. As concentrações das primeiras tomadas de amostras foram sempre um pouco maiores que as últimas. Este estudo reforçou mais a decisão de se usar apenas uma condição para uma mesma amostra de sementes. Normalmente se retirava três amostras, mas houve experimentos com até mais de seis tomadas, isto dependia das condições estudadas. Quando a concentração de uma determinada amostra era muito inferior à média das outras, considerava-se que as sementes estavam parcialmente esgotadas de bixina ou de óleo.

4.1.4 - Tempo de Retirada de Amostra

O tempo inicial de retirada de amostra depende do equilíbrio entre os componentes presentes nas sementes e o CO₂. Este equilíbrio depende das condições de pressão e temperaturas. Geralmente para temperaturas altas e pressões baixas o

equilíbrio é atingido mais rapidamente, mas o que se procurou foi um tempo ideal para todos os experimentos.

Os primeiros experimentos foram feitos com 4 horas, os seguintes com 6 horas e 10 horas. O estudo foi realmente feito entre os experimentos E08 e E11, como mostra a Figura 4.03 na comparação destes experimentos com o E43, a concentração para o experimento E08 foi menor. Verificou-se que acima de 40°C, 24 horas para a primeira tomada de amostra não apresentava diferenças significativas entre os valores das concentrações e para as tomadas seguintes o tempo de 4 horas foi suficiente, pois, quando se transferia a amostra a perturbação no equilíbrio do sistema era pequena. Abaixo de 40°C adotou-se 36 horas para a primeira amostra e 6 horas para as seguintes. Geralmente se retirava as amostras de acordo com a disponibilidade de tempo. Mas sempre estes tempos foram maiores que os adotados acima. Os dados experimentais encontram-se no Apêndice B.

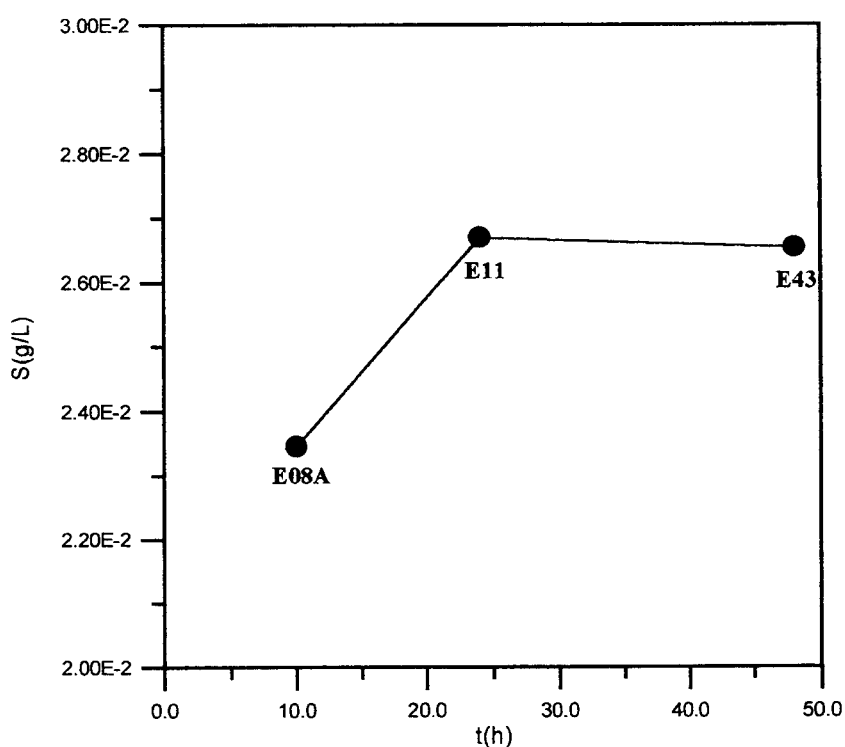


Figura 4.03 – Concentração do extrato em função do tempo de retirada de amostras a 40°C e 250 bar.

4.1.5 – Comparação com os Dados da Literatura

DEGNAN *et al.* (1991) analisaram as isotermas de solubilidade da bixina pura (97%) em CO₂ supercrítico, nas temperaturas 40, 50 e 55°C, na faixa de pressão variando de 2000 a 7000 psi. JAY *et al.* (1991) também obtiveram dados de solubilidade da bixina pura nas temperatura de 15, 35 e 55°C variando a pressão de 100 a 650 bar. Para efeito de comparação com os autores neste trabalho foram realizados experimentos a 40°C variando a pressão de 100 a 350 bar. Os valores discordaram entre si, como mostra a Figura 4.04.

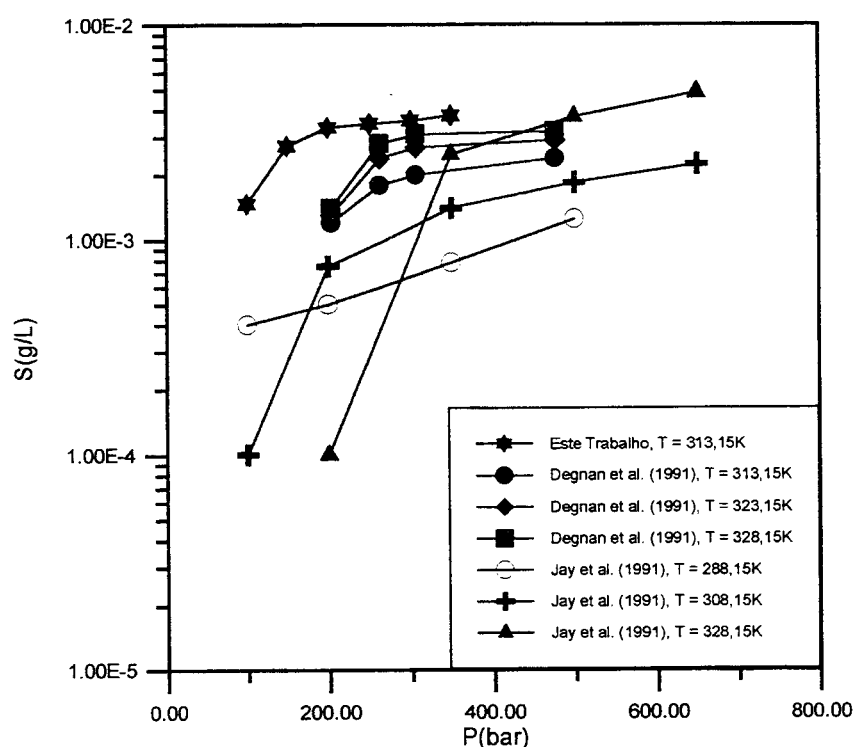


Figura 4.04 – Comparação da solubilidade da bixina pura com dados da literatura e este trabalho

4.2–Caracterização das Sementes e do Óleo de Urucum

4.2.1 - Caracterização das Sementes

A Tabela 4.01 mostra os valores que caracterizam as sementes do urucum. Estes valores concordam com valores mostrados na literatura (FARIA, 1998). O Apêndice B mostra os cálculos destas propriedades.

Tabela 4.01 – Caracterização das sementes de urucum.

Características	Lote01A	Lote01B	Lote01C	Lote01D	Média
Teor de Bixina (% peso)	2,766	2,779	2,762	2,787	2,774
Teor de Óleo (% peso)	3,14	3,14	3,14	3,14	3,14
Umidade (%) (base seca)	11,36	11,11	11,31	11,24	11,26
Diâmetro (mm)	3,48	3,50	3,52	3,50	3,50
Porosidade (%)	44,2	44,4	44,0	43,2	43,95
Densidade Aparente (g/mL)	0,692	0,685	0,680	0,685	0,686
Densidade Real (g/mL)	1,240	1,233	1,210	1,212	1,224

4.2.2 – Caracterização do Óleo das Sementes e do Extrato

Ácidos Graxos: A tabela 4.02 mostra a composição em termos dos principais ácidos graxos que compõem o óleo das sementes e no óleo do extrato obtido nos experimentos E26 a E31 com CO₂ supercrítico à temperatura de 30°C. A fração de óleo extraída mostrou diferença significativa na composição de ácidos graxos quando comparada com o óleo presente nas sementes, principalmente quanto aos ácidos oleico e linoleico.

Triglicerídeos: A tabela 4.03 mostra a composição mais provável dos principais triglicerídeos presentes no óleo das sementes e no óleo do extrato obtido nos experimentos E26 a E31 com CO₂ supercrítico à temperatura 30°C. A composição nas

fases mostram diferenças substanciais, principalmente nas moléculas contendo o ácido oleico e o linoleico.

Tabela 4.02 Composição em ácidos graxos do óleo das sementes e do extrato.

Ácidos Graxos			Óleo da Semente		Óleo do Extrato	
Código	Nome	M	%massa	%molar	%massa	%molar
C10:0	C – Cáprico	172,27	10,706	16,145	9,657	14,888
C16:0	P – Palmítico	256,43	16,411	16,626	2,407	2,493
C18:0	S – Estearico	284,48	4,629	4,227	12,258	11,443
C18:1	O – Oleico	282,47	33,919	31,195	72,211	67,893
C18:2	Li – Linoleico	280,45	34,336	31,806	3,467	3,283

Tabela 4.03 – Composição mais provável em triglicerídeos.

Triglicerídeos			Óleo da Semente		Óleo do Extrato	
Grupo	Nome	M	%massa	%molar	%massa	%molar
38:1	C O C	665,06	2,674	3,2949	3,917	4,9094
44:1	C O P	749,22	6,207	6,7898	1,476	1,6420
44:2	C Li P	747,21	6,313	6,9248	0,071	0,0796
46:1	C O S	777,28	1,638	1,7271	7,034	7,5438
46:2	C O O	775,26	7,338	7,7580	22,476	24,1689
46:3	C O Li	773,24	11,540	12,2317	2,140	2,3071
46:4	C Li Li	771,23	5,869	6,2374	0,052	0,0559
52:1	P O S	861,44	1,870	1,7795	1,302	1,2597
52:2	P O O	859,42	8,382	7,9936	4,167	4,0423
52:3	P O Li	857,41	13,184	12,6030	0,398	0,3867
52:4	P Li Li	855,39	6,707	6,4268	0,010	0,0094
54:2	S O O	887,48	1,952	1,8024	19,630	18,4399
54:3	O O O	885,46	6,411	5,9342	32,601	30,6941
54:4	O O Li	883,44	10,760	9,9828	4,511	4,2567
54:5	O Li Li	881,43	9,156	8,5141	0,216	0,2047

4.3 – Cromatografia em Camada Delgada

A cromatografia em camada delgada representada esquematicamente na Figura 4.05 é correspondente a isoterma realizada a 30°C nas pressões de 100 a 350 bar. BP é a bixina pura, ES é o Extrato da semente obtido através do clorofórmio, E26 a E31 são os extratos provenientes das extrações com CO₂ supercrítico nas pressões de 100 a 350 bar respectivamente.

Para o extrato da semente (ES) a primeira mancha (amarela, de baixo para cima), provavelmente corresponde a um produto de degradação, a segunda corresponde a *cis*-bixina e a terceira a *trans*-bixina (HERNANDEZ, 1994).

A primeira mancha (amarela) só foi observada no extrato das sementes. Para a bixina pura (BP) e para o extrato da semente (ES) a mancha mais intensa é a segunda, que corresponde a *cis*-bixina; para algumas amostras de extrato (E26 a E31), esta mancha é pouco perceptível. Para todos os experimentos a terceira mancha é a mais intensa, ao contrário da bixina pura e para o extrato da semente. Isto provavelmente deveu-se a uma isomerização entre a *cis*-bixina e *trans*-bixina, ou uma maior solubilidade para a *trans*-bixina.

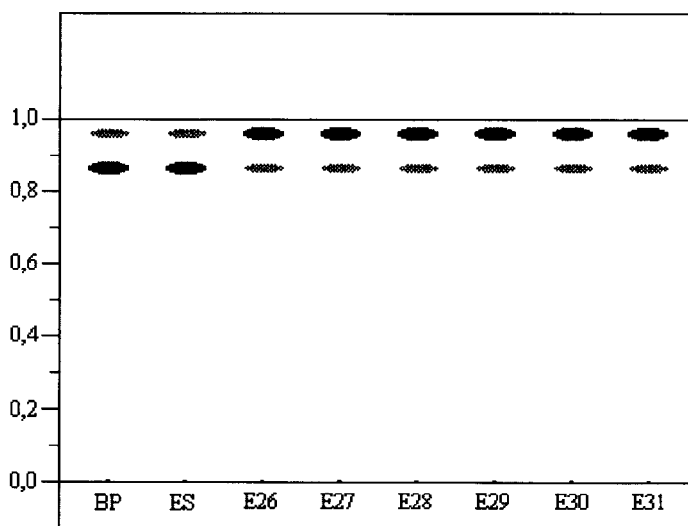


Figura 4.05 – Cromatografia de camada delgada

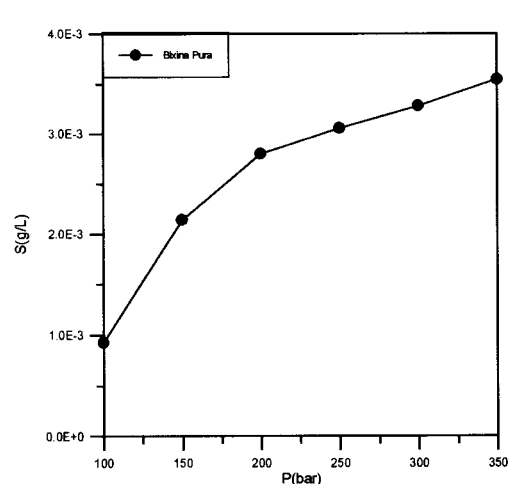
4.4 – Solubilidade da Bixina em CO₂

4.4.1 – Solubilidade da Bixina Pura

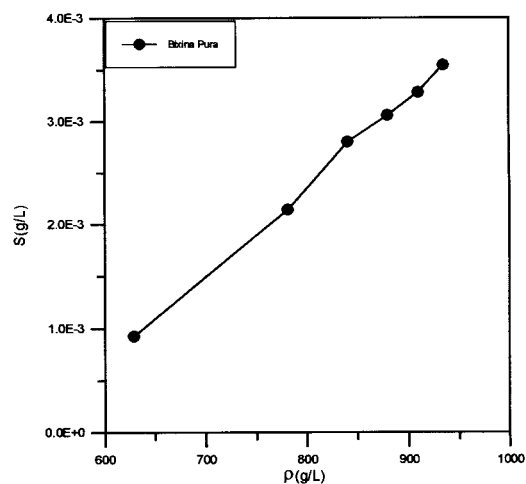
A Tabela 4.04 e Figura 4.06 mostram os valores experimentais da solubilidade da bixina pura (Pureza ~93%) em CO₂ a 40° em função: (a) da pressão e (b) da densidade do solvente.

Tabela 4.04 – Solubilidade da bixina pura em CO₂

Exp.	T (K)	P (bar)	ρ (g/L)	Solubilidade			
				X(mg/g)	σ	S(g/L)	y(molar)
E61A	313,15	100,0	629,28	1,470E-03	5,941E-05	9,252E-04	1,642E-07
E61B	313,15	150,0	781,64	2,739E-03	1,435E-04	2,141E-03	3,060E-07
E61C	313,15	200,0	840,79	3,333E-03	8,892E-05	2,802E-03	3,722E-07
E61D	313,15	250,0	880,16	3,472E-03	1,699E-05	3,056E-03	3,878E-07
E62A	313,15	300,0	910,32	3,601E-03	8,213E-05	3,278E-03	4,022E-07
E62B	313,15	350,0	935,04	3,788E-03	3,998E-05	3,542E-03	4,231E-07



(a)



(b)

Figura 4.06 – Solubilidade da bixina pura a 40°C em função da pressão e da densidade

Como estes valores diferem significativamente dos valores obtidos por DEGNAN *et al.* (1991) à mesma temperatura, fez-se também a leitura dos extratos a 501 nm e procedeu-se aos cálculos como feito no referido trabalho. Na Figura 4.07 comparou-se os resultados assim obtidos, os quais se apresentam na mesma ordem de grandeza, no entanto os resultados deste trabalho são ligeiramente maiores.

Entretanto devemos ressaltar que este modo de se calcular a solubilidade da bixina gera valores diferentes, isto foi observado quando se mediu a absorvância a 501 nm em solução que continham concentração conhecida de bixina pura.

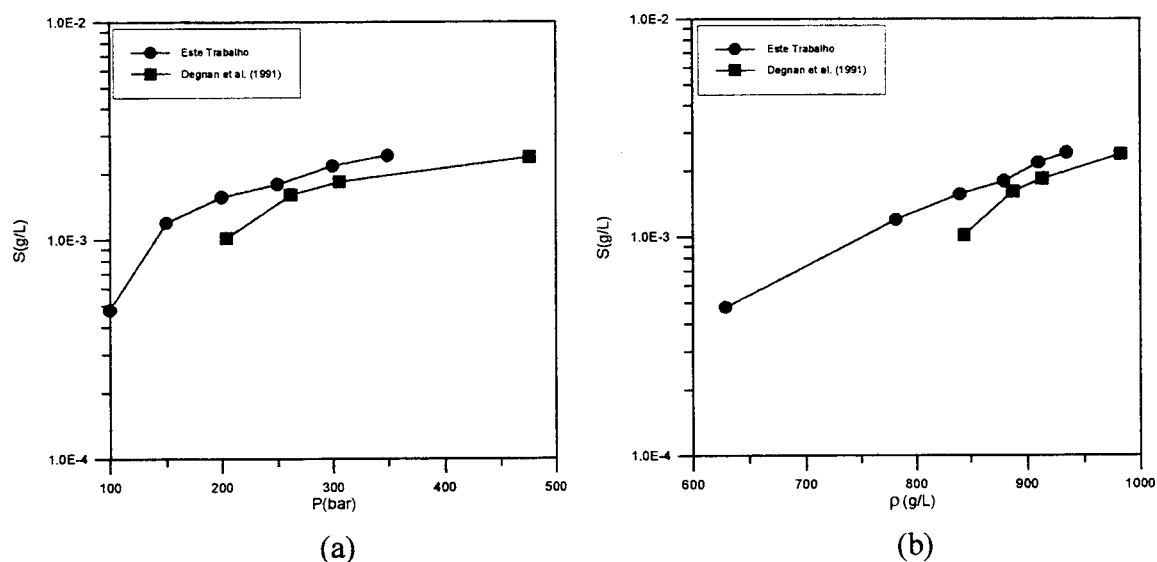


Figura 4.07 – Comparação com os resultados da solubilidade da bixina com os de DEGNAN *et al.* (1991) a 40°C

4.4.2 – Solubilidade da Bixina das Sementes em CO₂

A Tabela 4.05 e as Figuras 4.08, 4.09 e 4.10 mostram os valores obtidos da solubilidade da bixina em CO₂. Os valores foram substancialmente maiores (chegando a ser 20 vezes superior) quando comparados com a solubilidade da bixina pura. Conclui-se que o óleo presente nas sementes age como co-solvente do CO₂. Esta observação está de acordo com DEGNAN *et al.* (1991), no entanto a confirmação seria possível se fossem feitos experimentos com o óleo das sementes do urucum junto com bixina pura.

Tabela 4.05 – Solubilidade da bixina das sementes de urucum em CO₂

Exp.	T (K)	P (bar)	ρ (g/L)	Solubilidade			
				X(mg/g)	σ	S(g/L)	y(molar)
E26	303,15	100,0	773,54	5,468E-03	7,424E-04	4,229E-03	6,107E-07
E27	303,15	150,0	848,36	1,390E-02	1,044E-03	1,179E-02	1,552E-06
E28	303,15	200,0	891,47	2,278E-02	1,313E-03	2,030E-02	2,544E-06
E29	303,15	250,0	910,04	2,911E-02	6,658E-04	2,649E-02	3,251E-06
E30	303,15	300,0	948,37	3,565E-02	1,528E-03	3,381E-02	3,982E-06
E31	303,15	350,0	969,73	4,014E-02	1,012E-03	3,893E-02	4,484E-06
E22	308,15	100,0	714,48	4,262E-03	5,300E-04	3,045E-03	4,761E-07
E55	308,15	150,0	816,46	1,377E-02	2,274E-04	1,124E-02	1,538E-06
E56	308,15	200,0	866,70	2,261E-02	2,751E-04	1,960E-02	2,526E-06
E25	308,15	250,0	902,00	2,955E-02	1,642E-03	2,666E-02	3,301E-06
E54	308,15	300,0	929,52	3,828E-02	5,426E-04	3,558E-02	4,276E-06
E46	308,15	350,0	952,49	4,431E-02	8,350E-04	4,221E-02	4,950E-06
E09B	313,15	100,0	629,28	2,646E-03	3,181E-04	1,665E-03	2,956E-07
E09A	313,15	150,0	781,64	1,308E-02	1,132E-03	1,022E-02	1,461E-06
E42	313,15	200,0	840,79	2,182E-02	2,668E-04	1,834E-02	2,437E-06
E43	313,15	250,0	880,16	3,015E-02	7,283E-04	2,654E-02	3,368E-06
E41	313,15	300,0	910,32	4,106E-02	1,358E-03	3,738E-02	4,586E-06
E53	313,15	350,0	935,04	4,614E-02	6,666E-04	4,314E-02	5,153E-06
E12	318,15	100,0	500,75	7,038E-04	4,977E-05	3,524E-04	7,862E-08
E50	318,15	150,0	743,34	1,005E-02	3,650E-04	7,472E-03	1,123E-06
E14	318,15	200,0	813,64	2,040E-02	1,592E-04	1,660E-02	2,279E-06
E15	318,15	250,0	857,80	3,229E-02	7,240E-04	2,770E-02	3,607E-06
E52	318,15	300,0	891,34	4,059E-02	3,373E-04	3,618E-02	4,534E-06
E51	318,15	350,0	917,35	4,783E-02	3,599E-04	4,388E-02	5,343E-06
E16	323,15	100,0	388,55	1,644E-04	6,416E-05	6,388E-05	1,836E-08
E49	323,15	150,0	701,12	8,068E-03	2,612E-04	5,657E-03	9,012E-07
E18	323,15	200,0	785,20	1,831E-02	1,402E-04	1,438E-02	2,046E-06
E21	323,15	250,0	834,80	3,026E-02	1,308E-03	2,526E-02	3,380E-06
E47	323,15	300,0	870,82	4,260E-02	1,799E-04	3,710E-02	4,758E-06
E48	323,15	350,0	899,45	5,194E-02	1,285E-04	4,672E-02	5,802E-06

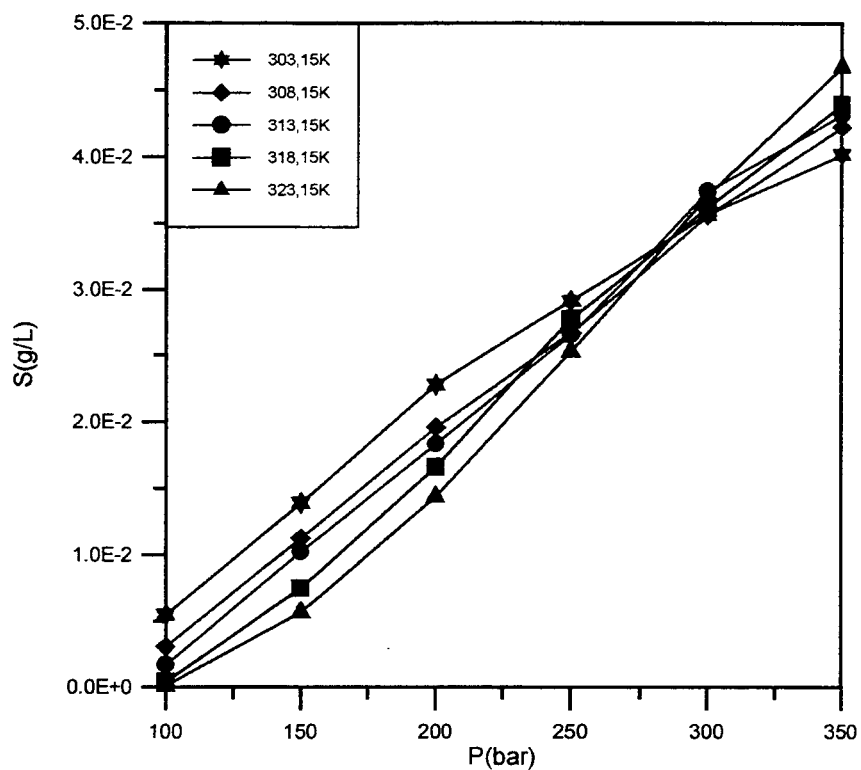


Figura 4.08 – Solubilidade da bixina das sementes em função da pressão

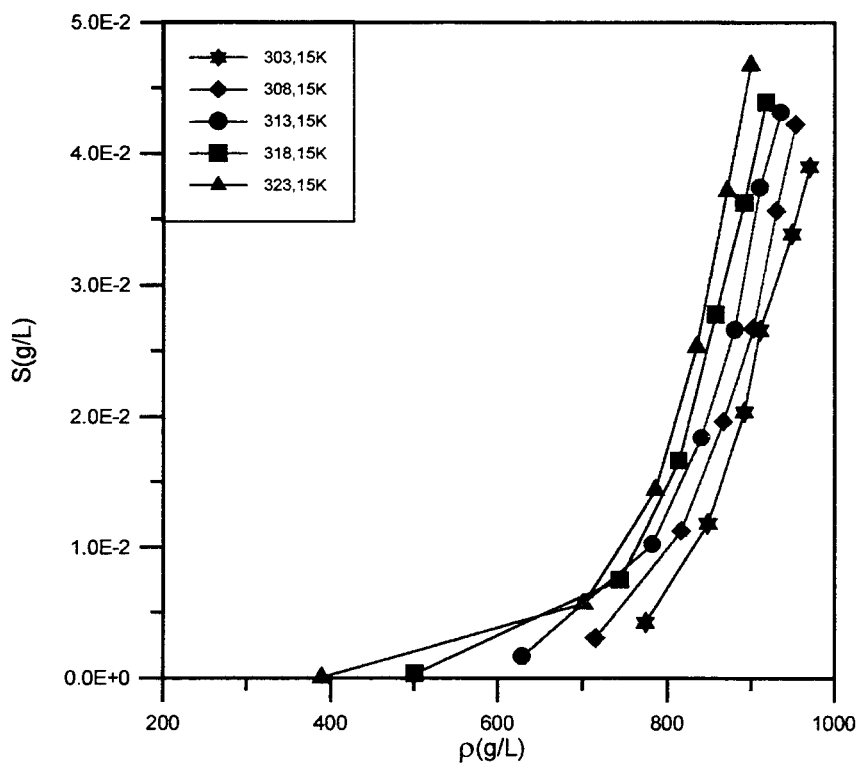


Figura 4.09 – Solubilidade da bixina das sementes em função da densidade do CO_2

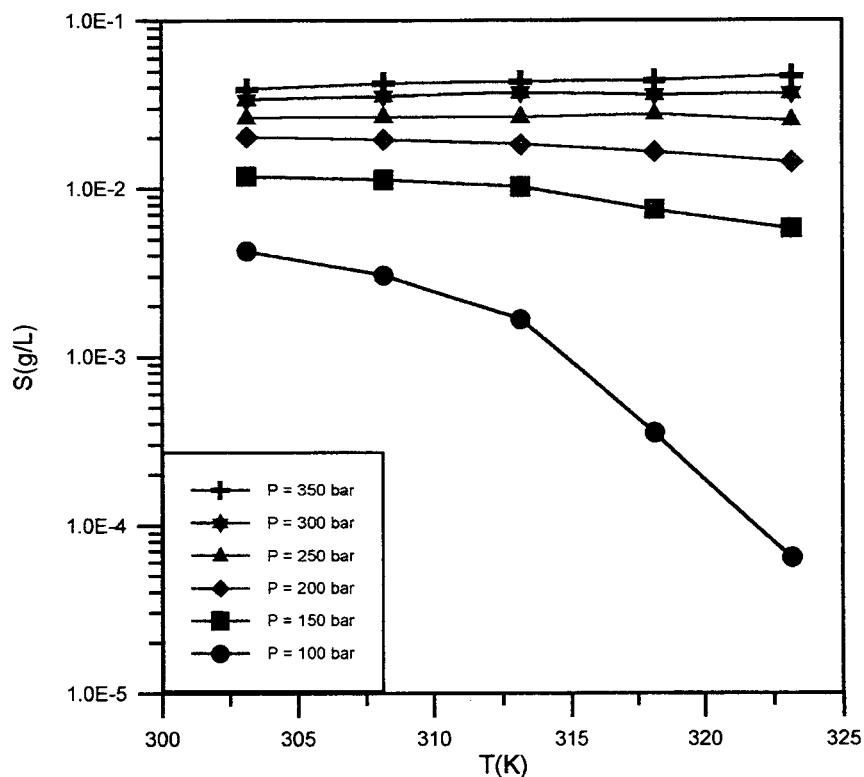


Figura 4.10 – Solubilidade da bixina das sementes em função da temperatura

A Figura 4.08 mostra um ponto de retrogradação (crossover) ao redor de 280 bar, onde a solubilidade fica independente da temperatura. Acima de 280 bar o aumento da temperatura a pressão constante contribui favoravelmente para o acréscimo nos valores da solubilidade. O contrário ocorre abaixo de 280 bar, onde um decréscimo de temperatura a pressão constante favorece no aumento da solubilidade.

Dois fatores são importantes na solubilização do soluto, a densidade do fluido e a temperatura descrita em termo do aumento da pressão do vapor. Estas contribuições são bem evidenciadas quando se analisa os valores segundo CHRASTIL(1992). Pode-se notar pela tabela 4.05 que a 100 bar a densidade decresce de 773,54g/L (303,15K) para 388,55g/L (323,15K), mostrando uma redução à metade do valor, enquanto que a 350 bar a densidade praticamente não se altera, passando de 969,73 g/L (303,15K) a 899,45 g/L (323,15), uma redução de apenas 8% no valor. Este efeito na solubilidade pode também ser observado na Figura 4.10.

4.4.3 – Efeito dos Sólidos das Sementes na Solubilidade da Bixina

Para verificar se os sólidos insolúveis em CO₂ contidos nas sementes, interferiam na solubilidade da bixina, um extrato foi obtido com clorofórmio e a bixina e o óleo contidas neste foram impregnadas em esfera de vidro, as quais foram introduzidas no extrato e a solubilidade foi medida.

A Tabela 4.06 compara os valores obtidos com sementes (E08, E10 e E42) com os valores obtidos nas esferas de vidro (E60). Observa-se uma diferença ao redor de 10%, indicando que a suposição de que os sólidos são inertes, pode ser válida.

Tabela 4.06 – Comparação da solubilidade da bixina do extrato e da semente.

Exp.	T (K)	P (bar)	ρ (g/L)	Solubilidade			
				X(mg/g)	σ	S(g/L)	y(molar)
E08B	313,15	200,0	840,79	2,318E-02	1,295E-03	1,949E-02	2,589E-06
E10	313,15	200,0	840,79	2,339E-02	1,156E-03	1,849E-02	2,456E-06
E42	313,15	200,0	840,79	2,182E-02	2,668E-04	1,834E-02	2,437E-06
E60	313,15	200,0	840,79	2,468E-02	8,215E-04	2,075E-02	2,757E-06

4.4.4 – Solubilidade da Bixina para Vários Tipos de Sementes

Foram realizados também vários experimentos para comparar os valores da solubilidade em diferentes tipos de sementes, na temperatura de 45°C e 200 bar. A tabela 4.07 mostra que os valores diferem no máximo em 30%, evidenciando que diferenças de composição óleo/bixina nas sementes não produzem grandes diferenças nos valores da solubilidade da bixina.

Os lotes utilizados para o estudo da solubilidade da bixina das sementes do urucum (Lote01A, Lote01B, Lote01C e Lote01D) foram adquiridos no mercado de Campinas os outros (Lote02A e Lote03A) foram adquiridas de São Francisco do Pará. Estes últimos são sementes de características especiais. Na Amazônia algumas espécies

chegam a ter um teor em pigmentos de até 7%, as sementes têm característica bem avermelhadas e oleosas. A quantidade de óleo deve ter favorecido no aumento da solubilidade.

Tabela 4.07 – Comparação da solubilidade de bixina para vários tipos de sementes.

Exp.	Amostras	ρ (g/L)	Solubilidade			
			X(mg/g)	σ	S(g/L)	y(molar)
E14	Lote01A	813,64	2,040E-02	1,592E-04	1,660E-02	2,279E-06
E33	Lote01B	813,64	2,081E-02	2,632E-03	1,694E-02	2,325E-06
E37	Lote01C	813,64	1,978E-02	1,149E-03	1,610E-02	2,210E-06
E38	Lote01D	813,64	2,071E-02	1,012E-03	1,685E-02	2,313E-06
E34	Lote02A	813,64	2,536E-02	1,353E-04	2,064E-02	2,833E-06
E35	Lote03A	813,64	2,557E-02	2,812E-03	2,080E-02	2,856E-06

4.5 – Solubilidade do Óleo em CO₂

4.5.1 – Solubilidade do Óleo das Sementes do Urucum em CO₂

Os dados da solubilidade do óleo presente nas sementes do urucum em CO₂ supercrítico para várias condições, são mostrados na Tabela 4.08 e nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13. A solubilidade aumenta com a pressão e com a densidade do CO₂. Para pressões baixas diminui com a temperatura e para pressões altas, aumenta, como já observado para a bixina. O óleo presente nas sementes aumenta a solubilização da bixina fazendo com que esta seja até 20 vezes maior quando comparada à solubilidade da bixina pura.

Nos valores da solubilidade do óleo, não foi calculado o desvio médio entre as amostras porque a massa seca do óleo foi determinada juntando-se todos os extratos dos experimentos nas mesmas condições de temperatura e pressão.

O comportamento da dependência da solubilidade do óleo com a temperatura e pressão, mostrou ser semelhante ao da solubilidade da bixina, exceto que o ponto de retrogradação se encontra ao redor de 200 bar, como mostra a Figura 4.11, menor que 280 bar observado para a bixina. Este ponto de retrogradação depende da substância ou de características da mistura. Os valores para óleo de soja de acordo com EGGERS (1985) e STAHL *et al.* (1980) se encontram entre 200 e 250 bar.

Tabela 4.08 – Solubilidade do óleo da semente de urucum em CO₂

Exp.	T	P	ρ	Solubilidade		
	(K)	(bar)	(g/L)	c(mg/g)	C(g/L)	x(molar)
E26	303,15	100,0	773,54	3,1653	2,4485	1,708E-04
E27	303,15	150,0	848,36	3,7668	3,1956	2,033E-04
E28	303,15	200,0	891,47	4,0129	3,5774	2,166E-04
E29	303,15	250,0	910,04	4,0131	3,6521	2,166E-04
E30	303,15	300,0	948,37	3,9997	3,7932	2,159E-04
E31	303,15	350,0	969,73	4,5022	4,3659	2,430E-04
E22	308,15	100,0	714,48	2,5616	1,8302	1,383E-04
E55	308,15	150,0	816,46	3,1261	2,5523	1,687E-04
E56	308,15	200,0	866,70	3,5166	3,0478	1,898E-04
E25	308,15	250,0	902,00	3,9090	3,5259	2,110E-04
E54	308,15	300,0	929,52	4,8862	4,5418	2,637E-04
E46	308,15	350,0	952,49	5,7165	5,4449	3,085E-04
E09B	313,15	100,0	629,28	1,0051	0,6325	5,425E-05
E09A	313,15	150,0	781,64	1,9751	1,5438	1,066E-04
E42	313,15	200,0	840,79	3,3910	2,8511	1,830E-04
E43	313,15	250,0	880,16	5,0724	4,4645	2,737E-04
E41	313,15	300,0	910,32	6,2076	5,6509	3,350E-04
E53	313,15	350,0	935,04	6,6357	6,2046	3,581E-04
E12	318,15	100,0	500,75	0,5138	0,2573	2,774E-05
E50	318,15	150,0	743,34	1,7754	1,3197	9,582E-05
E14	318,15	200,0	813,64	3,8102	3,1001	2,056E-04
E15	318,15	250,0	857,80	5,1574	4,4240	2,783E-04
E52	318,15	300,0	891,34	6,3833	5,6897	3,444E-04
E51	318,15	350,0	917,35	7,0845	6,4990	3,823E-04
E16	323,15	100,0	388,55	0,0713	0,0277	3,848E-06
E49	323,15	150,0	701,12	2,1752	1,5251	1,174E-04
E18	323,15	200,0	785,20	4,4873	3,5234	2,422E-04
E21	323,15	250,0	834,80	5,5779	4,6564	3,010E-04
E47	323,15	300,0	870,82	6,9198	6,0259	3,734E-04
E48	323,15	350,0	899,45	7,5724	6,8110	4,086E-04

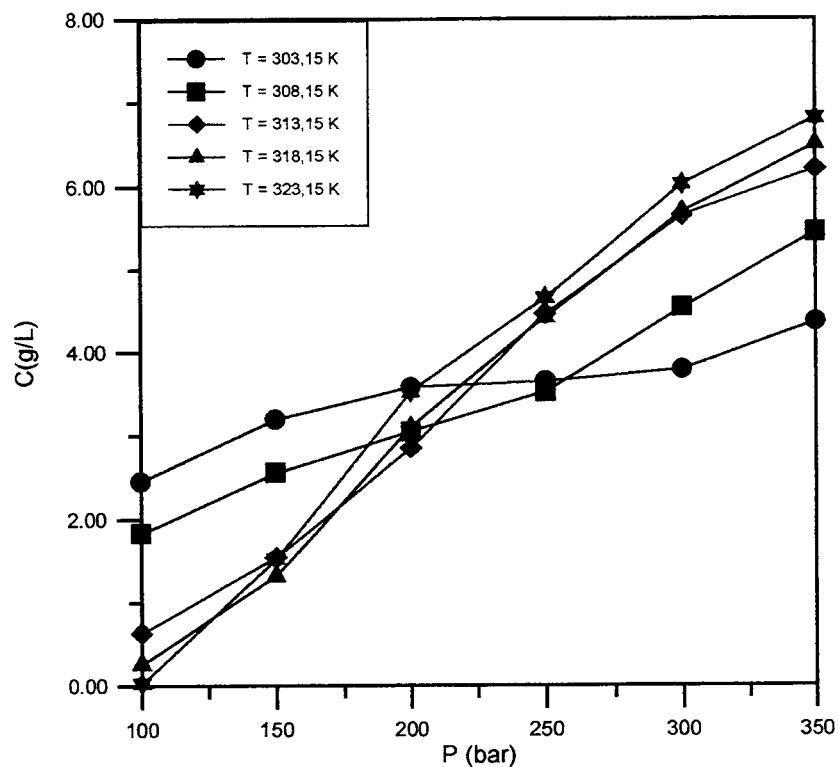


Figura 4.11 – Solubilidade do óleo das sementes do urucum em função da pressão

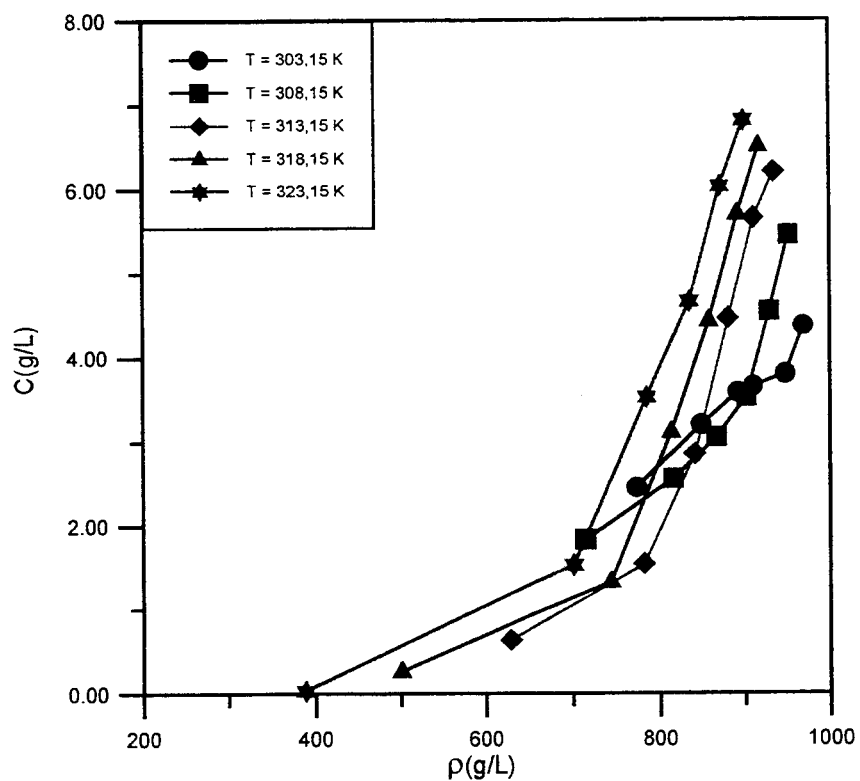


Figura 4.12 – Solubilidade do óleo das sementes do urucum em função da densidade

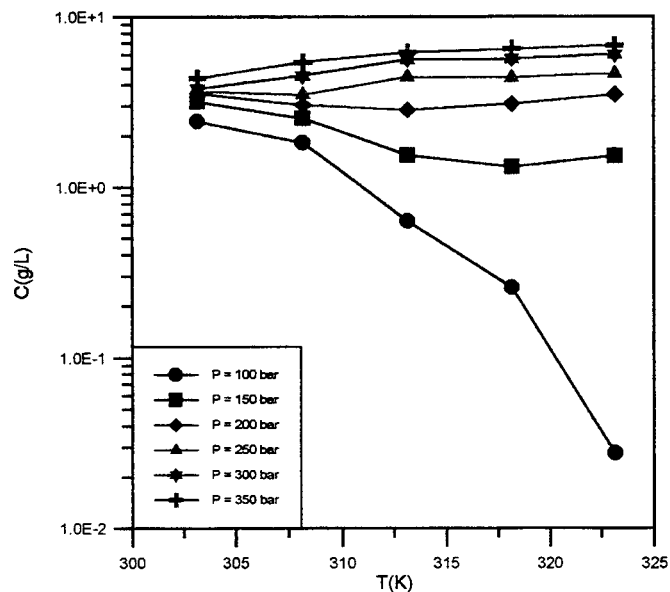


Figura 4.13 – Solubilidade do óleo das sementes do urucum em função da temperatura.

4.5.2 – Solubilidade do Óleo do Urucum e de Outros Óleos em CO₂

A Figura 4.14 mostra a comparação dos dados de solubilidade do óleo das sementes do urucum na presença da bixina com o óleo de soja (STAHL *et al.*, 1980 e EGGERS, 1985), na temperatura de 313,15 K. A solubilidade do óleo de soja mostra ser um pouco inferiores a do óleo das sementes do urucum. Entretanto, DEGNAN *et al.* (1991) mostraram que o óleo promove aumento na solubilidade da bixina e a bixina promove uma pequena redução na solubilidade do óleo.

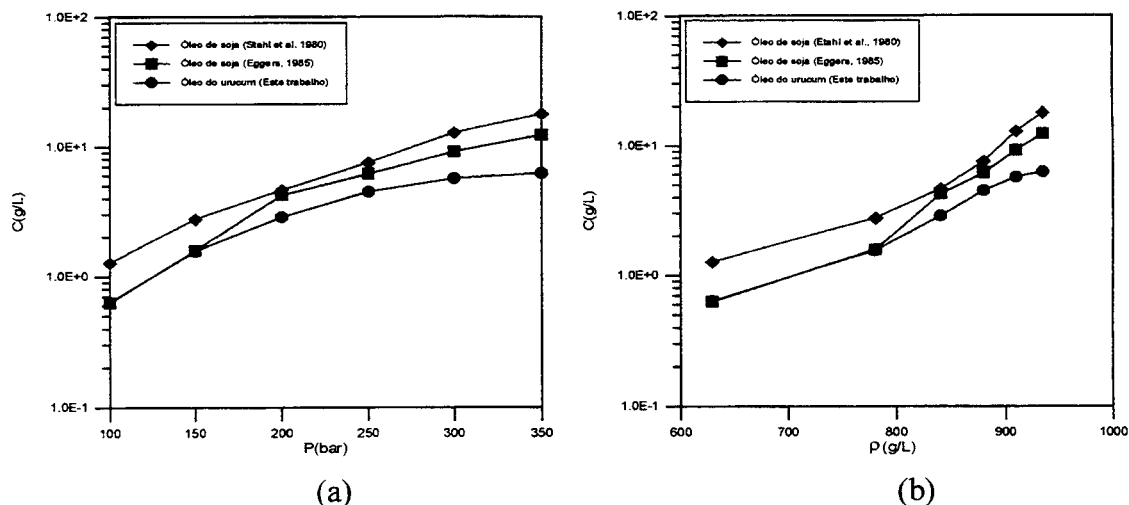


Figura 4.14 – Comparação da solubilidade do óleo do urucum a de outros óleos a 40°C

4.6 – Ajuste da Solubilidade à Equação de Chrastil

Equação de Chrastil: Os valores experimentais da solubilidade da bixina e do óleo foram ajustados à equação de CHRASTIL (1982) escrita da seguinte forma:

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (4.01)$$

Esta equação relaciona a solubilidade do soluto à densidade do solvente e a temperatura do sistema.

Os parâmetros da equação de Chrastil (k, a e b) foram obtidos pelo método SIMPLEX modificado de Nelder e Mead; (1965), através do programa CHRAS.FOR, vide ANEXO III. Estes parâmetros são mostrados na Tabela 4.09.

Tabela 4.09 – Ajuste pela equação de Chrastil

Substância	k	a	b	FO
Bixina	0,88180E 00	0,42701E 04	-0,24640E 02	0,42273E 00
Óleo	0,35217E 01	-0,13996E 03	-0,22219E 01	1,01381E 01

Entretanto, por se tratar de uma mistura óleo/Bixina, não se obteve uma boa correlação no tratamento dos dados de solubilidade segundo a Equação 4.01. Os parâmetros k e as constantes do termo exponencial não puderam ser generalizados para as diferentes condições.

Equação a Temperatura Constante: Como a equação não pode ajustar bem para toda a faixa de temperatura, optou-se em obtê-la na forma:

$$S = \rho^k \exp(A) \quad (4.02)$$

Fazendo os gráficos $\ln S$ versus $\ln p$ na forma linear é possível determinar os parâmetros k e A , os quais são mostrados na Tabela 4.10 em função da temperatura.

Tabela 4.10 – Parâmetros da equação de Chrastil em função da temperatura

Temperatura(K)	Bixina do urucum			Óleo do urucum		
	k	A	R^2	k	A	R^2
303,15	10,00850	-71,9562	0,98702	2,34528	-14,6825	0,96676
308,15	9,18417	-66,1105	0,99823	3,59979	-23,1350	0,93216
313,15	8,28635	-59,7947	0,99949	5,97487	-39,0933	0,96876
318,15	8,03156	-57,9026	0,99908	5,38572	-34,9546	0,97636
323,15	7,84666	-56,4822	0,99918	6,65761	-43,2485	0,99846

As Figura 4.15 e 4.16 mostram o ajuste dos dados da solubilidade da bixina pura e das sementes e as Figuras 4.17 e 4.18 mostram o ajuste dos dados da solubilidade do óleo de soja e do óleo das sementes do urucum respectivamente.

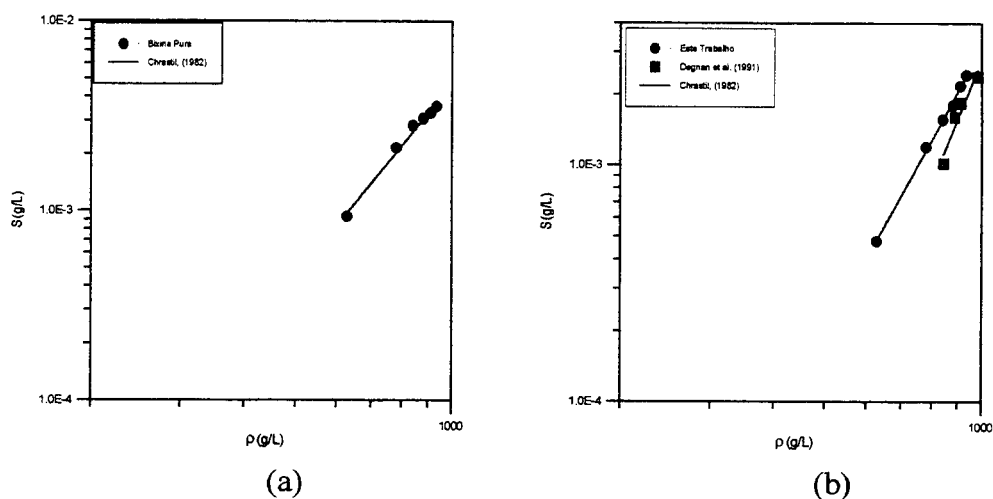


Figura 4.15 – Ajuste da solubilidade da bixina pura pela equação de Chrastil com dados deste trabalho (a) e comparação com a literatura (b).

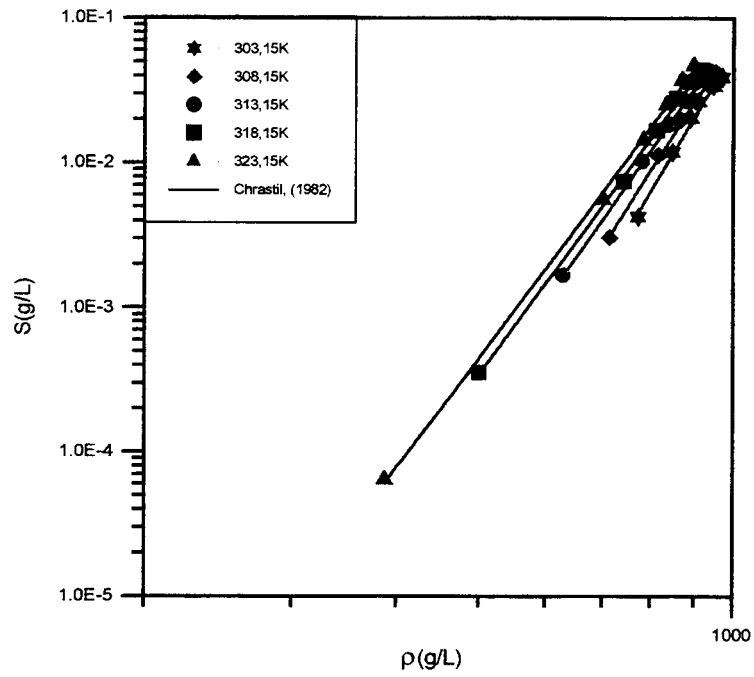


Figura 4.16 – Ajuste da solubilidade da bixina do urucum à equação de Chrastil

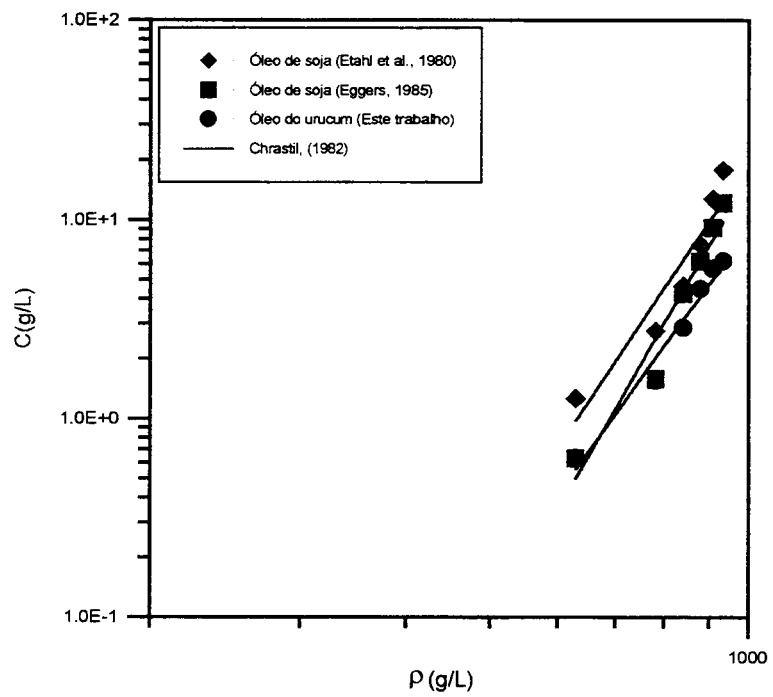


Figura 4.17 – Comparação da solubilidade do óleo do urucum e de soja a 40°C

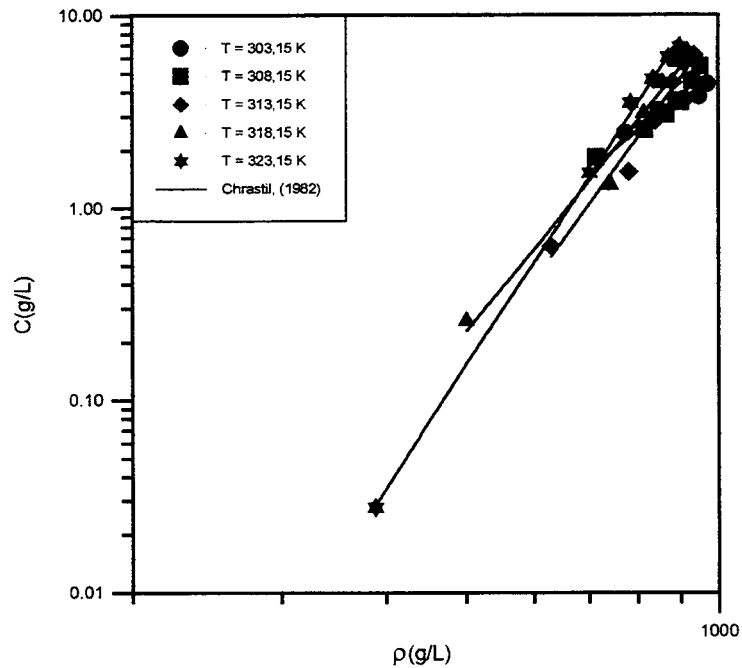


Figura 4.18 – Ajuste da solubilidade do óleo do urucum à equação de Chrastil

Foram feitos os gráficos dos parâmetros: k em função da temperatura e A em função do inverso da temperatura, tanto para a bixina como para o óleo das sementes do urucum. As Figuras 4.19 e 4.20 apresentam estes gráficos.

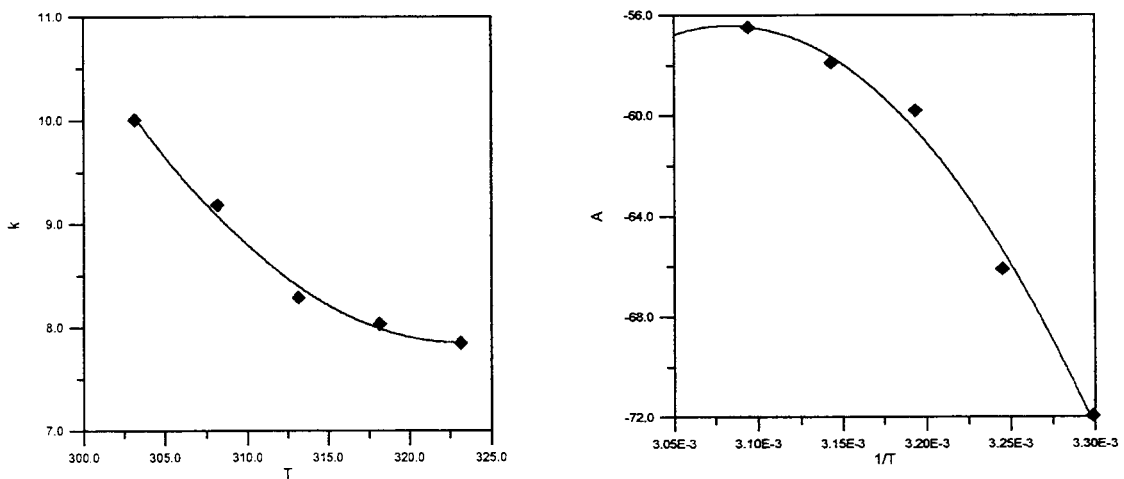


Figura 4.19 – Relação entre os parâmetros k e A para a bixina das sementes do urucum

Com esta abordagem o ajuste melhorou muito com relação ao ajuste da equação original de Chrastil.

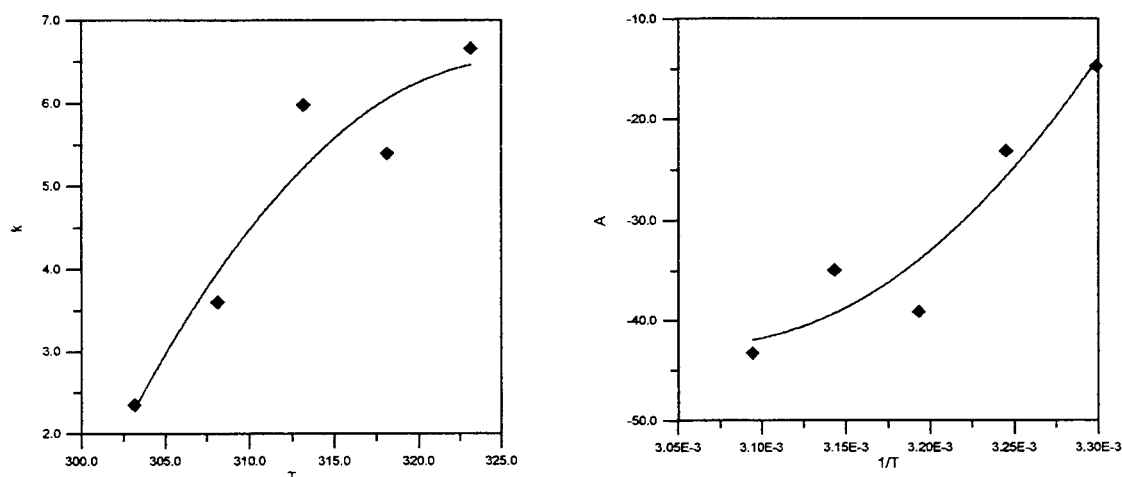


Figura 4.20 – Relação entre os parâmetros k e A para o óleo das sementes do urucum

Numa segunda abordagem foi considerado o parâmetro k uma função quadrática com a temperatura, $k = a_1T^2 + b_1T + c_1$, e o parâmetro A uma função quadrática do inverso da temperatura, $A = a_2/T^2 + b_2/T + c_2$

Os parâmetros a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 e c_2 foram ajustados através dos parâmetros k e A obtidos, fazendo o ajuste para a solubilidade da bixina e do óleo em todas as condições de temperatura e pressão, como mostra Tabela 4.11. Com esta abordagem o ajuste melhorou muito com relação ao ajuste da equação original de Chrastil.

Tabela 4.11 – Ajuste para a equação modificada

k	Bixina	Óleo	A	Bixina	Óleo
a_1	5,8118E 02	-8,8077E 02	a_2	-3,2752E 04	4,8654E 04
b_1	-3,5487E 00	5,4503E 00	b_2	2,0882E 06	-3,2007E 06
c_1	5,4912E-03	-8,3699E-03	c_1	-3,3868E 08	5,2185E 08

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam o gráfico dos resíduos para o ajuste da solubilidade a temperatura constante e para Chrastil modificado para a bixina e para o óleo das sementes do urucum respectivamente. Os desvios para o óleo foram maiores que os da bixina.

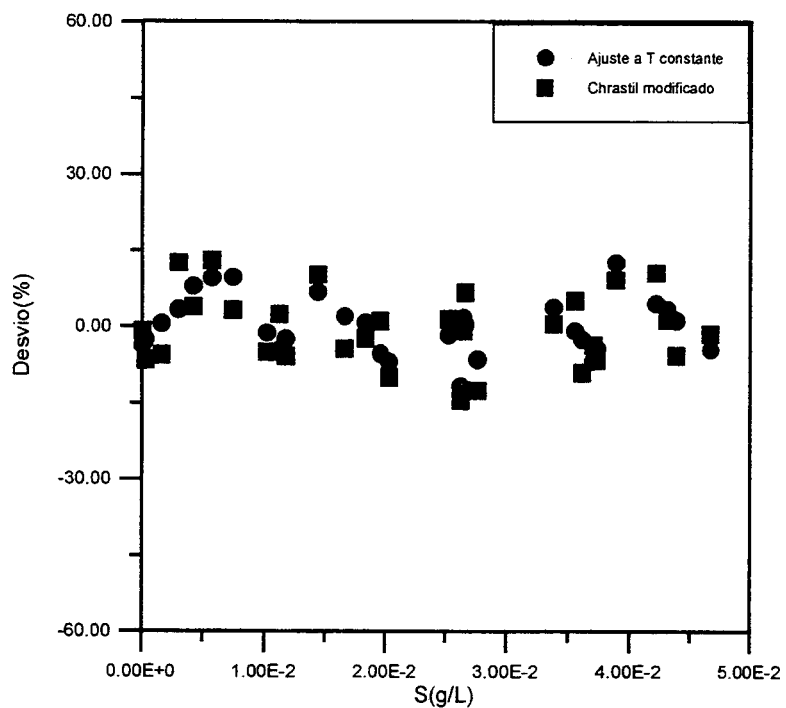


Figura 4.21 – Desvios entre os valores experimentais e os ajustados da solubilidade da bixina das sementes do urucum

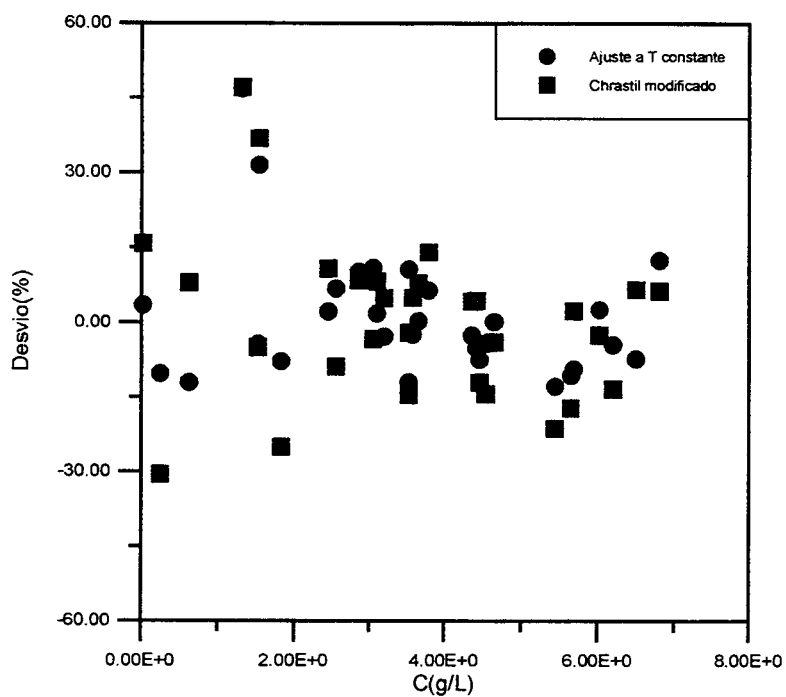


Figura 4.22 – Desvios entre os valores experimentais e os ajustados da solubilidade do óleo das sementes do urucum

4.7 – Modelagem Termodinâmicas

4.7.1 – Propriedades Termodinâmicas

A descrição detalhada dos métodos utilizados para estimativa das propriedades termodinâmicas está apresentada no APÊNDICE F. As tabelas 4.12 e 4.13 mostram os valores das propriedades estimadas por vários métodos. As propriedades para o óleo foram consideradas como sendo a média aritmética entre as propriedades dos triglicerídeos usando o peso molecular médio.

Tabela 4.12 – Propriedades termodinâmicas estimadas

Substâncias	$\rho(\text{g/mL})$	$T_m(\text{K})$	$T_b(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$P_c(\text{bar})$	$V_c(\text{g/mL})$	ω
Bixina	1,128^a	472,88 ^b	783,20^d	946,29^f	12,36^f	1240,82^f	1,413^h
		382,40 ^c	727,14 ^c	958,93 ^g	11,41 ^g	1249,00 ^g	1,398 ⁱ
			695,02 ^c	870,09 ^e	8,96 ^e	1288,40 ^c	1,329 ^j
Norbixina	1,142^a	579,88 ^b	778,92^d	938,36^f	13,02^f	1181,80^f	1,525^h
		391,90 ^c	716,88 ^c	953,40 ^g	12,20 ^g	1194,00 ^g	1,774 ⁱ
			710,64 ^c	861,71 ^e	9,25 ^e	1237,90 ^c	1,423 ^j
Óleo semente	-	-	929,27^e	1029,72^e	4,52^e	-	1,377^e
Óleo extrato	-	-	933,66^e	1033,11^e	4,45^e	-	1,369^e

^aIMMIRZI e PERINI, (1977), ^bJOBACK e REID, (1984), ^cCONSTANTINOU e GANI, (1994), ^dTSIBANOIANNIS *et al.*, (1995), ^eWILLMAN e TEJA, (1985), ^fSOMAYAJULU, (1989), ^gLYNDERSEN, (1955), ^hHAN e PENG, (1993), ⁱCONSTANTINOU *et al.*, (1995) e ^jREIDEL, (1954).

Tabela 4.13 - Parâmetros para estimativa da pressão de vapor.

^cWillman e Teja, (1985) - $\ln(P_{vr}) = (1/Tr)(A(1-Tr)+B(1-Tr)^{1.5}+C(1-Tr)^3+C(1-Tr)^6)$				
Substâncias	A	B	C	D
Bixina	-13,1414	5,6790	-14,1948	-25,7354
Norbixina	-12,7437	5,0149	-13,0555	-25,4005
Óleo semente	-31,4175	46,6649	-76,5816	-8,2609
Óleo extrato	-32,2244	48,7030	-79,5550	-6,7721
^jReidel, (1954) - $\ln(P_{vr}) = A - B/Tr + C\ln(Tr) + DTr^6$				
Bixina	25,1887	25,9083	-17,8794	0,7197
Norbixina	26,5557	27,3144	-19,0537	0,7587
Óleo semente	30,6453	31,5209	-22,5669	0,8756
Óleo extrato	30,9075	31,7906	-22,7922	0,8831

4.7.2 – Modelagem que Usa a Equação de Estado de Peng-Robinson

Bixina Pura: Na Figura 4.23 compara-se os valores experimentais da solubilidade (em fração molar) da bixina em CO₂ com valores calculados pelo modelo termodinâmico que emprega: 1) a equação de Peng-Robinson com regra de mistura clássica para a fase fluida e 2) cálculo de fugacidade do soluto na fase sólida pela Equação 2.12. As propriedades críticas e o fator acêntrico usados no modelo foram aquelas que estão destacadas em negrito na Tabela 4.12.

Para o cálculo da fugacidade pela Equação 2.12 para a fase sólida a 40°C, empregou-se os valores de $P^v = 4,14E-14$ MPa e $V^s = 0,3487$ m³/mol. O parâmetro de interação da bixina ajustado ao modelo foi obtido com sendo $K_{a_{ij}} = 0,0374$ para $K_{b_{ij}}$ nulo.

A Figura 4.23 compara os valores experimentais da solubilidade no equilíbrio sólido fluido para o sistema bixina pura-CO₂ supercrítico com os valores obtidos da modelagem.

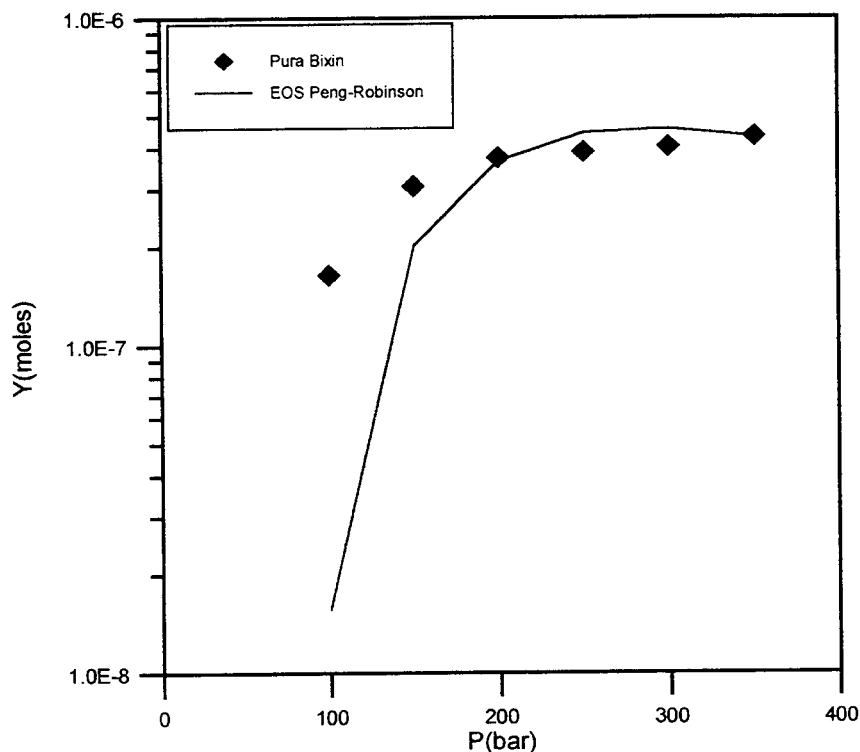


Figura 4.23 – Ajuste do equilíbrio sólido-fluido para a bixina pura-CO₂ a 40°C

Convém salientar também neste caso, que o valor de P^v foi estimado, mas poderia ser considerado como um parâmetro ajustável na equação 2.12.

Óleo das Sementes do Urucum: Considerando que a presença de bixina influi significativamente na solubilidade do óleo e, como não foi medida a solubilidade do óleo das sementes do urucum na ausência de bixina, considerou-se a princípio que a solubilidade do óleo das sementes do urucum em CO₂ deveria ser semelhante a do óleo de soja, isto em função da semelhança de composição, então, os valores experimentais de solubilidade de óleo de soja coletados da literatura (STAHL *et al.*, 1980 e EGGERS, 1985) foram considerados como sendo da solubilidade do óleo das sementes do urucum em CO₂, tendo como intuito, a obtenção dos parâmetros de interação CO₂-Óleo. As propriedades críticas e fator acêntrico para o óleo são os valores em negrito na Tabela 4.12.

A modelagem termodinâmica para o equilíbrio líquido-fluido supercrítico não conseguiu ajustar um parâmetro de interação binária que fosse constante e que pudesse descrever o equilíbrio. Observou-se que acima de aproximadamente 200 bar, para qualquer valor do parâmetro de interação binária, os cálculos indicaram uma redução de solubilidade e isto é incoerente com a observação experimental.

A Figura 4.24 mostra os valores experimentais para a solubilidade da bixina pura, para a bixina na presença do óleo, do óleo de soja e do óleo das sementes do urucum na presença de bixina. Os valores calculados pelo modelo indicam um comportamento atípico da solubilidade dos dados experimentais

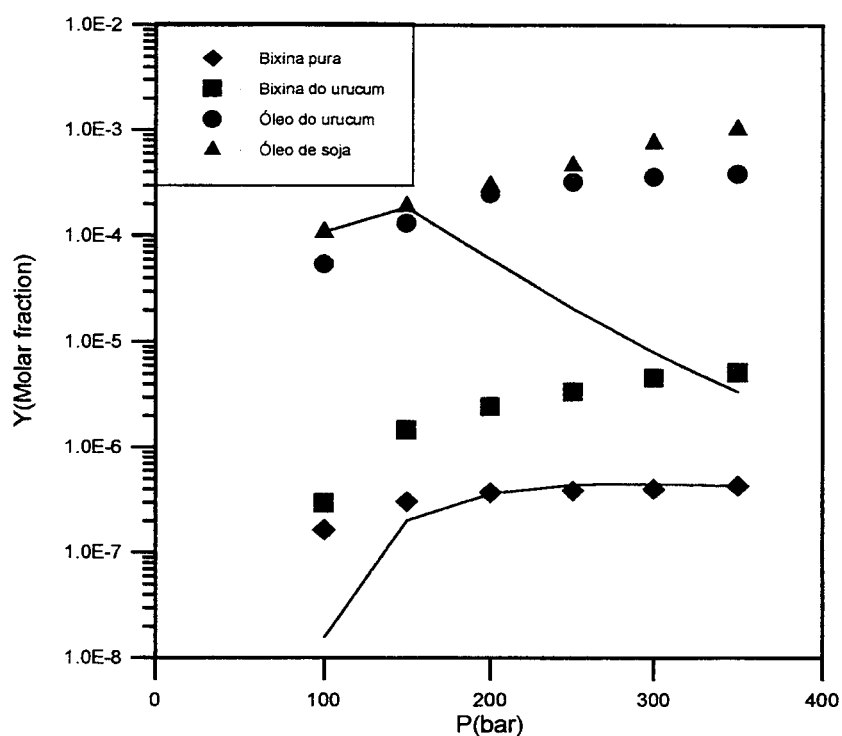


Figura 4.24 – Comparação das solubilidades da Bixina pura, bixina do urucum, óleo de soja e óleo do urucum para a temperatura de 40°C.

NEVES e MOHAMED (1997) empregaram esta modelagem termodinâmica para o sistema óleo de manteiga-CO₂ supercrítico. Agruparam os 1331 triglicerídeos presentes no óleo em 14 famílias. A modelagem só foi eficiente quando os parâmetros de interação binária foram escritos como função da pressão.

Sistema Ternário Bixina-Óleo-CO₂: A modelagem termodinâmica para este sistema tornou-se bastante complexa e não pode ser satisfatória para representar os valores medidos experimentalmente, isto foi decorrente de alguns fatores como: 1) impossibilidade de expressar um parâmetro de interação para o sistema CO₂-óleo que pudesse prever o equilíbrio, 2) desconhecimento da interação entre a bixina e o óleo e se isto seria relevante nos cálculos e 3) não foi possível identificar se o sistema ternário apresentava duas fases (líquido-fluido supercrítico) ou três fases (sólido-líquido-fluido supercrítico). Neste último caso, se teria um complicador adicional, pois se necessitaria também conhecer a proporção entre a bixina e óleo na fase líquida, a qual poderia variar com as condições de operação.

A possibilidade de existência de três fases está basicamente relacionada à capacidade do óleo em dissolver a bixina. Esta capacidade foi analisada qualitativamente por microscopia, verificando a quantidades de cristais de bixina formadas e a proporção dissolvida no óleo. No entanto não pode esclarecer este aspecto.

Considerou-se inicialmente que o óleo das sementes do urucum admitia solubilidade semelhante ao do óleo de soja. Os valores experimentais destes últimos, obtidos da literatura (STAHL *et al.*, 1980 e EGGERS, 1985) foram empregadas para se obter os parâmetros de interação CO₂-Óleo, considerando ainda as propriedades críticas deste como sendo as de um pseudo componente puro.

A modelagem não conseguiu correlacionar os valores experimentais, ou seja, não se conseguiu ajustar os parâmetros de interação para este sistema. O equilíbrio ternário bixina-óleo-CO₂ apresentou o mesmo problema, além do que aventamos também a possibilidade de existir três fases no interior do extrator para este sistema. Para aclarar melhor esta hipótese, analisamos também os extratos oleosos obtidos das sementes com clorofórmio e dos experimentos com CO₂. A análise foi feita em microscopia para verificar a quantidade de cristais formadas.

4.8 – Microscopia da Bixina

A Figura 4.25(a) apresenta a microscopia da bixina pura na ausência do óleo, a qual apresenta cristais grandes e microcristais (detalhe em vermelho). A figura 4.25(b) apresenta a microscopia do extrato da semente extraído em clorofórmio, o qual tem características análogas à da bixina pura, onde apresenta cristais grandes e microcristais.

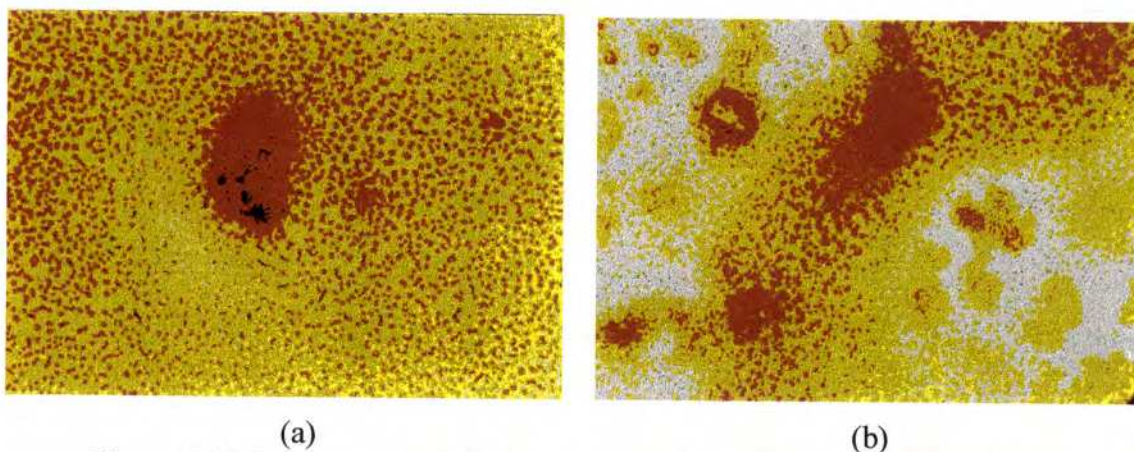


Figura 4.25. Microscopia da bixina pura (a) e do extrato em clorofórmio(b)

A Figura 4.26 (a) apresenta a microscopia do extrato proveniente da extração com CO_2 supercrítico, a qual mostra macrocristais, provavelmente da bixina. A presença destes cristais pode ser um indicativo da possibilidade de se formar três fases no extrator: fase sólida (cristais de bixina), fase líquida (óleo-bixina- CO_2) e fase fluida (CO_2 -óleo-bixina). A Figura 4.26(b) apresenta a microscopia do óleo das sementes do urucum extraído com éter de petróleo, a qual mostra pequenos cristais.

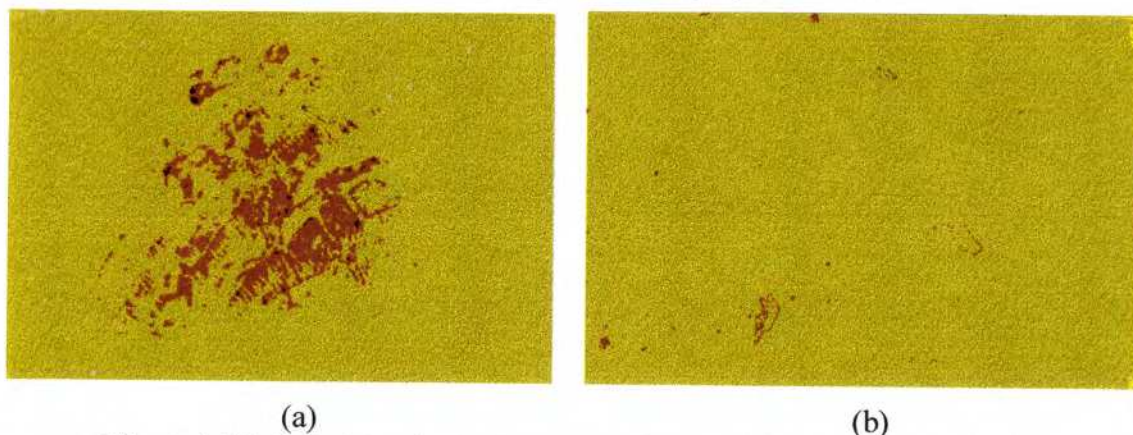


Figura 4.26 - Microscopia do extrato em CO_2 (a) e em éter de petróleo(b).

4.9 – Otimização de um Sistema de Extração

A simulação para o sistema idealizado para extração dos pigmentos do urucum se encontra no APÊNDICE E.

O balanço de energia foi feito de duas formas: **Processo 1** - não utiliza controle de temperatura no coletor (Figura 4.27a) e **Processo 2** - utiliza controle de temperatura (Figura 4.27b). Para o processo 1 a etapa 2-3 do sistema é suprimida.

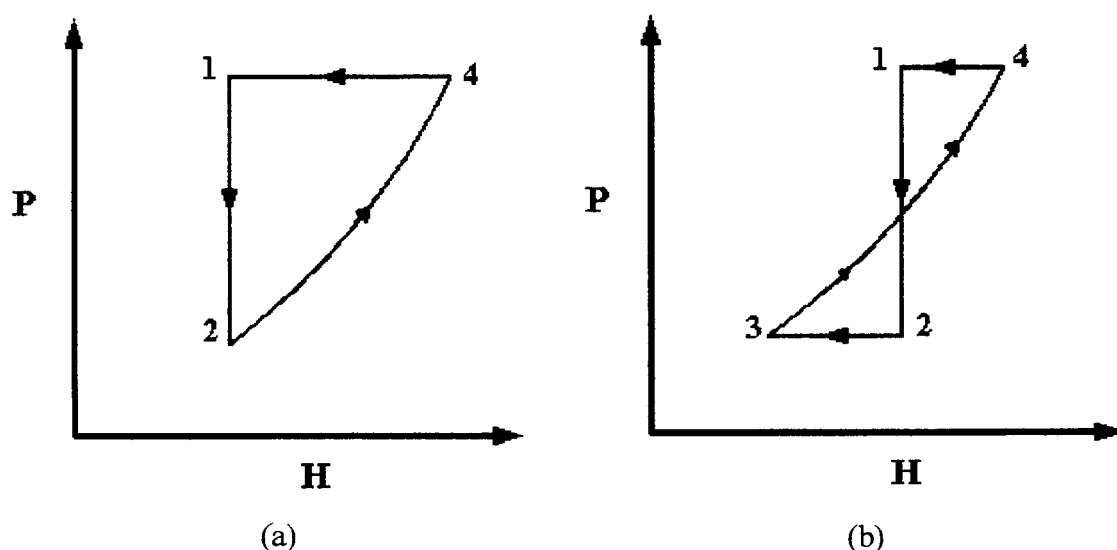


Figura 4.27 – Diagrama entalpia-pressão: (a) Processo 1, (b) Processo 2.

A vantagem do primeiro é que suprime uma etapa do processo, eliminando um trocador de calor, a desvantagem é que a temperatura após o compressor aumenta drasticamente, mas em termo do gasto de energia as duas formas são equivalentes.

4.9.1 – Processo 1

As condições de extração usadas para a simulação foram as mesmas dos testes realizados com o sistema estático. As condições testadas para coleta de extrato foram: pressão: 80, 90 e 100 bar sem o controle da temperatura após a válvula de expansão. Os resultados da simulação se encontram no APÊNDICE E.

Foi feita uma análise nos resultados da simulação para todas as condições estudadas e foi escolhido o melhor resultado para cada pressão levando em consideração um menor gasto de energia e um maior rendimento na extração da bixina, (RCbix), como também foi considerada aquela condição que fracionasse o óleo, isto é, obtivesse um maior fator de retorno do óleo (RRoil). Estes resultados se encontram explícitos em negrito nas tabelas E.01, E.02 e E.03 no APÊNDICE E.

Em termo dos resultados gerais da simulação para o **Processo 1** os melhores resultados foram observados nas temperaturas de operação: 303,15 e 308,15, sendo que abaixo do ponto de retrogradação os melhores resultados foram na temperatura de 303,15 e acima foram na temperatura de 308,15.

A Tabela 4.14 mostra as condições ótimas da simulação em função da pressão do sistema, as condições de coleta de extrato e os melhores resultados da simulação equivalente a estas condições. As Figuras 4.28 a 4.30 mostram estes resultados da simulação. Pcol é a pressão de coleta do extrato, controlada pela válvula de expansão.

Tabela 4.14 – Condições ótimas e simulação em função da pressão de operação

Extrator (1)		Despressurização (2)		Coletor (3)		Pressurização (4)	
P	T	P	T	P	T	P	T
(bar)	(K)	(bar)	(K)	(bar)	(K)	(bar)	(K)
100,00	303,15	80,00	300,68	-	-	100,00	304,64
150,00	303,15	80,00	297,60	-	-	150,00	307,19
200,00	303,15	80,00	296,07	-	-	200,00	310,38
250,00	303,15	80,00	295,21	-	-	250,00	313,71
300,00	313,15	80,00	299,86	-	-	300,00	326,91
350,00	308,15	80,00	296,90	-	-	350,00	325,13
100,00	303,15	90,00	302,15	-	-	100,00	303,50
150,00	303,15	90,00	298,77	-	-	150,00	306,69
200,00	303,15	90,00	297,11	-	-	200,00	309,80
250,00	303,15	90,00	296,19	-	-	250,00	313,12
300,00	308,15	90,00	298,34	-	-	300,00	320,90
350,00	308,15	90,00	298,01	-	-	350,00	324,42
-	-	-	-	-	-	-	-
150,00	303,15	100,00	299,82	-	-	150,00	306,26
200,00	303,15	100,00	298,05	-	-	200,00	309,25
250,00	303,15	100,00	297,07	-	-	250,00	312,48
300,00	308,15	100,00	299,36	-	-	300,00	320,26
350,00	308,15	100,00	299,01	-	-	350,00	323,75
Resultados da simulação nas condições ótimas							
W	Q1	Q2	ΔY_{bix}	RC _{bix}	ΔY_{oil}	RR _{oil}	W/ ΔY_{Bix}
(J/mol)	(J/mol)	(J/mol)	(moles)	(%)	(moles)	(%)	(J/mol)
110,27	110,27	-	3,023E-07	49,50	-1,179E-04	100,00	3,648E+08
364,24	364,24	-	1,290E-06	83,11	-4,738E-04	100,00	2,823E+08
609,88	609,88	-	2,328E-06	91,51	-9,343E-04	100,00	2,620E+08
849,68	859,68	-	3,064E-06	94,23	-1,394E-03	100,00	2,774E+08
1161,84	1161,84	-	4,282E-06	93,35	-1,885E-05	100,00	2,714E+08
1361,92	1361,92	-	4,707E-06	95,11	-5,459E-04	100,00	2,893E+08
54,82	54,82	-	1,439E-07	23,56	-4,544E-05	100,00	3,810E+08
309,80	309,80	-	1,158E-06	74,59	-2,646E-04	100,00	2,676E+08
554,86	554,86	-	2,218E-06	87,19	-5,531E-04	100,00	2,501E+08
797,08	807,08	-	2,967E-06	91,27	-8,402E-04	100,00	2,686E+08
1062,43	1062,43	-	3,897E-06	91,15	-2,640E-04	100,00	2,726E+08
1303,81	1303,81	-	4,585E-06	92,63	-2,726E-04	100,00	2,844E+08
-	-	-	-	-	-	-	-
258,43	258,43	-	1,002E-06	64,56	-1,531E-04	100,00	2,579E+08
503,03	503,03	-	2,086E-06	81,98	-3,472E-04	100,00	2,412E+08
751,52	751,52	-	2,850E-06	87,67	-5,431E-04	100,00	2,637E+08
1008,37	1008,37	-	3,747E-06	87,64	-1,341E-04	100,00	2,691E+08
1249,06	1249,06	-	4,438E-06	89,68	-1,258E-04	100,00	2,814E+08

A Figura 4.28 apresenta os resultados da bixina coletada em função da pressão (a) e em função da temperatura (b). Foi observado um aumento da quantidade de bixina coletada quando se aumenta a pressão, já com a temperatura foi observado que a temperatura de 308,15 proporciona melhores resultados.

A Figura 4.29 apresenta os resultados do fator de coleta em função da pressão (a) e em função da temperatura (b). Foi observado que há um aumento no fator de extração quando se opera com pressões mais baixas, havendo uma estagnação a partir de 200 bar. Com relação à pressão de coleta de extrato, a diferença é pequena, sendo que, a pressão de 80 bar forneceu melhores resultados. Com relação a temperatura de operação também a pressão de coleta de 80 bar forneceu melhores resultados.

A Figura 4.30 apresenta os resultados da potência consumida no compressor por moles de bixina extraída em função da pressão de operação (a) e em função da temperatura de operação (b). O menor consumo de energia foi na pressão de 200 bar e na temperatura de 303,15K.

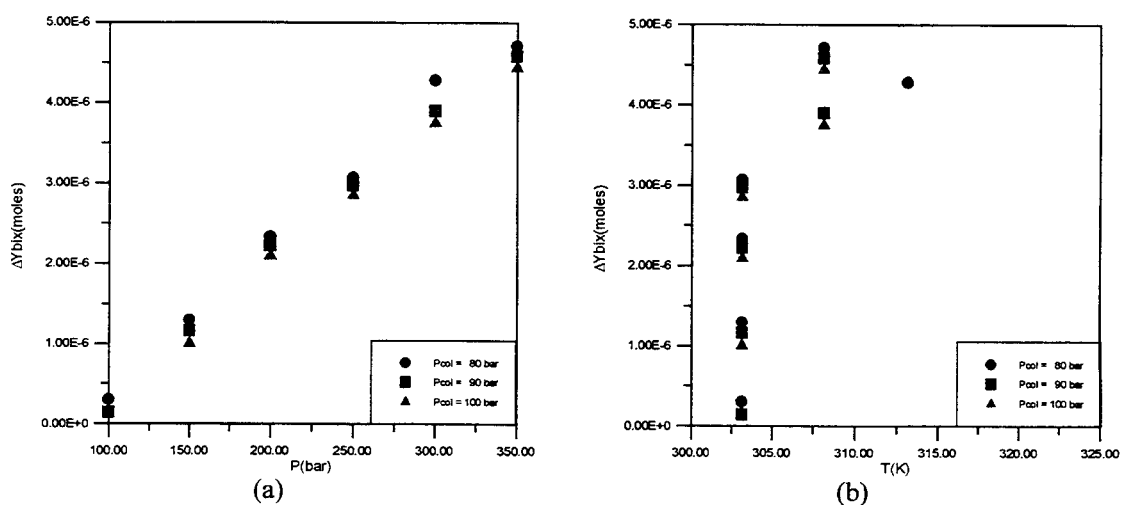


Figura 4.28 – Bixina coletada (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.

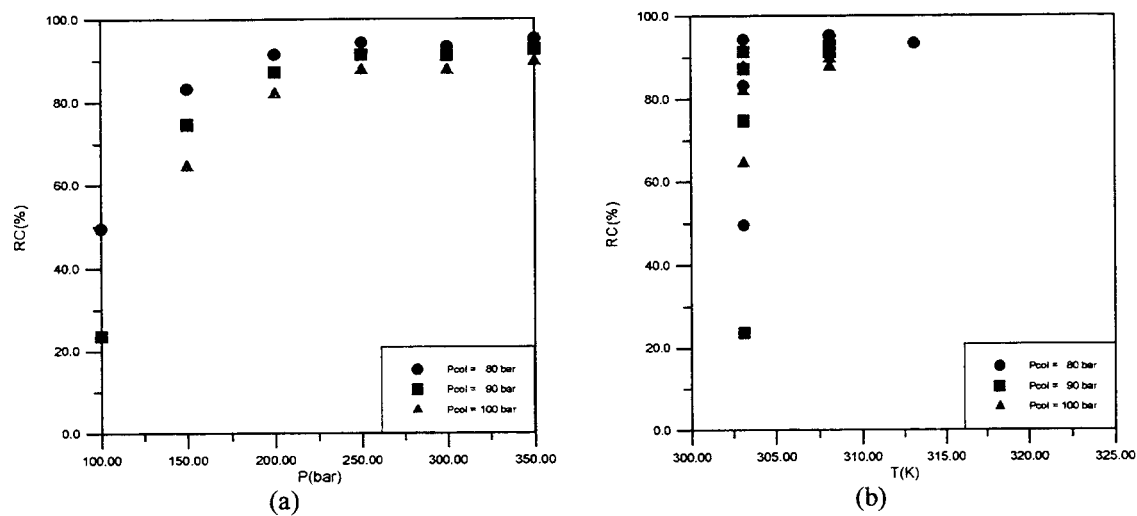


Figura 4.29 – Taxa de coleta bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.

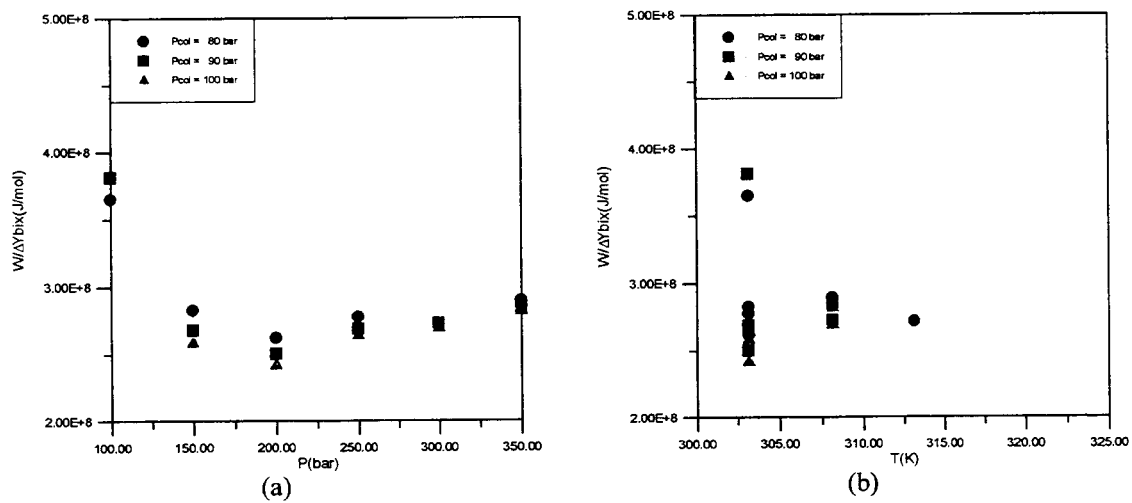


Figura 4.30 – Potência consumida por moles de bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.

4.9.2 – Processo 2

As condições de extração usadas para a simulação foram as mesmas dos testes realizados com o sistema estático. As condições testadas para coleta de extrato foram: temperatura de 20, 25 e 30°C e pressões de 80, 90 e 100 bar. Os resultados da simulação se encontram no APÊNDICE E.

Da mesma forma que no item anterior, foi feita uma análise nos resultados da simulação para todas as condições estudadas apresentados nas tabelas de E.04 a E.14. Foi escolhido o melhor resultado para cada pressão de operação do sistema levando em consideração um menor gasto de energia e um maior rendimento na extração da bixina, (RCbix), como também foi considerada aquela condição que fracionasse o óleo, isto é, obtivesse uma maior taxa de retorno do óleo (RROil). Estes resultados se encontram explícitos em negrito nas tabelas de E.06 a E.14 no APÊNDICE E.

As Tabelas 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as condições ótimas da simulação em função da pressão do sistema nas condições de 80, 90 e 100 bar e os melhores resultados da simulação equivalente a estas condições, respectivamente.

As melhores condições observadas foram para temperaturas, menores: abaixo do ponto de retrogradação e maiores: acima deste ponto. Próximo do ponto de retrogradação, em torno de 250 bar, o consumo de energia praticamente é o mesmo para todas as temperatura.

Com a temperatura controlado no coletor a 303,15K o óleo não fraciona, neste caso foi considerada o maior fator de retorno de óleo.

A Figura 4.31 apresenta os resultados da bixina coletada em função da pressão (a) e em função da temperatura (b). Foi observado um aumento da quantidade de bixina coletada quando se aumenta a pressão, para a temperatura de 302,15K foi observada

uma tendência de queda, já com a temperatura foi observado que a temperatura de 323,15K obtém melhores resultados.

A Figura 4.32 apresenta os resultados do fator de coleta em função da pressão de operação (a) e em função da temperatura de operação (b). Foi observado que há um aumento no fator de extração quando se opera com pressões mais altas. Da mesma forma que no processo 1, foi observado uma estagnação a partir de 200 bar para o fator de extração. Com relação à pressão de coleta de extrato, a diferença é significativa, sendo que na temperatura de 293,15K foi obtido melhores resultados. Com relação a temperatura de operação, as temperaturas de 303,15K e 323,15K forneceram melhores resultados, sendo que para a pressão de coleta de 80 bar este fator é melhor.

A Figura 4.33 apresenta os resultados da potência consumida no compressor por moles de bixina extraída em função da pressão de operação (a) e em função da temperatura de operação (b). O menor consumo de energia foi obtido nas pressões em torno de 200 bar. Com relação a temperatura a temperatura operação as que forneceram melhores resultados foram a 303,15K e 323,15K.

Comparando as Figuras 4.31, 4.32, e 4.33 foi observado que os melhores resultados foram obtidos na condição de coleta de 80 bar e 293,15K com relação a bixina extraída e o rendimento nas Figuras 4.31 e 4.32 respectivamente. Com relação a potência consumida, mostrada na Figura 4.33, há uma inversão nestes resultados, sendo a pressão de coleta de 100 bar a que forneceu melhores resultados. No entanto, esta pressão leva um fato negativo; na maioria das condições não é possível a separação total da bixina, neste caso a melhor condição poderia ser a 90 bar e 293,15K. Como no resultados estas diferenças são praticamente desprezíveis, a condição de 80 bar e 293,15K, mesmo consumindo um pouco mais de potência, é melhor.

Tabela 4.15 - Condições ótimas e simulação com controle a 80 bar

Extrator (1)		Despressurização (2)		Coletor (3)		Pressurização (4)	
P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)
100,00	303,15	80,00	300,68	80,00	293,15	100,00	295,63
150,00	303,15	80,00	297,60	80,00	293,15	150,00	301,17
200,00	303,15	80,00	296,07	80,00	293,15	200,00	306,15
250,00	318,15	80,00	302,67	80,00	293,15	250,00	310,45
300,00	323,15	80,00	303,88	80,00	293,15	300,00	314,50
350,00	323,15	80,00	303,39	80,00	293,15	350,00	318,27
100,00	303,15	80,00	300,68	80,00	298,15	100,00	301,26
150,00	303,15	80,00	297,60	80,00	298,15	150,00	307,97
200,00	303,15	80,00	296,07	80,00	298,15	200,00	313,70
250,00	318,15	80,00	302,67	80,00	298,15	250,00	318,78
300,00	323,15	80,00	303,88	80,00	298,15	300,00	323,39
350,00	323,15	80,00	303,39	80,00	298,15	350,00	327,64
100,00	303,15	80,00	300,68	80,00	303,15	100,00	307,78
150,00	313,15	80,00	303,11	80,00	303,15	150,00	316,69
200,00	313,15	80,00	301,54	80,00	303,15	200,00	323,89
250,00	303,15	80,00	295,21	80,00	303,15	250,00	330,08
300,00	303,15	80,00	294,74	80,00	303,15	300,00	335,59
350,00	303,15	80,00	294,53	80,00	303,15	350,00	340,59
Resultados da simulação nas condições ótimas com controle a 80 bar.							
W (J/mol)	Q1 (J/mol)	Q2 (J/mol)	ΔY_{bix} (moles)	RC _{bix} (%)	ΔY_{oil} (moles)	RR _{oil} (%)	W/ ΔY_{Bix} (J/mol)
98,73	-1101,36	-1002,63	4,901E-07	80,25	-3,911E-03	100,00	2,015E+08
344,57	-604,67	-260,10	1,432E-06	92,23	-3,879E-03	100,00	2,407E+08
588,56	-385,24	203,32	2,423E-06	95,26	-3,866E-03	100,00	2,429E+08
830,99	-1511,44	-680,45	3,487E-06	96,66	-3,804E-03	100,00	2,383E+08
1071,15	-1799,55	-728,40	4,638E-06	97,46	-3,709E-03	100,00	2,310E+08
1309,23	-1703,43	-394,20	5,681E-06	97,92	-3,674E-03	100,00	2,305E+08
105,23	-414,62	-309,39	3,346E-07	54,79	-3,995E-04	100,00	3,145E+08
367,03	82,07	449,10	1,276E-06	82,21	-3,671E-04	100,00	2,876E+08
625,69	301,50	927,19	2,268E-06	89,15	-3,538E-04	100,00	2,759E+08
881,07	-824,70	56,37	3,331E-06	92,35	-2,921E-04	100,00	2,645E+08
1133,28	-1112,81	20,47	4,482E-06	94,20	-1,970E-04	100,00	2,528E+08
1382,46	-1016,69	365,77	5,526E-06	95,24	-1,618E-04	100,00	2,502E+08
115,72	540,01	655,73	3,365E-07	55,09	3,428E-06	100,00	3,439E+08
404,44	11,41	415,85	1,187E-06	81,23	-6,080E-05	100,00	3,408E+08
686,34	381,84	1068,18	2,163E-06	88,75	1,560E-05	91,47	3,173E+08
962,19	1383,84	2346,03	2,977E-06	91,56	4,917E-05	77,30	3,232E+08
1232,70	1436,55	2669,25	3,708E-06	93,11	4,845E-05	77,55	3,325E+08
1498,47	1464,32	2962,79	4,210E-06	93,88	7,556E-05	68,90	3,560E+08

Tabela 4.16 - Condições ótimas e simulação com controle a 90 bar

Extrator (1)		Despressurização (2)		Coletor (3)		Pressurização (4)	
P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)
100,00	303,15	90,00	302,15	90,00	293,15	100,00	294,32
150,00	303,15	90,00	298,77	90,00	293,15	150,00	299,64
200,00	303,15	90,00	297,11	90,00	293,15	200,00	305,08
250,00	318,15	90,00	304,98	90,00	293,15	250,00	308,62
300,00	323,15	90,00	306,20	90,00	293,15	300,00	312,56
350,00	323,15	90,00	305,79	90,00	293,15	350,00	316,24
100,00	303,15	90,00	302,15	90,00	298,15	100,00	299,57
150,00	303,15	90,00	298,77	90,00	298,15	150,00	306,02
200,00	303,15	90,00	297,11	90,00	298,15	200,00	311,32
250,00	318,15	90,00	304,98	90,00	298,15	250,00	316,17
300,00	323,15	90,00	306,20	90,00	298,15	300,00	320,60
350,00	323,15	90,00	305,79	90,00	298,15	350,00	324,70
100,00	303,15	90,00	302,15	90,00	303,15	100,00	305,54
150,00	308,15	90,00	301,99	90,00	303,15	150,00	313,21
200,00	313,15	90,00	302,94	90,00	303,15	200,00	319,76
250,00	303,15	90,00	296,19	90,00	303,15	250,00	325,47
300,00	303,15	90,00	295,69	90,00	303,15	300,00	330,59
350,00	303,15	90,00	295,46	90,00	303,15	350,00	335,27
Resultados da simulação nas condições ótimas com controle a 90 bar							
W (J/mol)	Q1 (J/mol)	Q2 (J/mol)	ΔY_{bix} (moles)	RC _{bix} (%)	ΔY_{oil} (moles)	RR _{oil} (%)	W/ ΔY_{Bix} (J/mol)
49,89	-1202,11	-1152,22	4,613E-07	75,53	-3,674E-03	100,00	1,082E+08
292,56	-705,42	-412,86	1,403E-06	90,37	-3,642E-03	100,00	2,086E+08
532,27	-485,99	46,28	2,395E-06	94,13	-3,629E-03	100,00	2,223E+08
773,37	-1612,19	-838,82	3,458E-06	95,86	-3,567E-03	100,00	2,237E+08
1011,04	-1900,30	-889,26	4,609E-06	96,86	-3,472E-03	100,00	2,194E+08
1246,81	-1804,18	-557,37	5,652E-06	97,42	-3,437E-03	100,00	2,206E+08
52,66	-580,44	-527,78	2,401E-07	39,31	-3,867E-04	100,00	2,194E+08
308,92	-83,75	225,17	1,182E-06	76,12	-3,542E-04	100,00	2,614E+08
563,11	135,68	698,79	2,173E-06	85,43	-3,409E-04	100,00	2,591E+08
814,22	-990,52	-176,30	3,237E-06	89,72	-2,792E-04	100,00	2,516E+08
1062,54	-1278,63	-216,09	4,388E-06	92,21	-1,841E-04	100,00	2,422E+08
1308,16	-1182,51	125,65	5,431E-06	93,61	-1,489E-04	100,00	2,409E+08
54,17	203,92	258,09	1,457E-07	23,85	-9,684E-06	100,00	3,719E+08
331,56	232,56	564,12	1,073E-06	69,76	-1,180E-05	100,00	3,090E+08
603,40	45,75	649,15	1,972E-06	80,92	2,492E-06	98,64	3,060E+08
870,49	1047,75	1918,24	2,786E-06	85,69	3,606E-05	83,35	3,125E+08
1133,23	1100,46	2233,69	3,517E-06	88,32	3,534E-05	83,63	3,222E+08
1392,00	1128,23	2520,23	4,019E-06	89,63	6,245E-05	74,30	3,464E+08

Tabela 4.17 - Condições ótimas e simulação com controle a 100 bar

Extrator (1)		Despressurização (2)		Coletor (3)		Pressurização (4)	
P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)	P (bar)	T (K)
-	-	-	-	-	-	-	-
150,00	303,15	100,00	299,82	100,00	293,15	150,00	298,28
200,00	303,15	100,00	298,05	100,00	293,15	200,00	302,57
250,00	318,15	100,00	306,31	100,00	293,15	250,00	307,02
300,00	323,15	100,00	308,03	100,00	293,15	300,00	310,86
350,00	323,15	100,00	307,46	100,00	293,15	350,00	314,45
-	-	-	-	-	-	-	-
150,00	303,15	100,00	299,82	100,00	298,15	150,00	303,54
200,00	303,15	100,00	298,05	100,00	298,15	200,00	309,38
250,00	318,15	100,00	306,31	100,00	298,15	250,00	314,06
300,00	323,15	100,00	308,03	100,00	298,15	300,00	318,35
350,00	323,15	100,00	307,46	100,00	298,15	350,00	322,32
-	-	-	-	-	-	-	-
150,00	308,15	100,00	303,00	100,00	303,15	150,00	310,87
200,00	313,15	100,00	305,03	100,00	303,15	200,00	317,03
250,00	303,15	100,00	297,07	100,00	303,15	250,00	322,44
300,00	303,15	100,00	296,54	100,00	303,15	300,00	327,32
350,00	303,15	100,00	296,31	100,00	303,15	350,00	331,80
Resultados da simulação nas condições ótimas com controle a 100 bar							
W (J/mol)	Q1 (J/mol)	Q2 (J/mol)	ΔY_{bix} (moles)	RC _{bix} (%)	ΔY_{oil} (moles)	RR _{oil} (%)	W/ ΔY_{Bix} (J/mol)
-	-	-	-	-	-	-	-
239,72	-786,82	-547,10	1,373E-06	88,48	-3,454E-03	100,00	1,745E+08
479,00	-567,39	-88,39	2,365E-06	92,97	-3,441E-03	100,00	2,025E+08
715,68	-1693,59	-977,91	3,429E-06	95,04	-3,379E-03	100,00	2,087E+08
951,20	-1981,70	-1030,50	4,579E-06	96,24	-3,284E-03	100,00	2,077E+08
1184,95	-1885,58	-700,63	5,623E-06	96,92	-3,249E-03	100,00	2,107E+08
-	-	-	-	-	-	-	-
253,77	-207,30	46,47	1,088E-06	70,09	-3,446E-04	100,00	2,332E+08
503,08	12,13	515,21	2,080E-06	81,75	-3,313E-04	100,00	2,419E+08
750,84	-1114,07	-363,23	3,143E-06	87,13	-2,696E-04	100,00	2,389E+08
996,09	-1402,18	-406,09	4,294E-06	90,24	-1,745E-04	100,00	2,320E+08
1238,89	-1306,06	-67,17	5,337E-06	92,00	-1,393E-04	100,00	2,321E+08
-	-	-	-	-	-	-	-
270,04	28,64	298,68	8,967E-07	58,30	-2,028E-05	100,00	3,011E+08
535,72	-158,17	377,55	1,796E-06	73,68	-5,990E-06	100,00	2,983E+08
797,37	843,83	1641,20	2,610E-06	80,27	2,758E-05	87,27	3,056E+08
1055,24	896,54	1951,78	3,341E-06	83,89	2,686E-05	87,56	3,159E+08
1309,59	924,31	2233,90	3,842E-06	85,69	5,397E-05	77,79	3,408E+08

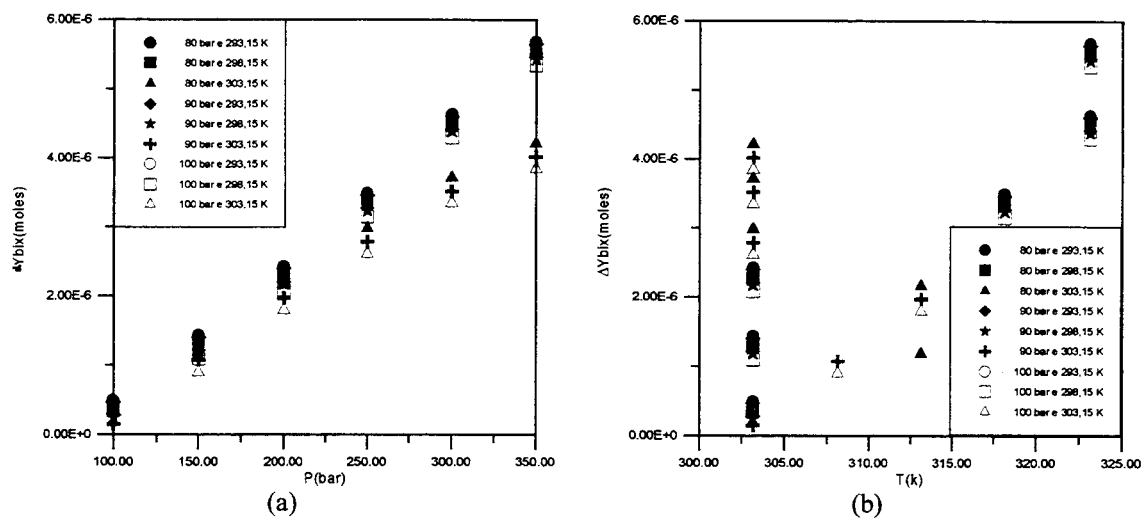


Figura 4.31 – Bixina coletada (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.

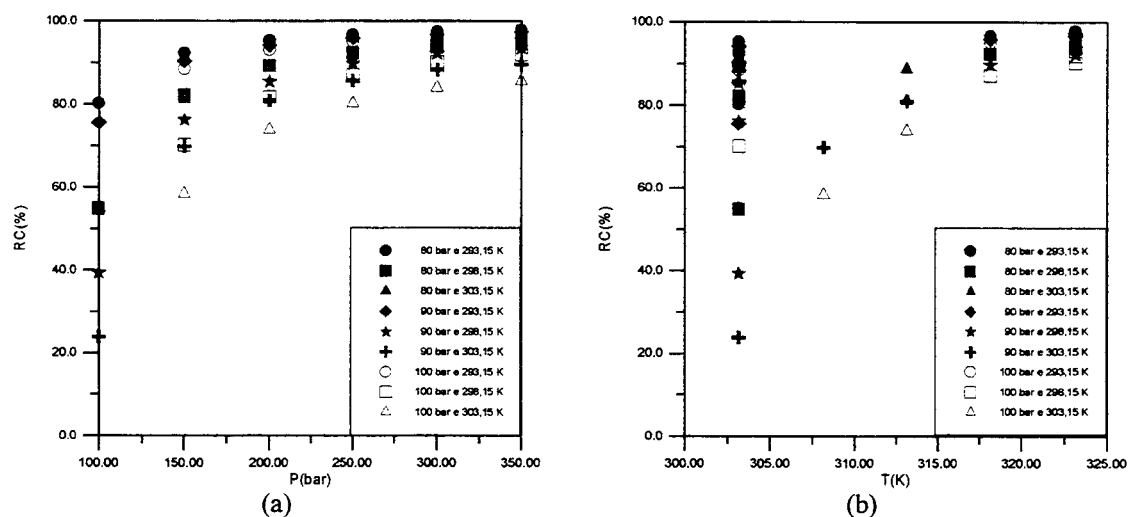


Figura 4.32 – Taxa de coleta de bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.

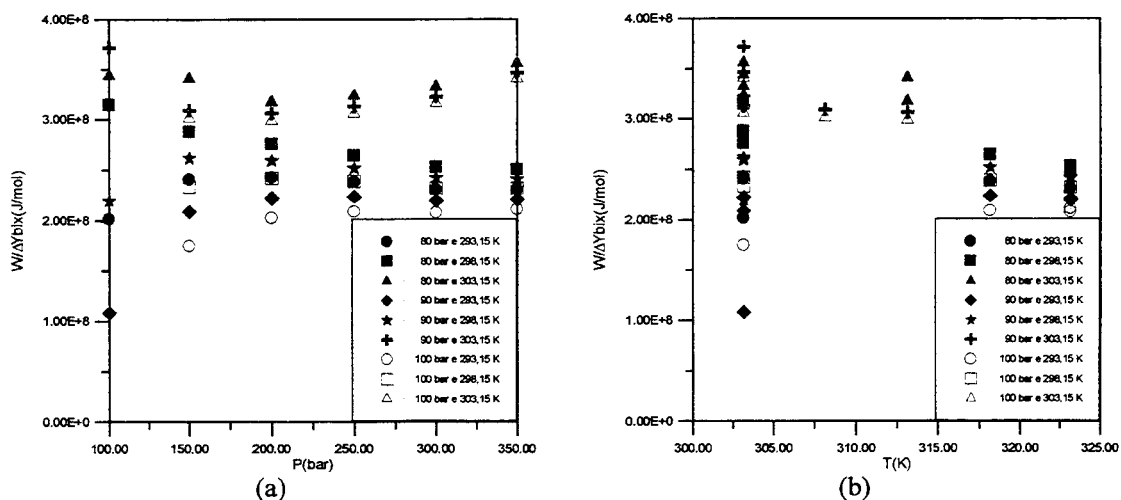


Figura 4.33 – Potência consumida por moles de bixina (a) em função da pressão e (b) em função da temperatura.

4.9.3 – Comparação Entre os Processos

Os dois processos tem o mesmo comportamento, aumenta a quantidade de bixina extraída quando se aumenta pressões, como também para o rendimento, este aumenta e fica estagnado a partir de 200 bar. Os melhores resultados para ambos os processos foram para a pressão de coleta a 80 bar, da mesma forma para o consumo de energia a pressão de operação de 200 bar fornece melhores resultados para ambos.

O processo 2 apresenta melhores resultados com relação ao processo 1 como mostrados nas Figuras 4.34, 4.35 e 4.36, onde o processo 1 fornece resultados intermediários para as condições estudadas no processo 2.

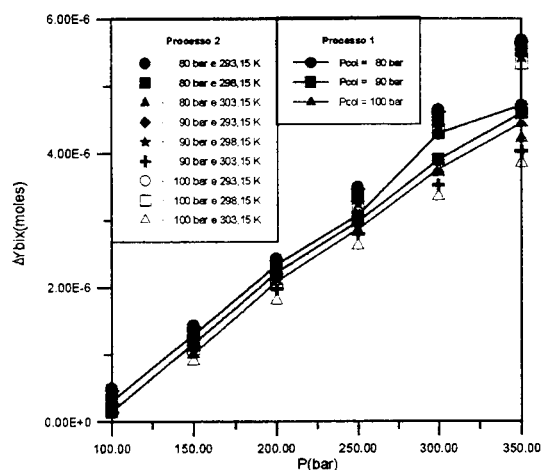


Figura 4.34 – Bixina coletada em função da pressão de operação

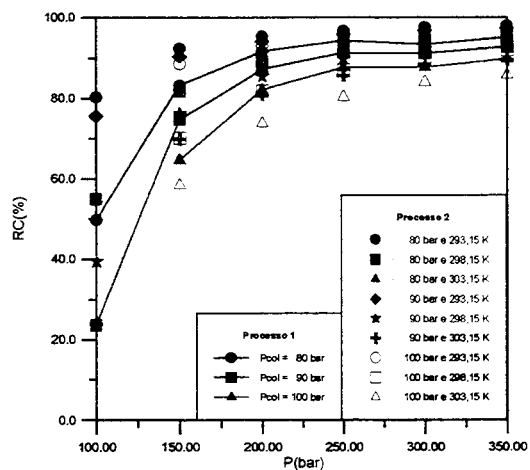


Figura 4.35 – Taxa de coleta em função da pressão de operação

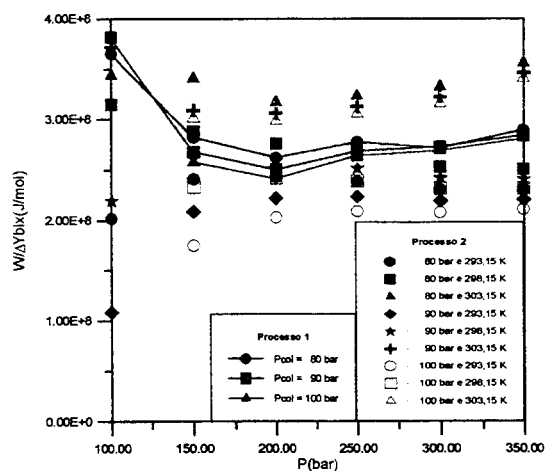


Figura 4.36 – Potência consumida em função da pressão de operação

5 - Conclusões

- O sistema de extração foi adequado às medidas inicialmente propostas. Experimentos mostraram que há reprodutibilidade nos valores.
- A presença do óleo nas sementes influenciou significativamente na solubilidade da bixina em CO₂, este funcionou como co-solvente do CO₂. Quando comparada com a bixina pura, a solubilidade chegou a ser 20 vezes superior.
- Os sólidos insolúveis das sementes não influenciaram na solubilidade da bixina e do óleo. Comportaram-se como materiais inertes.
- A composição em ácidos graxos do óleo das sementes e do óleo extraído com CO₂ diferiram significativamente, principalmente quanto à composição em ácidos oleico e linoleico.
- A equação de Chrastil modificada com seis parâmetros correlacionou bem os valores da solubilidade em função da densidade do solvente e da temperatura, tanto para a bixina quanto para o óleo. Para a equação, $S = \rho^k \text{Exp}(A)$, que considera o termo exponencial constante para cada temperatura o ajuste foi equivalente ao anterior.
- A modelagem que emprega a equação de Peng-Robinson pôde ser empregada para a fase fluida no sistema sólido-fluido (bixina-CO₂). No entanto quando se aplica ao sistema ternário (bixina-óleo-CO₂) não conseguiu calcular valores da solubilidade coerentes com os valores experimentais.

- A modelagem termodinâmica para o equilíbrio líquido-fluido supercrítico não conseguiu ajustar um parâmetro de interação binária que fosse constante e que pudesse descrever o equilíbrio.
- Para a simulação do **Processo 1** os melhores resultados foram observados nas temperaturas de operação: 303,15K e 308,15K, sendo que abaixo do ponto de retrogradação os melhores resultados foram na temperatura de 303,15K e acima foram na temperatura de 308,15K. A pressão de operação recomendável fica em torno de 200 bar, abaixo do ponto de retrogradação. A pressão para controle no coletor que forneceu melhores resultados, foi a 80 bar.
- Para a simulação do **Processo 2** os melhores resultados foram observados nas temperaturas de operação 303,15K e 323,15K. Da mesma forma que no processo 1 a pressão de operação de 200 bar fornece melhores resultados. Com relação as condições de coleta de extrato a pressão de 80 bar e temperatura de 293,15K fornecem melhores resultados
- Em comparação com os dois processos foi constatado que ambos tem o mesmo comportamento, aumenta a quantidade de bixina extraída quando se aumenta pressões, como também para o rendimento, este aumento fica estagnado a partir de 200 bar. Os melhores resultados para ambos os processos foram para a pressão de coleta a 80 bar, da mesma forma para o consumo de energia a pressão de operação de 200 fornece melhores resultados para ambos. No entanto o processo 2 apresenta melhores resultados com relação ao processo 1

6 - Sugestões

- Obter dados experimentais da solubilidade da bixina pura em CO_2 para várias condições de temperatura e pressão.
- Obter dados experimentais da solubilidade do óleo puro extraído das sementes do urucum em CO_2 para várias condições.
- Realizar experimentos com o sistema dinâmico para extração dos pigmentos do urucum e comparar os dados de solubilidade com os obtidos com o sistema estático.
- Construir o sistema de extração proposto no item 3.11 em escala piloto e comparar os dados experimentais com os dados simulados.

7 – Referências Bibliográficas

- ANDERKO, A. Equation-of-state methods for the modeling of phase equilibria. **Fluid Phase Equilibria**, 61, 145-225, 1990.
- ANDERSON, S.G., NAIR, M.G., CHANDRA, A. e MORRISON, E. Supercritical fluid carbon dioxide extraction of annatto seeds and quantification of trans-Bixin by high pressure liquid chromatography. **Phytochemical Analysis**, 8,247-249, 1997.
- ARAÚJO, D. M. Colorífico. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, 1(1), 240-241, 1992.
- 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, p. 152, 1997.
- ARIMA, H. K.; ANGELUCCI, E.; MATTOS, S. V. M. Urucu II: Comparação de métodos cromatográficos para separação dos carotenoides. **Coletanea do ITAL**, 11, 97-106, 1980.
- BARRETO, P.W.; JAEGER, L. M. e MASSARANI, G. Produção de concentrado de bixina em leito de jorro III. **Anais do XVII ENEMP**, Vol I, 205-208, 1989.
- BHALKAR, S. V. e DUBASH, P. J. Methods of extraction of annatto from the seeds of *Bixa orellana*. **Indian Journal of Dairy Science**, 36 (2) 157-161, 1983.
- CABRAL, F. A. **Uso de equações de estado cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. Tese de Doutorado em Emg. de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas, p. 160, 1993.

- CABRAL, F. A.; ARAÚJO, M. E. e MEIRELES, M. A. Interação intermolecular entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 14(supl), 158-166, 1994.
- CANTO, W. L. *et al.* Produção e mercado de urucum no brasil. **Estudos Econômicos Alimentos Processados**, 28, ITAL, Campinas, 1991.
- CARVALHO, P. R. N. Extração de corantes do urucum, **Seminário: Corantes Naturais para Alimentos**, ITAL, Campinas, 1989.
- CARVALHO, P. R. N. Extração e utilização do corante de urucum In: São José, A. R. e Rebouças, T. N. H.; **A Cultura do Urucum no Brasil**. UESBA, Vitória da Conquista, 69-76, 1990.
- CARVALHO, P. R. N. e HEIN, M. Urucum - uma fonte de corante natural. **Coletânea do ITAL**, 19(1), 25-33, 1989.
- CARVALHO, P. R. N., SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; SHIROSE, I. e SILVA, M. G. Estudo da vida de prateleira do corante (bixina) das sementes de urucum (*Bixa orellana* L), **Coletanea do ITAL**, 23(1) 98-104, 1993.
- CASSEL, E. e OLIVEIRA, J. V. Planejamento experimental aplicado à discriminação de modelos: extração supercrítica na indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 14(supl), 38-44, 1994.
- CASTRO, M. S. **Influência das variáveis operacionais no processo de secagem de urucum**. Monografia, DEQ/UFGA, Belém, p.90, 1992.
- CAVALCANTI MATA, M. E. R.; ARAGÃO, R. F.; SANTANA, E. F. e SILVA, F. A. S. Estudo da morfologia geométrica me grãos. **Revista Nordestina de Armazenamento**, NTA/CCT/UFPB, Campina Grande, no. 1, 3-30, 1986.

- CHAO, R. R.; MULVANEY, S. J.; SANSON, D. R.; HSIEH, F. H. e TEMPESTA, M. S. Supercritical CO₂ extraction of annatto (*Bixa Orellana*) pigment and some characteristics of the color extracts. **Jounal of Food Sciece**, 56(1), 80-83, 1991.
- CHRASTIL, J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. **The Journal of Physical Chemistry**, 86(15), 3016-3021, 1982.
- COLLINS, P. The role of annatto in food colouring. **Food Ingredients e Processing International**, Feb., 23-27, 1992.
- CONSTANTINOU, L. e GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. **AIChE Journal**, 40(10), 1697-1710, 1994.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. e O'CONNEL, J. P. Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method. **Fluid Phase Equilibria**, 103, 11-22, 1995.
- CORRADI, C. e MICHELI, G. Rapid method of detecting and identifying the natural colorant E 160 b (bixin, norbixin, oriana, annatto) in foods. **Industrie Alimentari**, 20 (5) 372-375, 378, 1981.
- CORRIÇO, J. P. Urucum: O Ouro Vermelho, **Manchete Rural**, no. 6 set., 12-18, 1987.
- CORRÊA, N. C. F. **Estudo da solubilidade de triglicerídeos em CO₂ supercrítico**, Monografia de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Química, DEQ/UFPA, Belém, 1990.
- CYGNAROWICZ, M. L.; MAXWELL, R. J. e SEIDER, W. D. Equilibrium solubilities of β -carotene in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 59, 57-71, 1990.

- CZUBRYT, J. J., MYERS, M. N. e GIDDINGS, J. C. Solubility phenomena in dense carbon dioxide gas in the range 270 to 1900 atmospheres. **Physical Chemistry**, 24, 4260-4267, 1970.
- DAMASCENO, V. Guerra aos sintéticos ressuscita os naturais, **Química e Derivados**, 10, mar., 20-28, 1988.
- DEGNAN, A. J.; ELBE, J. H. e HARTEL, R. W. Extraction of annatto seed pigment by supercritical carbon dioxide. **Journal of Food Science**, 56(6), 1655-1659, 1991.
- EGGERS, R. High pressure extraction of oil seed. **JAOCs**, 62 (8), Ago. 1222-1230, 1985.
- EL-SHARKAWY, S. H., ALI, A. M. e MAT, N. Supercritical fluid extraction of color from *B. Orellana* seeds. **Alex. J. Pharm. Sci.**, Vol. 9(2), June, 155-158, 1995.
- ENOSHITA, L. Corante de urucum. **Alimentos e Tecnologia**, 1(8), 26-29, 1986.
- FALESI, I. C. **Urucuzeiro: recomendações básicas para seu cultivo**. UEPAE, Belém, 1987.
- FARIA, L. J. G. **Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa Orellana* L.) em leito fixo**. Tese de Doutorado em Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1998.
- FRANCIS, F. J. Lesser-known food colorants. **Food Technology**, 41(4), 62-68, 1987.
- GUIMARÃES, I. S.; BARBOSA, A. L. S. e MASSARANI, G. Nota sobre a produção de concentrado de bixina em leito de jorro. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 12(2), 22-23, 1989.

HARTMANN, L. e LAGO, R. Radio preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, 22(8), 475-476, 1973.

HERNANDEZ, C. P. **Obtenção e avaliação de bixina a partir de extrato de urucum (*Bixa Orelana* L).** Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas, p.135, 1994.

HAN, B e PENG, D. Y. A group-contribution correlation for predicting the acentric factors of organic compounds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 71(april), 332-334, 1993.

HORVATH, A. L. **Molecular Design: Chemical structure generation from the properties of pure organic compounds.** ELSEVIER, Amsterdam, 1992.

HUANG, F. H.; LI, M. H.; LEE, L. L.; STANRLING, K. E. e CHUNG, F. T. H. An accurate equation of state for carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 18(6), 490-496, 1985.

IMMIRZI, A. e PERINI, B. Prediction of density in organic crystals **Crystallographica**, A.33, 216-218, 1977.

INGRAN, J. S. e FRANCIS, B. J. The annatto tree (*Bixa Orellana* L.): a guide to its occurrence, cultivation, preparation and uses. **Tropical Science**, 11(2) 97-102, 1969.

JAY, A., STEYTLER, D. e KNIGHTS, M. Spectrophotometric studies of food colors in near-critical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 4, 131-141, 1991.

- KISS, J. Urucum: fontes de cor. **Globo Rural**, 151, maio, 31-34, 1998.
- KLINCEWICZ, K. M. e REID, R. C. Estimation of critical properties with group contribution methods. **AIChE Journal**, 30(1), 137-142, 1984.
- KUMAR, M. L., HOUCK, R. K. e WINWOOD, H. R. Couplage de l'extraction et de la chromatographie en phase supercritique. **Spectra 2000**, 135(16), 47-48, 1988.
- LAURO, G. J. A primer on natural colors. **Cereal Foods World**, 36(11), 949-953, 1991.
- LI, P.; MA, P. S.; YI, S. Z. ZHAO, Z. G. e CONG, L. Z. A new corresponding-states group-contribution method (CSGC) for estimating vapor pressures of pure compounds. **Fluid Phase Equilibria**, 101, 101-119, 1994.
- LIMA, L. C. F. Mercado sulamericano do urucu. **III Seminário de Corantes Naturais para Alimentos**, ITAL, Campinas, 199-205, 1991.
- LYDERSEN, A. L. (1955). Citado por Klineciewicz e Reid (1984).
- MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z. L.; WHITE, T. M. e HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. **JAOCs**, 69(11), 1069-1076, 1992.
- MASSARANI, G.; PASSOS, M. L. e BARRETO, D. W. Production of annatto concentrates in spouted beds. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 70(October), 954-959, 1992.
- MASSON, M. L. e MEIRELES, M. A. Aplicação da equação de Peng-Robinson a sistemas binários contendo substâncias polares-alcanóis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 14(supl), 118-131, 1994.

- MELLO, A. A. A. e LIMA, L. C. F. Urucum, situação atual e perspectivas da região norte e nordeste. **Seminário Corantes Naturais** ITAL, Campinas, 1989.
- MELLO, A. A. A. e LIMA, L. C. F. A situação da cultura do urucum no brasil e perspectivas. In: São José, A. R. e Rebouças, T. N. H.; **A Cultura do Urucum no Brasil**. UESBA, Vitória da Conquisata, 9-19, 1990.
- MENDES, R. L.; COELHO, J. P.; FERNANDES, H. L.; MARRUCHO, I. J.; CABRAL, J. M. S.; NOVAIS, J. M. e PALAVRA, A. F.. Applications of supercritical CO₂ extraction to microalgae and plants. **Journal Chemical Technology and Biotechnology**, 62(1), 53-59, 1995.
- NEVES, G. B. M. **Remoção do colesterol e fracionamento do óleo de manteiga com dióxido de carbono supercrítico**. Tese de Mestrado em Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1996.
- NEVES, G. B. M. e MOHAMED, R. S. Modelagem termodinâmica do fracionamento do óleo de manteiga com fluidos supercríticos. **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, 17(4), 494-500, 1997.
- OLIVEIRA, A. L. **Extensão do uso de equações de estado de Peng-Robinson para sistemas de interesse na área de alimentos**. Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas, p. 103, 1997.
- OLIVEIRA, V. P. Urucum: situação atual e perspectivas da região sul e sudeste. **Seminário Corantes Naturais para Alimentos**, ITAL, Campinas, 1989.
- OLIVEIRA, E. S.; SOUZA, R. R. e SILVA, G. F. Aplicação dos modelos termodinâmicos visando a determinação do melhor solvente ou mistura de solventes em condições supercríticas para a extração da bixina. **Anais do 1º COBEQ-IC**, 275-281, São Carlos, 1995.

- PENG, D. Y. e ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, 15, 59-64, 1976.
- PIMENTEL, F. A. **Avaliação de métodos de obtenção e da estabilidade de pigmentos de sementes de urucum (*Bixa Orellana* L.)**, Tese de Mestrado em Engenharia de Alimentos, DTS/UFV, Viçosa, 1995.
- PINHEIRO, N. F. L. L.; SILVA, G. F. e ALSINA, O. L. S. Secagem de urucum em leite de jorro. **Anais do XVIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos**, Nova Friburgo, 389-399, 1990.
- PRESTON, H. D. e RICKARD, M. D. Extraction and chemistry of annatto. **Food Chemistry**, 5(1) 47-56, 1980.
- REIDEL, L. (1954). Citado por Li *et al.* (1994).
- REITH, J. F. e GIELEN, J. W. Properties of bixin and norbixin and the composition of annatto extracts. **Journal. of Food Science**, 36 (6) 861-864, 1971.
- RÍO, C. G. M. e ROLDÁN, A. R. Metodo de determinacion de curcumina (E-100) y annatto (E-160b) en productos alimenticios. **Alimentaria**, jul-aug (254), 87, 1994.
- ROUSEFF, R. L. High performance liquid chromatographic separation and spectral characterization of the pigments in turmeric and annatto. **Journal of food Science**, 53 (6) 1823-1826, 1988.
- SAKAKI, K. Solubility of β -carotene in dense carbon dioxide and nitrous oxide from 308 to 323 K and from 9,6 to 30 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 37(2), 249-251, 1992.

- SANDLER, S. I. **Chemical and engineering thermodynamics**, Wiley Series in **Chemical Engineering**, John Wiley & Sons, Segunda Edição, New York, 1989.
- SCOTTER, M. J.; THORPE, S. A.; REYNOLDS, L. A.; WILSON e STRUTT, P. R. Characterization of the principal colouring components of annatto using high performance liquid chromatography with photodiode-array detection. **Food Additives and Contaminants**, 11(3), 301-315, 1994.
- SEXTON, N. Aplicação e comércio de extrato de corantes naturais para alimentos. **Seminário Corantes Naturais para Alimentos**, ITAL, Campinas, 1989.
- SILVA, G. F. **Processamento de urucum em leite de jorro**. Tese de Mestrado em Engenharia Química, CCET/UFPb, Campus II, Campina Grande, p. 138, 1991.
- SILVA, G. F.; CAVALCANTI, S. A. e SOBRAL, M. C. Extração de corantes do urucum II. **Anais da Associação Brasileira de Química**, 43(1-2), 58-64, 1994.
- SKERGET, M.; KNEZ, Z. e HABULIN, M. Solubility of β -carotene and oleic acid in dense CO₂ and data correlation by a density based model. **Fluid Phase Equilibria**, 109, 131-138, 1995.
- SOMAYAJULU, G. R. Estimation procedures for critical constants. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 34(1), 106-120, 1989.
- SPILOTIS, N.; MAGOULAS, K. e TASSIOS, D. Prediction of the solubility of aromatic hydrocarbons in supercritical CO₂ with EoS/G^E models. **Fluid Phase Equilibria**, 102, 121-141, 1994.
- SPEARS, K. Developments in food colourings: the natural alternatives. **Trends in Biotechnology**, Vol. 6, 283-288. 1988.

- STAHL, E., SCHUTZ, E. e MANGOLD, H. K. Extraction of seed oils with liquid and supercritical carbon dioxide. **J. Agric. Food Chem.**, 28, 1153-1157, 1980.
- SZARAWARA, J. e GAWDIZIK, A. Method of calculation of fugacity coefficient from cubic equations of state. **Chem. Eng. Sci.** 44(7), 1489-1494, 1989.
- TSIBANOIANNIS, I. N.; KALOSPIROS, N. S. e TASSIOS, D. P. Prediction of normal boiling point temperature of medium/high molecular weight compounds. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, 34: 997-1002, 1995.
- YU, E.; RICHTER, M.; CHEN, P.; WANG, X.; ZHANG, Z. e TAVLARIDES, L. L. Solubilities of polychlorinated biphenyls in supercritical carbon dioxide. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, 34, 340-346, 1995a.
- YU, Z. R.; BHASKAR, A. R. e RIZVI, S. S. H. Modeling of triglyceride distribution and yield of anhydrous milk fat in a continuous supercritical carbon dioxide extraction system. **Journal of Food Process Engineering**, 18, 71-84, 1995b.
- WILBERG, V. C. e RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Quantificação dos carotenóides de sementes do urucum (*Bixa Orellana* L) por cromatografia líquida de alta eficiência. **Rev. Brasileira de Corantes Naturais**, 1(1), 145-152, 1992.
- WILLMAN, B. e TEJA, A. S. Method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1 kPa to the critical pressure. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** 24(4) 1033-1036, 1985.
- WU, J e PRAUSNITZ, J. M. Phase equilibria for systems containing hydrocarbons, water, and salt: an extended Peng-Robinson equation of state. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, 37, 1634-1643, 1998.

Apêndice A

Propriedades do CO₂

A.1 – Introdução

O dióxido de carbono é extensivamente usado em recuperação de óleos, indústria de alimentos e em processos de refrigeração. O conhecimento da densidade do CO₂ nas condições de operação é de fundamental importância para estes processos.

As propriedades do CO₂ puro serão calculadas usando as equações propostas por HUANG *et al.* (1985) com o auxílio de um programa computacional. O programa usa o método da “falsa posição” para cálculo das isotermas variando-se a pressão. Conhecendo-se a pressão e a temperatura a subrotina DCO21 calcula as possíveis raízes através do método iterativo da “falsa posição” usando as equações de HUANG, *et al.*, (1985), a qual combina a parte analítica, similar a forma usada por Bender e a não analítica, na forma de funções de Wagner. Posteriormente são calculadas as outras propriedades do CO₂ em função da densidade, como: a energia interna, a entalpia, a entropia e a fugacidade através das funções DHF, DSF, DHFid e DSFid usando a subrotina PCO21.

As outras propriedades a serem estimadas pelo programa são: a entalpia, a entropia e a fugacidade em condições supercríticas usando-se as equações de A.01 a A.08. Estas propriedades vão ser utilizadas para o balanço de energia na otimização de um sistema de extração dos pigmentos do urucum com CO₂ supercrítico.

Os programas simulam os dados tabelados para o CO₂ publicados pela IUPAC em 1976. Os desvios entre os valores calculados pelos programas e os tabelados são pequenos.

As equações mostradas a seguir, HUANG *et al.* (1985), para o dióxido de carbono puro permitem alta precisão no cálculo da densidade, da entalpia, da entropia e da fugacidade na faixa de temperatura de 216 a 423K e pressão até 310,3MPa, com o objetivo de uso em condições supercríticas.

A.2 - Cálculo da Densidade

A equação para o cálculo da densidade do CO₂ é mostrada a seguir.

$$Z = \frac{P}{\rho RT}$$

$$= 1 + b_2 \rho_r + b_3 \rho_r^2 + b_4 \rho_r^3 + b_5 \rho_r^4 + b_6 \rho_r^5 + b_7 \rho_r^2 \exp(-c_{21} \rho_r^2) +$$

$$b_8 \rho_r^4 \exp(-c_{21} \rho_r^2) + c_{22} \exp(-c_{27} (\Delta T)^2) + \quad (A.01)$$

$$c_{23} (\Delta \rho / \rho_r) \exp(-c_{25} (\Delta \rho)^2 - c_{27} (\Delta T)^2) +$$

$$c_{24} (\Delta \rho / \rho_r) \exp(-c_{26} (\Delta \rho)^2 - c_{27} (\Delta T)^2)$$

Onde as propriedades reduzidas são: $T_r = T/T_c$, $P_r = P/P_c$, $\rho_r = \rho/\rho_c$, $\Delta T = 1 - T_r$ e $\Delta \rho = 1 - 1/\rho_r$. As condições críticas do CO₂ são: $T_c = 304,19K$, $P_c = 7,36MPa$ e $\rho_c = 10,634kg\text{-mol/m}^3$. Os parâmetros $b_2, b_3, \dots, b_8$ são funções da temperatura, mostrados a seguir.

$$b_2 = C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^2} + \frac{C_4}{T_r^3} + \frac{C_5}{T_r^4} + \frac{C_6}{T_r^5} \quad b_3 = C_7 + \frac{C_8}{T_r} + \frac{C_9}{T_r^2} \quad b_4 = C_{10} + \frac{C_{11}}{T_r}$$

$$b_5 = C_{12} + \frac{C_{13}}{T_r} \quad b_6 = \frac{C_{14}}{T_r} \quad b_7 = \frac{C_{15}}{T_r^3} + \frac{C_{16}}{T_r^4} + \frac{C_{17}}{T_r^5} \quad b_8 = \frac{C_{18}}{T_r^3} + \frac{C_{19}}{T_r^4} + \frac{C_{20}}{T_r^5}$$

As constantes C_i , com $i = 1, 2, \dots, 27$ são mostradas na Tabela A.01.

Tabela A.01 - Constantes C_i para estimação da densidade do CO₂.

i	C_i	i	C_i	i	C_i
1	0,376194	10	0,216124	19	-3,047110
2	0,118836	11	-0,583148	20	2,323160
3	-3,043790	12	0,119747e ⁻¹	21	1,073790
4	2,274530	13	0,537278e ⁻¹	22	-0,599724e ⁻⁴
5	-1,238630	14	0,265216e ⁻¹	23	0,885339e ⁻⁴
6	0,250442	15	-2,794980	24	0,316418e ⁻²
7	-0,115350	16	5,623930	25	10,00
8	0,675104	17	-2,938310	26	50,00
9	0,198861	18	0,988759	27	80.000,00

A.3 - Cálculo da Entalpia

A equação para o cálculo da entalpia é mostrada a seguir:

$$\frac{H - H^0}{RT} = (Z - 1) - \int_0^{\rho_r} T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{\rho_r} \frac{d\rho_r}{\rho_r} \quad (\text{A.02})$$

Onde H é a entalpia do fluido e H^0 é a entalpia do fluido no estado de gás ideal na temperatura do sistema.

Substituindo a equação A.01 em A.02 e integrando, temos a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{H - H^0}{RT} = & (Z - 1) + \left(\frac{C_2}{T_r} + 2 \frac{C_3}{T_r^2} + 3 \frac{C_4}{T_r^3} + 4 \frac{C_5}{T_r^4} + 5 \frac{C_6}{T_r^5} \right) \rho_r + \\ & \frac{1}{2} \left(\frac{C_8}{T_r} + 2 \frac{C_9}{T_r^2} \right) \rho_r^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{C_{11}}{T_r} \right) \rho_r^3 + \frac{1}{4} \left(\frac{C_{13}}{T_r} \right) \rho_r^4 + \frac{1}{5} \left(\frac{C_{14}}{T_r} \right) \rho_r^5 + \\ & \frac{1}{2C_{21}^2} \left(3 \frac{C_{18}}{T_r^3} + 4 \frac{C_{19}}{T_r^4} + 5 \frac{C_{20}}{T_r^5} \right) \left(1 - (1 + C_{21}\rho_r^2) \exp(-C_{21}\rho_r^2) \right) - \\ & 2C_{22}C_{27}T\Delta T\rho_r \exp(-C_{27}(\Delta T)^2) + \\ & \frac{C_{23}C_{27}}{C_{25}}T\Delta T \exp(-C_{25}(\Delta\rho)^2 - C_{27}(\Delta T)^2) + \\ & \frac{1}{2C_{21}} \left(3 \frac{C_{15}}{T_r^3} + 4 \frac{C_{16}}{T_r^4} + 5 \frac{C_{17}}{T_r^5} \right) \left(1 - \exp(-C_{21}\rho_r^2) \right) + \\ & \frac{C_{24}C_{27}}{C_{26}}T\Delta T \exp(-C_{26}(\Delta\rho)^2 - C_{27}(\Delta T)^2) \end{aligned} \quad (\text{A.03})$$

A.4 - Cálculo da Entropia

A equação para o cálculo da entropia é mostrada a seguir:

$$\frac{S - S^0}{R} = -\ln(\rho RT) - \int_{\rho_r}^{\rho} (Z - 1) + T_r \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{\rho_r} \frac{d\rho_r}{\rho_r} \quad (\text{A.04})$$

Onde S é a entropia do fluido e S⁰ é a entropia do fluido no estado de gás ideal na temperatura do sistema.

Substituindo a equação A.01 em A.04 e integrando, temos a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{S - S^0}{R} = & -\ln(\rho RT) - \left(C_1 - \frac{C_3}{T_r^2} - 2 \frac{C_4}{T_r^3} - 3 \frac{C_5}{T_r^4} - 4 \frac{C_6}{T_r^5} \right) \rho_r - \\ & \frac{1}{2} \left(C_7 - \frac{C_9}{T_r^2} \right) \rho_r^2 - \frac{1}{3} C_{10} \rho_r^3 - \frac{1}{4} C_{12} \rho_r^4 + \\ & \frac{1}{2C_{21}} \left(2 \frac{C_{15}}{T_r^3} + 3 \frac{C_{16}}{T_r^4} + 4 \frac{C_{17}}{T_r^5} \right) \left(1 - \exp(-C_{21} \rho_r^2) \right) + \\ & \frac{1}{2C_{21}^2} \left(2 \frac{C_{18}}{T_r^3} + 3 \frac{C_{19}}{T_r^4} + 4 \frac{C_{20}}{T_r^5} \right) \left(1 - (1 + C_{21} \rho_r^2) \exp(-C_{21} \rho_r^2) \right) - \\ & C_{22} (1 + 2C_{27} T_r \Delta T) \rho_r \exp(-C_{27} (\Delta T)^2) + \\ & \frac{C_{23}}{2C_{25}} (1 + 2C_{27} T_r \Delta T) \exp(-C_{25} (\Delta \rho)^2 - C_{27} (\Delta T)^2) \\ & \frac{C_{24}}{2C_{25}} (1 + 2C_{27} T_r \Delta T) \exp(-C_{26} (\Delta \rho)^2 - C_{27} (\Delta T)^2) \end{aligned} \quad (\text{A.05})$$

A.5 - Cálculo da Fugacidade

A equação para a fugacidade para o substrato puro é mostrada a seguir:

$$\ln f = (Z - 1) + \ln(\rho RT) + \int_0^{\rho_r} (Z - 1) \frac{d\rho_r}{\rho_r} \quad (\text{A.06})$$

A fugacidade também pode ser expressa em termo da entalpia e da entropia como mostrado a seguir.

$$\ln f = \frac{H - H^o}{RT} - \frac{S - S^o}{R} \quad (\text{A.07})$$

Onde f é a fugacidade do dióxido de carbono puro nas condições de operação. A fugacidade de referência nas condições de um gás ideal foi considerada: $f^o \leq 1.0$.

Substituindo a equação A.01 em A.06 e integrando, ou fazendo a diferença das equações A.03 e A.05 encontramos a equação seguinte.

$$\begin{aligned} \ln f = (Z - 1) + \ln(\rho RT) + & \left(C_1 + \frac{C_2}{T_r} + \frac{C_3}{T_r^2} + \frac{C_4}{T_r^3} + \frac{C_5}{T_r^4} + \frac{C_6}{T_r^5} \right) \rho_r + \\ & \frac{1}{2} \left(C_7 + \frac{C_8}{T_r} + 2 \frac{C_9}{T_r^2} \right) \rho_r^2 + \frac{1}{3} \left(C_{10} + \frac{C_{11}}{T_r} \right) \rho_r^3 + \frac{1}{4} \left(C_{12} + \frac{C_{13}}{T_r} \right) \rho_r^4 + \\ & \frac{1}{5} \left(\frac{C_{14}}{T_r} \right) \rho_r^5 + \frac{1}{2C_{21}} \left(\frac{C_{15}}{T_r^3} + \frac{C_{16}}{T_r^4} + \frac{C_{17}}{T_r^5} \right) \left(1 - \exp(-C_{21}\rho_r^2) \right) + \\ & \frac{1}{2C_{21}^2} \left(\frac{C_{18}}{T_r^3} + \frac{C_{19}}{T_r^4} + \frac{C_{20}}{T_r^5} \right) \left(1 - (1 + C_{21}\rho_r^2) \exp(-C_{21}\rho_r^2) \right) - \\ & C_{22}\rho_r \exp(-C_{27}(\Delta T)^2) - \frac{C_{23}}{2C_{25}} \exp(-C_{25}(\Delta \rho)^2 - C_{27}(\Delta T)^2) + \\ & \frac{C_{24}}{2C_{26}} \exp(-C_{26}(\Delta \rho)^2 - C_{27}(\Delta T)^2) \end{aligned} \quad (\text{A.08})$$

A.6 – Programa DCO21

O fluxograma do programa DCO21 é mostrado na Figura A.01. Este programa utiliza o método da “falsa posição” para encontrar as raízes. Para isto o intervalo da densidade é dividido em subintervalos $(0,1/Roc)$. Este programa é usado tanto para o cálculo da densidade como para o cálculo das outras propriedades no programa PCO21.

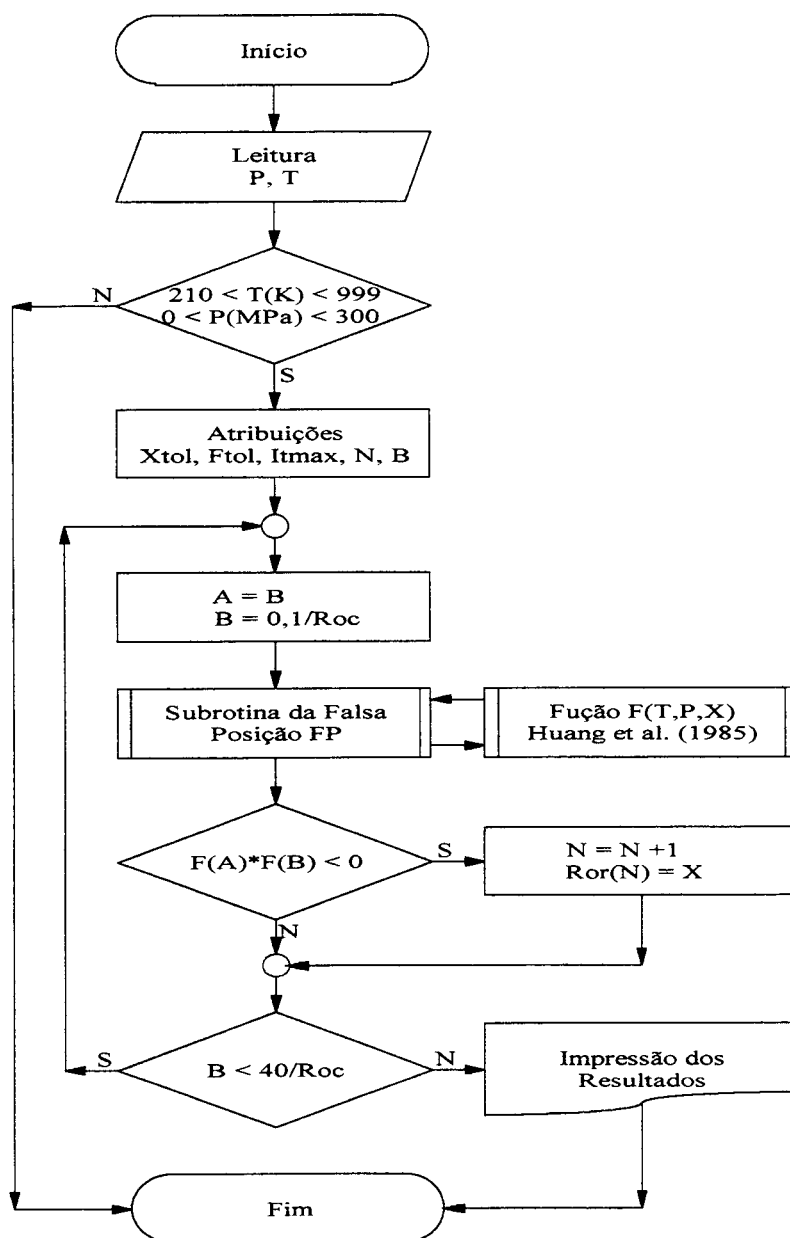


Figura A.01 - Fluxograma do programa DCO21 para cálculo da densidade do CO_2

A.7 – Programa PCO2PT

O fluxograma do programa PCO2PT é mostrado na Figura A.02. A partir da densidade calculada pela subrotina DCO21 são calculadas as outras propriedades. As funções DHF, DSF e Fi usam as equações A.03, A.05 e A.07 para cálculo da diferença de entalpia, de entropia e fugacidade. As diferenças de entalpia(DHid) e entropia(DSid) para um gás ideal são calculadas utilizando as equações propostas pela IUPAC, (1976).

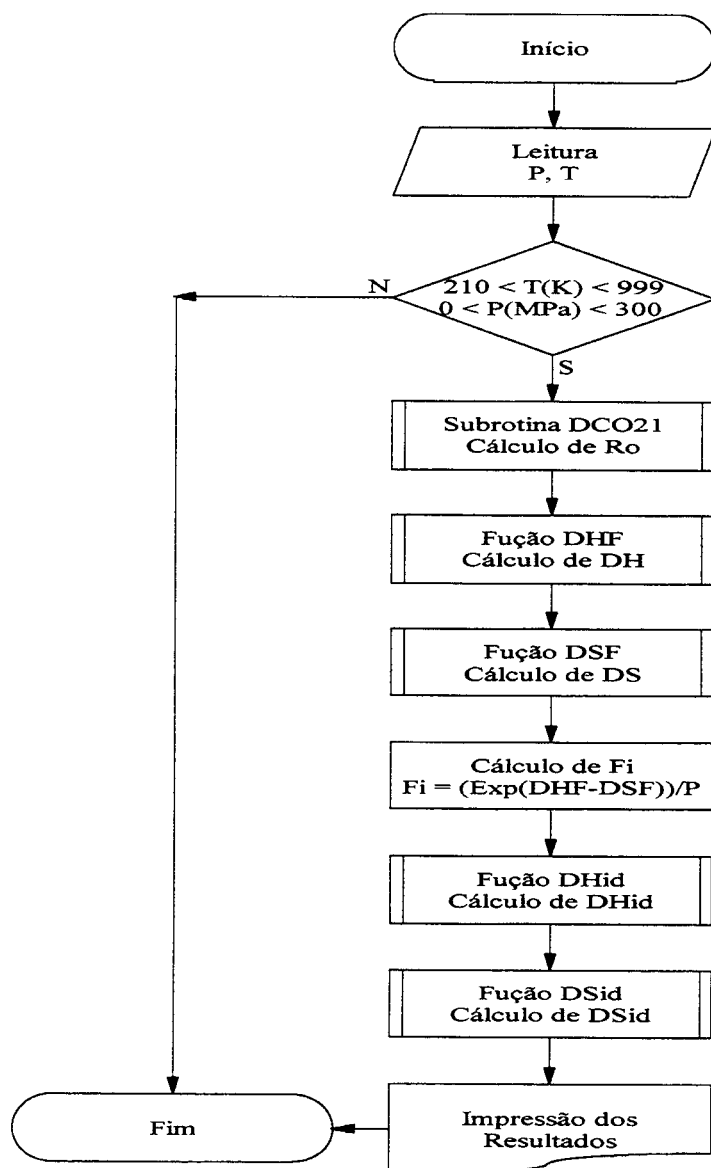


Figura A.02 - Fluxograma do programa PCO2PT para cálculo da densidade do CO₂

A.8 – Estimativa das Propriedades do CO₂

Além do programa PCO2PT foram desenvolvidos os programas PCO2PH e PCO2PS os quais tem como entrada de dados: pressão, entalpia e pressão, entropia respectivamente. Com a entrada da entalpia ou da entropia o programa faz uma varredura na temperatura até que encontre um valor aproximado destas propriedades. Os fluxogramas destes programas são os mesmos do programa PCO2PT, com diferença na entrada de dados.

Os programas PCO2PT, PCO2PH e PCO2PS são utilizados para o cálculo das propriedades do CO₂ na simulação e idealização de uma sistema para extração, onde de acordo com o processo, podemos ter etapas isocóricas, isoentálpicas e isoentrópicas. É o caso do sistema proposto, mostrado na Figura 3.03.

Para que se tenha uma idéia da precisão destes programas foi feita uma comparação com dados experimentais para o CO₂ Tabela de dados da IUPAC (1976), Tabela A.02.

Os erros comparados com os valores experimentais foram maiores para condições próximo ao ponto crítico, os quais ficaram menores que 1%, salvo para o coeficiente de fugacidade. Os programas são capazes de estimar as propriedades do CO₂ com uma boa precisão.

Tabala A.02 - Comparação com os valores experimentais das propriedades do CO₂.

	T	P	V	H	S	ϕ	Z
	(K)	(bar)	(cm ³ /mol)	(J/mol)	(J/mol.K)	(adm.)	(adm.)
IUPAC	270,00	80,00	44,9930	21646,00	134,69	0,34377	0,16035
PCO2PT	270,00	80,00	44,9314	21877,87	134,87	0,37210	0,16010
Erro(%)	*	*	-0,1369	1,0712	0,1336	8,2410	-0,1559
PCO2PH	267,40	80,00	44,3434	21646,00	133,94	0,35450	0,15960
Erro(%)	-0,9630	*	-1,4438	*	-0,5568	3,1213	-0,4677
PCO2PS	269,50	80,00	44,8164	21832,95	134,69	0,36870	0,16000
Erro(%)	-0,1852	*	-0,3925	0,8637	*	7,2519	-0,2183
IUPAC	300,00	100,00	54,8710	24828,00	145,54	0,48932	0,21999
PCO2PT	300,00	100,00	54,7663	24894,99	145,55	0,50030	0,21960
Erro(%)	*	*	-0,1908	0,2698	0,0069	2,2439	-0,1773
PCO2PH	299,47	100,00	54,4494	24828,00	145,33	0,49680	0,21870
Erro(%)	-0,1767	*	-0,7683	*	-0,1443	1,5287	-0,5864
PCO2PS	299,97	100,00	54,7458	24890,70	145,54	0,50010	0,21950
Erro(%)	-0,0100	*	-0,2282	0,2525	*	2,2031	-0,2227
IUPAC	320,00	150,00	60,4620	26716,00	150,68	0,47209	0,34088
PCO2PT	320,00	150,00	60,4361	26721,00	150,61	0,47560	0,34070
Erro(%)	*	*	-0,0428	0,0187	-0,0465	0,7435	-0,0528
PCO2PH	319,96	150,00	60,4087	26716,00	150,59	0,47540	0,34060
Erro(%)	-0,0125	*	-0,0882	*	-0,0597	0,7011	-0,0821
PCO2PS	320,18	150,00	60,5579	26743,13	150,68	0,47650	0,34120
Erro(%)	0,0563	*	0,1586	0,1015	*	0,9341	0,0939
IUPAC	310,00	200,00	51,3530	25194,00	145,00	0,34690	0,39848
PCO2PT	310,00	200,00	51,3370	25226,06	144,96	0,35170	0,39840
Erro(%)	*	*	-0,0312	0,1273	-0,0276	1,3837	-0,0201
PCO2PH	309,66	200,00	51,2327	25194,00	144,86	0,35010	0,39800
Erro(%)	-0,1097	*	-0,2343	*	-0,0966	0,9225	-0,1205
PCO2PS	310,12	200,00	51,3751	25237,75	145,00	0,35220	0,39850
Erro(%)	0,0387	*	0,0430	0,1737	*	1,5278	0,0050

Tabala A.02 - Continuação

	T	P	V	H	S	ϕ	Z
	(K)	(bar)	(cm ³ /mol)	(J/mol)	(J/mol.K)	(adm.)	(adm.)
IUPAC	290,00	250,00	45,1000	23264,00	137,78	0,22453	0,46763
PCO2PT	290,00	250,00	45,0979	23379,00	137,86	0,23270	0,46760
Erro(%)	*	*	-0,0047	0,4943	0,0581	3,6387	-0,0064
PCO2PH	288,58	250,00	44,8461	23264,00	137,44	0,22750	0,46730
Erro(%)	-0,4897	*	-0,5630	*	-0,2468	1,3228	-0,0706
PCO2PS	289,74	250,00	45,0518	23358,07	137,78	0,23170	0,46760
Erro(%)	-0,0897	*	-0,1069	0,4044	*	3,1933	-0,0064
IUPAC	330,00	350,00	50,2860	26549,00	146,81	0,33849	0,64147
PCO2PT	330,00	350,00	50,3195	26529,83	146,70	0,33980	0,64190
Erro(%)	*	*	0,0666	-0,0722	-0,0749	0,3870	0,0670
PCO2PH	330,23	350,00	50,3686	26549,00	146,76	0,34070	0,64210
Erro(%)	0,0697	*	0,1643	*	-0,0341	0,6529	0,0982
PCO2PS	330,44	350,00	50,4117	26565,78	146,81	0,34140	0,64220
Erro(%)	0,1333	*	0,2500	0,0632	*	0,8597	0,1138

Apêndice B

Dados Experimentais

Tabela B.01 – Dados experimentais da solubilidade da bixina do urucum em CO₂

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
F01A1	50,0	130,0	4	60,0	14,90	0,440	0,63760	9,833E-03	-	-	-	-	-	-
F02A1	40,0	110,0	4	150,0	14,90	0,156	0,68490	8,114E-03	-	-	-	-	-	-
F03A1	30,0	150,0	6	300,0	12,16	0,394	0,84836	4,054E-02	-	-	-	-	-	-
F04A1	35,0	110,0	6	112,5	11,43	0,275	0,74572	1,284E-02	-	-	-	-	-	-
F04B1	35,0	100,0	2	129,0	11,43	0,125	0,71448	6,987E-03	-	-	-	-	-	-
F04C1	35,0	80,0	2	131,0	11,43	0,019	0,42785	1,801E-03	-	-	-	-	-	-
F05A1	35,0	150,0	6	135,0	11,43	0,255	0,81646	1,305E-02	-	-	-	-	-	-
F06A1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F07A1	35,0	150,0	10	150,0	10,04	0,275	0,81646	1,781E-02	-	-	-	-	-	-
F07B1	35,0	130,0	4	150,0	10,04	0,181	0,78732	1,215E-02	-	-	-	-	-	-
F07C1	35,0	110,0	4	150,0	10,04	0,158	0,74572	1,120E-02	-	-	-	-	-	-
F07D1	35,0	100,0	4	150,0	10,04	0,087	0,71448	6,437E-03	-	-	-	-	-	-
F07E1	35,0	100,0	4	150,0	10,04	0,079	0,71448	5,846E-03	-	-	-	-	-	-
F07F1	35,0	95,0	4	150,0	10,04	0,059	0,69299	4,501E-03	-	-	-	-	-	-
E08A1	40,0	250,0	10	150,0	10,04	0,481	0,88016	2,889E-02	-	-	0,0477	4,751E-03	5,3979	-
E08A2	40,0	250,0	4	150,0	10,04	0,435	0,88016	2,613E-02	-	-	-	-	-	-
E08A3	40,0	250,0	12	150,0	10,04	0,443	0,88016	2,661E-02	-	-	0,0549	5,468E-03	6,2127	-
E08A4	40,0	250,0	4	150,0	10,04	0,416	0,88016	2,499E-02	2,665E-02	1,639E-03	-	-	-	-

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO2)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E08B1	40,0	200,0	4	150,0	10,04	0,388	0,84079	2,440E-02	-	-	0,0339	3,380E-03	4,0203	-
E08B2	40,0	200,0	4	150,0	10,04	0,371	0,84079	2,333E-02	-	-	-	-	-	-
E08B3	40,0	200,0	4	150,0	10,04	0,347	0,84079	2,182E-02	2,318E-02	1,295E-03	0,0295	2,938E-03	3,4946	-
E08C1	40,0	150,0	4	150,0	10,04	0,219	0,78164	1,481E-02	-	-	0,0157	1,569E-03	2,0070	-
E09A1	40,0	150,0	15	150,0	10,04	0,176	0,78164	1,190E-02	-	-	-	-	-	-
E09A2	40,0	150,0	8	150,0	10,04	0,181	0,78164	1,224E-02	-	-	-	-	-	-
E09A3	40,0	150,0	20	150,0	10,04	0,189	0,78164	1,278E-02	-	-	-	-	-	-
E09A4	40,0	150,0	24	150,0	10,04	0,216	0,78164	1,461E-02	-	-	-	-	-	-
E09A5	40,0	150,0	24	150,0	10,04	0,205	0,78164	1,387E-02	1,308E-02	1,132E-03	0,0153	1,519E-03	1,9433	-
E09B1	40,0	100,0	24	100,0	10,04	0,044	0,62928	2,464E-03	-	-	0,0069	6,873E-04	1,0921	-
E09B2	40,0	100,0	24	100,0	10,04	0,041	0,62928	2,296E-03	-	-	0,0067	6,673E-04	1,0605	-
E09B3	40,0	100,0	24	100,0	10,04	0,051	0,62928	2,856E-03	-	-	0,0058	5,777E-04	0,9180	-
E09B4	40,0	100,0	24	100,0	10,04	0,053	0,62928	2,968E-03	2,646E-03	3,181E-04	0,0060	5,976E-04	0,9497	-
E09B5	40,0	100,0	12	100,0	10,04	0,035	0,62928	1,960E-03	-	-	-	-	-	-
E10A1	40,0	200,0	24	150,0	10,04	0,385	0,84079	2,421E-02	-	-	-	-	-	-
E10A2	40,0	200,0	4	150,0	10,04	0,359	0,84079	2,257E-02	2,339E-02	1,156E-03	0,0215	2,136E-03	2,5410	-
E10A3	40,0	200,0	14	150,0	10,04	0,305	0,84079	1,918E-02	-	-	-	-	-	-
E10A4	40,0	200,0	4	150,0	10,04	0,313	0,84079	1,968E-02	-	-	-	-	-	-
E10A5	40,0	200,0	36	150,0	10,04	0,278	0,84079	1,748E-02	-	-	-	-	-	-

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E11A1	40,0	250,0	24	163,5	10,04	0,463	0,88016	3,031E-02	-	-	0,0591	5,890E-03	6,6916	0,222
E11A2	40,0	250,0	4	163,5	10,04	0,475	0,88016	3,110E-02	-	-	0,0395	3,936E-03	4,4714	0,213
E11A3	40,0	250,0	14	163,5	10,04	0,452	0,88016	2,959E-02	3,033E-02	7,532E-04	0,0474	4,723E-03	5,3656	0,202
E12A1	45,0	100,0	24	100,0	10,04	0,010	0,50075	7,038E-04	-	-	-	-	-	0,005
E12A2	45,0	100,0	24	100,0	10,04	0,011	0,50075	7,742E-04	-	-	-	-	-	0,005
E12A3	45,0	100,0	4	100,0	10,04	0,010	0,50075	7,038E-04	-	-	-	-	-	0,005
E12A4	45,0	100,0	4	100,0	10,04	0,010	0,50075	7,038E-04	-	-	-	-	-	0,005
E12A5	45,0	100,0	4	100,0	10,04	0,009	0,50075	6,335E-04	7,038E-04	4,977E-05	0,0026	2,573E-04	0,5138	0,004
E13A1	45,0	150,0	24	150,0	10,04	0,116	0,74334	8,250E-03	-	-	-	-	-	0,053
E13A2	45,0	150,0	4	150,0	10,04	0,118	0,74334	8,392E-03	-	-	-	-	-	0,054
E13A3	45,0	150,0	4	150,0	10,04	0,112	0,74334	7,966E-03	-	-	-	-	-	0,049
E13A4	45,0	150,0	4	150,0	10,04	0,115	0,74334	8,179E-03	-	-	-	-	-	0,051
E13A5	45,0	150,0	4	150,0	10,04	0,122	0,74334	8,677E-03	8,293E-03	2,642E-04	0,0133	1,320E-03	1,7754	0,056
E14A1	45,0	200,0	36	150,0	10,04	0,311	0,81364	2,021E-02	-	-	-	-	-	0,142
E14A2	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,316	0,81364	2,053E-02	-	-	-	-	-	0,145
E14A3	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,313	0,81364	2,034E-02	-	-	-	-	-	0,143
E14A4	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,316	0,81364	2,053E-02	2,040E-02	1,592E-04	0,0311	3,100E-03	3,8102	0,145
E14A5	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,290	0,81364	1,884E-02	-	-	-	-	-	0,128
E14A6	45,0	200,0	24	200,0	10,04	0,154	0,81364	1,334E-02	-	-	-	-	-	-

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO2)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E15A1	45,0	250,0	36	150,0	10,04	0,537	0,85780	3,310E-02	-	-	-	-	-	0,244
E15A2	45,0	250,0	4	150,0	10,04	0,528	0,85780	3,254E-02	-	-	-	-	-	0,239
E15A3	45,0	250,0	4	150,0	10,04	0,522	0,85780	3,217E-02	-	-	-	-	-	0,236
E15A4	45,0	250,0	4	150,0	10,04	0,509	0,85780	3,137E-02	3,229E-02	7,240E-04	0,0444	4,424E-03	5,1573	0,227
E16A1	50,0	100,0	48	75,0	10,04	0,005	0,38855	3,402E-04	-	-	-	-	-	0,003
E16A2	50,0	100,0	4	150,0	10,04	0,023	0,38855	3,129E-03	-	-	-	-	-	0,017
E16A3	50,0	100,0	4	75,0	10,04	0,004	0,38855	2,721E-04	-	-	-	-	-	0,002
E16A4	50,0	100,0	8	75,0	10,04	0,003	0,38855	2,041E-04	-	-	-	-	-	0,002
E16A5	50,0	100,0	4	40,0	10,04	0,002	0,38855	7,257E-05	-	-	-	-	-	0,001
E16A6	50,0	100,0	4	40,0	10,04	0,003	0,38855	1,089E-04	1,644E-04	9,074E-05	0,0003	2,767E-05	0,0712	0,002
E17A1	50,0	150,0	24	150,0	10,04	0,068	0,70112	5,127E-03	-	-	-	-	-	0,027
E17A2	50,0	150,0	4	150,0	10,04	0,083	0,70112	6,259E-03	-	-	-	-	-	0,044
E17A3	50,0	150,0	4	150,0	10,04	0,079	0,70112	5,957E-03	-	-	-	-	-	0,041
E17A4	50,0	150,0	4	150,0	10,04	0,080	0,70112	6,032E-03	5,844E-03	4,945E-04	0,0153	1,525E-03	2,1753	0,041
E18A1	50,0	200,0	36	150,0	10,04	0,271	0,78520	1,825E-02	-	-	-	-	-	0,130
E18A2	50,0	200,0	6	150,0	10,04	0,276	0,78520	1,858E-02	-	-	-	-	-	0,135
E18A3	50,0	200,0	18	150,0	10,04	0,269	0,78520	1,811E-02	1,831E-02	2,428E-04	0,0354	3,523E-03	4,4873	0,136
E18A4	50,0	200,0	6	150,0	10,04	0,230	0,78520	1,549E-02	-	-	-	-	-	0,111

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO2)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E19A1	50,0	250,0	24	150,0	10,04	0,465	0,83480	2,945E-02	-	-	-	-	-	0,215
E19A2	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,632	0,83480	4,002E-02	-	-	-	-	-	0,329
E19A3	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,725	0,83480	4,591E-02	-	-	-	-	-	0,432
E19A4	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,736	0,83480	4,661E-02	-	-	-	-	-	0,436
E19A5	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,685	0,83480	4,338E-02	4,398E-02	2,981E-03	0,0274	2,733E-03	3,2736	0,298
E19A6	50,0	250,0	24	150,0	10,04	0,244	0,83480	1,545E-02	-	-	-	-	-	-
E19A7	50,0	250,0	6	150,0	10,04	0,474	0,83480	3,002E-02	-	-	-	-	-	-
E20A1	50,0	250,0	60	150,0	10,04	0,503	0,83480	3,185E-02	-	-	-	-	-	0,243
E20A2	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,483	0,83480	3,059E-02	-	-	-	-	-	0,238
E20A3	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,452	0,83480	2,862E-02	-	-	-	-	-	0,206
E20A4	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,469	0,83480	2,970E-02	3,019E-02	1,368E-03	0,0355	3,536E-03	4,2356	0,224
E20A5	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,445	0,83480	2,818E-02	-	-	-	-	-	0,222
E21A1	50,0	250,0	24	150,0	10,04	0,465	0,83480	2,945E-02	-	-	-	-	-	0,215
E21A2	50,0	250,0	60	150,0	10,04	0,503	0,83480	3,185E-02	-	-	-	-	-	0,243
E21A3	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,483	0,83480	3,059E-02	-	-	-	-	-	0,238
E21A4	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,452	0,83480	2,862E-02	-	-	-	-	-	0,206
E21A5	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,469	0,83480	2,970E-02	-	-	-	-	-	0,224
E21A6	50,0	250,0	24	150,0	10,04	0,507	0,83480	3,211E-02	-	-	-	-	-	0,261
E21A7	50,0	250,0	4	150,0	10,04	0,466	0,83480	2,951E-02	3,026E-02	1,308E-03	0,0467	4,656E-03	5,5778	0,217

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E22A1	35,0	100,0	48	150,0	10,04	0,060	0,71448	4,440E-03	-	-	-	-	-	0,033
E22A2	35,0	100,0	4	150,0	10,04	0,055	0,71448	4,070E-03	-	-	-	-	-	0,028
E22A3	35,0	100,0	4	150,0	10,04	0,052	0,71448	3,848E-03	-	-	-	-	-	0,024
E22A4	35,0	100,0	4	150,0	10,04	0,052	0,71448	3,848E-03	-	-	-	-	-	0,022
E22A5	35,0	100,0	40	150,0	10,04	0,069	0,71448	5,106E-03	4,262E-03	5,300E-04	0,0184	1,830E-03	2,5616	0,031
E23A1	35,0	150,0	72	150,0	10,04	0,196	0,81646	1,269E-02	-	-	-	-	-	0,098
E23A2	35,0	150,0	4	150,0	10,04	0,152	0,81646	9,842E-03	-	-	-	-	-	0,066
E23A3	35,0	150,0	4	150,0	10,04	0,178	0,81646	1,153E-02	-	-	-	-	-	0,081
E23A4	35,0	150,0	12	150,0	10,04	0,199	0,81646	1,289E-02	-	-	-	-	-	0,092
E23A5	35,0	150,0	24	150,0	10,04	0,202	0,81646	1,308E-02	-	-	-	-	-	0,096
E23A6	35,0	150,0	24	150,0	10,04	0,186	0,81646	1,204E-02	1,201E-02	1,209E-03	0,0462	4,598E-03	5,6320	0,088
E24A1	35,0	200,0	48	150,0	10,04	0,319	0,86670	1,946E-02	-	-	-	-	-	0,143
E24A2	35,0	200,0	24	150,0	10,04	0,334	0,86670	2,037E-02	-	-	-	-	-	0,146
E24A3	35,0	200,0	24	150,0	10,04	0,331	0,86670	2,019E-02	2,001E-02	4,842E-04	0,0357	3,552E-03	4,0988	0,145
E24A4	35,0	200,0	16	150,0	10,04	0,296	0,86670	1,806E-02	-	-	-	-	-	0,143
E25A1	35,0	250,0	48	150,0	10,04	0,475	0,90200	2,784E-02	-	-	-	-	-	0,213
E25A2	35,0	250,0	12	150,0	10,04	0,488	0,90200	2,860E-02	-	-	-	-	-	0,217
E25A3	35,0	250,0	12	150,0	10,04	0,537	0,90200	3,147E-02	-	-	-	-	-	0,257
E25A4	35,0	250,0	12	150,0	10,04	0,517	0,90200	3,030E-02	2,955E-02	1,642E-03	0,0256	2,552E-03	2,8296	0,237

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E26A1	30,0	100,0	48	150,0	10,04	0,077	0,77354	5,263E-03	-	-	-	-	-	0,034
E26A2	30,0	100,0	12	150,0	10,04	0,066	0,77354	4,511E-03	-	-	-	-	-	0,031
E26A3	30,0	100,0	12	150,0	10,04	0,090	0,77354	6,151E-03	-	-	-	-	-	0,039
E26A4	30,0	100,0	12	150,0	10,04	0,087	0,77354	5,946E-03	5,468E-03	7,424E-04	0,0246	2,449E-03	3,1654	0,039
E27A1	30,0	150,0	48	150,0	10,04	0,202	0,84836	1,259E-02	-	-	-	-	-	0,104
E27A2	30,0	150,0	12	150,0	10,04	0,223	0,84836	1,390E-02	-	-	-	-	-	0,101
E27A3	30,0	150,0	12	150,0	10,04	0,243	0,84836	1,514E-02	-	-	-	-	-	0,107
E27A4	30,0	150,0	32	150,0	10,04	0,224	0,84836	1,396E-02	1,390E-02	1,044E-03	0,0321	3,196E-03	3,7667	0,107
E28A1	30,0	200,0	48	190,0	10,04	0,298	0,89147	2,239E-02	-	-	-	-	-	0,132
E28A2	30,0	200,0	12	190,0	10,04	0,329	0,89147	2,471E-02	-	-	-	-	-	0,159
E28A3	30,0	200,0	40	150,0	10,04	0,374	0,89147	2,218E-02	-	-	-	-	-	0,171
E28A4	30,0	200,0	6	150,0	10,04	0,368	0,89147	2,182E-02	2,278E-02	1,313E-03	0,0359	3,577E-03	4,0129	0,172
E29A1	30,0	250,0	45	150,0	10,04	0,485	0,91004	2,818E-02	-	-	-	-	-	0,229
E29A2	30,0	250,0	24	150,0	10,04	0,512	0,91004	2,974E-02	-	-	-	-	-	0,234
E29A3	30,0	250,0	22	150,0	10,04	0,502	0,91004	2,916E-02	-	-	-	-	-	0,229
E29A4	30,0	250,0	8	150,0	10,04	0,505	0,91004	2,934E-02	2,910E-02	6,658E-04	0,0367	3,652E-03	4,0131	0,233
E30A1	30,0	300,0	48	150,0	10,04	0,670	0,94837	3,735E-02	-	-	-	-	-	0,317
E30A2	30,0	300,0	14	150,0	10,04	0,647	0,94837	3,607E-02	-	-	-	-	-	0,302
E30A3	30,0	300,0	34	150,0	10,04	0,637	0,94837	3,551E-02	-	-	-	-	-	0,303

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO2)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E30A4	30,0	300,0	26	150,0	10,04	0,604	0,94837	3,367E-02	3,565E-02	1,528E-03	0,0381	3,793E-03	3,9997	0,292
E31A1	30,0	350,0	48	150,0	10,04	0,636	0,96973	3,467E-02	-	-	-	-	-	0,250
E31A2	30,0	350,0	12	150,0	10,04	0,754	0,96973	4,111E-02	-	-	-	-	-	0,352
E31A3	30,0	350,0	8	150,0	10,04	0,738	0,96973	4,023E-02	-	-	-	-	-	0,342
E31A4	30,0	350,0	8	150,0	10,04	0,717	0,96973	3,909E-02	4,014E-02	1,012E-03	0,0438	4,366E-03	4,5021	0,310
E32A1	35,0	200,0	24	150,0	10,04	0,326	0,86670	1,989E-02	-	-	-	-	-	0,165
E32A2	35,0	200,0	24	150,0	10,04	0,392	0,86670	2,391E-02	-	-	-	-	-	0,213
E32A3	35,0	200,0	12	150,0	10,04	0,405	0,86670	2,470E-02	2,431E-02	5,607E-04	0,0349	3,474E-03	4,0079	0,199
E33A1	45,0	200,0	48	150,0	10,04	0,349	0,81364	2,268E-02	-	-	-	-	-	0,201
E33A2	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,274	0,81364	1,780E-02	-	-	-	-	-	0,156
E33A3	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,338	0,81364	2,196E-02	2,081E-02	2,632E-03	0,0246	2,453E-03	3,0145	0,197
E34A1	45,0	200,0	48	150,0	10,04	0,391	0,81364	2,541E-02	-	-	-	-	-	0,202
E34A2	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,392	0,81364	2,547E-02	-	-	-	-	-	0,198
E34A3	45,0	200,0	8	150,0	10,04	0,388	0,81364	2,521E-02	2,536E-02	1,353E-04	0,0504	5,017E-03	6,1666	0,199
E35A1	45,0	200,0	48	150,0	10,04	0,345	0,81364	2,242E-02	-	-	-	-	-	0,181
E35A2	45,0	200,0	8	150,0	10,04	0,431	0,81364	2,800E-02	-	-	-	-	-	0,231
E35A3	45,0	200,0	8	150,0	10,04	0,369	0,81364	2,398E-02	-	-	-	-	-	0,143
E35A4	45,0	200,0	12	150,0	10,04	0,429	0,81364	2,787E-02	2,557E-02	2,812E-03	0,0382	3,801E-03	4,6722	0,223

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E36A1	45,0	200,0	48	150,0	10,04	0,357	0,81364	2,320E-02	-	-	-	-	-	0,180
E36A2	45,0	200,0	8	150,0	10,04	0,366	0,81364	2,378E-02	-	-	-	-	-	0,185
E36A3	45,0	200,0	14	150,0	10,04	0,322	0,81364	2,092E-02	2,263E-02	1,510E-03	0,0230	2,291E-03	2,8155	0,153
E37A1	45,0	200,0	48	150,0	10,04	0,237	0,81364	1,540E-02	-	-	-	-	-	0,111
E37A2	45,0	200,0	8	150,0	10,04	0,292	0,81364	1,897E-02	-	-	-	-	-	0,142
E37A3	45,0	200,0	4	150,0	10,04	0,317	0,81364	2,060E-02	1,979E-02	1,149E-03	0,0265	2,639E-03	3,2440	0,151
E38A1	45,0	200,0	48	150,0	10,04	0,317	0,81364	2,060E-02	-	-	-	-	-	0,124
E38A2	45,0	200,0	10	150,0	10,04	0,304	0,81364	1,975E-02	-	-	-	-	-	0,120
E38A3	45,0	200,0	38	150,0	10,04	0,335	0,81364	2,177E-02	2,071E-02	1,011E-03	0,0251	2,502E-03	3,0757	0,114
E39A1	45,0	300,0	48	150,0	10,04	0,697	0,89134	4,134E-02	-	-	-	-	-	0,334
E39A2	45,0	300,0	14	150,0	10,04	0,647	0,89134	3,837E-02	-	-	-	-	-	0,319
E39A3	45,0	300,0	12	150,0	10,04	0,650	0,89134	3,855E-02	3,942E-02	1,663E-03	0,0690	6,873E-03	7,7103	0,315
E40A1	45,0	350,0	48	150,0	10,04	0,751	0,91735	4,328E-02	-	-	-	-	-	0,355
E40A2	45,0	350,0	14	150,0	10,04	0,798	0,91735	4,599E-02	-	-	-	-	-	0,374
E40A3	45,0	350,0	12	150,0	10,04	0,782	0,91735	4,507E-02	4,478E-02	1,377E-03	0,0739	7,358E-03	8,0210	0,372
E41A1	40,0	300,0	48	150,0	10,04	0,720	0,91032	4,181E-02	-	-	-	-	-	0,347
E41A2	40,0	300,0	12	150,0	10,04	0,721	0,91032	4,187E-02	-	-	-	-	-	0,349
E41A3	40,0	300,0	12	150,0	10,04	0,680	0,91032	3,949E-02	4,106E-02	1,358E-03	0,0567	5,651E-03	6,2076	0,323

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E42A1	40,0	200,0	48	150,0	10,04	0,344	0,84079	2,163E-02	-	-	-	-	-	0,159
E42A2	40,0	200,0	12	150,0	10,04	0,350	0,84079	2,201E-02	2,182E-02	2,668E-04	0,0286	2,851E-03	3,3910	0,162
E43A1	40,0	250,0	48	150,0	10,04	0,488	0,88016	2,931E-02	-	-	-	-	-	0,235
E43A2	40,0	250,0	12	150,0	10,04	0,509	0,88016	3,057E-02	-	-	-	-	-	0,246
E43A3	40,0	250,0	10	150,0	10,04	0,509	0,88016	3,057E-02	3,015E-02	7,283E-04	0,0448	4,464E-03	5,0724	0,241
E44A1	40,0	350,0	48	150,0	10,04	0,882	0,93504	4,987E-02	-	-	-	-	-	0,411
E44A2	40,0	350,0	12	150,0	10,04	0,907	0,93504	5,128E-02	-	-	-	-	-	0,422
E44A3	40,0	350,0	10	150,0	10,04	0,878	0,93504	4,964E-02	5,026E-02	8,886E-04	0,0662	6,599E-03	7,0570	0,425
E45A1	35,0	300,0	48	150,0	10,04	0,701	0,92952	3,987E-02	-	-	-	-	-	0,328
E45A2	35,0	300,0	10	150,0	10,04	0,736	0,92952	4,186E-02	-	-	-	-	-	0,340
E45A3	35,0	300,0	4	150,0	10,04	0,729	0,92952	4,146E-02	4,106E-02	1,053E-03	0,0687	6,848E-03	7,3668	0,331
E46A1	35,0	350,0	84	150,0	10,04	0,806	0,95249	4,474E-02	-	-	-	-	-	0,381
E46A2	35,0	350,0	8	150,0	10,04	0,808	0,95249	4,485E-02	-	-	-	-	-	0,382
E46A3	35,0	350,0	12	150,0	10,04	0,781	0,95249	4,335E-02	4,431E-02	8,350E-04	0,0547	5,445E-03	5,7165	0,368
E47A1	50,0	300,0	48	150,0	10,04	0,696	0,87082	4,225E-02	-	-	-	-	-	0,331
E47A2	50,0	300,0	6	150,0	10,04	0,706	0,87082	4,286E-02	-	-	-	-	-	0,330
E47A3	50,0	300,0	6	150,0	10,04	0,703	0,87082	4,268E-02	4,260E-02	3,115E-04	0,0605	6,026E-03	6,9198	0,333

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E48A1	50,0	350,0	48	150,0	10,04	0,882	0,89945	5,184E-02	-	-	-	-	-	0,448
E48A2	50,0	350,0	6	150,0	10,04	0,888	0,89945	5,219E-02	-	-	-	-	-	0,435
E48A3	50,0	350,0	10	150,0	10,04	0,881	0,89945	5,178E-02	5,194E-02	2,225E-04	0,0684	6,811E-03	7,5724	0,431
E49A1	50,0	150,0	48	150,0	10,04	0,109	0,70112	8,219E-03	-	-	-	-	-	0,047
E49A2	50,0	150,0	6	150,0	10,04	0,103	0,70112	7,767E-03	-	-	-	-	-	0,043
E49A3	50,0	150,0	8	150,0	10,04	0,109	0,70112	8,219E-03	8,068E-03	2,612E-04	0,0196	1,955E-03	2,7879	0,052
E50A1	45,0	150,0	40	150,0	10,04	0,137	0,74334	9,744E-03	-	-	-	-	-	0,062
E50A2	45,0	150,0	12	150,0	10,04	0,147	0,74334	1,045E-02	-	-	-	-	-	0,068
E50A3	45,0	150,0	6	150,0	10,04	0,140	0,74334	9,957E-03	1,005E-02	3,650E-04	0,0296	2,944E-03	3,9606	0,065
E51A1	45,0	350,0	48	150,0	10,04	0,837	0,91735	4,824E-02	-	-	-	-	-	0,062
E51A2	45,0	350,0	14	150,0	10,04	0,828	0,91735	4,772E-02	-	-	-	-	-	0,408
E51A3	45,0	350,0	12	150,0	10,04	0,825	0,91735	4,754E-02	4,783E-02	3,599E-04	0,0653	6,499E-03	7,0845	0,399
E52A1	45,0	300,0	36	150,0	10,04	0,689	0,89134	4,087E-02	-	-	-	-	-	0,328
E52A2	45,0	300,0	8	150,0	10,04	0,678	0,89134	4,021E-02	-	-	-	-	-	0,329
E52A3	45,0	300,0	6	150,0	10,04	0,686	0,89134	4,069E-02	4,059E-02	3,373E-04	0,0571	5,690E-03	6,3834	0,331
E53A1	40,0	350,0	36	150,0	10,04	0,829	0,93504	4,687E-02	-	-	-	-	-	0,385
E53A2	40,0	350,0	6	150,0	10,04	0,806	0,93504	4,557E-02	-	-	-	-	-	0,388
E53A3	40,0	350,0	6	150,0	10,04	0,813	0,93504	4,597E-02	4,614E-02	6,666E-04	0,0623	6,205E-03	6,6356	0,383

Tabela B.01 – Continuação

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO2)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E54A1	35,0	300,0	36	150,0	10,04	0,662	0,92952	3,765E-02	-	-	-	-	-	0,309
E54A2	35,0	300,0	8	150,0	10,04	0,679	0,92952	3,862E-02	-	-	-	-	-	0,312
E54A3	35,0	300,0	8	150,0	10,04	0,678	0,92952	3,856E-02	3,828E-02	5,426E-04	0,0456	4,542E-03	4,8862	0,312
E55A1	35,0	150,0	48	150,0	10,04	0,213	0,81646	1,379E-02	-	-	-	-	-	0,095
E55A2	35,0	150,0	8	150,0	10,04	0,216	0,81646	1,399E-02	-	-	-	-	-	0,099
E55A3	35,0	150,0	6	150,0	10,04	0,209	0,81646	1,353E-02	1,377E-02	2,274E-04	0,0306	3,048E-03	3,7330	0,085
E56A1	35,0	200,0	36	150,0	10,04	0,366	0,86670	2,233E-02	-	-	-	-	-	0,174
E56A2	35,0	200,0	8	150,0	10,04	0,375	0,86670	2,287E-02	-	-	-	-	-	0,171
E56A3	35,0	200,0	8	150,0	10,04	0,371	0,86670	2,263E-02	2,261E-02	2,751E-04	0,0354	3,526E-03	4,0682	0,173
E57A1	35,0	250,0	36	150,0	10,04	0,509	0,90200	2,983E-02	-	-	-	-	-	0,233
E57A2	35,0	250,0	8	150,0	10,04	0,506	0,90200	2,966E-02	-	-	-	-	-	0,229
E57A3	35,0	250,0	6	150,0	10,04	0,528	0,90200	3,095E-02	3,015E-02	6,992E-04	0,0402	4,004E-03	4,4390	0,240
E58A1	35,0	100,0	36	150,0	10,04	0,063	0,71448	4,662E-03	-	-	-	-	-	0,025
E58A2	35,0	100,0	8	150,0	10,04	0,066	0,71448	4,884E-03	-	-	-	-	-	0,028
E58A3	35,0	100,0	20	150,0	10,04	0,053	0,71448	3,922E-03	-	-	-	-	-	0,022
E58A4	35,0	100,0	12	150,0	10,04	0,048	0,71448	3,552E-03	4,255E-03	6,235E-04	0,0200	1,992E-03	2,7881	0,020
E59A1	30,0	100,0	48	150,0	10,04	0,080	0,77354	5,468E-03	-	-	-	-	-	0,035
E59A2	30,0	100,0	12	150,0	10,04	0,081	0,77354	5,536E-03	-	-	-	-	-	0,030
E59A3	30,0	100,0	60	150,0	10,04	0,076	0,77354	5,194E-03	5,399E-03	1,808E-04	0,0226	2,251E-03	2,9100	0,028

Tabela B.02 - Dados experimentais da solubilidade da bixina pura e do extrato obtido com clorofórmio em CO₂

Exp.	T (°C)	P (bar)	t (h)	V (ml)	Vc (ml)	A (470nm)	ρ (g/ml)	Xi (mg/gCO ₂)	X (mg/g)	σ	m (g)	C (g/mL)	c (mg/g)	A (501nm)
E60A1	40,0	200,0	48	150,0	10,04	0,390	0,84079	2,452E-02	-	-	-	-	-	0,179
E60A2	40,0	200,0	8	150,0	10,04	0,409	0,84079	2,572E-02	-	-	-	-	-	0,197
E60A3	40,0	200,0	8	150,0	10,04	0,379	0,84079	2,383E-02	-	-	-	-	-	0,177
E60A4	40,0	200,0	12	150,0	10,04	0,381	0,84079	2,396E-02	-	-	-	-	-	0,186
E60A5	40,0	200,0	8	150,0	10,04	0,408	0,84079	2,565E-02	-	-	-	-	-	0,198
E60A6	40,0	200,0	8	150,0	10,04	0,388	0,84079	2,440E-02	2,468E-02	8,215E-04	0,0164	1,630E-03	1,9385	0,182
E61A1	40,0	100,0	48	150,0	10,04	0,018	0,62928	1,512E-03	-	-	-	-	-	0,009
E61A2	40,0	100,0	8	150,0	10,04	0,017	0,62928	1,428E-03	1,470E-03	5,941E-05	-	-	-	0,009
E61B1	40,0	150,0	28	150,0	10,04	0,042	0,78164	2,841E-03	-	-	-	-	-	0,025
E61B1	40,0	150,0	8	150,0	10,04	0,039	0,78164	2,638E-03	2,739E-03	1,435E-04	-	-	-	0,020
E61C1	40,0	200,0	28	150,0	10,04	0,054	0,84079	3,395E-03	-	-	-	-	-	0,030
E61C2	40,0	200,0	8	150,0	10,04	0,052	0,84079	3,270E-03	3,333E-03	8,892E-05	-	-	-	0,029
E61D1	40,0	250,0	28	150,0	10,04	0,058	0,88016	3,484E-03	-	-	-	-	-	0,034
E61D2	40,0	250,0	8	180,0	10,04	0,048	0,88016	3,460E-03	3,472E-03	1,699E-05	-	-	-	0,028
E62A1	40,0	300,0	48	150,0	10,04	0,063	0,91032	3,659E-03	-	-	-	-	-	0,042
E62A2	40,0	300,0	12	150,0	10,04	0,061	0,91032	3,543E-03	3,601E-03	8,213E-05	-	-	-	0,040
E62B1	40,0	350,0	48	150,0	10,04	0,068	0,93504	3,845E-03	-	-	-	-	-	0,046
E62B2	40,0	350,0	12	150,0	10,04	0,066	0,93504	3,732E-03	3,788E-03	7,996E-05	-	-	-	0,045

Obs: As Amostras que se encontram com cor cinza foram excluídas dos cálculos.

Tabela B.03 – Determinação do diâmetro das sementes do urucum e das esferas de vidro.

	Lote01A				Lote01B				Lote01C				Lote01D				Lote02A				Lote03A				dev
	d1	d2	d3	dm	d1	d2	d3	dm	d1	d2	d3	dm	d1	d2	d3	dm	d1	d2	d3	dm	d1	d2	d3	dm	
1	4,90	3,40	2,90	3,64	4,40	3,80	2,80	3,60	4,80	3,50	2,80	3,61	5,00	3,90	2,90	3,84	5,00	3,40	2,80	3,62	4,50	3,80	3,50	3,91	2,40
2	5,00	3,40	3,10	3,75	4,90	3,40	2,40	3,42	5,10	3,50	2,70	3,64	4,80	4,10	2,20	3,51	4,50	3,60	2,90	3,61	4,90	3,20	2,50	3,40	3,45
3	5,10	3,30	2,50	3,48	5,10	3,60	2,70	3,67	5,10	3,60	2,50	3,58	4,90	3,70	2,40	3,52	4,80	3,80	2,80	3,71	5,40	3,40	2,40	3,53	3,45
4	4,90	3,90	2,20	3,48	4,60	3,90	2,90	3,73	5,00	3,80	2,70	3,67	5,10	3,80	2,60	3,69	4,60	3,50	2,60	3,47	5,40	3,70	2,20	3,53	3,20
5	4,20	3,30	2,20	3,12	5,00	3,10	2,90	3,56	4,80	3,70	2,50	3,54	4,80	3,60	2,80	3,64	4,20	3,50	2,20	3,19	4,80	4,00	2,60	3,68	2,70
6	5,00	3,60	2,60	3,60	4,60	3,50	2,60	3,47	4,80	3,00	2,70	3,36	4,30	3,60	2,70	3,47	4,80	3,10	2,30	3,25	4,60	3,40	2,30	3,30	3,10
7	5,20	3,10	2,90	3,60	4,80	3,40	2,10	3,25	4,70	3,70	2,70	3,66	4,80	3,90	2,00	3,35	4,20	3,70	2,70	3,47	4,20	3,00	2,80	3,28	3,60
8	4,80	3,60	2,30	3,41	4,90	3,40	2,30	3,37	4,90	3,90	2,50	3,63	4,40	3,00	2,20	3,07	4,90	3,60	2,80	3,67	4,80	3,50	3,00	3,69	3,20
9	5,40	3,30	2,30	3,45	5,00	3,40	2,40	3,44	4,90	3,90	2,70	3,67	5,00	3,30	2,60	3,50	4,60	3,40	2,80	3,52	4,70	3,50	3,10	3,71	3,95
10	4,90	3,30	3,00	3,65	5,10	3,30	2,90	3,65	4,70	3,00	2,90	3,45	4,90	3,90	2,50	3,63	4,50	3,70	2,60	3,51	4,40	3,40	2,60	3,39	3,40
11	5,00	3,30	2,20	3,31	4,90	3,40	2,40	3,42	4,70	4,30	2,30	3,52	4,70	3,80	2,60	3,59	4,60	3,60	2,80	3,59	3,90	2,90	2,70	3,13	3,70
12	4,70	3,50	2,10	3,26	4,80	3,40	2,50	3,44	4,40	3,70	2,70	3,66	5,00	3,50	2,70	3,62	4,70	3,50	3,10	3,71	4,70	3,40	3,00	3,63	3,00
13	4,50	3,50	2,70	3,49	5,30	3,70	2,60	3,71	4,90	3,00	2,50	3,28	4,40	3,30	2,80	3,44	4,60	3,20	2,40	3,28	5,00	4,00	2,60	3,73	3,40
14	4,90	3,20	2,40	3,35	5,40	2,80	2,20	3,22	4,70	3,50	2,20	3,24	4,80	3,10	2,30	3,25	4,70	3,40	2,60	3,46	4,60	3,60	3,10	3,72	3,45
15	4,90	3,40	2,70	3,56	5,10	3,40	2,50	3,51	4,40	3,70	2,10	3,39	5,00	3,60	2,10	3,36	5,10	3,80	3,30	4,00	4,00	3,30	3,00	3,41	3,40
16	4,80	3,20	2,70	3,46	4,90	3,40	2,70	3,56	5,00	3,90	2,70	3,65	4,20	3,20	2,90	3,39	4,70	3,20	2,50	3,35	4,70	3,90	3,10	3,84	3,50
17	4,80	3,40	2,50	3,44	5,00	3,80	2,70	3,72	4,60	3,10	2,70	3,47	4,70	3,30	2,70	3,47	4,30	3,30	2,90	3,45	4,80	3,70	3,50	3,96	3,40
18	4,90	3,50	2,20	3,35	4,90	3,50	2,40	3,45	5,00	3,50	2,50	3,40	5,00	3,40	1,90	3,18	4,60	3,30	2,50	3,36	4,80	3,50	2,90	3,65	3,70
19	4,80	3,80	2,50	3,57	5,10	3,10	2,20	3,26	4,50	3,70	3,00	3,68	4,90	3,40	2,60	3,51	4,90	3,20	2,90	3,57	4,00	2,40	2,00	2,68	3,50
20	4,80	3,60	2,60	3,55	4,60	3,40	2,40	3,35	4,50	3,10	2,10	3,14	4,80	3,70	3,10	3,80	5,10	3,80	2,80	3,79	5,10	3,40	2,50	3,51	3,40
dp	4,88	3,43	2,53	3,48	4,92	3,44	2,53	3,50	4,78	3,56	2,58	3,52	4,78	3,56	2,53	3,50	4,67	3,48	2,72	3,53	4,67	3,45	2,77	3,55	3,35
σ	0,24	0,20	0,30	0,15	0,47	0,37	0,29	0,33	0,46	0,47	0,32	0,34	0,50	0,40	0,37	0,34	0,46	0,36	0,33	0,34	0,57	0,44	0,40	0,40	0,38

Tabela B.04 – Dados experimentais da unidade das sementes do urucum

	Amostra01A	Amostra01B	Amostra01C	Amostra01D	Amostra02A	Amostra03A						
Placa	14,2227	12,5335	12,9322	13,8823	14,2979	13,9130	13,5927	14,2608	14,4665	14,4009	14,3815	14,4589
Placa+Amostra Úmida	18,4257	19,0032	19,1760	19,4503	22,0551	19,6583	20,6195	19,9250	19,0846	18,5429	18,7465	18,3042
Placa+Amostra Seca	17,9967	18,3433	18,5517	18,8935	21,2507	19,0861	19,9135	19,3487	18,3014	17,8551	17,7834	17,4466
Ui(%)	11,3672	11,3584	11,1095	11,1111	11,5694	11,0611	11,1695	11,3269	20,4230	19,9120	28,3106	28,7044
U(%)	11,3628	11,1103	11,3153	11,2482	20,1675	28,5075						

Tabela B.05 – Dados experimentais da densidade e da porosidade

	Amostra01A	Amostra01B	Amostra01C	Amostra01D	Amostra02A	Amostra03A				
Peso Amostra	17,9834	18,4933	22,4941	19,9869	19,7780	23,0655	19,4521	19,0089	18,0896	19,5980
Vol. das sementes.	26,0	27,0	33,0	29,5	29,0	33,5	32,0	31,0	31,0	33,0
Dens. aparente	0,692	0,685	0,682	0,678	0,682	0,689	0,608	0,613	0,584	0,594
Dens. aparente média	0,692	0,685	0,680	0,680	0,685	0,685	0,611	0,611	0,589	0,589
Vol. da água	25,0	24,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Volume Total	39,5	39,0	43,5	41,5	41,5	44,0	43,0	42,5	42,0	43,0
Volume dos vazios	11,5	12,0	14,5	13,0	12,5	14,5	14,0	13,5	14,0	15,0
Porosidade	44,2	44,4	43,9	44,1	43,1	43,3	43,8	43,5	45,2	45,5
Porosidade média	44,2	44,4	44,0	44,0	43,2	43,2	43,6	43,6	45,3	45,3
Densidade real média	1,240	1,233	1,210	1,210	1,212	1,212	1,088	1,088	1,086	1,086

Tabela B.06 – Teor de bixina das sementes do urucum utilizadas neste trabalho

	Amostra01A	Amostra01B	Amostra01C	Amostra01D	Amostra02A	Amostra03A						
Peso Amostra	0,5642	0,5688	0,5083	1,0096	0,4985	0,5032	0,5068	0,5161	0,5125	0,4972	0,5122	0,5032
Volume de CHCl3	500,0	500,0	500,0	1000,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0
Volume 1ª Diluição	50,0	50,0	50,0	50,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Alíquota	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Absorvância	0,888	0,883	0,795	0,796	0,388	0,394	0,385	0,421	0,464	0,439	0,405	0,423
Teor de Bixina(%)	2,785	2,747	2,767	2,790	2,754	2,771	2,688	2,887	3,204	3,124	2,798	2,975
T. Bixina média(%)	2,766		2,779		2,762		2,787		3,164		2,886	

Apêndice C

Dados Experimentais da Literatura

C.1 – Solubilidade da bixina do urucum, DEGNAN *et al.* (1991)

Tabela C.01 – Solubilidade da bixina das sementes do urucum, DEGNAN *et al.* (1991)

T(K)	P(bar)	ρ (g/L)	X(mg/g)	S(g/L)	y(mol)
313,15	204,22	844,64	1,1000E-02	9,2911E-03	1,2287E-06
313,15	262,08	888,10	1,6000E-02	1,4210E-02	1,7872E-06
313,15	306,33	913,70	1,7000E-02	1,5533E-02	1,8989E-06
313,15	476,52	983,60	1,8000E-02	1,7705E-02	2,0106E-06
323,15	204,22	790,21	1,2000E-02	9,4825E-03	1,3404E-06
323,15	262,08	844,41	2,0000E-02	1,6888E-02	2,2340E-06
323,15	306,33	874,78	2,3000E-02	2,0120E-02	2,5691E-06
323,15	476,52	954,02	2,4000E-02	2,2896E-02	2,6808E-06
328,15	204,22	761,19	1,4000E-02	1,0657E-02	1,5638E-06
328,15	262,08	821,77	2,3000E-02	1,8901E-02	2,5691E-06
328,15	306,33	854,83	2,6000E-02	2,2225E-02	2,9042E-06
328,15	476,52	939,14	2,7000E-02	2,5357E-02	3,0159E-06

C.2 – Solubilidade da bixina pura, DEGNAN *et al.* (1991)

Tabela C.03 – Solubilidade da bixina pura, DEGNAN *et al.* (1991)

T(K)	P(bar)	ρ (g/L)	X(mg/g)	S(g/L)	y(mol)
313,15	204,22	844,64	1,2000E-03	1,0136E-03	1,3404E-07
313,15	262,08	888,10	1,8000E-03	1,5986E-03	2,0106E-07
313,15	306,33	913,70	2,0000E-03	1,8274E-03	2,2340E-07
313,15	476,52	983,60	2,4000E-03	2,3606E-03	2,6808E-07
323,15	204,22	790,21	1,3000E-03	1,0273E-03	1,4521E-07
323,15	262,08	844,41	2,4000E-03	2,0266E-03	2,6808E-07
323,15	306,33	874,78	2,7000E-03	2,3619E-03	3,0159E-07
323,15	476,52	954,02	2,9000E-03	2,7667E-03	3,2393E-07
328,15	204,22	761,19	1,4000E-03	1,0657E-03	1,5638E-07
328,15	262,08	821,77	2,8000E-03	2,3009E-03	3,1276E-07
328,15	306,33	854,83	3,1000E-03	2,6500E-03	3,4627E-07
328,15	476,52	939,14	3,2000E-03	3,0052E-03	3,5744E-07

C.3 – Solubilidade da bixina pura, JAY *et al.* (1991)

Tabela C.03 – Solubilidade da bixina pura, JAY *et al.* (1991)

T(K)	P(bar)	ρ (g/L)	X(mg/g)	S(g/L)	y(mol)
288,15	100.00	891.67	4.0000E-04	3.5667E-04	4.4680E-08
288,15	200.00	959.71	5.0000E-04	4.7985E-04	5.5850E-08
288,15	350.00	1019.98	7.8000E-04	7.9558E-04	8.7126E-08
288,15	500.00	1062.08	1.2500E-03	1.3276E-03	1.3963E-07
308,15	100.00	714.48	1.0000E-04	7.1448E-05	1.1170E-08
308,15	200.00	866.80	7.5000E-04	6.5010E-04	8.3775E-08
308,15	350.00	952.49	1.4000E-03	1.3335E-03	1.5638E-07
308,15	500.00	1005.46	1.8500E-03	1.8601E-03	2.0665E-07
308,15	650.00	1045.03	2.2500E-03	2.3513E-03	2.5133E-07
328,15	200.00	755.46	1.0000E-04	7.5546E-05	1.1170E-08
328,15	350.00	881.34	2.5000E-03	2.2034E-03	2.7925E-07
328,15	500.00	947.87	3.7500E-03	3.5545E-03	4.1888E-07
328,15	650.00	994.85	4.8500E-03	4.8250E-03	5.4175E-07

C.4 - Solubilidade do óleo das sementes do urucum

Tabela C.04 – Solubilidade do óleo das sementes do urucum, DEGNAN *et al.* (1991)

T(K)	P(bar)	Ro(g/L)	c(mg/g)	C(g/L)	x(mol)
313,15	204,2	844,64	0,300	0,2534	1,619E-05
313,15	262,1	888,10	1,300	1,1545	7,017E-05
313,15	306,3	913,70	1,500	1,3706	8,096E-05
313,15	476,5	983,60	1,700	1,6721	9,176E-05
323,15	204,2	844,64	0,500	0,4223	2,699E-05
323,15	262,1	888,10	1,700	1,5098	9,176E-05
323,15	306,3	913,70	1,900	1,7360	1,025E-04
323,15	476,5	983,60	2,100	2,0656	1,133E-04
328,15	204,2	844,64	0,600	0,5068	3,239E-05
328,15	262,1	888,10	2,000	1,7762	1,079E-04
328,15	306,3	913,70	2,300	2,1015	1,241E-04
328,15	476,5	983,60	2,500	2,4590	1,349E-04

C.5 – Solubilidade do Óleo de Soja, STAHL *et al.* (1980)

Tabela C.05 – Solubilidade do Óleo de Soja, STAHL *et al.* (1980)

T(K)	P(bar)	Ro(g/L)	c(mg/g)	C(g/L)	x(mol)
313,15	100,0	629,28	2,0000	1,2586	1,079E-04
313,15	150,0	781,64	3,5000	2,7357	1,889E-04
313,15	200,0	840,79	5,5000	4,6243	2,968E-04
313,15	250,0	880,16	8,5000	7,4814	4,586E-04
313,15	300,0	910,32	14,0000	12,7445	7,551E-04
313,15	350,0	935,04	19,0000	17,7658	1,025E-03

C.6 – Solubilidade do Óleo de Soja, EGGERS (1985)

Tabela C.06 – Solubilidade do Óleo de Soja, EGGERS (1985)

T(K)	P(bar)	Ro(g/L)	c(mg/g)	C(g/L)	x(mol)
313,15	100,0	629,28	1,0000	0,6293	5,398E-05
313,15	150,0	781,64	2,0000	1,5633	1,079E-04
313,15	200,0	840,79	5,0000	4,2040	2,698E-04
313,15	250,0	880,16	7,0000	6,1611	3,777E-04
313,15	300,0	910,32	10,0000	9,1032	5,395E-04
313,15	350,0	935,04	13,0000	12,1555	7,012E-04

Apêndice D

Ajuste da Solubilidade pela Equação de Chrastil

D.1 – Introdução

A solubilidade é a quantidade de um soluto capaz de dissolver num determinado volume de um solvente a uma certa temperatura e uma certa pressão. Esta propriedade é função da densidade do solvente já que esta é função da temperatura e da pressão. Para condições supercríticas a solubilidade em geral aumenta com o aumento da densidade do solvente e com a temperatura.

A seletividade de um fluido pode ser calculada por uma relação entre as composições nas fases onde está relacionada com o poder de solvatação de um fluido. A densidade do fluido de extração é responsável direta, em muitos casos, pelo potencial de solubilização e consequentemente pela seletividade.

Uma das formas de ajustar os dados experimentais da solubilidade é usar correlações empíricas. Esta abordagem é específica para um determinado grupo de componentes obtendo os parâmetros para cada solução. A equação de Chrastil, (1982) se encontra nesta categoria.

Chrastil, (1982) propôs uma equação que relaciona a solubilidade com a densidade do fluido e a temperatura do sistema para solutos sólidos e líquidos. O mesmo estimou os parâmetros para vários componentes em solução com dióxido de carbono e gases densos. A equação é a seguinte:

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (D.01)$$

Onde S é solubilidade do soluto no fluido em g de soluto/L de solução, ρ é a densidade do fluido em g/L, T é a temperatura do sistema em K, os parâmetros k, a e b são determinados por ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade.

D.2 – Estimativa dos Parâmetros de Chrastil

Numa primeira abordagem o ajuste foi feito através da equação de CHRASTIL (1982) separadamente para cada isoterma, sendo que para a temperatura constante a equação fica da seguinte forma:

$$S = \rho^k \exp(A) \quad (D.02)$$

Onde A é o parâmetro que depende apenas da temperatura

Fazendo os gráficos $\ln S$ versus $\ln \rho$ é possível determinar os parâmetros k e A.

Os parâmetros k, a e b foram obtidos pelo método SIMPLEX modificado de Nelder e Mead; (1965), minimizando a função objetivo definida como: $F = F(k,a,b)$, em termo dos pontos experimentais: T, ρ e S^e e da concentração calculada, S^c . A função objetivo pode ser escrita da seguinte forma:

$$F(k,a,b) = \sum_{j=1}^{NPE} \left(\frac{S^e - S^c}{S^e} \right)^2_j \quad (D.03)$$

Onde NPE é o número de pontos experimentais e S^e e S^c são as concentrações experimental e calculada respectivamente em g de bixina/cm³ de solução.

O programa CHRAS.FOR foi desenvolvido para ajustar os parâmetros da equação de Chrastil (1982) em função da pressão e da temperatura usando dados experimentais de solubilidade. O método empregado para ajuste dos parâmetros é o método SIMPLEX com auxílio de uma função objetivo para minimizar os dados calculados pelo método e os dados experimentais.

D.3 – Fluxograma do Programa CHRAS.FOR

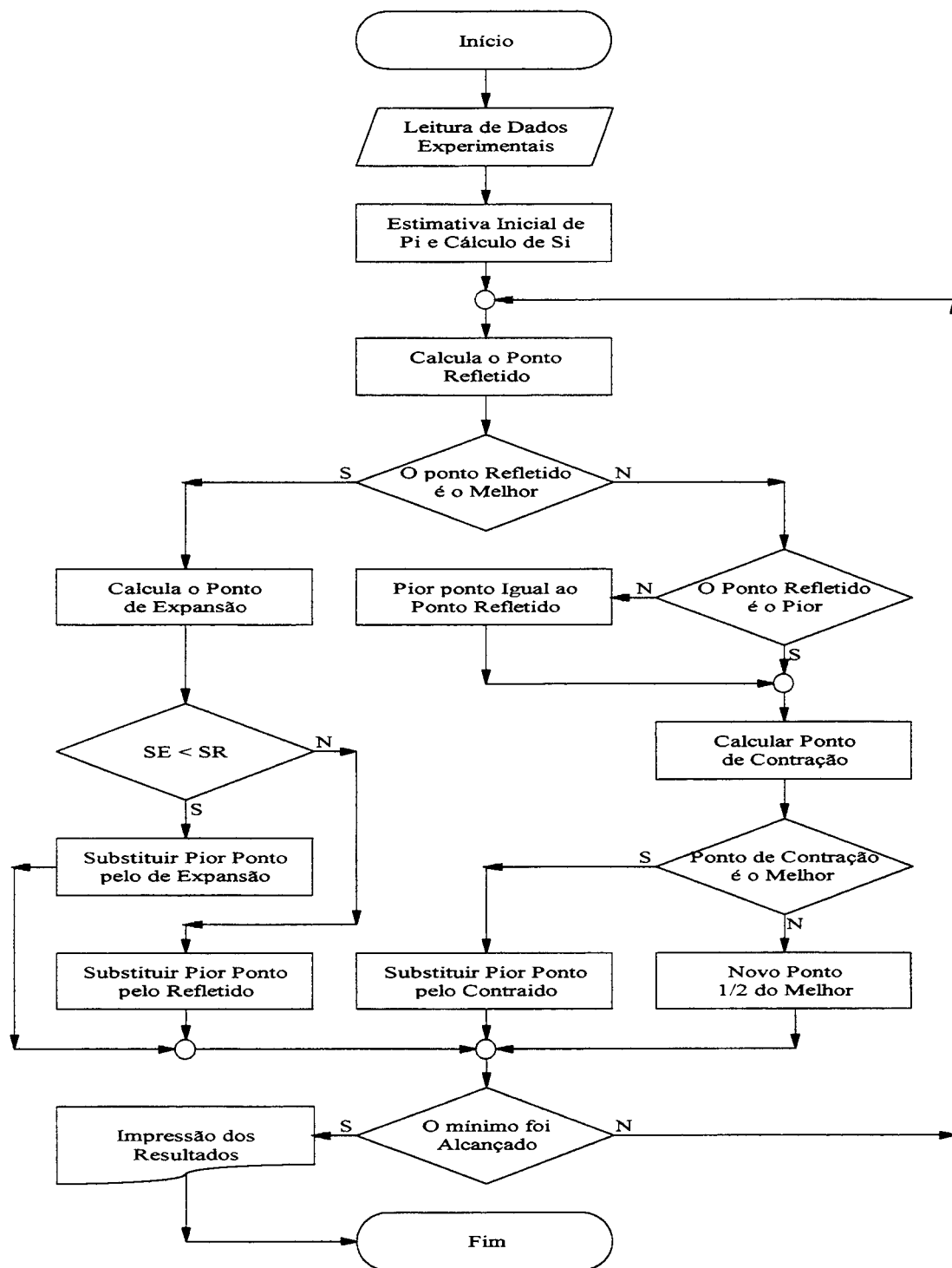


Figura D.01 - Fluxograma do programa SIMPLEX para cálculo dos parâmetros da equação de Charastil et al. (1982)

D.4 – Cálculo dos Parâmetros da Equação Modificada.

A equação modificada é a seguinte:

$$S = \rho^{(a_1 T^2 + b_1 T + c_1)} \exp\left(\frac{a_2}{T^2} + \frac{b_2}{T} + c_2\right) \quad (D.04)$$

Onde S é solubilidade do soluto no fluido em g de soluto/L de solução, ρ é a densidade do fluido em g/L, T é a temperatura do sistema em K, os parâmetros a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 e c_2 são determinados por ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade.

Para a estimativa dos parâmetros, k e A, foi considerada uma função quadrática da temperatura, sendo $k = a_1 T^2 + b_1 T + c_1$ e para $A = a_2/T^2 + b_2/T + c_2$ como mostra a Equação D.04. Os parâmetros a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 e c_2 foram ajustados através dos parâmetros k e A obtidos fazendo o ajuste para a solubilidade da bixina e do óleo em todas as condições de temperatura e pressão.

D.5 – Resultados dos Ajustes

Os feitos para os parâmetros com a temperatura constante, para equação de Chrastil, e equação modificada para a bixina e para o óleo do urucum se encontram nas Tabelas D.01 e D.02 respectivamente.

Os desvios do valor predito da solubilidade com relação ao valor experimental para o ajuste com a equação modificada estão na mesma ordem dos desvios do ajuste quando considera a equação a temperatura constante. Já para a equação de Chrastil os desvios foram maiores para a bixina, mas para o óleo foram equivalentes às outras equações.

Tabela D.01 – Ajuste da solubilidade da bixina do urucum

Exp	T(K)	P(bar)	ρ (g/L)	S(g/L)	T Const	Desvio	Chrastil	Desvio	Modificada	Desvio
E26	303,15	100,0	773,54	4,2294E-03	4,5625E-03	7,8758	2,2294E-03	-47,2869	4,4425E-03	5,0387
E27	303,15	150,0	848,36	1,1789E-02	1,1495E-02	-2,4957	2,0531E-03	-82,5847	1,1228E-02	-4,7635
E28	303,15	200,0	891,47	2,0304E-02	1,8878E-02	-7,0200	1,9643E-03	-90,3252	1,8470E-02	-9,0305
E29	303,15	250,0	910,04	2,6486E-02	2,3205E-02	-12,3901	1,9285E-03	-92,7188	2,2719E-02	-14,2248
E30	303,15	300,0	948,37	3,3808E-02	3,5067E-02	3,7232	1,8588E-03	-94,5019	3,4381E-02	1,6927
E31	303,15	350,0	969,73	3,8928E-02	4,3824E-02	12,5782	1,8223E-03	-95,3189	4,2999E-02	10,4574
E22	308,15	100,0	714,48	3,0451E-03	3,1630E-03	3,8716	2,3931E-03	-21,4133	3,4688E-03	13,9115
E55	308,15	150,0	816,46	1,1243E-02	1,0772E-02	-4,1935	2,1245E-03	-81,1037	1,1654E-02	3,6556
E56	308,15	200,0	866,70	1,9596E-02	1,8641E-02	-4,8756	2,0143E-03	-89,7209	2,0046E-02	2,2966
E25	308,15	250,0	902,00	2,6658E-02	2,6896E-02	0,8934	1,9438E-03	-92,7084	2,8808E-02	8,0623
E54	308,15	300,0	929,52	3,5580E-02	3,5446E-02	-0,3753	1,8924E-03	-94,6812	3,7849E-02	6,3790
E46	308,15	350,0	952,49	4,2206E-02	4,4354E-02	5,0910	1,8516E-03	-95,6128	4,7244E-02	11,9386
E09B	313,15	100,0	629,28	1,6653E-03	1,6735E-03	0,4940	2,6801E-03	60,9350	1,5911E-03	-4,4546
E09A	313,15	150,0	781,64	1,0224E-02	1,0090E-02	-1,3133	2,2087E-03	-78,3979	9,8283E-03	-3,8750
E42	313,15	200,0	840,79	1,8345E-02	1,8468E-02	0,6707	2,0695E-03	-88,7187	1,8136E-02	-1,1411
E43	313,15	250,0	880,16	2,6539E-02	2,6984E-02	1,6745	1,9867E-03	-92,5139	2,6634E-02	0,3558
E41	313,15	300,0	910,32	3,7377E-02	3,5674E-02	-4,5566	1,9279E-03	-94,8420	3,5344E-02	-5,4397
E53	313,15	350,0	935,04	4,3140E-02	4,4542E-02	3,2513	1,8824E-03	-95,6365	4,4262E-02	2,6023

Tabela D.01 – Continuação

Exp	T(K)	P(bar)	$\rho(\text{g/L})$	S(g/L)	T Const	Desvio	Chrastil	Desvio	Modificada	Desvio
E12	318,15	100,0	500,75	3,5245E-04	3,4307E-04	-2,6594	3,2859E-03	832,3215	3,3245E-04	-5,6747
E50	318,15	150,0	743,34	7,4719E-03	8,1910E-03	9,6238	2,3099E-03	-69,0853	7,8006E-03	4,3987
E14	318,15	200,0	813,64	1,6600E-02	1,6925E-02	1,9570	2,1310E-03	-87,1629	1,6054E-02	-3,2878
E15	318,15	250,0	857,80	2,7702E-02	2,5875E-02	-6,5951	2,0328E-03	-92,6618	2,4487E-02	-11,6056
E52	318,15	300,0	891,34	3,6179E-02	3,5210E-02	-2,6765	1,9645E-03	-94,5701	3,3265E-02	-8,0524
E51	318,15	350,0	917,35	4,3880E-02	4,4361E-02	1,0962	1,9147E-03	-95,6365	4,1857E-02	-4,6088
E16	323,15	100,0	388,55	6,3881E-05	6,1461E-05	-3,7879	4,1204E-03	6350,1746	6,3862E-05	-0,0292
E49	323,15	150,0	701,12	5,6568E-03	6,3104E-03	11,5548	2,4336E-03	-56,9797	6,5769E-03	16,2663
E18	323,15	200,0	785,20	1,4380E-02	1,5347E-02	6,7245	2,1997E-03	-84,7031	1,6004E-02	11,2970
E21	323,15	250,0	834,80	2,5263E-02	2,4817E-02	-1,7635	2,0827E-03	-91,7559	2,5889E-02	2,4777
E47	323,15	300,0	870,82	3,7095E-02	3,4571E-02	-6,8046	2,0057E-03	-94,5932	3,6071E-02	-2,7598
E48	323,15	350,0	899,45	4,6717E-02	4,4560E-02	-4,6168	1,9486E-03	-95,8289	4,6502E-02	-0,4605

Tabela D.02 – Ajuste da solubilidade do óleo das sementes do urucum

Exp	T(K)	P(bar)	ρ (g/L)	C(g/L)	T Const.	Desvio	Chrastil	Desvio	Modificada	Desvio
Exp26	303,15	100,0	773,54	2,4485	2,4990E+00	2,0639	2,1006E+00	-14,2086	2,7089E+00	10,6366
Exp27	303,15	150,0	848,36	3,1956	3,1032E+00	-2,8910	2,9077E+00	-9,0079	3,3472E+00	4,7433
Exp28	303,15	200,0	891,47	3,5774	3,4858E+00	-2,5616	3,4623E+00	-3,2169	3,7498E+00	4,8184
Exp29	303,15	250,0	910,04	3,6521	3,6584E+00	0,1738	3,7231E+00	1,9430	3,9312E+00	7,6413
Exp30	303,15	300,0	948,37	3,7932	4,0301E+00	6,2459	4,3053E+00	13,4996	4,3209E+00	13,9127
Exp31	303,15	350,0	969,73	4,3659	4,2462E+00	-2,7410	4,6566E+00	6,6577	4,5472E+00	4,1523
Exp22	308,15	100,0	714,48	1,8302	1,6841E+00	-7,9840	1,6000E+00	-12,5773	1,3698E+00	-25,1546
Exp55	308,15	150,0	816,46	2,5523	2,7224E+00	6,6644	2,5597E+00	0,2900	2,3235E+00	-8,9656
Exp56	308,15	200,0	866,70	3,0478	3,3753E+00	10,7443	3,1588E+00	3,6419	2,9433E+00	-3,4273
Exp25	308,15	250,0	902,00	3,5259	3,8969E+00	10,5224	3,6356E+00	3,1124	3,4475E+00	-2,2241
Exp54	308,15	300,0	929,52	4,5418	4,3422E+00	-4,3957	4,0415E+00	-11,0145	3,8832E+00	-14,5006
Exp46	308,15	350,0	952,49	5,4449	4,7410E+00	-12,9279	4,4044E+00	-19,1102	4,2774E+00	-21,4428
Exp09	313,15	100,0	629,28	0,6325	5,5555E-01	-12,1658	1,0305E+00	62,9301	6,8214E-01	7,8488
Exp09	313,15	150,0	781,64	1,5438	2,0292E+00	31,4449	2,2115E+00	43,2478	2,1111E+00	36,7477
Exp42	313,15	200,0	840,79	2,8511	3,1378E+00	10,0553	2,8592E+00	0,2854	3,0873E+00	8,2857
Exp43	313,15	250,0	880,16	4,4645	4,1245E+00	-7,6162	3,3592E+00	-24,7565	3,9187E+00	-12,2263
Exp41	313,15	300,0	910,32	5,6509	5,0442E+00	-10,7357	3,7825E+00	-33,0646	4,6707E+00	-17,3463
Exp53	313,15	350,0	935,04	6,2046	5,9200E+00	-4,5874	4,1567E+00	-33,0055	5,3704E+00	-13,4443

Tabela D.02 – Continuação

Exp	T(K)	P(bar)	$\rho(g/L)$	C(g/L)	T Const.	Desvio	Chrastil	Desvio	Modificada	Desvio
Exp12	318,15	100,0	500,75	0,2573	2,3057E-01	-10,3876	4,6417E-01	80,3994	1,7842E-01	-30,6565
Exp50	318,15	150,0	743,34	1,3197	1,9367E+00	46,7561	1,8659E+00	41,3880	1,9413E+00	47,1045
Exp14	318,15	200,0	813,64	3,1001	3,1513E+00	1,6518	2,5651E+00	-17,2588	3,3514E+00	8,1071
Exp15	318,15	250,0	857,80	4,4240	4,1894E+00	-5,3039	3,0898E+00	-30,1575	4,6124E+00	4,2576
Exp52	318,15	300,0	891,34	5,6897	5,1509E+00	-9,4696	3,5367E+00	-37,8404	5,8153E+00	2,2074
Exp51	318,15	350,0	917,35	6,4990	6,0142E+00	-7,4594	3,9137E+00	-39,7796	6,9191E+00	6,4642
Exp16	323,15	100,0	388,55	0,0277	2,8638E-02	3,3863	1,9126E-01	590,4734	3,2041E-02	15,6708
Exp49	323,15	150,0	701,12	1,5251	1,4574E+00	-4,4364	1,5290E+00	0,2560	1,4473E+00	-5,0997
Exp18	323,15	200,0	785,20	3,5234	3,0979E+00	-12,0769	2,2784E+00	-35,3343	3,0068E+00	-14,6622
Exp21	323,15	250,0	834,80	4,6564	4,6577E+00	0,0279	2,8270E+00	-39,2884	4,4652E+00	-4,1072
Exp47	323,15	300,0	870,82	6,0259	6,1704E+00	2,3976	3,2804E+00	-45,5611	5,8650E+00	-2,6696
Exp48	323,15	350,0	899,45	6,8110	7,6532E+00	12,3650	3,6763E+00	-46,0246	7,2271E+00	6,1089

Apêndice E

Balanço de Energia

As Tabelas E.01, E.02 e E.03 correspondem a simulação para o **Processo 1**, para controle no coletor a 80, 90 e 100 bar respectivamente. As tabelas de E.04 a E.14 correspondem ao **Processo 2**, onde a Tabela E.04 apresenta os resultados da extração na etapa 1, a Tabela E.05 apresenta os resultados nas condições de controle no coletor com pressão de 80, 90 e 100 bar e temperatura de 20, 25 30°C na etapa 3, as demais Tabelas apresentam os resultados correspondentes as condições de expansão de 80, 90 e 100 bar na etapa 2 e pressurização na etapa 4, com os respectivos resultados da simulação.

ΔY_{bix} é a quantidade de bixina provável a se decantar no coletor em fração molar, RC_{bix} é a razão entre a bixina coletada e solubilizada no extrator nas condições de operação em % (esta razão é considerada 0% quando ΔY_{bix} for negativo), $W/\Delta Y_{bix}$ é a potência consumida no compressor por quantidade de bixina extraída, ΔY_{oil} é a quantidade de óleo sujeita a ser extraída junto com a bixina em fração molar (quando esse valor for negativo se considera que todo óleo for retornando para o sistema, RR_{oil} é a razão entre a quantidade de óleo sujeita a coletar e a quantidade solubilizada no extrator nas condições de operação em % (esta razão é considerada 100% quando ΔY_{oil} for negativo), P é pressão em bar, T é temperatura em K, H é a entalpia em J/mol, S é a entropia em J/K.mol, W é a potência consumida no compressor em J/mol, Q_1 e Q_2 é a quantidade de calor dissipada no trocador de calor 1 e 2 respectivamente em J/mol.

Os resultados em negrito foram os melhores na mesma pressão, foram utilizados na análise para escolha da melhor condição. Os resultados com detalhe em claro foram as condições que elevam a temperatura para mais de 333,15K. Acima desta temperatura a degradação da bixina é significativa. Portanto a bixina que retorna pode se degradar levando a um menor rendimento na extração.

O óleo extraída junto com a bixina influencia significativamente a sua pureza, já que a solubilidade do óleo em CO_2 é muito maior que a da bixina. Além do menor consumo de energia, uma maior quantidade de bixina extraída e um maior rendimento, a razão de retorno do óleo é um fator importante, 100% significam que houve um fracionamento e a bixina é extraída pura.

Tabela E.01 – Etapas do Processo com coleta a 80 bar

Ponto 01 – Condições no extrator						Ponto 02 – Condições no coletor					
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)
100,00	303,15	25368,46	147,15	6,107E-07	1,708E-04	80,00	300,68	25368,46	147,52	3,084E-07	2,887E-04
100,00	308,15	26087,19	149,53	4,761E-07	1,383E-04	80,00	304,01	26087,19	149,92	2,449E-07	1,398E-04
100,00	313,15	27110,11	152,84	2,956E-07	5,425E-05	80,00	306,69	27110,11	153,29	8,900E-08	6,777E-05
100,00	318,15	28609,33	157,61	7,862E-08	2,774E-05	80,00	308,03	28609,33	158,20	1,056E-08	2,519E-05
100,00	323,15	30136,88	162,39	1,836E-08	3,848E-06	80,00	310,22	30136,88	163,17	1,450E-09	6,234E-06
150,00	303,15	24871,77	144,61	1,552E-06	2,033E-04	80,00	297,60	24871,77	145,83	2,621E-07	6,771E-04
150,00	308,15	25339,82	146,17	1,538E-06	1,687E-04	80,00	300,52	25339,82	147,42	3,083E-07	3,001E-04
150,00	313,15	25897,06	147,99	1,461E-06	1,066E-04	80,00	303,11	25897,06	149,29	2,756E-07	1,688E-04
150,00	318,15	26490,81	149,88	1,123E-06	9,582E-05	80,00	305,50	26490,81	151,26	1,702E-07	9,954E-05
150,00	323,15	27127,09	151,88	9,012E-07	1,174E-04	80,00	306,72	27127,09	153,35	8,720E-08	6,700E-05
200,00	303,15	24652,34	143,06	2,544E-06	2,166E-04	80,00	296,07	24652,34	145,08	2,160E-07	1,151E-03
200,00	308,15	25052,06	144,39	2,526E-06	1,898E-04	80,00	298,79	25052,06	146,45	2,899E-07	4,726E-04
200,00	313,15	25526,63	145,94	2,437E-06	1,830E-04	80,00	301,54	25526,63	148,05	3,049E-07	2,366E-04
200,00	318,15	26015,42	147,50	2,279E-06	2,056E-04	80,00	303,59	26015,42	149,68	2,601E-07	1,527E-04
200,00	323,15	26519,33	149,09	2,046E-06	2,422E-04	80,00	305,56	26519,33	151,35	1,661E-07	9,792E-05
250,00	303,15	24524,63	141,87	3,251E-06	2,166E-04	80,00	295,21	24534,63	144,67	1,875E-07	1,610E-03
250,00	308,15	24898,90	143,09	3,301E-06	2,110E-04	80,00	297,79	24898,90	145,92	2,674E-07	6,374E-04
250,00	313,15	25334,73	144,51	3,368E-06	2,737E-04	80,00	300,49	25334,73	147,40	3,082E-07	3,023E-04
250,00	318,15	25778,54	145,93	3,607E-06	2,783E-04	80,00	302,67	25778,54	148,89	2,867E-07	1,852E-04
250,00	323,15	26230,50	147,35	3,380E-06	3,010E-04	80,00	304,78	26230,50	150,40	2,103E-07	1,183E-04
300,00	303,15	24471,92	140,88	3,982E-06	2,159E-04	80,00	294,74	24471,92	144,45	1,717E-07	1,959E-03
300,00	308,15	24813,58	142,03	4,276E-06	2,637E-04	80,00	297,21	24813,58	145,63	2,515E-07	7,691E-04
300,00	313,15	25226,03	143,38	4,586E-06	3,350E-04	80,00	299,86	25226,03	147,04	3,048E-07	3,538E-04
300,00	318,15	25643,72	144,72	4,534E-06	3,444E-04	80,00	302,11	25643,72	148,44	2,975E-07	2,087E-04
300,00	323,15	26066,65	146,05	4,758E-06	3,734E-04	80,00	303,88	26066,65	149,85	2,502E-07	1,437E-04
350,00	303,15	24444,15	140,04	4,484E-06	2,430E-04	80,00	294,53	24444,15	144,36	1,647E-07	2,145E-03
350,00	308,15	24769,79	141,13	4,950E-06	3,085E-04	80,00	296,90	24769,79	145,48	2,421E-07	8,544E-04
350,00	313,15	25166,28	142,43	5,153E-06	3,581E-04	80,00	299,50	25166,28	146,83	3,009E-07	3,887E-04
350,00	318,15	25566,54	143,71	5,343E-06	3,823E-04	80,00	301,74	25566,54	148,18	3,026E-07	2,263E-04
350,00	323,15	25970,53	144,98	5,802E-06	4,086E-04	80,00	303,39	25970,53	149,53	2,668E-07	1,592E-04

Tabela E.01 – Continuação

Ponto 04 – Pressurização					Balanço de energia e Condições de extração					
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q(J/mol)	$\Delta Y_{bix}(\text{mol})$	RCbix(%)	$\Delta Y_{oil}(\text{mol})$	RRoil(%)	W/ ΔY_{bix}
100,00	304,64	25478,73	147,52	110,27	110,27	3,023E-07	49,50	-1,179E-04	100,00	3,648E+08
100,00	308,83	26207,41	149,92	120,22	120,22	2,312E-07	48,55	-1,582E-06	100,00	5,201E+08
100,00	313,70	27249,30	153,29	139,19	139,19	2,066E-07	69,89	-1,352E-05	100,00	6,737E+08
100,00	318,70	28795,20	158,20	185,87	185,87	6,806E-08	86,57	2,548E-06	90,81	2,731E+09
100,00	324,17	30387,51	163,17	250,63	250,63	1,691E-08	92,10	-2,386E-06	100,00	1,482E+10
150,00	307,19	25236,01	145,83	364,24	364,24	1,290E-06	83,11	-4,738E-04	100,00	2,823E+08
150,00	311,61	25721,56	147,42	381,74	381,74	1,230E-06	79,95	-1,314E-04	100,00	3,104E+08
150,00	316,61	26303,48	149,29	406,42	406,42	1,186E-06	81,14	-6,222E-05	100,00	3,428E+08
150,00	321,63	26928,27	151,26	437,46	437,46	9,526E-07	84,84	-3,713E-06	100,00	4,592E+08
150,00	326,67	27603,24	153,35	476,15	476,15	8,140E-07	90,32	5,040E-05	57,07	5,849E+08
200,00	310,38	25262,22	145,08	609,88	609,88	2,328E-06	91,51	-9,343E-04	100,00	2,620E+08
200,00	314,79	25685,20	146,45	633,14	633,14	2,236E-06	88,52	-2,828E-04	100,00	2,832E+08
200,00	319,88	26188,48	148,05	661,85	661,85	2,132E-06	87,49	-5,361E-05	100,00	3,104E+08
200,00	325,01	26711,06	149,68	695,64	695,64	2,019E-06	88,59	5,294E-05	74,25	3,446E+08
200,00	330,20	27256,38	151,35	737,05	737,05	1,880E-06	91,88	1,442E-04	40,44	3,921E+08
250,00	313,71	25384,31	144,67	849,68	859,68	3,064E-06	94,23	-1,394E-03	100,00	2,774E+08
250,00	318,11	25774,95	145,92	876,05	876,05	3,034E-06	91,90	-4,264E-04	100,00	2,888E+08
250,00	323,32	26246,05	147,40	911,32	911,32	3,060E-06	90,85	-2,854E-05	100,00	2,978E+08
250,00	328,57	26729,48	148,89	950,94	950,94	3,321E-06	92,05	9,316E-05	66,53	2,864E+08
250,00	333,89	27228,50	150,40	998,00	998,00	3,170E-06	93,78	1,827E-04	39,30	3,148E+08
300,00	317,15	25559,90	144,45	1087,98	1087,98	3,810E-06	95,69	-1,743E-03	100,00	2,855E+08
300,00	321,58	25933,39	145,63	1119,81	1119,81	4,024E-06	94,12	-5,054E-04	100,00	2,783E+08
300,00	326,91	26387,87	147,04	1161,84	1161,84	4,282E-06	93,35	-1,885E-05	100,00	2,714E+08
300,00	332,23	26847,77	148,44	1204,05	1204,05	4,236E-06	93,44	1,357E-04	60,59	2,842E+08
300,00	337,63	27319,47	149,85	1252,82	1252,82	4,508E-06	94,74	2,296E-04	38,50	2,779E+08
350,00	320,71	25772,58	144,36	1328,43	1328,43	4,319E-06	96,33	-1,902E-03	100,00	3,076E+08
350,00	325,13	26131,71	145,48	1361,92	1361,92	4,707E-06	95,11	-5,459E-04	100,00	2,893E+08
350,00	330,52	26572,37	146,83	1406,09	1406,09	4,853E-06	94,16	-3,067E-05	100,00	2,898E+08
350,00	335,96	27021,38	148,18	1454,84	1454,84	5,040E-06	94,34	1,560E-04	59,20	2,886E+08
350,00	341,45	27478,59	149,53	1508,06	1508,06	5,535E-06	95,40	2,494E-04	38,96	2,725E+08

Tabela E.02 – Etapas do Processo com coleta a 90 bar

Ponto 01 – Condições no extrator							Ponto 02 – Condições no coletor						
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)		P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)	
100,00	303,15	25368,46	147,15	6,107E-07	1,708E-04		90,00	302,15	25368,46	147,33	4,668E-07	2,163E-04	
100,00	308,15	26087,19	149,53	4,761E-07	1,383E-04		90,00	306,30	26087,19	149,72	3,860E-07	1,104E-04	
100,00	313,15	27110,11	152,84	2,956E-07	5,425E-05		90,00	310,21	27110,11	153,06	1,792E-07	5,567E-05	
100,00	318,15	28609,33	157,61	7,862E-08	2,774E-05		90,00	313,50	28609,33	157,90	3,491E-08	1,711E-05	
100,00	323,15	30136,88	162,39	1,836E-08	3,848E-06		90,00	317,15	30136,88	162,76	6,685E-09	3,826E-06	
150,00	303,15	24871,77	144,61	1,552E-06	2,033E-04		90,00	298,77	24871,77	145,65	3,945E-07	4,678E-04	
150,00	308,15	25339,82	146,17	1,538E-06	1,687E-04		90,00	301,99	25339,82	147,24	4,665E-07	2,230E-04	
150,00	313,15	25897,06	147,99	1,461E-06	1,066E-04		90,00	305,50	25897,06	149,09	4,159E-07	1,243E-04	
150,00	318,15	26490,81	149,88	1,123E-06	9,582E-05		90,00	308,07	26490,81	151,05	3,013E-07	8,410E-05	
150,00	323,15	27127,09	151,88	9,012E-07	1,174E-04		90,00	310,26	27127,09	153,12	1,764E-07	5,502E-05	
200,00	303,15	24652,34	143,06	2,544E-06	2,166E-04		90,00	297,11	24652,34	144,90	3,259E-07	7,697E-04	
200,00	308,15	25052,06	144,39	2,526E-06	1,898E-04		90,00	300,07	25052,06	146,26	4,355E-07	3,361E-04	
200,00	313,15	25526,63	145,94	2,437E-06	1,830E-04		90,00	302,94	25526,63	147,86	4,667E-07	1,873E-04	
200,00	318,15	26015,42	147,50	2,279E-06	2,056E-04		90,00	305,98	26015,42	149,49	3,982E-07	1,157E-04	
200,00	323,15	26519,33	149,09	2,046E-06	2,422E-04		90,00	308,19	26519,33	151,14	2,953E-07	8,251E-05	
250,00	303,15	24524,63	141,87	3,251E-06	2,166E-04		90,00	296,19	24534,63	144,50	2,838E-07	1,057E-03	
250,00	308,15	24898,90	143,09	3,301E-06	2,110E-04		90,00	298,97	24898,90	145,74	4,017E-07	4,432E-04	
250,00	313,15	25334,73	144,51	3,368E-06	2,737E-04		90,00	301,96	25334,73	147,22	4,663E-07	2,243E-04	
250,00	318,15	25778,54	145,93	3,607E-06	2,783E-04		90,00	304,98	25778,54	148,70	4,321E-07	1,344E-04	
250,00	323,15	26230,50	147,35	3,380E-06	3,010E-04		90,00	306,95	26230,50	150,19	3,573E-07	1,001E-04	
300,00	303,15	24471,92	140,88	3,982E-06	2,159E-04		90,00	295,69	24471,92	144,28	2,605E-07	1,273E-03	
300,00	308,15	24813,58	142,03	4,276E-06	2,637E-04		90,00	298,34	24813,58	145,45	3,782E-07	5,277E-04	
300,00	313,15	25226,03	143,38	4,586E-06	3,350E-04		90,00	301,26	25226,03	146,85	4,590E-07	2,581E-04	
300,00	318,15	25643,72	144,72	4,534E-06	3,444E-04		90,00	303,55	25643,72	148,25	4,610E-07	1,687E-04	
300,00	323,15	26066,65	146,05	4,758E-06	3,734E-04		90,00	306,20	26066,65	149,65	3,893E-07	1,120E-04	
350,00	303,15	24444,15	140,04	4,484E-06	2,430E-04		90,00	295,46	24444,15	144,18	2,496E-07	1,391E-03	
350,00	308,15	24769,79	141,13	4,950E-06	3,085E-04		90,00	298,01	24769,79	145,30	3,648E-07	5,810E-04	
350,00	313,15	25166,28	142,43	5,153E-06	3,581E-04		90,00	300,86	25166,28	146,65	4,529E-07	2,810E-04	
350,00	318,15	25566,54	143,71	5,343E-06	3,823E-04		90,00	303,12	25566,54	147,99	4,651E-07	1,814E-04	
350,00	323,15	25970,53	144,98	5,802E-06	4,086E-04		90,00	305,79	25970,53	149,34	4,051E-07	1,190E-04	

Tabela E.02 – Continuação

Ponto 04 – Pressurização				Balanço de energia e Condições de extração						
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q(J/mol)	$\Delta Y_{bix}(\text{mol})$	RCbix(%)	$\Delta Y_{oil}(\text{mol})$	RRoil(%)	W/ ΔY_{bix}
100,00	303,50	25423,28	147,33	54,82	54,82	1,439E-07	23,56	-4,544E-05	100,00	3,810E+08
100,00	308,49	26146,25	149,72	59,06	59,06	9,008E-08	18,92	2,789E-05	79,83	6,556E+08
100,00	313,42	27177,60	153,06	67,49	67,49	1,164E-07	39,36	-1,423E-06	100,00	5,800E+08
100,00	318,42	28699,99	157,90	90,66	90,66	4,371E-08	55,60	1,063E-05	61,69	2,074E+09
100,00	323,62	30254,93	162,76	118,05	118,05	1,168E-08	63,60	2,170E-08	99,44	1,011E+10
150,00	306,69	25181,57	145,65	309,80	309,80	1,158E-06	74,59	-2,646E-04	100,00	2,676E+08
150,00	311,11	25666,16	147,24	326,34	326,34	1,072E-06	69,67	-5,430E-05	100,00	3,045E+08
150,00	316,08	26240,71	149,09	343,65	343,65	1,045E-06	71,54	-1,769E-05	100,00	3,288E+08
150,00	321,10	26861,12	151,05	370,31	370,31	8,215E-07	73,16	1,172E-05	87,77	4,508E+08
150,00	326,13	27528,38	153,12	401,29	401,29	7,248E-07	80,43	6,238E-05	46,87	5,536E+08
200,00	309,80	25207,20	144,90	554,86	554,86	2,218E-06	87,19	-5,531E-04	100,00	2,501E+08
200,00	314,18	25626,10	146,26	574,04	574,04	2,090E-06	82,76	-1,463E-04	100,00	2,747E+08
200,00	319,28	26128,21	147,86	601,58	601,58	1,970E-06	80,85	-4,247E-06	100,00	3,053E+08
200,00	324,42	26649,65	149,49	634,23	634,23	1,881E-06	82,53	8,994E-05	56,26	3,372E+08
200,00	329,55	27187,27	151,14	667,94	667,94	1,750E-06	85,56	1,597E-04	34,07	3,816E+08
250,00	313,12	25331,71	144,50	797,08	807,08	2,967E-06	91,27	-8,402E-04	100,00	2,686E+08
250,00	317,48	25718,28	145,74	819,38	819,38	2,900E-06	87,83	-2,323E-04	100,00	2,826E+08
250,00	322,69	26188,27	147,22	853,54	853,54	2,902E-06	86,15	4,942E-05	81,95	2,941E+08
250,00	327,90	26667,33	148,70	888,79	888,79	3,175E-06	88,02	1,439E-04	48,30	2,799E+08
250,00	333,15	27158,56	150,19	928,06	928,06	3,023E-06	89,43	2,009E-04	33,27	3,070E+08
300,00	316,52	25506,62	144,28	1034,70	1034,70	3,721E-06	93,46	-1,057E-03	100,00	2,780E+08
300,00	320,90	25876,01	145,45	1062,43	1062,43	3,897E-06	91,15	-2,640E-04	100,00	2,726E+08
300,00	326,19	26326,12	146,85	1100,09	1100,09	4,127E-06	89,99	7,689E-05	77,05	2,665E+08
300,00	331,51	26784,86	148,25	1141,14	1141,14	4,073E-06	89,83	1,758E-04	48,97	2,802E+08
300,00	336,86	27252,05	149,65	1185,40	1185,40	4,369E-06	91,82	2,614E-04	29,98	2,713E+08
350,00	320,00	25715,42	144,18	1271,27	1271,27	4,234E-06	94,43	-1,148E-03	100,00	3,002E+08
350,00	324,42	26073,60	145,30	1303,81	1303,81	4,585E-06	92,63	-2,726E-04	100,00	2,844E+08
350,00	329,80	26513,13	146,65	1346,85	1346,85	4,701E-06	91,21	7,708E-05	78,47	2,865E+08
350,00	335,19	26957,68	147,99	1391,14	1391,14	4,878E-06	91,29	2,008E-04	47,47	2,852E+08
350,00	340,67	27413,75	149,34	1443,22	1443,22	5,397E-06	93,02	2,896E-04	29,12	2,674E+08

Tabela E.03 – Etapas do Processo com coleta a 100 bar

Ponto 01 – Condições no extrator						Ponto 02 – Condições no coletor					
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)
150,00	303,15	24871,77	144,61	1,552E-06	2,033E-04	100,00	299,82	24871,77	145,48	5,501E-07	3,564E-04
150,00	308,15	25339,82	146,17	1,538E-06	1,687E-04	100,00	303,00	25339,82	147,05	4,894E-07	1,865E-04
150,00	313,15	25897,06	147,99	1,461E-06	1,066E-04	100,00	307,02	25897,06	148,90	5,857E-07	1,162E-04
150,00	318,15	26490,81	149,88	1,123E-06	9,582E-05	100,00	310,34	26490,81	150,84	4,365E-07	8,284E-05
150,00	323,15	27127,09	151,88	9,012E-07	1,174E-04	100,00	313,22	27127,09	152,90	2,787E-07	5,791E-05
200,00	303,15	24652,34	143,06	2,544E-06	2,166E-04	100,00	298,05	24652,34	144,73	4,585E-07	5,638E-04
200,00	308,15	25052,06	144,39	2,526E-06	1,898E-04	100,00	301,21	25052,06	146,09	6,031E-07	2,648E-04
200,00	313,15	25526,63	145,94	2,437E-06	1,830E-04	100,00	305,03	25526,63	147,68	6,351E-07	1,457E-04
200,00	318,15	26015,42	147,50	2,279E-06	2,056E-04	100,00	307,73	26015,42	149,29	5,595E-07	1,080E-04
200,00	323,15	26519,33	149,09	2,046E-06	2,422E-04	100,00	310,48	26519,33	150,94	4,288E-07	8,159E-05
250,00	303,15	24524,63	141,87	3,251E-06	2,166E-04	100,00	297,07	24524,63	144,32	4,009E-07	7,597E-04
250,00	308,15	24898,90	143,09	3,301E-06	2,110E-04	100,00	300,03	24898,90	145,57	5,592E-07	3,396E-04
250,00	313,15	25334,73	144,51	3,368E-06	2,737E-04	100,00	302,97	25334,73	147,03	6,395E-07	1,944E-04
250,00	318,15	25778,54	145,93	3,607E-06	2,783E-04	100,00	306,31	25778,54	148,51	6,073E-07	1,254E-04
250,00	323,15	26230,50	147,35	3,380E-06	3,010E-04	100,00	308,96	26230,50	150,00	5,058E-07	9,541E-05
300,00	303,15	24471,92	140,88	3,982E-06	2,159E-04	100,00	296,54	24471,92	144,11	3,689E-07	9,057E-04
300,00	308,15	24813,58	142,03	4,276E-06	2,637E-04	100,00	299,36	24813,58	145,28	5,285E-07	3,978E-04
300,00	313,15	25226,03	143,38	4,586E-06	3,350E-04	100,00	302,40	25226,03	146,67	6,319E-07	2,133E-04
300,00	318,15	25643,72	144,72	4,534E-06	3,444E-04	100,00	305,62	25643,72	148,07	6,247E-07	1,357E-04
300,00	323,15	26066,65	146,05	4,758E-06	3,734E-04	100,00	308,03	26066,65	149,46	5,473E-07	1,047E-04
350,00	303,15	24444,15	140,04	4,484E-06	2,430E-04	100,00	296,31	24444,15	144,01	3,552E-07	9,806E-04
350,00	308,15	24769,79	141,13	4,950E-06	3,085E-04	100,00	299,01	24769,79	145,13	5,110E-07	4,343E-04
350,00	313,15	25166,28	142,43	5,153E-06	3,581E-04	100,00	302,03	25166,28	146,47	6,246E-07	2,274E-04
350,00	318,15	25566,54	143,71	5,343E-06	3,823E-04	100,00	305,25	25566,54	147,81	6,318E-07	1,419E-04
350,00	323,15	25970,53	144,98	5,802E-06	4,086E-04	100,00	307,46	25970,53	149,14	5,697E-07	1,110E-04

Tabela E.03 – Continuação

Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração						
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/ΔYbix
150,00	306,26	25130,20	145,48	258,43	258,43	1,002E-06	64,56	-1,531E-04	100,00	2,579E+08
150,00	310,59	25607,79	147,05	267,97	267,97	1,049E-06	68,18	-1,780E-05	100,00	2,555E+08
150,00	315,58	26181,19	148,90	284,13	284,13	8,754E-07	59,91	-9,598E-06	100,00	3,246E+08
150,00	320,58	26794,10	150,84	303,29	303,29	6,863E-07	61,12	1,298E-05	86,45	4,419E+08
150,00	325,61	27456,90	152,90	329,81	329,81	6,225E-07	69,07	5,949E-05	49,33	5,298E+08
200,00	309,25	25155,37	144,73	503,03	503,03	2,086E-06	81,98	-3,472E-04	100,00	2,412E+08
200,00	313,63	25573,33	146,09	521,27	521,27	1,922E-06	76,12	-7,504E-05	100,00	2,711E+08
200,00	318,71	26071,23	147,68	544,60	544,60	1,802E-06	73,94	3,727E-05	79,64	3,022E+08
200,00	323,79	26585,15	149,29	569,73	569,73	1,719E-06	75,45	9,766E-05	52,51	3,313E+08
200,00	328,93	27121,59	150,94	602,26	602,26	1,617E-06	79,04	1,606E-04	33,69	3,725E+08
250,00	312,48	25276,15	144,32	751,52	751,52	2,850E-06	87,67	-5,431E-04	100,00	2,637E+08
250,00	316,88	25664,89	145,57	765,99	765,99	2,742E-06	83,06	-1,286E-04	100,00	2,793E+08
250,00	322,02	26127,42	147,03	792,69	792,69	2,729E-06	81,01	7,937E-05	71,00	2,905E+08
250,00	327,23	26605,33	148,51	826,79	826,79	3,000E-06	83,16	1,529E-04	45,07	2,756E+08
250,00	332,48	27095,43	150,00	864,93	864,93	2,874E-06	85,04	2,056E-04	31,70	3,009E+08
300,00	315,88	25453,47	144,11	981,55	981,55	3,613E-06	90,74	-6,898E-04	100,00	2,717E+08
300,00	320,26	25821,95	145,28	1008,37	1008,37	3,747E-06	87,64	-1,341E-04	100,00	2,691E+08
300,00	325,51	26267,76	146,67	1041,73	1041,73	3,954E-06	86,22	1,217E-04	63,67	2,634E+08
300,00	330,82	26725,40	148,07	1081,68	1081,68	3,909E-06	86,22	2,087E-04	39,40	2,767E+08
300,00	336,13	27188,16	149,46	1121,51	1121,51	4,211E-06	88,50	2,687E-04	28,05	2,663E+08
350,00	319,33	25661,57	144,01	1217,42	1217,42	4,129E-06	92,08	-7,377E-04	100,00	2,949E+08
350,00	323,75	26018,85	145,13	1249,06	1249,06	4,438E-06	89,68	-1,258E-04	100,00	2,814E+08
350,00	329,08	26454,04	146,47	1287,76	1287,76	4,529E-06	87,88	1,307E-04	63,50	2,843E+08
350,00	334,46	26897,49	147,81	1330,95	1330,95	4,711E-06	88,17	2,404E-04	37,11	2,825E+08
350,00	339,86	27345,67	149,14	1375,14	1375,14	5,232E-06	90,18	2,976E-04	27,16	2,628E+08

Tabela E.04 -- Dados experimentais

Ponto 01 – Condições no extrator						
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)	
100,00	303,15	25368,46	147,15	6,107E-07	1,708E-04	
100,00	308,15	26087,19	149,53	4,761E-07	1,383E-04	
100,00	313,15	27110,11	152,84	2,956E-07	5,425E-05	
100,00	318,15	28609,33	157,61	7,862E-08	2,774E-05	
100,00	323,15	30136,88	162,39	1,836E-08	3,848E-06	
150,00	303,15	24871,77	144,61	1,552E-06	2,033E-04	
150,00	308,15	25339,82	146,17	1,538E-06	1,687E-04	
150,00	313,15	25897,06	147,99	1,461E-06	1,066E-04	
150,00	318,15	26490,81	149,88	1,123E-06	9,582E-05	
150,00	323,15	27127,09	151,88	9,012E-07	1,174E-04	
200,00	303,15	24652,34	143,06	2,544E-06	2,166E-04	
200,00	308,15	25052,06	144,39	2,526E-06	1,898E-04	
200,00	313,15	25526,63	145,94	2,437E-06	1,830E-04	
200,00	318,15	26015,42	147,5	2,279E-06	2,056E-04	
200,00	323,15	26519,33	149,09	2,046E-06	2,422E-04	
250,00	303,15	24524,63	141,87	3,251E-06	2,166E-04	
250,00	308,15	24898,90	143,09	3,301E-06	2,110E-04	
250,00	313,15	25334,73	144,51	3,368E-06	2,737E-04	
250,00	318,15	25778,54	145,93	3,607E-06	2,783E-04	
250,00	323,15	26230,50	147,35	3,380E-06	3,010E-04	
300,00	303,15	24471,92	140,88	3,982E-06	2,159E-04	
300,00	308,15	24813,58	142,03	4,276E-06	2,637E-04	
300,00	313,15	25226,03	143,38	4,586E-06	3,350E-04	
300,00	318,15	25643,72	144,72	4,534E-06	3,444E-04	
300,00	323,15	26066,65	146,05	4,758E-06	3,734E-04	
350,00	303,15	24444,15	140,04	4,484E-06	2,430E-04	
350,00	308,15	24769,79	141,13	4,950E-06	3,085E-04	
350,00	313,15	25166,28	142,43	5,153E-06	3,581E-04	
350,00	318,15	25566,54	143,71	5,343E-06	3,823E-04	
350,00	323,15	25970,53	144,98	5,802E-06	4,086E-04	

Tabela E.05 -- Condições de controle no coletor

Ponto 03 – Condições no coletor						
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	Ybix(mol)	Yoil(mol)	
80,00	293,15	24267,10	143,74	1,206E-07	4,082E-03	
80,00	298,15	24953,84	146,11	2,761E-07	5,704E-04	
80,00	303,15	25908,47	149,32	2,743E-07	1,674E-04	
90,00	293,15	24166,35	143,22	1,494E-07	3,845E-03	
90,00	298,15	24788,02	145,37	3,707E-07	5,575E-04	
90,00	303,15	25572,38	148,01	4,651E-07	1,805E-04	
100,00	293,15	24084,95	142,76	1,788E-07	3,657E-03	
100,00	298,15	24664,47	144,77	4,642E-07	5,479E-04	
100,00	303,15	25368,46	147,15	6,415E-07	1,890E-04	

Tabela E.06 – Simulação com condições no coletor controladas a: 20°C e 80 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/ΔYbix
80,00	300,68	25368,46	147,52	100,00	295,63	24365,83	143,74	98,73	-1101,36	-1002,63	4,901E-07	80,25	-3,911E-03	100,00	2,015E+08
80,00	304,01	26087,19	149,92	100,00	295,63	24365,83	143,74	98,73	-1820,09	-1721,36	3,554E-07	74,66	-3,944E-03	100,00	2,778E+08
80,00	306,69	27110,11	153,29	100,00	295,63	24365,83	143,74	98,73	-2843,01	-2744,28	1,750E-07	59,19	-4,028E-03	100,00	5,643E+08
80,00	308,03	28609,33	158,20	100,00	295,63	24365,83	143,74	98,73	-4342,23	-4243,50	4,201E-08	0,00	-4,054E-03	100,00	-2,350E+09
80,00	310,22	30136,88	163,17	100,00	295,63	24365,83	143,74	98,73	-5869,78	-5771,05	-1,023E-07	0,00	-4,078E-03	100,00	-9,654E+08
80,00	297,60	24871,77	145,83	150,00	301,17	24611,67	143,74	344,57	-604,67	-260,10	1,432E-06	92,23	-3,879E-03	100,00	2,407E+08
80,00	300,52	25339,82	147,42	150,00	301,17	24611,67	143,74	344,57	-1072,72	-728,15	1,418E-06	92,16	-3,913E-03	100,00	2,431E+08
80,00	303,11	25897,06	149,29	150,00	301,17	24611,67	143,74	344,57	-1629,96	-1285,39	1,340E-06	91,74	-3,976E-03	100,00	2,570E+08
80,00	305,50	26490,81	151,26	150,00	301,17	24611,67	143,74	344,57	-2223,71	-1879,14	1,002E-06	89,26	-3,986E-03	100,00	3,438E+08
80,00	306,72	27127,09	153,35	150,00	301,17	24611,67	143,74	344,57	-2859,99	-2515,42	7,806E-07	86,61	-3,965E-03	100,00	4,414E+08
80,00	296,07	24652,34	145,08	200,00	306,15	24855,66	143,74	588,56	-385,24	203,32	2,423E-06	95,26	-3,866E-03	100,00	2,429E+08
80,00	298,79	25052,06	146,45	200,00	306,15	24855,66	143,74	588,56	-784,96	-196,40	2,405E-06	95,22	-3,892E-03	100,00	2,447E+08
80,00	301,54	25526,63	148,05	200,00	306,15	24855,66	143,74	588,56	-1259,53	-670,97	2,317E-06	95,05	-3,899E-03	100,00	2,541E+08
80,00	303,59	26015,42	149,68	200,00	306,15	24855,66	143,74	588,56	-1748,32	-1159,76	2,158E-06	94,71	-3,876E-03	100,00	2,727E+08
80,00	305,56	26519,33	151,35	200,00	306,15	24855,66	143,74	588,56	-2252,23	-1663,67	1,925E-06	94,10	-3,840E-03	100,00	3,057E+08
80,00	295,21	24524,63	144,67	250,00	310,45	25098,09	143,74	830,99	-257,53	573,46	3,130E-06	96,29	-3,866E-03	100,00	2,655E+08
80,00	297,79	24898,90	145,92	250,00	310,45	25098,09	143,74	830,99	-631,80	199,19	3,181E-06	96,35	-3,871E-03	100,00	2,613E+08
80,00	300,49	25334,73	147,40	250,00	310,45	25098,09	143,74	830,99	-1067,63	-236,64	3,247E-06	96,42	-3,808E-03	100,00	2,559E+08
80,00	302,67	25778,54	148,89	250,00	310,45	25098,09	143,74	830,99	-1511,44	-680,45	3,487E-06	96,66	-3,804E-03	100,00	2,383E+08
80,00	304,78	26230,50	150,40	250,00	310,45	25098,09	143,74	830,99	-1963,40	-1132,41	3,260E-06	96,43	-3,781E-03	100,00	2,549E+08
80,00	294,74	24471,92	144,45	300,00	314,50	25338,25	143,74	1071,15	-204,82	866,33	3,861E-06	96,97	-3,866E-03	100,00	2,774E+08
80,00	297,21	24813,58	145,63	300,00	314,50	25338,25	143,74	1071,15	-546,48	524,67	4,155E-06	97,18	-3,818E-03	100,00	2,578E+08
80,00	299,86	25226,03	147,04	300,00	314,50	25338,25	143,74	1071,15	-958,93	112,22	4,466E-06	97,37	-3,747E-03	100,00	2,399E+08
80,00	302,11	25643,72	148,44	300,00	314,50	25338,25	143,74	1071,15	-1376,62	-305,47	4,413E-06	97,34	-3,738E-03	100,00	2,427E+08
80,00	303,88	26066,65	149,85	300,00	314,50	25338,25	143,74	1071,15	-1799,55	-728,40	4,638E-06	97,46	-3,709E-03	100,00	2,310E+08
80,00	294,53	24444,15	144,36	350,00	318,27	25576,33	143,74	1309,23	-177,05	1132,18	4,363E-06	97,31	-3,839E-03	100,00	3,001E+08
80,00	296,90	24769,79	145,48	350,00	318,27	25576,33	143,74	1309,23	-502,69	806,54	4,829E-06	97,56	-3,774E-03	100,00	2,711E+08
80,00	299,50	25166,28	146,83	350,00	318,27	25576,33	143,74	1309,23	-899,18	410,05	5,033E-06	97,66	-3,724E-03	100,00	2,601E+08
80,00	301,74	25566,54	148,18	350,00	318,27	25576,33	143,74	1309,23	-1299,44	9,79	5,222E-06	97,74	-3,700E-03	100,00	2,507E+08
80,00	303,39	25970,53	149,53	350,00	318,27	25576,33	143,74	1309,23	-1703,43	-394,20	5,681E-06	97,92	-3,674E-03	100,00	2,305E+08

Tabela E.07 – Simulação com condições no coletor controladas a: 25°C e 80 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanço de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/ΔYbix
80,00	300,68	25368,46	147,52	100,00	301,26	25059,07	146,11	105,23	-414,62	-309,39	3,35E-07	54,79	-4,00E-04	100,00	3,14E+08
80,00	304,01	26087,19	149,92	100,00	301,26	25059,07	146,11	105,23	-1133,35	-1028,12	2,00E-07	42,00	-4,32E-04	100,00	5,26E+08
80,00	306,69	27110,11	153,29	100,00	301,26	25059,07	146,11	105,23	-2156,27	-2051,04	1,95E-08	6,60	-5,16E-04	100,00	5,40E+09
80,00	308,03	28609,33	158,20	100,00	301,26	25059,07	146,11	105,23	-3655,49	-3550,26	-1,97E-07	0,00	-5,43E-04	100,00	-5,33E+08
80,00	310,22	30136,88	163,17	100,00	301,26	25059,07	146,11	105,23	-5183,04	-5077,81	-2,58E-07	0,00	-5,67E-04	100,00	-4,08E+08
80,00	297,60	24871,77	145,83	150,00	307,97	25320,87	146,11	367,03	82,07	449,10	1,28E-06	82,21	-3,67E-04	100,00	2,88E+08
80,00	300,52	25339,82	147,42	150,00	307,97	25320,87	146,11	367,03	-385,98	-18,95	1,26E-06	82,05	-4,02E-04	100,00	2,91E+08
80,00	303,11	25897,06	149,29	150,00	307,97	25320,87	146,11	367,03	-943,22	-576,19	1,19E-06	81,10	-4,64E-04	100,00	3,10E+08
80,00	305,50	26490,81	151,26	150,00	307,97	25320,87	146,11	367,03	-1536,97	-1169,94	8,47E-07	75,41	-4,75E-04	100,00	4,33E+08
80,00	306,72	27127,09	153,35	150,00	307,97	25320,87	146,11	367,03	-2173,25	-1806,22	6,25E-07	69,36	-4,53E-04	100,00	5,87E+08
80,00	296,07	24652,34	145,08	200,00	313,70	25579,53	146,11	625,69	301,50	927,19	2,27E-06	89,15	-3,54E-04	100,00	2,76E+08
80,00	298,79	25052,06	146,45	200,00	313,70	25579,53	146,11	625,69	-98,22	527,47	2,25E-06	89,07	-3,81E-04	100,00	2,78E+08
80,00	301,54	25526,63	148,05	200,00	313,70	25579,53	146,11	625,69	-572,79	52,90	2,16E-06	88,67	-3,87E-04	100,00	2,90E+08
80,00	303,59	26015,42	149,68	200,00	313,70	25579,53	146,11	625,69	-1061,58	-435,89	2,00E-06	87,88	-3,65E-04	100,00	3,12E+08
80,00	305,56	26519,33	151,35	200,00	313,70	25579,53	146,11	625,69	-1565,49	-939,80	1,77E-06	86,50	-3,28E-04	100,00	3,54E+08
80,00	295,21	24524,63	144,67	250,00	318,78	25834,91	146,11	881,07	429,21	1310,28	2,97E-06	91,51	-3,54E-04	100,00	2,96E+08
80,00	297,79	24898,90	145,92	250,00	318,78	25834,91	146,11	881,07	54,94	936,01	3,03E-06	91,64	-3,59E-04	100,00	2,91E+08
80,00	300,49	25334,73	147,40	250,00	318,78	25834,91	146,11	881,07	-380,89	500,18	3,09E-06	91,80	-2,97E-04	100,00	2,85E+08
80,00	302,67	25778,54	148,89	250,00	318,78	25834,91	146,11	881,07	-824,70	56,37	3,33E-06	92,35	-2,92E-04	100,00	2,64E+08
80,00	304,78	26230,50	150,40	250,00	318,78	25834,91	146,11	881,07	-1276,66	-395,59	3,10E-06	91,83	-2,69E-04	100,00	2,84E+08
80,00	294,74	24471,92	144,45	300,00	323,39	26087,12	146,11	1133,28	481,92	1615,20	3,71E-06	93,07	-3,55E-04	100,00	3,06E+08
80,00	297,21	24813,58	145,63	300,00	323,39	26087,12	146,11	1133,28	140,26	1273,54	4,00E-06	93,54	-3,07E-04	100,00	2,83E+08
80,00	299,86	25226,03	147,04	300,00	323,39	26087,12	146,11	1133,28	-272,19	861,09	4,31E-06	93,98	-2,35E-04	100,00	2,63E+08
80,00	302,11	25643,72	148,44	300,00	323,39	26087,12	146,11	1133,28	-689,88	443,40	4,26E-06	93,91	-2,26E-04	100,00	2,66E+08
80,00	303,88	26066,65	149,85	300,00	323,39	26087,12	146,11	1133,28	-1112,81	20,47	4,48E-06	94,20	-1,97E-04	100,00	2,53E+08
80,00	294,53	24444,15	144,36	350,00	327,64	26336,30	146,11	1382,46	509,69	1892,15	4,21E-06	93,84	-3,27E-04	100,00	3,29E+08
80,00	296,90	24769,79	145,48	350,00	327,64	26336,30	146,11	1382,46	184,05	1566,51	4,67E-06	94,42	-2,62E-04	100,00	2,96E+08
80,00	299,50	25166,28	146,83	350,00	327,64	26336,30	146,11	1382,46	-212,44	1170,02	4,88E-06	94,64	-2,12E-04	100,00	2,83E+08
80,00	301,74	25566,54	148,18	350,00	327,64	26336,30	146,11	1382,46	-612,70	769,76	5,07E-06	94,83	-1,88E-04	100,00	2,73E+08
80,00	303,39	25970,53	149,53	350,00	327,64	26336,30	146,11	1382,46	-1016,69	365,77	5,53E-06	95,24	-1,62E-04	100,00	2,50E+08

Tabela E.08 – Simulação com condições no coletor controladas a: 30°C e 80 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	$\Delta Y_{bix}(\text{mol})$	RCbix(%)	$\Delta Y_{oil}(\text{mol})$	RRoil(%)	W/ ΔY_{bix}
80,00	300,68	25368,46	147,52	100,00	307,78	26024,19	149,32	115,72	540,01	655,73	3,365E-07	55,09	3,428E-06	100,00	3,439E+08
80,00	304,01	26087,19	149,92	100,00	307,78	26024,19	149,32	115,72	-178,72	-63,00	2,018E-07	42,39	-2,915E-05	100,00	5,734E+08
80,00	306,69	27110,11	153,29	100,00	307,78	26024,19	149,32	115,72	-1201,64	-1085,92	2,134E-08	7,22	-1,132E-04	100,00	5,423E+09
80,00	308,03	28609,33	158,20	100,00	307,78	26024,19	149,32	115,72	-2700,86	-2585,14	-1,956E-07	0,00	-1,397E-04	100,00	-5,915E+08
80,00	310,22	30136,88	163,17	100,00	307,78	26024,19	149,32	115,72	-4228,41	-4112,69	-2,559E-07	0,00	-1,636E-04	100,00	-4,522E+08
80,00	297,60	24871,77	145,83	150,00	316,69	26312,91	149,32	404,44	1036,70	1441,14	1,278E-06	82,33	3,588E-05	82,35	3,165E+08
80,00	300,52	25339,82	147,42	150,00	316,69	26312,91	149,32	404,44	568,65	973,09	1,264E-06	82,17	1,309E-06	99,22	3,200E+08
80,00	303,11	25897,06	149,29	150,00	316,69	26312,91	149,32	404,44	11,41	415,85	1,187E-06	81,23	-6,080E-05	100,00	3,408E+08
80,00	305,50	26490,81	151,26	150,00	316,69	26312,91	149,32	404,44	-582,34	-177,90	8,485E-07	75,57	-7,158E-05	100,00	4,766E+08
80,00	306,72	27127,09	153,35	150,00	316,69	26312,91	149,32	404,44	-1218,62	-814,18	6,270E-07	69,57	-5,000E-05	100,00	6,451E+08
80,00	296,07	24652,34	145,08	200,00	323,89	26594,81	149,32	686,34	1256,13	1942,47	2,270E-06	89,22	4,916E-05	77,30	3,024E+08
80,00	298,79	25052,06	146,45	200,00	323,89	26594,81	149,32	686,34	856,41	1542,75	2,251E-06	89,14	2,238E-05	88,21	3,049E+08
80,00	301,54	25526,63	148,05	200,00	323,89	26594,81	149,32	686,34	381,84	1068,18	2,163E-06	88,75	1,560E-05	91,47	3,173E+08
80,00	303,59	26015,42	149,68	200,00	323,89	26594,81	149,32	686,34	-106,95	579,39	2,005E-06	87,97	3,822E-05	81,41	3,424E+08
80,00	305,56	26519,33	151,35	200,00	323,89	26594,81	149,32	686,34	-610,86	75,48	1,771E-06	86,59	7,476E-05	69,13	3,875E+08
80,00	295,21	24524,63	144,67	250,00	330,08	26870,66	149,32	962,19	1383,84	2346,03	2,977E-06	91,56	4,917E-05	77,30	3,232E+08
80,00	297,79	24898,90	145,92	250,00	330,08	26870,66	149,32	962,19	1009,57	1971,76	3,027E-06	91,69	4,355E-05	79,35	3,179E+08
80,00	300,49	25334,73	147,40	250,00	330,08	26870,66	149,32	962,19	573,74	1535,93	3,094E-06	91,86	1,063E-04	61,16	3,110E+08
80,00	302,67	25778,54	148,89	250,00	330,08	26870,66	149,32	962,19	129,93	1092,12	3,333E-06	92,40	1,109E-04	60,15	2,887E+08
80,00	304,78	26230,50	150,40	250,00	330,08	26870,66	149,32	962,19	-322,03	640,16	3,106E-06	91,89	1,336E-04	55,62	3,098E+08
80,00	294,74	24471,92	144,45	300,00	335,59	27141,17	149,32	1232,70	1436,55	2669,25	3,708E-06	93,11	4,845E-05	77,55	3,325E+08
80,00	297,21	24813,58	145,63	300,00	335,59	27141,17	149,32	1232,70	1094,89	2327,59	4,001E-06	93,59	9,628E-05	63,49	3,081E+08
80,00	299,86	25226,03	147,04	300,00	335,59	27141,17	149,32	1232,70	682,44	1915,14	4,312E-06	94,02	1,676E-04	49,98	2,859E+08
80,00	302,11	25643,72	148,44	300,00	335,59	27141,17	149,32	1232,70	264,75	1497,45	4,260E-06	93,95	1,770E-04	48,60	2,894E+08
80,00	303,88	26066,65	149,85	300,00	335,59	27141,17	149,32	1232,70	-158,18	1074,52	4,484E-06	94,24	2,060E-04	44,83	2,749E+08
80,00	294,53	24444,15	144,36	350,00	340,59	27406,94	149,32	1498,47	1464,32	2962,79	4,210E-06	93,88	7,556E-05	68,90	3,560E+08
80,00	296,90	24769,79	145,48	350,00	340,59	27406,94	149,32	1498,47	1138,68	2637,15	4,675E-06	94,46	1,411E-04	54,27	3,205E+08
80,00	299,50	25166,28	146,83	350,00	340,59	27406,94	149,32	1498,47	742,19	2240,66	4,879E-06	94,68	1,907E-04	46,75	3,071E+08
80,00	301,74	25566,54	148,18	350,00	340,59	27406,94	149,32	1498,47	341,93	1840,40	5,069E-06	94,87	2,149E-04	43,79	2,956E+08
80,00	303,39	25970,53	149,53	350,00	340,59	27406,94	149,32	1498,47	-62,06	1436,41	5,527E-06	95,27	2,412E-04	40,97	2,711E+08

Tabela E.09 – Simulação com condições no coletor controladas a: 20°C e 90 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanço de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	$\Delta Y_{bix}(mol)$	RCbix(%)	$\Delta Y_{oil}(mol)$	RRoil(%)	W/ ΔY_{bix}
90,00	302,15	25368,46	147,33	100,00	294,32	24216,24	143,22	49,89	-1202,11	-1152,22	4,613E-07	75,53	-3,674E-03	100,00	1,082E+08
90,00	306,30	26087,19	149,72	100,00	294,32	24216,24	143,22	49,89	-1920,84	-1870,95	3,266E-07	68,61	-3,707E-03	100,00	1,527E+08
90,00	310,21	27110,11	153,06	100,00	294,32	24216,24	143,22	49,89	-2943,76	-2893,87	1,462E-07	49,44	-3,791E-03	100,00	3,413E+08
90,00	313,50	28609,33	157,90	100,00	294,32	24216,24	143,22	49,89	-4442,98	-4393,09	-7,082E-08	0,00	-3,818E-03	100,00	-7,044E+08
90,00	317,15	30136,88	162,76	100,00	294,32	24216,24	143,22	49,89	-5970,53	-5920,64	-1,311E-07	0,00	-3,841E-03	100,00	-3,806E+08
90,00	298,77	24871,77	145,65	150,00	299,64	24458,91	143,22	292,56	-705,42	-412,86	1,403E-06	90,37	-3,642E-03	100,00	2,086E+08
90,00	301,99	25339,82	147,24	150,00	299,64	24458,91	143,22	292,56	-1173,47	-880,91	1,389E-06	90,28	-3,677E-03	100,00	2,107E+08
90,00	305,50	25897,06	149,09	150,00	299,64	24458,91	143,22	292,56	-1730,71	-1438,15	1,312E-06	89,77	-3,739E-03	100,00	2,230E+08
90,00	308,07	26490,81	151,05	150,00	299,64	24458,91	143,22	292,56	-2324,46	-2031,90	9,733E-07	86,69	-3,749E-03	100,00	3,006E+08
90,00	310,26	27127,09	153,12	150,00	299,64	24458,91	143,22	292,56	-2960,74	-2668,18	7,518E-07	83,42	-3,728E-03	100,00	3,892E+08
90,00	297,11	24652,34	144,90	200,00	305,08	24698,62	143,22	532,27	-485,99	46,28	2,395E-06	94,13	-3,629E-03	100,00	2,223E+08
90,00	300,07	25052,06	146,26	200,00	305,08	24698,62	143,22	532,27	-885,71	-353,44	2,376E-06	94,08	-3,656E-03	100,00	2,240E+08
90,00	302,94	25526,63	147,86	200,00	305,08	24698,62	143,22	532,27	-1360,28	-828,01	2,288E-06	93,87	-3,662E-03	100,00	2,327E+08
90,00	305,98	26015,42	149,49	200,00	305,08	24698,62	143,22	532,27	-1849,07	-1316,80	2,130E-06	93,44	-3,640E-03	100,00	2,499E+08
90,00	308,19	26519,33	151,14	200,00	305,08	24698,62	143,22	532,27	-2352,98	-1820,71	1,896E-06	92,69	-3,603E-03	100,00	2,807E+08
90,00	296,19	24524,63	144,50	250,00	308,62	24939,72	143,22	773,37	-358,28	415,09	3,102E-06	95,40	-3,629E-03	100,00	2,493E+08
90,00	298,97	24898,90	145,74	250,00	308,62	24939,72	143,22	773,37	-732,55	40,82	3,152E-06	95,47	-3,634E-03	100,00	2,454E+08
90,00	301,96	25334,73	147,22	250,00	308,62	24939,72	143,22	773,37	-1168,38	-395,01	3,219E-06	95,56	-3,572E-03	100,00	2,403E+08
90,00	304,98	25778,54	148,70	250,00	308,62	24939,72	143,22	773,37	-1612,19	-838,82	3,458E-06	95,86	-3,567E-03	100,00	2,237E+08
90,00	306,95	26230,50	150,19	250,00	308,62	24939,72	143,22	773,37	-2064,15	-1290,78	3,231E-06	95,58	-3,544E-03	100,00	2,394E+08
90,00	295,69	24471,92	144,28	300,00	312,56	25177,39	143,22	1011,04	-305,57	705,47	3,833E-06	96,25	-3,629E-03	100,00	2,638E+08
90,00	298,34	24813,58	145,45	300,00	312,56	25177,39	143,22	1011,04	-647,23	363,81	4,126E-06	96,50	-3,582E-03	100,00	2,450E+08
90,00	301,26	25226,03	146,85	300,00	312,56	25177,39	143,22	1011,04	-1059,68	-48,64	4,437E-06	96,74	-3,510E-03	100,00	2,279E+08
90,00	303,55	25643,72	148,25	300,00	312,56	25177,39	143,22	1011,04	-1477,37	-466,33	4,384E-06	96,70	-3,501E-03	100,00	2,306E+08
90,00	306,20	26066,65	149,65	300,00	312,56	25177,39	143,22	1011,04	-1900,30	-889,26	4,609E-06	96,86	-3,472E-03	100,00	2,194E+08
90,00	295,46	24444,15	144,18	350,00	316,24	25413,16	143,22	1246,81	-277,80	969,01	4,335E-06	96,67	-3,602E-03	100,00	2,876E+08
90,00	298,01	24769,79	145,30	350,00	316,24	25413,16	143,22	1246,81	-603,44	643,37	4,800E-06	96,98	-3,537E-03	100,00	2,597E+08
90,00	300,86	25166,28	146,65	350,00	316,24	25413,16	143,22	1246,81	-999,93	246,88	5,004E-06	97,10	-3,487E-03	100,00	2,492E+08
90,00	303,12	25566,54	147,99	350,00	316,24	25413,16	143,22	1246,81	-1400,19	-153,38	5,194E-06	97,20	-3,463E-03	100,00	2,401E+08
90,00	305,79	25970,53	149,34	350,00	316,24	25413,16	143,22	1246,81	-1804,18	-557,37	5,652E-06	97,42	-3,437E-03	100,00	2,206E+08

Tabela E.10 – Simulação com condições no coletor controladas a: 25°C e 90 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/ΔYbix
90,00	302,15	25368,46	147,33	100,00	299,57	24840,68	145,37	52,66	-580,44	-527,78	2,401E-07	39,31	-3,867E-04	100,00	2,194E+08
90,00	306,30	26087,19	149,72	100,00	299,57	24840,68	145,37	52,66	-1299,17	-1246,51	1,054E-07	22,14	-4,193E-04	100,00	4,996E+08
90,00	310,21	27110,11	153,06	100,00	299,57	24840,68	145,37	52,66	-2322,09	-2269,43	7,507E-08	0,00	-5,033E-04	100,00	-7,014E+08
90,00	313,50	28609,33	157,90	100,00	299,57	24840,68	145,37	52,66	-3821,31	-3768,65	2,921E-07	0,00	-5,298E-04	100,00	-1,803E+08
90,00	317,15	30136,88	162,76	100,00	299,57	24840,68	145,37	52,66	-5348,86	-5296,20	3,523E-07	0,00	-5,537E-04	100,00	-1,495E+08
90,00	298,77	24871,77	145,65	150,00	306,02	25096,94	145,37	308,92	-83,75	225,17	1,182E-06	76,12	-3,542E-04	100,00	2,614E+08
90,00	301,99	25339,82	147,24	150,00	306,02	25096,94	145,37	308,92	-551,80	-242,88	1,167E-06	75,90	-3,888E-04	100,00	2,646E+08
90,00	305,50	25897,06	149,09	150,00	306,02	25096,94	145,37	308,92	-1109,04	-800,12	1,090E-06	74,63	-4,509E-04	100,00	2,833E+08
90,00	308,07	26490,81	151,05	150,00	306,02	25096,94	145,37	308,92	-1702,79	-1393,87	7,521E-07	66,99	-4,617E-04	100,00	4,107E+08
90,00	310,26	27127,09	153,12	150,00	306,02	25096,94	145,37	308,92	-2339,07	-2030,15	5,305E-07	58,87	-4,401E-04	100,00	5,823E+08
90,00	297,11	24652,34	144,90	200,00	311,32	25351,13	145,37	563,11	135,68	698,79	2,173E-06	85,43	-3,409E-04	100,00	2,591E+08
90,00	300,07	25052,06	146,26	200,00	311,32	25351,13	145,37	563,11	-264,04	299,07	2,155E-06	85,32	-3,677E-04	100,00	2,613E+08
90,00	302,94	25526,63	147,86	200,00	311,32	25351,13	145,37	563,11	-738,61	-175,50	2,066E-06	84,79	-3,745E-04	100,00	2,725E+08
90,00	305,98	26015,42	149,49	200,00	311,32	25351,13	145,37	563,11	-1227,40	-664,29	1,908E-06	83,73	-3,519E-04	100,00	2,951E+08
90,00	308,19	26519,33	151,14	200,00	311,32	25351,13	145,37	563,11	-1731,31	-1168,20	1,675E-06	81,88	-3,154E-04	100,00	3,362E+08
90,00	296,19	24524,63	144,50	250,00	316,17	25602,24	145,37	814,22	263,39	1077,61	2,880E-06	88,60	-3,409E-04	100,00	2,827E+08
90,00	298,97	24898,90	145,74	250,00	316,17	25602,24	145,37	814,22	-110,88	703,34	2,931E-06	88,77	-3,466E-04	100,00	2,778E+08
90,00	301,96	25334,73	147,22	250,00	316,17	25602,24	145,37	814,22	-546,71	267,51	2,997E-06	88,99	-2,838E-04	100,00	2,716E+08
90,00	304,98	25778,54	148,70	250,00	316,17	25602,24	145,37	814,22	-990,52	-176,30	3,237E-06	89,72	-2,792E-04	100,00	2,516E+08
90,00	306,95	26230,50	150,19	250,00	316,17	25602,24	145,37	814,22	-1442,48	-628,26	3,010E-06	89,03	-2,565E-04	100,00	2,705E+08
90,00	295,69	24471,92	144,28	300,00	320,60	25850,56	145,37	1062,54	316,10	1378,64	3,611E-06	90,69	-3,417E-04	100,00	2,942E+08
90,00	298,34	24813,58	145,45	300,00	320,60	25850,56	145,37	1062,54	-25,56	1036,98	3,905E-06	91,33	-2,938E-04	100,00	2,721E+08
90,00	301,26	25226,03	146,85	300,00	320,60	25850,56	145,37	1062,54	-438,01	624,53	4,216E-06	91,92	-2,225E-04	100,00	2,520E+08
90,00	303,55	25643,72	148,25	300,00	320,60	25850,56	145,37	1062,54	-855,70	206,84	4,163E-06	91,82	-2,131E-04	100,00	2,552E+08
90,00	306,20	26066,65	149,65	300,00	320,60	25850,56	145,37	1062,54	-1278,63	-216,09	4,388E-06	92,21	-1,841E-04	100,00	2,422E+08
90,00	295,46	24444,15	144,18	350,00	324,70	26096,18	145,37	1308,16	343,87	1652,03	4,113E-06	91,73	-3,145E-04	100,00	3,180E+08
90,00	298,01	24769,79	145,30	350,00	324,70	26096,18	145,37	1308,16	18,23	1326,39	4,579E-06	92,51	-2,490E-04	100,00	2,857E+08
90,00	300,86	25166,28	146,65	350,00	324,70	26096,18	145,37	1308,16	-378,26	929,90	4,783E-06	92,81	-1,995E-04	100,00	2,735E+08
90,00	303,12	25566,54	147,99	350,00	324,70	26096,18	145,37	1308,16	-778,52	529,64	4,972E-06	93,06	-1,752E-04	100,00	2,631E+08
90,00	305,79	25970,53	149,34	350,00	324,70	26096,18	145,37	1308,16	-1182,51	125,65	5,431E-06	93,61	-1,489E-04	100,00	2,409E+08

Tabela E.11 – Simulação com condições no coletor controladas a: 30°C e 90 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração						
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	$\Delta Y_{bix}(mol)$	RCbix(%)	$\Delta Y_{oil}(mol)$	RRoll(%)
90,00	302,15	25368,46	147,33	100,00	305,54	25626,55	148,01	54,17	203,92	258,09	1,457E-07	23,85	-9,684E-06	100,00
90,00	306,30	26087,19	149,72	100,00	305,54	25626,55	148,01	54,17	-514,81	-460,64	1,100E-08	2,31	-4,226E-05	100,00
90,00	310,21	27110,11	153,06	100,00	305,54	25626,55	148,01	54,17	-1537,73	-1483,56	-1,695E-07	0,00	-1,263E-04	100,00
90,00	313,50	28609,33	157,90	100,00	305,54	25626,55	148,01	54,17	-3036,95	-2982,78	-3,864E-07	0,00	-1,528E-04	100,00
90,00	317,15	30136,88	162,76	100,00	305,54	25626,55	148,01	54,17	-4564,50	-4510,33	-4,467E-07	0,00	-1,767E-04	100,00
90,00	298,77	24871,77	145,65	150,00	313,21	25903,94	148,01	331,56	700,61	1032,17	1,087E-06	70,04	2,277E-05	88,80
90,00	301,99	25339,82	147,24	150,00	313,21	25903,94	148,01	331,56	232,56	564,12	1,073E-06	69,76	-1,180E-05	100,00
90,00	305,50	25897,06	149,09	150,00	313,21	25903,94	148,01	331,56	-324,68	6,88	9,961E-07	68,17	-7,391E-05	100,00
90,00	308,07	26490,81	151,05	150,00	313,21	25903,94	148,01	331,56	-918,43	-586,87	6,577E-07	58,58	-8,469E-05	100,00
90,00	310,26	27127,09	153,12	150,00	313,21	25903,94	148,01	331,56	-1554,71	-1223,15	4,362E-07	48,40	-6,311E-05	100,00
90,00	297,11	24652,34	144,90	200,00	319,76	26175,78	148,01	603,40	920,04	1523,44	2,079E-06	81,72	3,605E-05	83,35
90,00	300,07	25052,06	146,26	200,00	319,76	26175,78	148,01	603,40	520,32	1123,72	2,060E-06	81,59	9,268E-06	95,12
90,00	302,94	25526,63	147,86	200,00	319,76	26175,78	148,01	603,40	45,75	649,15	1,972E-06	80,92	2,492E-06	98,64
90,00	305,98	26015,42	149,49	200,00	319,76	26175,78	148,01	603,40	-443,04	160,36	1,814E-06	79,59	2,511E-05	87,79
90,00	308,19	26519,33	151,14	200,00	319,76	26175,78	148,01	603,40	-946,95	-343,55	1,581E-06	77,27	6,164E-05	74,54
90,00	296,19	24524,63	144,50	250,00	325,47	26442,87	148,01	870,49	1047,75	1918,24	2,786E-06	85,69	3,606E-05	83,35
90,00	298,97	24898,90	145,74	250,00	325,47	26442,87	148,01	870,49	673,48	1543,97	2,836E-06	85,91	3,044E-05	85,57
90,00	301,96	25334,73	147,22	250,00	325,47	26442,87	148,01	870,49	237,65	1108,14	2,903E-06	86,19	9,321E-05	65,95
90,00	304,98	25778,54	148,70	250,00	325,47	26442,87	148,01	870,49	-206,16	664,33	3,142E-06	87,11	9,780E-05	64,86
90,00	306,95	26230,50	150,19	250,00	325,47	26442,87	148,01	870,49	-658,12	212,37	2,915E-06	86,24	1,205E-04	59,97
90,00	295,69	24471,92	144,28	300,00	330,59	26705,61	148,01	1133,23	1100,46	2233,69	3,517E-06	88,32	3,534E-05	83,63
90,00	298,34	24813,58	145,45	300,00	330,59	26705,61	148,01	1133,23	758,80	1892,03	3,811E-06	89,12	8,317E-05	68,46
90,00	301,26	25226,03	146,85	300,00	330,59	26705,61	148,01	1133,23	346,35	1479,58	4,121E-06	89,86	1,545E-04	53,89
90,00	303,55	25643,72	148,25	300,00	330,59	26705,61	148,01	1133,23	-71,34	1061,89	4,069E-06	89,74	1,639E-04	52,41
90,00	306,20	26066,65	149,65	300,00	330,59	26705,61	148,01	1133,23	-494,27	638,96	4,293E-06	90,23	1,929E-04	48,35
90,00	295,46	24444,15	144,18	350,00	335,27	26964,38	148,01	1392,00	1128,23	2520,23	4,019E-06	89,63	6,245E-05	74,30
90,00	298,01	24769,79	145,30	350,00	335,27	26964,38	148,01	1392,00	802,59	2194,59	4,484E-06	90,60	1,280E-04	58,52
90,00	300,86	25166,28	146,65	350,00	335,27	26964,38	148,01	1392,00	406,10	1798,10	4,688E-06	90,98	1,775E-04	50,42
90,00	303,12	25566,54	147,99	350,00	335,27	26964,38	148,01	1392,00	5,84	1397,84	4,878E-06	91,30	2,018E-04	47,22
90,00	305,79	25970,53	149,34	350,00	335,27	26964,38	148,01	1392,00	-398,15	993,85	5,337E-06	91,98	2,281E-04	44,18

Tabela E.12 – Simulação com condições no coletor controladas a: 20°C e 100 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/ΔYbix
100,00	299,82	24871,77	145,48	150,00	298,28	24324,67	142,76	239,72	-786,82	-547,10	1,373E-06	88,48	-3,454E-03	100,00	1,745E+08
100,00	303,00	25339,82	147,05	150,00	298,28	24324,67	142,76	239,72	-1254,87	-1015,15	1,359E-06	88,37	-3,489E-03	100,00	1,763E+08
100,00	307,02	25897,06	148,90	150,00	298,28	24324,67	142,76	239,72	-1812,11	-1572,39	1,282E-06	87,76	-3,551E-03	100,00	1,869E+08
100,00	310,34	26490,81	150,84	150,00	298,28	24324,67	142,76	239,72	-2405,86	-2166,14	9,440E-07	84,07	-3,562E-03	100,00	2,539E+08
100,00	313,22	27127,09	152,90	150,00	298,28	24324,67	142,76	239,72	-3042,14	-2802,42	7,224E-07	80,16	-3,540E-03	100,00	3,318E+08
100,00	298,05	24652,34	144,73	200,00	302,57	24563,95	142,76	479,00	-567,39	-88,39	2,365E-06	92,97	-3,441E-03	100,00	2,025E+08
100,00	301,21	25052,06	146,09	200,00	302,57	24563,95	142,76	479,00	-967,11	-488,11	2,347E-06	92,92	-3,468E-03	100,00	2,041E+08
100,00	305,03	25526,63	147,68	200,00	302,57	24563,95	142,76	479,00	-1441,68	-962,68	2,258E-06	92,66	-3,474E-03	100,00	2,121E+08
100,00	307,73	26015,42	149,29	200,00	302,57	24563,95	142,76	479,00	-1930,47	-1451,47	2,100E-06	92,15	-3,452E-03	100,00	2,281E+08
100,00	310,48	26519,33	150,94	200,00	302,57	24563,95	142,76	479,00	-2434,38	-1955,38	1,867E-06	91,26	-3,415E-03	100,00	2,566E+08
100,00	297,07	24524,63	144,32	250,00	307,02	24800,63	142,76	715,68	-439,68	276,00	3,072E-06	94,50	-3,441E-03	100,00	2,330E+08
100,00	300,03	24898,90	145,57	250,00	307,02	24800,63	142,76	715,68	-813,95	-98,27	3,122E-06	94,58	-3,447E-03	100,00	2,292E+08
100,00	302,97	25334,73	147,03	250,00	307,02	24800,63	142,76	715,68	-1249,78	-534,10	3,189E-06	94,69	-3,384E-03	100,00	2,244E+08
100,00	306,31	25778,54	148,51	250,00	307,02	24800,63	142,76	715,68	-1693,59	-977,91	3,429E-06	95,04	-3,379E-03	100,00	2,087E+08
100,00	308,96	26230,50	150,00	250,00	307,02	24800,63	142,76	715,68	-2145,55	-1429,87	3,201E-06	94,71	-3,356E-03	100,00	2,235E+08
100,00	296,54	24471,92	144,11	300,00	310,86	25036,15	142,76	951,20	-386,97	564,23	3,803E-06	95,51	-3,442E-03	100,00	2,501E+08
100,00	299,36	24813,58	145,28	300,00	310,86	25036,15	142,76	951,20	-728,63	222,57	4,097E-06	95,82	-3,394E-03	100,00	2,322E+08
100,00	302,40	25226,03	146,67	300,00	310,86	25036,15	142,76	951,20	-1141,08	-189,88	4,408E-06	96,10	-3,323E-03	100,00	2,158E+08
100,00	305,62	25643,72	148,07	300,00	310,86	25036,15	142,76	951,20	-1558,77	-607,57	4,355E-06	96,06	-3,313E-03	100,00	2,184E+08
100,00	308,03	26066,65	149,46	300,00	310,86	25036,15	142,76	951,20	-1981,70	-1030,50	4,579E-06	96,24	-3,284E-03	100,00	2,077E+08
100,00	296,31	24444,15	144,01	350,00	314,45	25269,90	142,76	1184,95	-359,20	825,75	4,305E-06	96,01	-3,415E-03	100,00	2,752E+08
100,00	299,01	24769,79	145,13	350,00	314,45	25269,90	142,76	1184,95	-684,84	500,11	4,771E-06	96,39	-3,349E-03	100,00	2,484E+08
100,00	302,03	25166,28	146,47	350,00	314,45	25269,90	142,76	1184,95	-1081,33	103,62	4,975E-06	96,53	-3,299E-03	100,00	2,382E+08
100,00	305,25	25566,54	147,81	350,00	314,45	25269,90	142,76	1184,95	-1481,59	-296,64	5,164E-06	96,65	-3,275E-03	100,00	2,295E+08
100,00	307,46	25970,53	149,14	350,00	314,45	25269,90	142,76	1184,95	-1885,58	-700,63	5,623E-06	96,92	-3,249E-03	100,00	2,107E+08

Tabela E.13 – Simulação com condições no coletor controladas a: 25°C e 100 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanço de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/K.mol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/ΔYbix
100,00	299,82	24871,77	145,48	150,00	303,54	24918,24	144,77	253,77	-207,30	46,47	1,088E-06	70,09	-3,446E-04	100,00	2,332E+08
100,00	303,00	25339,82	147,05	150,00	303,54	24918,24	144,77	253,77	-675,35	-421,58	1,074E-06	69,82	-3,792E-04	100,00	2,363E+08
100,00	307,02	25897,06	148,90	150,00	303,54	24918,24	144,77	253,77	-1232,59	-978,82	9,969E-07	68,23	-4,413E-04	100,00	2,546E+08
100,00	310,34	26490,81	150,84	150,00	303,54	24918,24	144,77	253,77	-1826,34	-1572,57	6,586E-07	58,66	-4,521E-04	100,00	3,853E+08
100,00	313,22	27127,09	152,90	150,00	303,54	24918,24	144,77	253,77	-2462,62	-2208,85	4,370E-07	48,49	-4,305E-04	100,00	5,807E+08
100,00	298,05	24652,34	144,73	200,00	309,38	25167,55	144,77	503,08	12,13	515,21	2,080E-06	81,75	-3,313E-04	100,00	2,419E+08
100,00	301,21	25052,06	146,09	200,00	309,38	25167,55	144,77	503,08	-387,59	115,49	2,061E-06	81,62	-3,581E-04	100,00	2,441E+08
100,00	305,03	25526,63	147,68	200,00	309,38	25167,55	144,77	503,08	-862,16	-359,08	1,973E-06	80,95	-3,649E-04	100,00	2,550E+08
100,00	307,73	26015,42	149,29	200,00	309,38	25167,55	144,77	503,08	-1350,95	-847,87	1,815E-06	79,63	-3,423E-04	100,00	2,772E+08
100,00	310,48	26519,33	150,94	200,00	309,38	25167,55	144,77	503,08	-1854,86	-1351,78	1,581E-06	77,31	-3,057E-04	100,00	3,181E+08
100,00	297,07	24524,63	144,32	250,00	314,06	25415,31	144,77	750,84	139,84	890,68	2,787E-06	85,72	-3,313E-04	100,00	2,694E+08
100,00	300,03	24898,90	145,57	250,00	314,06	25415,31	144,77	750,84	-234,43	516,41	2,837E-06	85,94	-3,369E-04	100,00	2,647E+08
100,00	302,97	25334,73	147,03	250,00	314,06	25415,31	144,77	750,84	-670,26	80,58	2,904E-06	86,22	-2,742E-04	100,00	2,586E+08
100,00	306,31	25778,54	148,51	250,00	314,06	25415,31	144,77	750,84	-1114,07	-363,23	3,143E-06	87,13	-2,696E-04	100,00	2,389E+08
100,00	308,96	26230,50	150,00	250,00	314,06	25415,31	144,77	750,84	-1566,03	-815,19	2,916E-06	86,27	-2,469E-04	100,00	2,575E+08
100,00	296,54	24471,92	144,11	300,00	318,35	25660,56	144,77	996,09	192,55	1188,64	3,518E-06	88,34	-3,320E-04	100,00	2,832E+08
100,00	299,36	24813,58	145,28	300,00	318,35	25660,56	144,77	996,09	-149,11	846,98	3,811E-06	89,14	-2,842E-04	100,00	2,613E+08
100,00	302,40	25226,03	146,67	300,00	318,35	25660,56	144,77	996,09	-561,56	434,53	4,122E-06	89,88	-2,129E-04	100,00	2,416E+08
100,00	305,62	25643,72	148,07	300,00	318,35	25660,56	144,77	996,09	-979,25	16,84	4,070E-06	89,76	-2,034E-04	100,00	2,448E+08
100,00	308,03	26066,65	149,46	300,00	318,35	25660,56	144,77	996,09	-1402,18	-406,09	4,294E-06	90,24	-1,745E-04	100,00	2,320E+08
100,00	296,31	24444,15	144,01	350,00	322,32	25903,36	144,77	1238,89	220,32	1459,21	4,020E-06	89,65	-3,049E-04	100,00	3,082E+08
100,00	299,01	24769,79	145,13	350,00	322,32	25903,36	144,77	1238,89	-105,32	1133,57	4,485E-06	90,62	-2,394E-04	100,00	2,762E+08
100,00	302,03	25166,28	146,47	350,00	322,32	25903,36	144,77	1238,89	-501,81	737,08	4,689E-06	90,99	-1,898E-04	100,00	2,642E+08
100,00	305,25	25566,54	147,81	350,00	322,32	25903,36	144,77	1238,89	-902,07	336,82	4,879E-06	91,31	-1,650E-04	100,00	2,539E+08
100,00	307,46	25970,53	149,14	350,00	322,32	25903,36	144,77	1238,89	-1306,06	-67,17	5,337E-06	92,00	-1,393E-04	100,00	2,321E+08

Tabela E.14 – Simulação com condições no coletor controladas a: 30°C e 100 bar.

Ponto 02 - Expansão				Ponto 04 – pressurização				Balanco de energia e Condições de extração							
P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	P(bar)	T(K)	H(J/mol)	S(J/Kmol)	W(J/mol)	Q1(J/mol)	Q2(J/mol)	ΔYbix(mol)	RCbix(%)	ΔYoil(mol)	RRoil(%)	W/AYbix
100,00	299,82	24871,77	145,48	150,00	310,87	25638,50	147,15	270,04	496,69	766,73	9,108E-07	58,68	1,429E-05	92,97	2,965E+08
100,00	303,00	25339,82	147,05	150,00	310,87	25638,50	147,15	270,04	28,64	298,68	8,967E-07	58,30	-2,028E-05	100,00	3,011E+08
100,00	307,02	25897,06	148,90	150,00	310,87	25638,50	147,15	270,04	-528,60	-258,56	8,197E-07	0,00	-8,240E-05	100,00	3,295E+08
100,00	310,34	26490,81	150,84	150,00	310,87	25638,50	147,15	270,04	-1122,35	-852,31	4,813E-07	0,00	-9,317E-05	100,00	5,610E+08
100,00	313,22	27127,09	152,90	150,00	310,87	25638,50	147,15	270,04	-1758,63	-1488,59	2,598E-07	0,00	-7,159E-05	100,00	1,040E+09
100,00	298,05	24652,34	144,73	200,00	317,03	25904,18	147,15	535,72	716,12	1251,84	1,903E-06	74,79	2,757E-05	87,27	2,816E+08
100,00	301,21	25052,06	146,09	200,00	317,03	25904,18	147,15	535,72	316,40	852,12	1,884E-06	74,60	7,863E-07	99,59	2,843E+08
100,00	305,03	25526,63	147,68	200,00	317,03	25904,18	147,15	535,72	-158,17	377,55	1,796E-06	73,68	-5,990E-06	100,00	2,983E+08
100,00	307,73	26015,42	149,29	200,00	317,03	25904,18	147,15	535,72	-646,96	-111,24	1,637E-06	71,85	1,663E-05	91,91	3,272E+08
100,00	310,48	26519,33	150,94	200,00	317,03	25904,18	147,15	535,72	-1150,87	-615,15	1,404E-06	68,64	5,316E-05	78,05	3,815E+08
100,00	297,07	24524,63	144,32	250,00	322,44	26165,83	147,15	797,37	843,83	1641,20	2,610E-06	80,27	2,758E-05	87,27	3,056E+08
100,00	300,03	24898,90	145,57	250,00	322,44	26165,83	147,15	797,37	469,56	1266,93	2,660E-06	80,57	2,196E-05	89,59	2,998E+08
100,00	302,97	25334,73	147,03	250,00	322,44	26165,83	147,15	797,37	33,73	831,10	2,727E-06	80,95	8,473E-05	69,05	2,924E+08
100,00	306,31	25778,54	148,51	250,00	322,44	26165,83	147,15	797,37	-410,08	387,29	2,966E-06	82,22	8,931E-05	67,91	2,689E+08
100,00	308,96	26230,50	150,00	250,00	322,44	26165,83	147,15	797,37	-862,04	-64,67	2,739E-06	81,02	1,120E-04	62,79	2,911E+08
100,00	296,54	24471,92	144,11	300,00	327,32	26423,70	147,15	1055,24	896,54	1951,78	3,341E-06	83,89	2,686E-05	87,56	3,159E+08
100,00	299,36	24813,58	145,28	300,00	327,32	26423,70	147,15	1055,24	554,88	1610,12	3,634E-06	85,00	7,468E-05	71,68	2,904E+08
100,00	302,40	25226,03	146,67	300,00	327,32	26423,70	147,15	1055,24	142,43	1197,67	3,945E-06	86,01	1,460E-04	56,42	2,675E+08
100,00	305,62	25643,72	148,07	300,00	327,32	26423,70	147,15	1055,24	-275,26	779,98	3,892E-06	85,85	1,554E-04	54,87	2,711E+08
100,00	308,03	26066,65	149,46	300,00	327,32	26423,70	147,15	1055,24	-698,19	357,05	4,117E-06	86,52	1,844E-04	50,62	2,563E+08
100,00	296,31	24444,15	144,01	350,00	331,80	26678,05	147,15	1309,59	924,31	2233,90	3,842E-06	85,69	5,397E-05	77,79	3,408E+08
100,00	299,01	24769,79	145,13	350,00	331,80	26678,05	147,15	1309,59	598,67	1908,26	4,308E-06	87,04	1,195E-04	61,27	3,040E+08
100,00	302,03	25166,28	146,47	350,00	331,80	26678,05	147,15	1309,59	202,18	1511,77	4,512E-06	87,55	1,691E-04	52,78	2,902E+08
100,00	305,25	25566,54	147,81	350,00	331,80	26678,05	147,15	1309,59	-198,08	1111,51	4,701E-06	87,99	1,933E-04	49,44	2,785E+08
100,00	307,46	25970,53	149,14	350,00	331,80	26678,05	147,15	1309,59	-602,07	707,52	5,160E-06	88,94	2,196E-04	46,26	2,538E+08

Apêndice F

Métodos para Estimativa de Propriedades Termodinâmicas

F.1 – Introdução

A modelagem termodinâmica necessita das propriedades críticas, da pressão de vapor, do fator acêntrico e do volume molar dos componentes em estudo. Se estas propriedades não forem possíveis de ser obtidas, seja por falta de dados na literatura ou por condições particulares do produto por serem instáveis a temperaturas e pressões altas, deverão ser estimadas por equações empíricas adversas e por contribuição de grupos.

Na estimativa destas propriedades o inconveniente é que se necessita de outras propriedades, como: temperatura normal de ebulição e de fusão, entalpia de fusão e vaporização, além da massa molecular e estrutura molecular conhecidas.

Na maioria das equações usa-se a temperatura normal de ebulição, a qual quando não existir experimentalmente, deve ser estimada e considerada como valor de referência para estimativa das outras propriedades.

Todos os métodos de predição das propriedades estudados neste trabalho foram implementados em planilha EXCEL97.

F.2 – Métodos de Estimativas das Propriedades

Os métodos de estimativa apresentados são os que representaram bem as propriedades dos compostos deste trabalho, SILVA e CABRAL (1997). Estes autores estudaram vários compostos com afinidade molecular em termo de família e estrutura molecular e peso molecular.

Os métodos sugeridos para estimativa das propriedades foram: IMMIRZI e PERINI (1977) para a densidade; JOBACK e REID (1987), CONSTANTINOU e GANI (1994) para a temperatura de fusão, TSIBANOIANNIS *et al.* (1995), WILLMAN e TEJA (1985), para a temperatura normal de ebulição; SOMAYAJULU (1989), LYDERSEN (1955) e CONSTANTINOU e GANI (1994) para as propriedades críticas; REIDEL (1954) e WILLMAN e TEJA (1985) para a pressão de vapor e HAN e PENG (1993), CONSTANTINOU *et al.* (1995) e REIDEL (1954) para o fator acêntrico.

As equações mostradas a seguir foram desenvolvidas para estimar as propriedades termodinâmicas de componentes orgânicos puros por contribuição de grupos, conhecendo-se a estrutura molecular e outras propriedades ou correlações empíricas baseadas nas propriedades experimentais de outros componentes afins.

IMMIRZI E PERINI (1977)

Este método é usado para estimativa da densidade de sólidos cristalinos conhecendo-se apenas a estrutura e o peso molecular. O método se baseia no volume molar unitário dos elementos químicos ou íons.

$$V_s = \sum m_i v_i \quad \text{ou} \quad \rho_s = 1,66M/V_s \quad (\text{F.01})$$

Onde V_s é o volume molar em $\text{\AA}^3/\text{molécula}$, m_i é o número de elementos ou íons da molécula, v_i é volume molar do átomo ou íon, ρ_s é a densidade em g/cm^3 e M é o peso molecular em g/g-mol . $1\text{cm}^3/\text{g} = 0,6023\text{\AA}^3/\text{g-mol}$. A Tabela F.01 mostra os incrementos dos volumes molares.

Tabela F.01 - Incrementos para o volume molar de sólido IMIRZE e PERINE (1977).

Elementos ou íons	Incremento do volume molar v_i em $\text{\AA}$
-H	6,9
>C=	13,7
>C<	11,0
=O	14,0
-O-	9,2
Anel não aromático	-3,0
O-H...O, -COOH	-2,6

JOBACK e REID (1987)

Usado para a estimativa da temperatura de fusão, temperatura normal de ebulição e propriedades críticas. As equações são apresentadas a seguir:

$$T_f = 122,0 + \sum \Delta T_f \quad (\text{F.02})$$

$$T_b = 198 + \sum \Delta T_b \quad (\text{F.03})$$

$$\frac{T_b}{T_c} = 0,584 + 965 \sum \Delta T_c - (\sum \Delta T_c)^2 \quad (\text{F.04})$$

$$P_c = \frac{1}{(0,133 + 0,0032n_{at} - \sum \Delta P_c)^2} \quad (\text{F.05})$$

$$V_c = 17,5 + \sum \Delta V_c \quad (\text{F.06})$$

Onde T_f é a temperatura de fusão em K e ΔT_f é o argumento de contribuição de grupos para a temperatura de fusão, T_b é a temperatura de ebulição em K e ΔT_b é o argumento de contribuição de grupos, T_c é a temperatura crítica em K e ΔT_c é o argumento de contribuição de grupos, P_c é a pressão crítica em bar, n_{at} é o número de átomo da molécula e ΔP_c é o argumento de contribuição de grupos para a pressão crítica, V_c é o volume crítica em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ e ΔV_c é o argumento de contribuição de grupos para o volume crítica. Os argumentos para as propriedades se encontram na Tabela F.02.

Tabela F.02 - Dados de contribuição de grupos de JOBACK e REID (1987).

Grupos	Incrementos das propriedades - Δ				
	T_c	P_c	V_c	T_b	T_m
-CH ₃ (acíclico)	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,10
=CH- (acíclico)	0,0129	-0,0006	46	24,96	8,73
=C< (acíclico)	0,0117	0,0011	38	24,14	11,14
-CH ₂ - (cíclico)	0,0100	0,0025	48	27,15	7,75
>CH- (cíclico)	0,0122	0,0004	38	21,78	19,88
>C< (cíclico)	0,0042	0,0061	27	21,32	60,15
=CH- (cíclico)	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13
=C< (cíclico)	0,0143	0,0008	32	31,01	37,02
-OH (fenol)	0,0240	0,0184	-25	76,34	82,83
-COOH (ácido)	0,0791	0,0077	89	169,09	155,50
-COO- (éster)	0,0481	0,0005	82	81,10	53,60

CONSTANTINOU e GANI (1994)

Desenvolveram um método para estimar a temperatura de fusão e normal de ebulição como também as propriedades críticas usando a metodologia de contribuição de grupos, conhecendo apenas a estrutura molecular. O método se baseia na contribuição de grupos de primeira ordem e de segunda ordem. As equações são mostradas a seguir:

$$\exp\left(\frac{T_f}{102,425}\right) = \sum N_i t_{1f} + \sum M_i t_{2f} \quad (F.06)$$

$$\exp\left(\frac{T_b}{204,359}\right) = \sum N_i t_{1b} + \sum M_i t_{2b} \quad (F.07)$$

$$\exp\left(\frac{T_c}{181,128}\right) = \sum N_i t_{1c} + \sum M_i t_{2c} \quad (F.08)$$

$$(P_c - P_{1c})^{0,5} - P_{2c} = \sum N_i P_{1ci} + \sum M_i P_{2ci} \quad (F.09)$$

$$V_c = -0,00435 + \sum N_i V_{1ci} + \sum M_i V_{2ci} \quad (F.10)$$

Onde T_f é a temperatura de fusão em K, N_i e M_i são os números de grupos e t_{1f} e t_{2f} são os parâmetros de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem, T_b é a temperatura normal de ebulição em K, t_{1b} e t_{2b} são os parâmetros de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem, T_c é a temperatura crítica em K, t_{1c} e t_{2c} são os parâmetros de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem, P_c é a pressão crítica em bar $P_{1c} = 1,3705$ bar, $P_{2c} = 0,100220 \text{ bar}^{0,5}$, P_{1ci} e P_{2ci} são os parâmetros de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem, V_c é o Volume crítica em $\text{m}^3/\text{kg.mol}$, e V_{1c} e V_{2ci} são os parâmetros de contribuição de grupos de primeira e segunda ordem. Os parâmetros de primeira e segunda ordem são mostrados nas Tabelas F.03a e F.03b.

Tabela F.03 -Dados de contribuição de grupos de CONSTANTINO e GANI (1994) de primeira ordem.

Grupos	Incrementos das propriedades				
	$t1_{ci}$	$p1_{ci}$	$v1_{ci}$	$t1_{bi}$	$t1_{mi}$
CH ₃	1,6781	0,019904	0,07504	0,8894	0,4640
CH ₂	3,4920	0,010558	0,05576	0,9225	0,9246
CH	4,0330	0,001315	0,03153	0,6033	0,3557
C	4,8823	-0,010404	-0,00034	0,2878	1,6479
CH ₂ =CH	5,0146	0,025014	0,11648	1,7827	1,6472
CH=CH	7,3691	0,017865	0,09541	1,8433	1,6322
CH ₂ =C	6,5081	0,022319	0,09183	1,7117	1,7899
CH=C	8,9582	0,012590	0,0727	1,7957	2,0018
C=C	11,3764	0,002044	0,07618	1,8881	5,1175
OH	9,7292	0,005148	0,03897	3,2152	3,5979
CHO	10,1986	0,014091	0,08635	2,8526	4,2927
CH ₃ COO	12,5965	0,029020	0,15890	3,6360	4,0823
HCOO	11,6057	0,013797	0,10565	3,1459	4,2250

Tabela F.04 -Dados de contribuição de grupos de CONSTANTINO E GANI (1994) de segunda ordem.

Grupos	Incrementos das propriedades				
	$t2_{ci}$	$p2_{ci}$	$v2_{ci}$	$t2_{bi}$	$t2_{mi}$
CH _n =CH _m -CH _p =CH _k n,m,p,k ∈ (0,2)	0,4402	0,004186	-0,00781	0,1589	1,9913
CH ₃ -CH _n =CH _m n,m ∈ (0,2)	0,0167	-0,000183	-0,00098	0,0668	0,2476
CH ₂ -CH _n =CH _m n,m ∈ (0,2)	-0,5231	0,003538	0,00281	-0,1406	-0,5870
CH-CH _n =CH _m ou C-CH _n =CH _m n,m ∈ (0,2)	-0,3850	0,005675	0,00826	-0,0900	-0,2361
CHCHO ou CCHO	-1,5826	0,003659	-0,00664	-0,1074	2,0547
CHCOOH ou CCOOH	-1,7493	0,004920	0,00559	-0,1552	-3,1034
CH ₃ COOCH ou CH ₃ COOC	-1,3406	0,000659	-0,00293	-0,2383	0,4838
CH _{n(cíclico)} -OH n ∈ (0,2)	0,3233	0,006917	-0,02297	-0,02297	9,5209

TSIBANOGLIANNIS *et al.* (1995)

O método de TSIBANOGLIANNIS *et al.*, (1995) é aplicado para compostos com peso molecular médio e alto, usando apenas a densidade a 20°C e o peso molecular para a estimativa da temperatura normal de ebulição. Comparando com outros métodos é que fornece valores estimados mais próximo dos experimentais. A equação é mostrada a seguir:

$$T_b = T_b^{\text{ref}} + \sum a_i (\rho - \rho^{\text{ref}})^i \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{F.11})$$

$$\rho^{\text{ref}} = \frac{M}{29,6729 + 1,1630 \cdot M} \quad (\text{F.12})$$

$$N_c = \frac{(M - 2,0158)}{14,0268} \quad (\text{F.13})$$

$$(1013,40 - T_b^{\text{ref}}) = 6,973690 - 0,112801 \cdot N_c^{0,701535} \quad (\text{F.14})$$

Onde T_b é a temperatura de ebulição em K, T_b^{ref} é a temperatura de referência para um n-alceno em K, a_i são parâmetros, sendo $a_1 = 119,028$, $a_2 = 619,442$ e $a_3 = -641,655$, ρ é a densidade do composto a 20°C em g/mL e ρ^{ref} é a densidade de referência para um n-alceno a 20°C em g/mL, M é o peso molecular em g/mol N_c é o número de carbono efetivo para um n-alceno.

WILLMAN E TEJA (1985)

WILLMAN E TEJA (1985) desenvolveram um método para estimativa da pressão de vapor baseado no número de carbonos efetivos (ECN) para compostos orgânicos naftalênicos, aromáticos e compostos contendo enxofre. O método exige apenas a temperatura normal de ebulição para o cálculo do número de carbono efetivo o qual é usado para estimar a temperatura e pressão crítica e as constantes da equação de Wagner para a pressão de vapor.

$$P_{vr} = \left(A(1 - T_r) + B(1 - T_r)^{1,5} + C(1 - T_r)^3 + D(1 - T_r)^6 \right) / T_r \quad (F.15)$$

Onde P_{vr} é a pressão de vapor e T_r é a temperatura reduzidas e os parâmetros A, B, C e D são estimados em função do número de carbono efetivo ECN.

$$\begin{aligned} A &= -6,90237 - 0,041529ECN - 0,006503ECN^2 \\ B &= 3,55130 - 0,534943ECN + 0,021867ECN^2 \\ C &= -4,26807 + 0,460198ECN - 0,029179ECN^2 \\ D &= 5,54103 - 1,931880ECN + 0,029081ECN^2 \end{aligned} \quad (F.16)$$

O número de carbono efetivo é estimado tendo apenas a temperatura normal de ebulição através da seguinte relação:

$$\begin{aligned} T_b = A_0 + A_1(ECN) + A_2(ECN)^{0,667} + A_3(ECN)^{0,5} + \\ A_4 \ln(ECN) + A_5(ENC)^{0,8} + A_6(ENC)^{0,9} \end{aligned} \quad (F.17)$$

Uma modificação feita neste método é utilizar uma correlação para o cálculo do número de carbono efetivo para a estimativa da temperatura normal de ebulição e em seguida estimar as outras propriedades. Neste caso para estimativa das propriedades dos compostos puros não há a necessidade de se ter a temperatura normal de ebulição. Podemos utilizar a equação (F.13) proposta por TSIBANOIANNIS *et al.*, (1985) para o cálculo do número de carbono efetivo a qual necessita apenas do peso molecular do composto.

O método de WILLMAN E TEJA (1985) foi proposto para a estimativa da pressão de vapor a partir da temperatura de ebulição em função do número de carbonos efetivo e através da correlação proposta por TSIBANOIANNIS *et al.* (1995) para o cálculo do número de carbonos efetivo. Foi estimada também a temperatura normal de ebulição e as propriedades críticas.

SOMAYAJULU (1989)

SOMAYAJULU (1989) desenvolveu um método de contribuição de grupos para estimativa das propriedades críticas de componentes puros conhecendo-se apenas a estrutura molecular e a temperatura normal de ebulição.

$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,138N_t \quad (\text{F.18})$$

$$\left(\frac{M}{P_c}\right)^{1/2} = 0,339 + 0,226N_p \quad (\text{F.19})$$

$$V_c = 40,000 + 55,000N_v \quad (\text{F.20})$$

Onde T_c é a temperatura crítica em K, $N_t = \sum n_t$ é o índice de temperatura de uma molécula, n_t é o índice de um grupo, P_c é a pressão crítica em bar, M é o peso molecular em g/g-mol, $N_p = \sum n_p$ é o índice de pressão da molécula, n_p é o índice de um grupo, V_c é o volume crítico em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$, $N_v = \sum n_v$ é o índice de volume de uma molécula e n_v é o índice de volume de um grupo. A Tabela F.05 mostra estes parâmetros.

Tabela F.05 - dados de contribuição de grupos de SOMAYAJULU (1989).

Grupos	Incrementos das propriedades		
	n_t	n_p	n_v
-CH ₃ (acíclico)	1,000	1,000	1,000
=CH-, =C< (acíclico)	0,800	0,800	0,780
-CH ₂ - (cíclico)	0,640	0,805	0,809
>CH- (cíclico)	0,640	0,805	0,809
>C< (cíclico)	0,420	0,805	0,809
=CH- (cíclico)	0,542	0,681	0,672
=C< (cíclico)	0,542	0,681	0,653
-OH (fenol)	1,530	-0,100	-0,014
-COOH (ácido)	4,000	2,000	1,360
-COO- (éster)	2,400	2,080	1,433

LYDERSEN (1955)

LYDERSEN (1955) desenvolveu um método de contribuição de grupos para estimativa das propriedades críticas de componentes puros conhecendo-se apenas a estrutura molecular e a temperatura normal de ebulição.

$$\frac{T_b}{T_c} = 0,567 - (\sum \Delta T_c)^2 \quad (F.21)$$

$$\left(\frac{M}{P_c}\right)^{1/2} = 0,32 + \sum \Delta P_c \quad (F.22)$$

$$V_c = 40 + \sum \Delta V_c \quad (F.23)$$

Onde T_c é a temperatura crítica em K e ΔT_c é o argumento de contribuição de grupos, P_c é a pressão crítica em bar, ΔP_c é o argumento de contribuição de grupos para a pressão crítica, V_c é o volume crítica em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ e ΔV_c é o argumento de contribuição de grupos para o volume crítico. Os argumentos para as propriedades se encontram na Tabela F.06.

Tabela F.06 - dados de contribuição de grupos de LYDERSEN (1955)

Grupos	Incrementos das propriedades - Δ		
	T_c	P_c	V_c
-CH ₃ (acíclico)	0,020	0,226	55.0
=CH- (acíclico)	0,018	0,197	51.0
=C< (acíclico)	0,000	0,197	36.0
-CH ₂ - (cíclico)	0,013	0,183	44.5
>CH- (cíclico)	0,012	0,191	46.0
>C< (cíclico)	-0,007	0,153	31.0
=CH- (cíclico)	0,011	0,153	37.0
=C< (cíclico)	0,011	0,153	36.0
-OH (fenol)	0,035	-0,020	3.0
-COOH (ácido)	0,085	0,400	80.0
-COO- (éster)	0,047	0,470	80.0

RIEDEL (1954)

Reidel (1954) citado por HORVATH (1992) desenvolveu um método baseado em correlações empíricas para estimativa da pressão de vapor. Os parâmetros são função da temperatura de ebulição normal e das propriedades críticas. As equações são mostradas a seguir:

$$\ln(P_{vr}) = A - B/T_r + C \ln T_r + DT_r^6 \quad (F.24)$$

Onde

$$A = -35Q, \quad B = -36Q,$$

$$C = 42Q + \alpha_c, \quad D = -Q$$

$$Q = K(\alpha - \alpha_c) \quad \alpha_c = \frac{\alpha K \psi_b + \ln(P_c/P_a)}{K \psi_b - \ln T_{br}} \quad e$$

$$\psi_b = 35 + 36/T_{br} + 42 \ln T_{br} - T_{br}^6$$

P_{vr} é a pressão de vapor reduzida e T_{br} é a temperatura reduzida, $\alpha = 3,759$
 $K = 0,0838$ e $P_a = 101,325 \text{ kPa}$.

PITZER *et al.* (1955)

Pitzer *et al.* (1955) citados por HORVATH (1992) propôs uma relação para o fator acêntrico em função da pressão de vapor na temperatura reduzida igual a 0,7. A equação é mostrada a seguir:

$$\omega = -\ln(P_{vr}) \Big|_{T_r=0,7} + 1,00 \quad (F.25)$$

Onde ω é o fator acêntrico, P_{vr} é a pressão de vapor reduzida e T_r é a temperatura reduzida.

HAN e PENG (1993)

HAN e PENG (1993) propuseram uma correlação por contribuição de grupos para prever o fator acêntrico de compostos orgânicos, conhecendo apenas a estrutura molecular.

$$\omega = 0,004423(\ln(3,3063 + \sum n_i \epsilon_i))^{3,651} \quad (\text{F.26})$$

Onde ω é o fator acêntrico, n_i é o número de grupos e ϵ_i é o valor correspondente ao grupo. Os valores de ϵ_i se encontram na Tabela F.07.

Tabela F.07 - dados de contribuição de grupos de HAN e PENG, (1993).

Grupos	ϵ_i	Grupos	ϵ_i
CH ₃ , -CH ₂ -	3,4381	>CH- *	2,9226
>CH-	1,7844	>CH- **	2,2452
>C<	-1,0075	-OH	32,7900
=CH ₂	3,1724	-OH **	24,2570
=CH-	3,5129	-CHO	8,7286
>C=	3,0721	-COOH	31,6620
-CH ₂ - *	3,3029	-COO-	14,4390

* Grupo no anel não aromático, ** Grupo ligação ao anel não aromático.

CONSTANTINOU *et al.* (1995)

CONSTANTINOU *et al.* (1995) desenvolveram um método para estimar o fator acêntrico de substâncias puras e o volume molar de líquidos por contribuição de grupos apenas conhecendo a estrutura molecular. As equações são mostradas a seguir:

$$e^{(w/a)^b} - 0,4085 = \sum N_i w1_i + \sum M_i w2_i \quad (\text{F.27})$$

$$V_i - 0,01211 = \sum N_i v1_i + \sum M_i v2_i \quad (\text{F.28})$$

Os parâmetros de primeira e segunda ordem são mostrados nas Tabelas F.08.

Tabela F.08 - Dados de contribuição de grupos de CONSTANTINO *et al.*, (1994) de primeira e segunda ordem.

Grupos de 1a Ordem	Incrementos		Grupos de 2a Ordem	Incrementos	
	w1i	v1i		w2i	v2i
CH ₃	0,29602	0,02614	CH _n =CH _m -CH _p =CH _k	0,01648	-0,00188
CH ₂	0,14691	0,01641	n,m,p,k ∈ (0,2)		
CH	-0,07063	0,00711	CH ₃ -CH _n =CH _m	0,00619	0,00009
C	-0,35125	-0,00380	n,m ∈ (0,2)		
CH ₂ =CH	0,40842	0,03727	CH ₂ -CH _n =CH _m	-0,0115	0,00012
CH=CH	0,25224	0,02692	n,m ∈ (0,2)		
CH ₂ =C	0,22309	0,02697	CH-CH _n =CH _m	0,02778	0,00142
CH=C	0,23492	0,01610	ou C-CH _n =CH _m		
C=C	-0,21017	0,00296	n,m ∈ (0,2)		
OH	1,52370	0,00551	CHCHO	-	-0,00009
CHO	0,96265	0,02002	ou CCHO		
CH ₃ COO	1,13257	0,04500	CHCOOH	0,08774	-0,00050
HCOO	0,76454	0,02667	ou CCOOH		
			CH ₃ COOCH	-0,26623	0,00083
			ou CH ₃ COOC		
			CH _{n(cíclico)} -OH	-	-0,00250
			n ∈ (0,2)		

Apêndice G

Estimativa de Propriedades de Compostos Orgânicos

G.1 – Introdução

A seguir são analisados vários métodos para a estimativa das propriedades da bixina e norbixina e componentes da mesma classe dos carotenóides, como também compostos com estrutura afins com mesmos grupos funcionais e com peso molecular alto. As propriedades que foram estimadas são: temperatura de fusão, temperatura normal de ebulição, propriedades críticas, o fator acêntrico, o volume molar e a pressão de vapor.

G.2 - Estimativa das Propriedades

O resultados serão analisados através do erro relativo percentual para cada valor predito, Y_{cal} , em relação ao valor experimental quando existir ou a média entre os métodos tomada como referência e desvio padrão. As equações são apresentadas no item 3.8.

Todos os métodos de predição das propriedades estudados neste trabalho foram implementados em planilha EXCEL.

Na literatura não se encontra dados experimentais de temperatura normal de ebulição, de propriedades críticas e da pressão de vapor para os carotenóides, já que são substâncias extremamente instáveis a temperaturas altas. Estas propriedades estimadas são consideradas hipotéticas, utilizadas apenas como ferramentas para o cálculo do equilíbrio de fases através de equações de estado. A saída foi de lançar mão de alguns critérios para que se pudesse estimar estes parâmetros. Primeiro eleger um método, o qual possa ser tomado como referência para os outros, principalmente para o cálculo da temperatura de ebulição, pois a maioria dos métodos são função desta propriedade.

Segundo, usar algumas substâncias com parte da estrutura molecular idêntica aos do carotenóides. Terceiro, usar métodos já discutidos na literatura para compostos com peso molecular alto como o proposto por TSIBANOIANNIS *et al.* (1995), o qual faz uma comparação ao método de Joback para a estimativa da temperatura normal de ebulição. Eles comentam que o método de Joback é linear em função do peso molecular, mas na realidade, a temperatura de fusão, a temperatura normal de ebulição e a temperatura crítica são função exponencial crescente. Para peso molecular alta o método de Joback superestima estas propriedades. Já o método CONSTANTINOI e GANI (1994) considera esta tendência exponencial mas subestima estas propriedades para substâncias com peso molecular alto, sendo mais apreciável para a temperatura de fusão, como mostram a Tabela G.03 . A Figura G.01 mostra a evolução destes métodos em relação aos dados experimentais de alguns compostos. Podemos observar que os resultados de TSIBANOIANNIS *et al.* (1995) são satisfatórios.

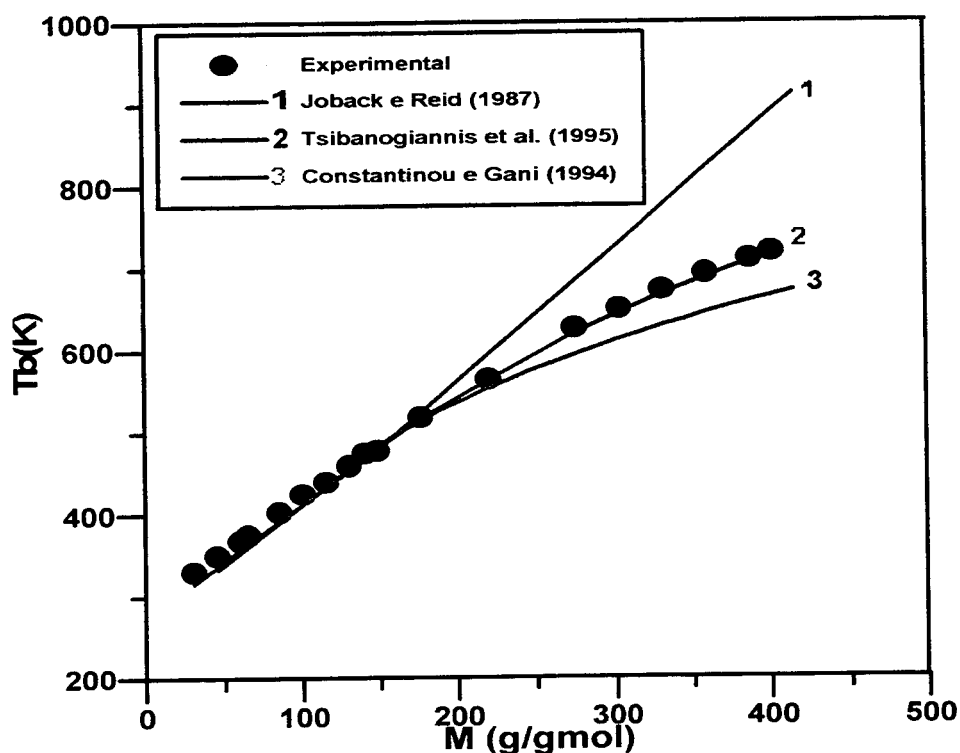
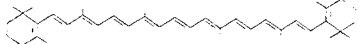
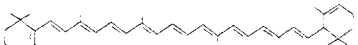
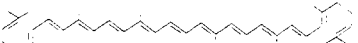
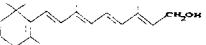


Figura G.01. Comparação dos métodos de estimativa para T_b .

A Tabela G.01 mostra a estrutura molecular como também a densidade e a temperatura de fusão de algumas substâncias estudadas.

Tabela G.01 - Estrutura molecular e propriedades de algumas substâncias em estudo.

Substâncias	Estrutura	Fórmula	M g/mol	d g/cm ³	Tm K
Bixina		C ₂₅ H ₃₀ O ₄	394,0	-	471,0
Norbixina		C ₂₄ H ₂₈ O ₄	380,0	-	573,0
β-Caroteno		C ₄₀ H ₅₆	536,9	1,000	457,0
α-Caroteno		C ₄₀ H ₅₆	536,9	1,000	460,5
Licopeno		C ₄₀ H ₅₆	536,9	-	553,0
Vitamina A		C ₂₀ H ₃₀ O	286,5	-	336,5
β-Ionona		C ₁₃ H ₂₀ O	192,3	0,945	-

Densidade: Como mostra a Tabela G.02 o método de IMMIRZI e PERINI (1977) prediz bem a densidade dos carotenoides, quando comparados com os dados experimentais de alguns compostos.

Tabela G.02 - Densidade experimental e estimada g/cm³

Método		M01	
Substância	ρ _{exp}	ρ _{cal}	Xi(%)
Bixina		1,128	
Norbixina		1,142	
β-Caroteno	1,000	0,976	-2,400
α-Caroteno	1,000	1,006	0,600
Licopeno		0,994	
Vitamina A		1,027	
β-Ionona	0,945	1,035	9,559
Xm(%)			2,590
S			6,222

M01 - IMMIRZI e PERINI (1977)

Temperatura de Fusão: A temperatura de fusão foi estimada pelos métodos de JOBACK e REID (1897) e CONSTANTINOU e GANI (1994). O método de Joback superestima a temperatura de fusão, enquanto o outro método subestima, no geral o método de Joback prediz bem, com um melhor ajuste para a bixina e norbixina, a Tabela G.03.

Tabela G.03 - Temperatura de fusão experimental e estimada em K

Métodos		M02		M03	
Substâncias	T _{m_{exp}}	T _{m_{cal}}	X(%)	T _{m_{cal}}	X(%)
Bixina	471,15	472,88	0,37	382,40	-18,84
Norbixina	573,15	579,88	1,17	391,90	-31,62
β-Caroteno	457,15	553,16	21,00	403,38	-11,76
α-Caroteno	460,65	536,40	16,44	395,75	-14,09
Licopeno	553,15	362,84	-34,40	388,64	-29,74
Vitamina A	336,65	384,82	14,31	345,91	2,75
β-Ionona		338,20		303,89	
X _m (%)			3,15		-17,22
S			20,21		12,69

M02 - JOBACK e REID (1897), M03 - CONSTANTINOU e GANI (1994)

Temperatura Normal de Ebulição: Foram utilizados os método de JOBACK e REID (1987), CONSTANTINOU e GANI (1994), TSIBANOIANNIS *et al.* (1995) e WILLMAN e TEJA (1985) como mostra a Tabela G.04. O método de TSIBANOIANNIS *et al.* (1985) apresenta ser o melhor que os demais em comparação ao valor médio. Os métodos de JOBACK e REID, (1987) e CONSTANTINOU e GANI (1994) tiveram desvios superiores e inferiores em comparação aos outros métodos respectivamente.

ARAÚJO (1997) fez uma análise com vários método de estimativa, incluindo SOMAYAJULU (1987) e CONSTANTINOU e GANI (1994). Foram selecionados os métodos de CONSTANTINOU e GANI (1994) e o de JOBACK e REID (1987) para prever a temperatura normal de ebulição dos ácidos carboxílicos/graxos e para os esteres de ácidos carboxílicos respectivamente.

Tabela G.04 - Temperatura normal de ebulição estimada em K

Métodos		M02		M03	
Substâncias	T _{bm}	T _{b_{cal}}	X(%)	T _{b_{cal}}	X(%)
Bixina	804,41	1012,29	25,84	695,02	-13,60
Norbixina	820,79	1076,70	31,18	710,64	-13,42
β-Caroteno	893,91	1209,58	35,31	734,44	-17,84
α-Caroteno	890,92	1199,93	34,69	732,12	-17,82
Licopeno	884,63	1167,92	32,02	740,64	-16,28
Vitamina A	686,30	794,69	15,79	638,40	-6,98
β-Ionona	549,91	583,98	6,20	526,99	-4,17
X _m (%)			25,86		-12,87
S			10,97		5,36

Métodos		M04		M05	
Substâncias		T _{b_{cal}}	X(%)	T _{b_{cal}}	X(%)
Bixina		783,20	-2,64	727,14	-9,61
Norbixina		778,92	-5,10	716,88	-12,66
β-Caroteno		816,97	-8,61	814,64	-8,87
α-Caroteno		816,97	-8,30	814,64	-8,56
Licopeno		815,31	-7,84	814,64	-7,91
Vitamina A		674,67	-1,69	637,45	-7,12
α-Ionona		558,34	1,53	530,34	-3,56
X _m (%)			-4,66		-8,33
S			3,88		2,74

M02 - JOBACK e REID (1897), M03 - CONSTANTINOU e GANI (1994), M04 - TSIBANOIANNIS *et al.* (1995), M05 - WILLMAN e TEJA (1985)

Temperatura Crítica: Foram utilizados os métodos de JOBACK e REID (1987), CONSTANTINOU e GANI (1994), FEDORS (1982) dependentes da temperatura normal de ebulição e SOMAYJULU (1989), LYDERSEN (1955), KLINCEWICZ e REID (1984), WILLMAN e TEJA (1985). Os métodos de SOMAYAJULU (1989) LYNDERSEN (1955) e), KLINCEWICZ e REID (1984), apresentaram os melhores resultados como mostra a Tabela G.05.

Tabela G.05 - Temperatura crítica estimada em K

Tabela G.05 - Temperatura crítica estimada em K

Métodos	M02			M03		M05	
	T _{cm}	T _{c_{cal}}	X(%)	T _{c_{cal}}	X(%)	T _{c_{cal}}	X(%)
Bixina	970,19	1244,35	28,26	861,19	-11,24	870,09	-10,32
Norbixina	978,50	1320,83	34,99	875,52	-10,52	861,71	-11,94
β-Caroteno	1082,58	1481,10	36,81	901,71	-16,71	940,26	-13,15
α-Caroteno	1056,35	1469,16	39,08	899,36	-14,86	940,26	-10,99
Licopeno	1024,13	1436,17	40,23	897,12	-12,40	940,26	-8,19
Vitamina A	858,63	1002,56	16,76	809,78	-5,69	795,44	-7,36
β-Ionona	725,62	803,16	10,69	718,68	-0,96	700,68	-3,44
Xm(%)			29,55		-10,34		-9,34
S			11,61		5,41		3,29

Métodos	M06		M07		M08	
Substâncias	T _{c_{cal}}	X(%)	T _{c_{cal}}	X(%)	T _{c_{cal}}	X(%)
Bixina	946,29	-2,46	958,93	-1,16	1010,30	4,13
Norbixina	938,36	-4,10	953,40	-2,57	982,70	0,43
β-Caroteno	964,06	-10,95	1341,35	23,90	1030,54	-4,81
α-Caroteno	964,06	-8,74	1183,56	12,04	1020,70	-3,37
Licopeno	950,20	-7,22	1011,32	-1,25	1000,31	-2,33
Vitamina A	874,35	1,83	829,69	-3,37	904,32	5,32
β-Ionona	724,81	-0,11	660,84	-8,93	764,92	5,42
Xm(%)		-4,54		2,67		0,68
S		4,66		11,31		4,31

Modelos	M09	
Substâncias	T _{c_{cal}}	X(%)
Bixina	900,19	-7,22
Norbixina	916,99	-6,29
β-Caroteno	919,04	-15,11
α-Caroteno	917,35	-13,16
Licopeno	933,53	-8,85
Vitamina A	794,25	-7,50
β-Ionona	706,28	-2,67
Xm(%)		-8,68
S		4,22

M02 - JOBACK e REID (1897), M03 - CONSTANTINOU e GANI (1994), M05 - WILLMAN e TEJA (1985)
M06 - SOMAYJULU (1989), M07 - LYDERSEN (1955), M08 - KLINCEWICZ e REID (1984),
M09 - FEDORS (1982).

Pressão crítica: Foram utilizados os métodos de JOBACK e REID (1987), CONSTANTINOU e GANI (1994), SOMAYAJULU (1989), LYDERSEN (1955), KLINCEWICZ e REID (1984) e WILLMAN e TEJA (1985). Os métodos de JOBACK e REID, (1987) e LYDERSEN (1955) e KLINCEWICZ e REID (1984), apresentaram os melhores resultados, como mostra a Tabela G.06.

Tabela G.06 - Pressão crítica estimada em bar

Métodos		M02		M03		M05	
Substâncias	P _{cm}	P _{cal}	X(%)	P _{cal}	X(%)	P _{cal}	X(%)
Bixina	10,66	10,85	1,76	8,01	-24,84	8,96	-16,00
Norbixina	11,31	12,26	8,39	8,58	-24,19	9,25	-18,20
β-Caroteno	7,48	6,07	-18,85	5,29	-29,37	6,74	-9,93
α-Caroteno	7,49	6,02	-19,61	5,27	-29,68	6,74	-9,98
Licopeno	7,18	5,30	-26,11	4,66	-35,02	6,74	-6,10
Vitamina A	14,54	15,12	3,96	11,61	-20,17	11,89	-18,21
β-Ionona	21,31	22,78	6,91	20,21	-5,15	16,67	-21,79
Xm(%)			-6,22		-24,06		-14,32
S			14,65		9,6		5,69

Métodos		M06		M07		M08	
Substâncias		P _{cal}	X(%)	P _{cal}	X(%)	P _{cal}	X(%)
Bixina		12,36	15,93	11,41	7,02	12,38	16,12
Norbixina		13,02	15,11	12,20	7,86	12,56	11,04
β-Caroteno		8,55	14,26	8,08	7,98	10,17	35,91
α-Caroteno		8,55	14,19	8,06	7,65	10,29	37,43
Licopeno		7,98	11,17	7,23	0,72	11,15	55,34
Vitamina A		16,60	14,16	15,28	5,08	16,75	15,19
β-Ionona		22,51	5,63	22,46	5,39	23,23	9,01
Xm(%)			12,92		5,96		25,72
S			3,54		2,59		17,4

M02 - JOBACK e REID (1897), M03 - CONSTANTINOU e GANI (1994), M05 - WILLMAN e TEJA (1985)
M06 - SOMAYAJULU (1989), M07 - LYDERSEN (1955), M08 - KLINCEWICZ e REID (1984),

Volume crítico: Para estimativa do volume crítico foram utilizados os métodos de JOBACK e REID (1987), CONSTANTINO e GANI (1994), SOMAAYAJULU (1989), LYDERSEN (1955) e KLINCEWICZ e REID (1984), WILLMAN e TEJA (1985). Todos os métodos estimaram bem o volume crítico, sendo que o método de KLINCEWICZ e REID (1984) teve um menor desvio em relação aos outros métodos. A Tabela G.07 mostra os resultados.

Tabela G.07 - Volume crítico estimado em g/cm³

Métodos		M02		M03		M06	
Substâncias	V _{cm}	V _{cal}	X(%)	V _{cal}	X(%)	V _{cal}	X(%)
Bixina	1275,98	1309,50	2,627	1288,40	0,973	1240,82	-2,756
Norbixina	1218,64	1251,50	2,696	1237,90	1,580	1181,80	-3,023
β-Caroteno	1893,02	1933,50	2,139	1957,50	3,406	1861,82	-1,648
α-Caroteno	1888,93	1932,50	2,307	1930,40	2,196	1862,87	-1,379
Licopeno	1959,03	2023,50	3,291	1985,40	1,346	1925,40	-1,717
Vitamina A	991,50	1013,50	2,219	1031,50	4,034	963,01	-2,873
β-Ionona	662,54	666,50	0,598	685,50	3,465	654,46	-1,220
Xm(%)			2,268		2,429		-2,088
S			0,834		1,202		0,766

Métodos		M07		M08	
Substâncias		V _{cal}	X(%)	V _{cal}	X(%)
Bixina		1249,00	-2,115	1249,00	1,271
Norbixina		1194,00	-2,022	1194,00	0,768
β-Caroteno		1837,00	-2,959	1837,00	-0,938
α-Caroteno		1839,50	-2,617	1839,50	-0,506
Licopeno		1908,00	-2,605	1908,00	-0,315
Vitamina A		966,50	-2,521	966,50	-0,858
β-Ionona		646,50	-2,421	646,50	-0,423
Xm(%)			-2,466		-0,143
S			0,319		0,838

M02 - JOBACK e REID (1987), M03 - CONSTANTINO e GANI (1994), M06 - SOMAYAJULU (1989), M07 - LYDERSEN (1955), M08 - KLINCEWICZ e REID (1984),

Pressão de vapor: A Tabela G.08 mostra os resultados dos parâmetros para as substâncias em estudo. Através da Figura G.02, onde foi feito o gráfico da pressão de vapor experimental e calculada da β -ionona, todos os métodos aproximaram bem dos dados experimentais, sendo que o método de WILLMAN e TEJA (1985) foi melhor.

Tabela G.08 - Parâmetros para a pressão de vapor

M10 - $\ln(P_{vr}) = A - B/Tr + C\ln(Tr) + DTr^6$						
	A	B	C	D	T(K)	Pv(bar)
Bixina	25,1887	25,9083	-17,8794	0,7197	303,15	5,59E-15
Norbixina	26,5557	27,3144	-19,0537	0,7587	303,15	1,90E-15
β -Caroteno	24,7778	25,4857	-17,5264	0,7079	303,15	2,00E-15
α -Caroteno	24,7778	25,4857	-17,5264	0,7079	303,15	2,00E-15
Licopeno	26,6625	27,4243	-19,1455	0,7618	303,15	4,46E-16
Vitamina A	17,4745	17,9738	-11,2525	0,4993	303,15	2,97E-09
β -Ionona	15,1805	15,6142	-9,2819	0,4337	303,15	1,76E-05
M11 - $\ln(P_{vr}) = A - B/Tr + C\ln(Tr) + DTr^6$						
	A	B	C	D	T(K)	Pv(bar)
Bixina	25,1530	25,8716	-17,8353	0,7187	303,15	5,76E-15
Norbixina	26,4253	27,1803	-18,8928	0,7550	303,15	2,11E-15
β -Caroteno	24,7736	25,4814	-17,5212	0,7078	303,15	2,00E-15
α -Caroteno	24,7736	25,4814	-17,5212	0,7078	303,15	2,00E-15
Licopeno	26,8279	27,2889	-18,9808	0,7529	303,15	2,98E-16
Vitamina A	17,7644	18,2719	-11,6181	0,5076	303,15	2,47E-09
β -Ionona	15,4948	15,9375	-9,6846	0,4427	303,15	1,58E-05
M12 - $\ln(P_{vr}) = (1/Tr)(A(1-Tr)+B(1-Tr)^{1.5}+C(1-Tr)^3)$						
Substâncias	A	B	C		T(K)	Pv(bar)
Bixina	-13,8435	4,4899	-3,2158		303,15	2,39E-10
Norbixina	-14,3857	4,6848	2,8948		303,15	2,11E-10
β -Caroteno	13,6607	4,1481	5,2189		303,15	3,73E-07
α -Caroteno	-13,6607	4,1481	5,2189		303,15	3,73E-07
Licopeno	-14,4037	4,2804	11,7799		303,15	7,73E-05
Vitamina A	-10,8196	3,6886	-8,3494		303,15	7,77E-09
β -Ionona	-9,9319	3,4573	-8,3192		303,15	1,14E-06

Tabela G.08 - Continuação

$M05 - \ln(P_{vr}) = (1/Tr)(A(1-Tr)+B(1-Tr)^{1.5}+C(1-Tr)^3+C(1-Tr)^6)$						
	A	B	C	D	T(K)	Pv(bar)
Bixina	-13,1414	5,6790	-14,1948	-25,7354	303,15	4,49E-14
Norbixina	-12,7437	5,0149	-13,0555	-25,4005	303,15	1,92E-13
β -Caroteno	-17,9414	14,9481	-29,1468	-25,8403	303,15	1,26E-20
α -Caroteno	-17,9414	14,9481	-29,1468	-25,8403	303,15	1,26E-20
Licopeno	-17,9414	14,9481	-29,1468	-25,8403	303,15	1,26E-20
Vitamina A	-10,4187	1,6956	-6,9350	-21,6761	303,15	2,55E-09
β -Ionona	-8,6625	0,3186	-3,3949	-15,3146	303,15	1,95E-05

M10 - REIDEL (1954), M11- LI et al. (1994), M12- VETERE, (1991), M05 - WILLMAN e TEJA (1985)

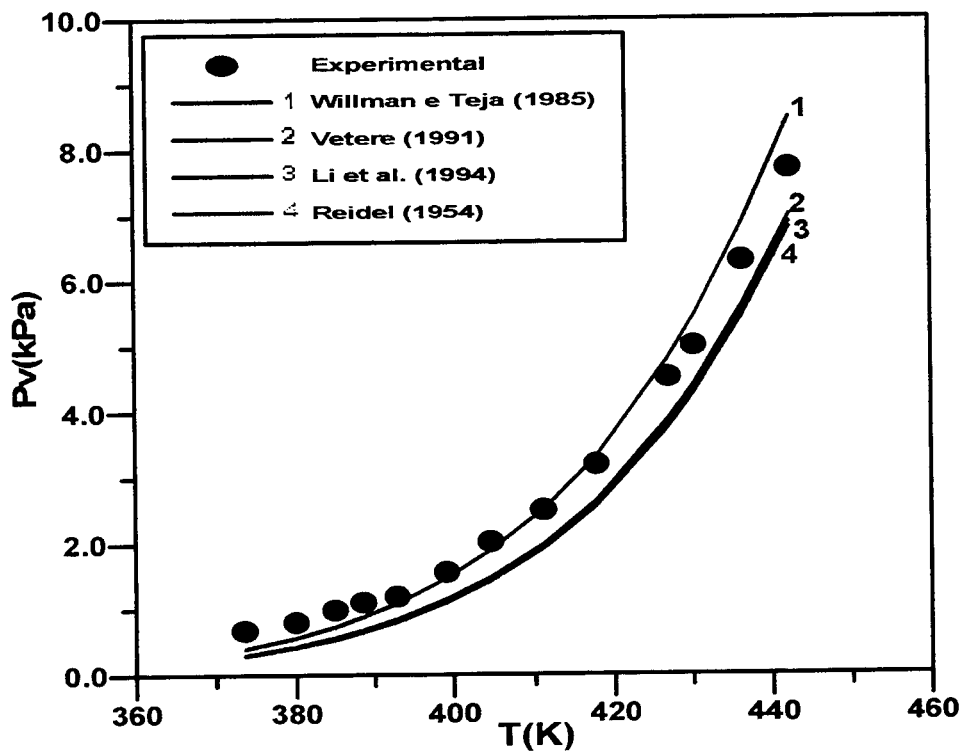


Figura G.02 - Pressão de vapor da β -Ionona em função de temperatura.

Fator acêntrico: Comparando os resultados preditos do fator acêntrico calculados pelos métodos de contribuição de grupos e métodos para a pressão de vapor, não se observa muita diferença, sendo que o método de LI *et al.*, (1994) foi que apresentou melhor resultado com relação a média de todos os métodos.

Tabela G.09 - Fator acêntrico

Métodos		M13		M14		M10	
Substâncias	w_m	w_{cal}	X(%)	w_{cal}	X(%)	w_{cal}	X(%)
Bixina	1,307	1,413	9,316	1,398	8,109	1,329	2,764
Norbixina	1,431	1,525	7,857	1,774	25,455	1,423	1,010
β -Caroteno	1,273	1,337	5,533	1,341	5,896	1,274	0,607
α -Caroteno	1,283	1,328	3,850	1,395	9,092	1,300	1,699
Licopeno	1,423	1,504	6,664	1,735	23,031	1,431	1,445
Vitamina A	0,969	1,136	24,529	1,101	20,746	0,769	-15,650
β -Ionona	0,617	0,618	-0,328	0,552	-11,008	0,635	2,382
Xm(%)			8,203		11,617		-0,820
S			7,843		12,704		6,581

Métodos		M12		M11		M05	
Substâncias		w_{cal}	X(%)	w_{cal}	X(%)	w_{cal}	X(%)
Bixina		1,173	-9,280	1,328	2,733	1,116	-13,643
Norbixina		1,249	-11,693	1,422	0,558	1,091	-22,840
β -Caroteno		1,032	-18,506	1,300	2,628	1,315	3,843
α -Caroteno		1,032	-19,243	1,300	1,699	1,315	2,904
Licopeno		1,047	-25,742	1,429	1,325	1,315	-6,724
Vitamina A		0,778	-14,729	0,796	-12,744	0,892	-2,151
β -Ionona		0,636	2,528	0,636	2,592	0,644	3,834
Xm(%)			-13,809		-0,173		-4,968
S			9,007		5,601		10,188

M10 - REIDEL (1954), M11- LI et al. (1994), M12- VETERE, (1991), M05 - WILLMAN e TEJA (1985), M13 - HAN, e PENG (1993), M14 - CONSTANTINOU *et al.* (1995).

G.03 - Conclusões

Em resumo os métodos sugeridos para estimativa das propriedades dos carotenóides são: IMMIRZI e PERINI (1977) para a densidade; o método de TSIBANOIANNIS *et al.* (1995) para a temperatura de ebulição; SOMAYAJULU (1989), LYDERSEN (1955), e KLINCEWICZ e REID (1984) para as propriedades críticas; WILLMAN e TEJA (1984) para a pressão de vapor e HAN E PENG (1993) para o fator acêntrico.

Apêndice H

**Trabalhos Apresentados em
Eventos e Publicações**

H.1 - Trabalhos Apresentados em Eventos

SILVA, G. F. e CABRAL, F. A., Modelagem do Equilíbrio de Fase na Extração dos Pigmentos do Urucum, **III Congresso Brasileiro de Corantes Naturais e II Simpósio Brasileiro sobre Urucum**, 23 a 28 de setembro de 1996, Porto Seguro, Brasil.

SILVA, G. F. e CABRAL, F. A., Estimativa das Propriedades de Carotenóides por Método de Contribuição de Grupos, **II Encontro sobre Extração Supercrítica de Produtos Naturais**, 4 a 5 de agosto de 1997, Campinas, Brasil.

SILVA, G. F. e CABRAL, F. A., Estudo da Solubilidade dos Pigmentos do Urucum em CO₂ Supercrítico, **II Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos**, 24 a 27 de março de 1998, Bahía Blanca, Argentina.

SILVA, G. F. e CABRAL, F. A., Estimativa de Propriedades de Compostos Orgânicos: Modificação do Método de Willman e Teja, **XXXVIII Congresso Brasileiro de Química**, 21 a 24 de setembro de 1998, São Luiz, Brasil.

H.2 - Trabalhos Publicados

SILVA, G. F. e CABRAL, F. A. Estimativa das Propriedades de Carotenóides por Método de Contribuição de Grupos, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 17(4), p. 456-460, Campinas, dez., 1997.

SILVA, G. F. e CABRAL, F. A. Estudo da Solubilidade dos Pigmentos do Urucum em CO₂ Supercrítico, **Anais do II Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos**, CDROM, IV30.htm, p.1-4, Bahía Blanca, mar., 1998.

SILVA, G. F.; VASCONCELLOS e CABRAL, F. A. Optmization of a system for extraction of annatto pigments with supercritical carbon dioxide. **Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids Chemistry and Materials**, p. 631-636, Nottingham, april, 1999.

VASCONCELLOS; SILVA, G. F e CABRAL, F. A. Group contribution method for estimating thermodynamical properties of carotenoids and fatty acids. **Proceedings of the 6th Meeting on Supercritical Fluids Chemistry and Materials**, p. 651-656, Nottingham, april, 1999.