



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

SOLUBILIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS EM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO

Felix Martin Carbajal Gamarra
Engenheiro Químico

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual
de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Alimentos.

Campinas - 2004

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

G14s Gamarra, Felix Martin Carbajal
Solubilidade de óleos e gorduras em dióxido de carbono
supercrítico / Felix Martin Carbajal Gamarra. – Campinas, SP:
[s.n.], 2004.

Orientador: Fernando Antonio Cabral
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Solubilidade. 2.Ácidos graxos. I.Cabral, Fernando
Antonio. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de
Engenharia de Alimentos. III.Título.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral
(Orientador)

Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira
(ZAB-FZEA-USP-Pirassununga)
(Membro)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa
(LASEFI-DEA-FEA-Unicamp)
(Membro)

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi
(DESQ-FEQ-Unicamp)
(Suplente)

Campinas, 2004

AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral* pela orientação, pela oportunidade de trabalhar nesta maravilhosa área de extração supercrítica, por compartilhar seus conhecimentos, pela liberdade e confiança no desenvolvimento do projeto.

À Deus todo poderoso, aos meus pais *Gerardo* e *Olinda* pelo amor, pela confiança, apoio e compreensão em todos os momentos!. Aos meus queridos irmãos *Kathya*, *Gerardo*, *Gisela* e *Juan Carlos* por seus conselhos e compreensões, ao meu estimado tio *Jaime* pela força que sempre me dá, à *Denise* e *Nicolle* agradeço a *Deus* por ter colocado em meu caminho a pessoas maravilhosas e muito especiais na minha vida, à família *Suassuna Lopes* ao Sr. *Sergio*, á sua esposa *Onelia* e *Mara* e toda a família por fazerem com que me sinta acompanhado em todo momento, obrigado por tudo.

A minhas amigas *Lyssa Setsuko Sakanaka* e *Patrícia Cecília Araújo Farro* pela nossa amizade, pelas palavras de incentivo, pela confiança, à minha amiga *Jenny* e Família *Hinostroza* pela nossa amizade.

Aos meus amigos da republica *Flavinho*, *Luciano*, *Roberto*, *Rodrigo* por compartilhar todo este tempo de convivência, aos colegas de estudo, que fizeram parte do meu dia *Raul*, *Sueli*, *Camila*, *César*, *Jacfiuza*, *Lucielen*, *Marcio*, *Milton*, *Paulo*, *Tatiana*, e toda a minha turma.

Ao pessoal do LASEFI da FEA; *Ari*, pela colaboração durante os ensaios feitos no laboratório à *Camila* pela orientação prestado na necessidade.

Aos professores *Dra Alessandra L. de Oliveira*, *Dr Paulo T. Vieira e Rosa* e ao *Dr Elias B. Tambourgi* pelas sugestões valiosas no Exame de Qualificação e na Teses.

A todos os bibliotecários e estagiários da biblioteca da FEA-UNICAMP, obrigada *Marlene*, *Geraldo*, *Claudia*, *Creusa*, pela ajuda preciosa e a sempre boa disposição em atender-nos! ao pessoal da Comissão de Pós-Graduação, ao *Mauro* pelo auxílio nas impressões de artigos e trabalhos!

SUMÁRIO

Índice de Figuras	<i>vii</i>
Índice de Tabelas	<i>ix</i>
Nomenclatura	<i>xi</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.Óleos e Gorduras e Fluido Supercrítico.....	4
3.2. Equação de Chrastil.....	6
3.3 Usos da Equação de Chrastil.....	8
3.4.Determinação dos parâmetros.....	9
4.MATERIAIS E MÉTODOS	12
4.1.Coleta de dados de Solubilidade de Triacilglicerois.....	12
4.2. Medida Experimental.....	12
4.3..Sistema Experimental para Medidas da Solubilidade em Fluido Supercrítico..	12
4.4. Outros Equipamentos	14
4.5. Procedimento Experimental.....	14
4.6. Cálculo da Solubilidade do óleo em CO ₂	15
4.7. Densidade do Dióxido de Carbono ρ	16
4.8.Ajuste dos Parâmetro da Equação de Chrastil.....	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	18
5.1.Seleção dos Dados de Equilíbrio.....	18
5.2. Ajuste dos dados de Solubilidade à Equação de Chrastil.....	20
6. CONCLUSÕES GERAIS.....	36
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	37
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
ANEXOS	45
ANEXO A .- Coletânea de Dados Experimentais Seleccionados da Literatura para os	

sistemas em estudo.....	45
ANEXO B .- Solubilidade de Óleos e Gorduras Calculada Pela Equação Chrastil.....	60
ANEXO C.- V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos. Florianópolis, SC, Brasil, 2004.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1	Sistema experimental.....	13
Figura 5.1	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da tricaprilina em dióxido de carbono supercrítico.....	22
Figura 5.2	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da trilaurina em dióxido de carbono supercrítico.....	22
Figura 5.3	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da trimiristina em dióxido de carbono supercrítico.....	23
Figura 5.4	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico	23
Figura 5.5	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da triestearina em dióxido de carbono supercrítico.....	24
Figura 5.6	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da trioleína em dióxido de carbono supercrítico.....	24
Figura 5.7	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trilaurina e tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico.....	25
Figura 5.8	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trimiristina e tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico.....	25
Figura 5.9	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trilaurina e trimiristina em dióxido de carbono supercrítico.....	26
Figura 5.10	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trioleína e tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico	26
Figura 5.11	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trimiristina, tripalmitina e trilaurina em dióxido de carbono supercrítico.....	27
Figura 5.12	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da semente de groselha em dióxido de carbono supercrítico.....	27
Figura 5.13	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da semente de uva em dióxido de carbono supercrítico.....	28
Figura 5.14	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da semente de canola em	

	dióxido de carbono supercrítico.....	28
Figura 5.15	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da palma cru em dióxido de carbono supercrítico.....	29
Figura 5.16	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da semente de soja em dióxido de carbono supercrítico.....	29
Figura 5.17	Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade de palma refinada em dióxido de carbono supercrítico.....	30
Figura 5.18	Comparação das solubilidades entre os triacilglicerois em função da densidade a 313,15 K.....	32
Figura 5.19	Comparação das solubilidades entre os triacilglicerois em função da densidade a 353,15 K.....	32

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1	Sistemas estudados.....	18
Tabela 5.2	Ajuste dos dados à equação de Chrastil.....	20
Tabela 5.3	Valores calculados de solubilidade (g soluto/kgCO ₂) de 313,15K e $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$	33
Tabela 5.4	Valores calculados de solubilidade (g soluto/kgCO ₂) de 353,15K e $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$	33
Tabela 5.5	Ajuste dos dados à equação de Chrastil considerando $k = 10,5$	34
Tabela A.1	Sistemas estudados.....	46
Tabela A.2	Sistema CO ₂ – Tricaprilina (CCC).....	47
Tabela A.3	Sistema CO ₂ – Trilaurina (LLL).....	48
Tabela A.4	Sistema CO ₂ – Trimiristina (MMM).....	49
Tabela A.5	Sistema CO ₂ – Tripalmitina (PPP).....	50
Tabela A.7	Sistema CO ₂ – Triestearina (EEE).....	51
Tabela A.8	Sistema CO ₂ – Trioleina (OOO).....	52
Tabela A.9	Sistema CO ₂ – Mistura Trilaurina e Tripalmitina (LLL / PPP).....	53
Tabela A.10	Sistema CO ₂ – Mistura Trimiristina e Tripalmitina (MMM / PPP)...	53
Tabela A.11	Sistema CO ₂ – Mistura Trilaurina e Trimiristina (LLL / MMM).....	54
Tabela A.12	Sistema CO ₂ – Mistura Trilaurina/Trimiristina e Tripalmitina (LLL/ MMM/PPP).....	54
Tabela A.13	Composição do Óleo da semente de Groselha.....	55
Tabela A.14	Sistema CO ₂ – Óleo da semente de Groselha.....	55
Tabela A.15	Composição do Óleo da semente de Uva.....	56
Tabela A.16	Sistema CO ₂ – Óleo da semente de Uva.....	56
Tabela A.17	Composição do Óleo da semente de Canola.....	57
Tabela A.18	Sistema CO ₂ – Óleo da semente de Canola.....	57
Tabela A.19	Composição do Óleo de Palma Cru.....	58
Tabela A.20	Sistema CO ₂ – Óleo de Palma Cru.....	58
Tabela A.21	Composição do Óleo de Soja.....	59

Tabela A.22	Sistema CO ₂ – Óleo da semente de Soja.....	59
Tabela B.01	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Tricaprilina...	61
Tabela B.02	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Trilaurina.....	62
Tabela B.03	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Trimiristina...	62
Tabela B.04	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Tripalmitina..	63
Tabela B.06	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Triestearina...	64
Tabela B.07	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Trioleína	65
Tabela B.09	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Mistura Trilaurilina e Tripalmitina.....	66
Tabela B.10	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Mistura Trimiristina e Tripalmitina (M-M-M / P-P-P).....	66
Tabela B.11	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Mistura Trilaurina e Trimiristina.....	67
Tabela B.12	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Mistura Trilaurina, Trimiristina e Tripalmitina.....	67
Tabela B.13	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Mistura Tripalmitina e Trioleína.....	68
Tabela B.14	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Óleo da semente de Groselha.....	69
Tabela B.15	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Óleo da semente de Uva.....	70
Tabela B.16	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Óleo da semente de Canola.....	70
Tabela B.17	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Óleo da Palma Cru.....	71
Tabela B.18	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Óleo da semente de Soja.....	72
Tabela B.19	Ajuste pela equação de Chrastil para o sistema CO ₂ – Óleo de Palma refinada.....	72

NOMENCLATURA

A	Parâmetro a T constante de Chrastil (1982)	-
a	Parâmetro da equação de Chrastil (1982)	-
a	Parâmetro da equação de Sthal (1978)	-
b	Parâmetro da equação de Chrastil (1982)	-
C	Solubilidade do óleo	g/L
d₁...d_n	Volumes da alíquota para diluição do extrato	-
k	Parâmetro da equação de Chrastil (1982)	-
k_{aij}	Parâmetro de interação binária	-
k_{bij}	Parâmetro de interação binária	-
m	Massa de sementes	g.
m	Parâmetro da equação de Stahl (1978)	-
M_o	Massa dos resíduos do extrato	g.
P	Pressão	MPa
P^v	Pressão de vapor	-
S	Solubilidade do óleo	g/L
T	Temperatura	K
V	Volume	mL
V₁...V_n	Volumes de diluição do extrato	mL
V_c	Volume do coletor	mL
V_e	Volume da alíquota do extrato	mL
V_m	Volume molar da mistura	Cm ³
X	Fração molar do óleo	-
X_i, x_j	Fração molar do componente i e j da fase pesada	-
$\bar{Y}$	Solubilidade do óleo e triacilglicerois	g/kg
$\bar{Y}$	Solubilidade do óleo e triacilglicerois	kg/kg

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Autor – Felix Martin Carbajal Gamarra

Título-Solubilidade de Óleos e Gorduras em Dióxido Carbono Supercrítico

Orientador – Prof. Dr Fernando Antonio Cabral

Departamento de Engenharia de Alimentos – DEA, FEA – Unicamp, Campinas, 2004

RESUMO

Os processos de separação, que usam como solvente o dióxido de carbono supercrítico mereceram destaque especial como alternativa aos processos convencionais de separação (destilação, extração líquido-líquido extração sólido - líquido).

O produto final assim obtido é isento de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos organismos de saúde e é de excelente qualidade. Para ampliar a gama de aplicações industriais e para melhorar o desempenho da separação, é necessário um maior conhecimento das propriedades dos compostos, e saber como correlacioná-las com a temperatura e pressão. Neste sentido, o conhecimento da solubilidade de solutos no solvente em questão, é uma das propriedades mais importantes. A solubilidade de um material puro em dióxido de carbono supercrítico é um pré-requisito para prever a eficiência da separação. Devido à grande variedade de compostos de interesse na área de alimentos e a baixa disponibilidade de dados na literatura, é de grande interesse ter a disposição uma metodologia que possibilite a estimativa de solubilidade de um composto conhecendo-se apenas a sua estrutura e composição. Este trabalho teve por objetivo obter dados de solubilidade de óleos e gorduras em dióxido de carbono supercrítico (coletados da literatura e medidos experimentalmente). Sabendo-se sua composição em ácidos graxos, correlacionar seus valores de solubilidade em função da temperatura e pressão (ou temperatura e densidade) pela equação de Chrastil (1982). Os parâmetros da equação de Chrastil foram obtidos por ajuste estatístico. Os parâmetros k , a e b da equação de Chrastil foram correlacionados com a composição de ácidos graxos e diferença de composição nos triacilgliceróis.

Palavras Chave: solubilidade, equação de Chrastil, ácidos graxos, triacilgliceróis, extração supercrítica.

MASTER THESIS

Author – Felix Martin Carbajal Gamarra

Title-Solubilidade de Óleos e Gorduras em Dióxido Carbono Supercrítico

Major Professor – Prof. Dr Fernando Antonio Cabral

**Department of Food Engineering (DEA), College of Food Engineering (FEA),
Unicamp, Campinas, 2004**

ABSTRACT

Separation processes using supercritical carbon dioxide as solvent, represents an excellent alternative to other separation processes (ex. distillation, liquid-liquid extraction and solid-liquid extraction), once the final product is free of residues, organic solvents, has generally recognized as safe and has good quality. To increase industrial applications and to improve this separation process, knowledge on the properties of various compounds is necessary, as well as the correlation among these properties, the temperature and pressure. Among these properties, solubility of the solutes in carbon dioxide is one of the most important information. Due to the great variety of interesting compounds existing in the field of food, and since literature references about this theme is few, a methodology that permit us estimate the solubility of a compound, by only knowing its composition, would be of great interest. Considering the previously exposed, the objective of this work was to obtain solubility data of oils and fats in supercritical carbon dioxide (obtained of literature and experimentally) by knowing its fatty acids composition. We also correlated these data as a function of temperature and pressure (or temperature and density) by Chrastil's equation (1982). The Chrastil equation parameters were obtained by statistics adjustments. Parameters k , a and b of the equation were correlated to fatty acids composition and no difference in the composition of triacylglycerols were noticed.

Key words: solubility, Chrastil equation, fatty acids, triacylglycerols, and supercritical extractio

1. INTRODUÇÃO

Óleos vegetais são basicamente constituídos por triacilglicerois cobrindo uma vasta faixa de massas moleculares e número de insaturações. Estas características determinam as propriedades físicas do óleo que são importantes para usos específicos. Há interesse em fracionar óleos para obtenção de produtos naturais com especificações particulares. Processos convencionais de extração ou de fracionamento do óleo, tais como extração com hexano ou fracionamento por destilação traz, o inconveniente de produzir produtos com resíduos de solvente ou degradados pelo emprego de altas temperaturas.

Nas últimas décadas, os processos de separação, que usam como solvente o dióxido de carbono no estado denso (como líquido ou como fluido supercrítico) mereceram destaque especial, pois é uma alternativa aos processos convencionais de separação de compostos oriundos de materiais biológicos e de interesse na área de alimentos. A extração supercrítica é uma operação unitária de separação que explora as propriedades dos solventes acima de seus pontos críticos para extrair ou separar componentes de uma mistura. Esta técnica, usando o dióxido de carbono, apresenta vantagens em relação aos processos tradicionais de separação, pois o dióxido de carbono é inerte, atóxico e de baixo custo. Quando o sistema é despressurizado o CO_2 torna-se um gás, sem poder de solvatação, podendo ser separado facilmente dos produtos extraídos. Sua temperatura crítica de 31°C é relativamente baixa, portanto condições amenas de temperatura podem ser aplicadas a produtos termolábeis.

Atualmente as aplicações industriais mais comuns são a decafeinação de café (Zozel, 1974) e a extração de lúpulo (Laws, 1980).

Sabe-se que a solubilidade de triacilglicerois em CO_2 supercrítico está relacionada à temperatura, pressão e estrutura molecular, esta transcrita em termos de massa molar e

insaturação nas cadeias de seus ácidos graxos. O fracionamento de triacilgliceróis pode ser focado na diferença de solubilidade dos diferentes triacilgliceróis presentes em uma mistura complexa. Dados experimentais envolvendo material graxo pode ser visto nos trabalhos de (Mohamed *et al.* 2000, Mohamed *et al.* 1998, Foster *et al.* 1993), fracionamento de ácidos graxos e produtos correlatos (Bamberger *et al.* 1988; Bharath *et al.* 1989; Nilsson *et al.* 1991; Brunetti *et al.* 1989; Liang *et al.* 1991; Liong *et al.* 1992; Bharath *et al.* 1992; Maheswari *et al.* 1992; Nilsson *et al.* 1993, Araújo, 1997), triacilgliceróis (Ribeiro *et al.* 1995; Araújo e Meireles, 2000).

Com base nestas informações, pretende-se neste trabalho, levantar dados de solubilidade de triacilgliceróis puros ou de suas misturas, complementar informações com dados experimentais, correlacionando-os pela equação de Chrastil (1982). Verificando assim possibilidade de correlacionar os parâmetros da equação com a composição dos ácidos graxos do óleo.

2. OBJETIVOS

2.1 *Objetivos Gerais*

Correlacionar a solubilidade de óleos em CO₂ supercrítico com a sua composição em ácidos graxos.

2.2 *Objetivos Específicos*

- Coletar dados experimentais da literatura de solubilidade de triacilglicerois puros (triestearina, tripalmitina, trioleína, trilaurina, etc) em dióxido de carbono supercrítico.
- Coletar dados experimentais da literatura de solubilidade de óleos e gorduras (palma, canola, uva, groselha, soja) em dióxido de carbono supercrítico.
- Medir dados de equilíbrio de sistemas de composição conhecida, 1) óleo de palma, 2) mistura de triacilglicereois (trioleína e tripalmitina) em dióxido de carbono supercrítico.
- Correlacionar os dados de solubilidade em função da temperatura e densidade pela equação de Chrastil.
- Verificar a possibilidade de relacionar os parâmetros da equação de Chrastil com a composição em ácidos graxos (contribuição das diferentes moléculas de ácidos graxos constituintes do óleo).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos, Gorduras e Fluido Supercrítico.

Tem sido demonstrado o enorme interesse no desenvolvimento da extração com CO₂ supercrítico na indústria de óleos e gorduras através de inúmeras publicações que envolvem o assunto.

A extração supercrítica tem diversas vantagens, como alta eficiência de separação e baixa susceptibilidade a oxidação e tem sido utilizada para isolar lipídeos desde 1970 (Rizvi, 1986). O CO₂ supercrítico substitui com vantagem os solventes tradicionais e permite um processo mais rápido de extração, eliminando diversas etapas do processo convencional (Araújo, 1997). Para a extração de óleos de sementes, esta técnica também se mostrou adequada, pois o óleo extraído não contém fosfolipídeos e outras substâncias complexas, como acontece no processo tradicional de extração com hexano, portanto, não requer uma etapa de degomagem no refino (Brunetti *et al.* 1989).

Como na separação de ésteres alquílicos derivados de óleo de peixe (Krukonis, 1988 e Nilsson, 1988), remoção de mono e diglicerídeos de triacilgliceróis (Nilsson, *et al.* 1991), deacidificação de óleo de palma (Brunner, 1992), e de oliva, (Brunetti *et al.* 1989), separação de ácidos graxos polinsaturados, os chamados ácidos ω -3. Os ácidos graxos poli-insaturados, e especialmente os ω -3, ácidos eicosapentaenóico, EPA (C20:5) e o ácido docosahexaenóico, DHA (C22:6), tornaram-se famosos devido às suas propriedades nutricionais e terapêuticas (Araújo, 1997; Bharath *et al.* 1989; Liong *et al.* 1992). São atribuídas a estas substâncias a capacidade de diminuir o nível de colesterol no sangue.

O CO₂ supercrítico oferece grandes possibilidades de concentrar seletivamente estes ácidos graxos, quando o óleo é esterificado e o processo de fracionamento é empregado para separar os ésteres etílicos ou metílicos.

A solubilidade é a máxima quantidade que um soluto pode se dissolver em um solvente para uma determinada condição de temperatura e pressão. Esta propriedade é função da densidade e da temperatura do solvente. Para condições supercríticas a solubilidade em geral aumenta com o aumento da densidade do solvente e com a temperatura.

Na área de alimentos, dados experimentais de propriedades termodinâmicas de interesse publicados na literatura são muito escassos, e por vezes, não confiáveis. Desta forma tem-se tentado desenvolver métodos que possam prever a solubilidade dos compostos de interesse.

Dois métodos têm sido utilizados para tratar os dados de solubilidade a pressões elevadas:

(1) correlacionando os dados experimentais pelo ajuste à equação de Chrastil e (2) empregando o modelo termodinâmico de equilíbrio de fases com uso de equações de estado.

O modelo Termodinâmico de equilíbrio de fases (igualdade de fugacidades dos componentes nas diferentes fases), emprega equações de estado (EOS, da acrossemia inglês, Equation of State) para representar as propriedades PVT (Pressão, Volume molar Temperatura) das substâncias no cálculo das fugacidades de todos os componentes da mistura fluida. Este método comumente denominado método (Φ - Φ) emprega uma única equação de estado para representar as propriedades PVT de qualquer fase fluida (líquidos, gases e fluidos supercríticos).

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

A interação entre o solvente e o soluto é normalmente descrita em termos de um parâmetro de interação, K_{aij} , obtido pelo ajuste do modelo a dados binários experimentais do equilíbrio.

3.2 Equação de Chrastil

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

De acordo com Chrastil, as moléculas do soluto se associam com as moléculas do fluido supercrítico com a formação de um complexo que está em equilíbrio com o fluido. Assim desse modo pode-se calcular a concentração de equilíbrio. Em um caso ideal, no qual uma molécula de um soluto A se associa com k moléculas do solvente (fluido supercrítico) B, para formar uma molécula do complexo AB_k em equilíbrio com o sistema, pode-se escrever:



$$K = \frac{[AB_k]}{[A][B]^k} \quad (3.2)$$

$$\ln K + \ln[A] + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.3)$$

Onde:

$[A]$ é a concentração molar de vapor do soluto, $[B]$ é a concentração molar do solvente, e $[AB_k]$ é a concentração molar do soluto no solvente, K é a constante de equilíbrio que pode ser expressa como $K = \Delta H_{solv} / RT + q_s$, onde ΔH_{solv} é o calor de solvatação, e q_s é uma constante. A concentração do soluto $[A]$, pode ser aproximada pela equação de Clapeyron - Clausius: $\ln[A] = \Delta H_{vap} / RT + q_v$, onde ΔH_{vap} é o calor de vaporização do soluto, e q_v é uma constante. Usualmente, $[A] \ll [AB_k]$. Assim, combinando estas expressões em (3.3), temos:

$$\ln k = \ln \left(\frac{\Delta H_{solv}}{RT} + q_s \right); \quad \ln A = \ln \left(\frac{\Delta H_{vap}}{RT} + q_v \right) \quad (3.4)$$

$$\Delta H / RT + q + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.5)$$

$$\ln[k] = \ln[A] + k \ln[B] = \ln[AB_k] \quad (3.6)$$

Onde;

$$\Delta H_{solv} \text{ é o calor total de reação, } \Delta H = \Delta H_{sol} + \Delta H_{vap}, \quad \text{e} \quad q = q_s + q_v$$

Se as concentrações e a densidade do gás forem expressas em (g/L), e, nestas novas unidades, definido C como sendo a concentração do soluto no solvente (g/L), e ρ a densidade do fluido (g/L), então $[AB_k] = C / (M_A + kM_B)$, e $[B] = \rho / M_B$, onde M_A e M_B são as massas molares do soluto e solvente, respectivamente. A partir daí, chegou-se a:

$$\frac{\Delta H}{RT} + q + k \ln \rho - k \ln M_B = \ln C - \ln(M_A + kM_B) \quad (3.7)$$

E finalmente:

$$C = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (3.8)$$

Onde:

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

3.3 Usos da Equação de Chrastil

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

Diversos trabalhos publicados utilizaram a equação de Chrastil e correlacionaram com sucesso dados experimentais de solubilidade das mais diversas substâncias em dióxido de carbono supercrítico. Pode-se citar: Li *et al.* (1991) para teobromina e cafeína; Fathi *et al.* (1998) a utilizou para antraquinonas; Tsai e Tsai (1995) para isômeros de ácidos metil bezóico; Reverchon *et al.* (1995) para hidrocarbonetos de alto peso molecular. Vetere, em 1998, utilizou a equação de Chrastil para correlacionar dados de sólidos em dióxido de carbono supercrítico.

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

Segundo Vasconcellos e Cabral (2001), ao utilizar a equação de Chrastil, esta foi eficiente para a previsão de solubilidade de ácidos graxos, ésteres e triacilgliceróis em dióxido carbono supercrítico. Estes autores sugerem que é possível gerar dados pseudoexperimentais com os parâmetros calculados através da contribuição de grupos e

assim obter o parâmetro de interação Kaij da equação de Peng – Robinson para ácidos graxos.

Com o objetivo de correlacionar os parâmetros da equação de Chrastil com os grupos moleculares do soluto para o caso específico de solubilidade de compostos graxos em dióxido de carbono supercrítico, Vasconcellos e Cabral (2001) definiram grupos moleculares para componentes graxos (ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos) que foram correlacionados aos parâmetros da equação de Chrastil na forma:

$$q(i) = P_0 + \sum_{j=1}^{NG} (\Delta q)_j \quad (3.9)$$

Onde; $q(i)$, são os parâmetros k , a e b da equação de Chrastil obtido pelo ajuste aos dados experimentais.

P_0 é uma constante determinada para cada parâmetro

$(\Delta q)_j$ é a contribuição de cada grupo da molécula (Δk , Δa , Δb) dos parâmetros de q .

Ao se comparar predição da solubilidade usando os parâmetros calculados por contribuição de grupos e ajustados diretamente aos dados experimentais, foi verificado que os desvios médios foram baixos para ambos casos, e os desvios em módulo foram mais altos para os parâmetros calculados por contribuição de grupos que para os ajustados aos pontos experimentais. (como era esperado), mas mesmo assim, não foram muitos elevados, o que encoraja a ampliação deste método a outros sistemas. (Vasconcellos e Cabral, 2001).

3.4 Determinação dos parâmetros

Os parâmetros k , a e b , são obtidos pelo ajuste da equação (3.8) aos dados experimentais de solubilidade, Maheshwari *et al.* (1992), reescreveram a equação (3.10), de uma forma mais conveniente para se trabalhar em termos da fração mássica:

$$\ln \bar{Y} = (k-1)\ln \rho + \left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (3.10)$$

Onde $\bar{Y}$ é a solubilidade (kg soluto/kg CO₂) e os outros termos são os mesmo definidos anteriormente.

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

Estudos feitos por Silva (1999), revelam que é preferível obter os parâmetros por regressão linear, a obtê-los diretamente de sistemas não lineares. Isto se deve ao fato de que os programas de ajuste ou métodos de minimizar uma função objetiva definida convenientemente podem admitir vários pontos de mínimos locais, fornecendo assim, diferentes conjuntos de três parâmetros que aparentemente ajustam bem a equação.

Então, torna-se um problema decidir qual dos conjuntos de resposta é o mais adequado.

Quando se faz a regressão linear, os parâmetros obtidos mostram-se fisicamente mais coerentes.

Segundo esta sugestão, fazendo-se a regressão linear do logaritmo da solubilidade Y , pelo logaritmo da densidade ρ , para dados de solubilidade obtidos a temperatura constante, determina-se o parâmetro k . De acordo com a equação (3.10)

$$(k-1) = \text{coef. Angular} \quad (3.11)$$

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

Uma vez obtido k , é possível obter os parâmetros a e b . lembrando que o coeficiente linear da equação (3.10) é:

$$CL = \left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (3.12)$$

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

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 *Coleta de dados de Solubilidade de Triacilglicerois*

Buscou-se na literatura científica, dados de equilíbrio de sistemas constituídos de triacilglicereol e dióxido de carbono supercrítico. Os dados selecionados estão relacionados na tabela A, Apêndice A.

4.2 *Medida Experimental*

Mediu-se experimentalmente a solubilidade de dois sistemas:

- 1) Óleo de palma – CO₂;
- 2) Mistura de tripalmitina / trioleína – CO₂;

Cilindro contendo 18 kg de dióxido de carbono, pureza 99%, foram fornecidos pela *White Martins*

4.3 *Sistema Experimental para Medida da Solubilidade em Fluido Supercrítico*

A Figura 4.1 mostra de forma esquemática o sistema experimental que foi empregado neste trabalho, que consta de:

- **Um cilindro sifonado de CO₂ (1)**, com capacidade para 36,9 litros, contendo **18kg de CO₂**.
- **Válvulas (2, 4, 9, 12, 15 e 18)**, tipo agulha, fabricadas pela *Autoclave Engineers*, e uma válvula micrométrica (17).
- **Manômetros tipo Bourdon (3)**, fabricado pela Record, 60 mm de diâmetro, escala 0 – 250 kgf/cm², precisão 2,5%, e **manômetros tipo Bourdon (10 e 13)** fabricados pela *Record*, 150 mm de diâmetro, escala 0 – 500 bar, precisão 0,5%.

- **Banho Termostatizado (6)**, Modelo 1210 – 30 – Cole Parmer Instrument, **banho termostatizado, (22)**, usado para controlar a temperatura do sistema, fabricado pela *Suprilab*, dimensões 30x40x100 cm, aquecimento até 100 °C.
- **Trocador de Calor (5)**, fabricado pela *Suprilab*, com seis metros de tubo interno em espiral e **camisa (7)** para resfriamento do cabeçote da bomba.
- **Bomba de alta pressão HPLC (8)**, modelo AA 100S, fabricado por Edex material Pump **bomba Peristáltica (20)**, Pump System – Cole Parmer Instrument Company.
- **Reservatório (11)**, fabricado pela *Suprilab*, capacidade 500 ml, pressão máxima 450 bar.
- **Extrator (14)**, fabricado pela *Suprilab*, capacidade de 100ml, pressão máx 450 bar,
- **Coletor (16)**, compreendendo espaços entre as válvulas (15, 17 e 18) feito de um tudo de aço inoxidável 316 e 1/4” de diâmetro interno e **coletor de extrato (21)**.

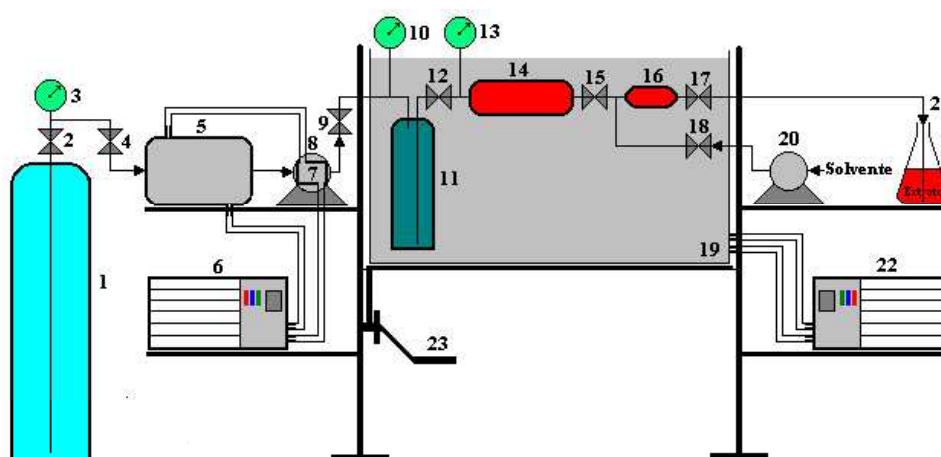


Figura 4.1- Representação Esquemática do Sistema experimental

4.4 *Outros Equipamentos*

Foram usados os seguintes equipamentos e material de laboratório: balança analítica *Sartorius*, modelo A200S, precisão 0,0001g; estufa *Napco*, vacuum oven modelo 5831 capela, dessecador além de termômetro, ferramentas em geral, cronômetro e vidraria em geral.

4.5 *Procedimento Experimental*

O **volume do coletor Vc** (16), foi determinado, pesando-se o sistema constituído pelo coletor (16) e as válvulas (15, 17 e 18). O sistema foi imediatamente seco em estufa. Em seguida, encheu-se com água destilada e pesou-se novamente. Pela diferença de peso do sistema com água e vazio, pôde-se calcular o volume do coletor.

O procedimento experimental consistiu em promover o contato entre esferas de vidro contendo óleo de palma ou triacilglicereois com o CO₂ na forma estática e em condições preestabelecidas de temperatura e pressão, até que o sistema atinja o estado de equilíbrio de fases. As condições de estudo para determinar as solubilidades do óleo de palma refinado e da mistura de trioleína com tripalmitina em CO₂ foram: temperaturas de 40, 50 e 60°C e pressões de 200, 250, 300 e 350 bar.

A temperatura foi controlada pelo banho termostaticado (22) e o controle da pressão, pelo acionamento da bomba de alta pressão (8), mantendo-se a válvula (9) aberta e a (15) fechada.

Após atingido o equilíbrio, parte do extrato (contido no extrator 14) foi transferido ao coletor (16) de volume conhecido (10 ml). O coletor foi despressurizado abrindo-se cuidadosamente a válvula (17), borbulhando os vapores de CO₂ em um erlenmeyer (21) contendo hexano como solvente.

Após a despressurização, a válvula (18) foi aberta e o interior do coletor foi lavado com hexano por meio de uma bomba peristáltica (20). Por fim, o volume do extrato (em 21) é completado numa proveta até volume desejado (V=volume do extrato que contém o óleo extraído e dissolvido em hexano).

4.6 *Cálculo da Solubilidade do óleo em CO₂*

Pesou-se um volume (Ve) de hexano do extrato contendo todos os componentes extraídos, secou-se em estufa a 105°C por 8 horas e pesou-se a massa final. O cálculo da solubilidade em massa de soluto por massa de dióxido de carbono, foi obtida pela expressão:

$$\bar{Y} = \left[\frac{Mo \left(\frac{V}{Ve} \right)}{Vc} \right] * \frac{1}{\rho} \quad (4.1)$$

Onde:

$\bar{Y}$ = Solubilidade em g solutos / g de CO₂

Mo = Massa total (g) de solutos obtida da alíquota de extrato Ve

V = Volume total do extrato (ml)

Ve = Volume de extrato usado (ml)

Vc = Volume do coletor (ml)

ρ = Densidade do CO₂ (g/ml) nas condições operacionais (T, P)

4.7 Densidade do dióxido de carbono ρ

Como a fase leve do equilíbrio para os sistemas em estudo é pouco concentrada em soluto, pode-se considerar que as propriedades desta fase leve sejam iguais às do CO₂. No caso, a propriedade de interesse é a densidade:

$$\rho_{\text{fase leve}}(T, P) \cong \rho_{\text{CO}_2}(T, P)$$

Os valores de densidade do CO₂ nas diferentes condições de temperatura e pressão foram calculadas através de um programa computacional (Silva, 1999) que utiliza a equação de Huang *et al.* (1995). Esta equação reproduz valores experimentais da IUPAC (Angus *et al.* 1976).

4.8 Ajuste dos Parâmetros da Equação de Chrastil

Chrastil (1982), propôs uma equação que relaciona a solubilidade do soluto S (kg/m³) com a densidade ρ (kg/m³) do fluido e a temperatura T (K) do sistema, escrita na forma:

$$S = \rho^k \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (4.2)$$

onde;

k , a e b são parâmetros determinados por ajuste da equação aos dados experimentais de solubilidade.

Outra maneira conveniente de se expressar a solubilidade é através da solubilidade em fração mássica $\bar{Y}$ (kg soluto / kg solvente) = $S(\text{kg soluto/m}^3) / \rho(\text{kg solvente/m}^3)$.

$$\bar{Y} = \rho^{k-1} \exp\left(\frac{a}{T} + b\right) \quad (4.3)$$

Primeiramente faz-se o ajuste para cada isoterma.

$$S = \rho^k \exp(A) \quad (4.4)$$

$$\text{ou} \quad \ln(S) = k \cdot \ln(\rho) + A \quad (4.5)$$

$$\text{ou} \quad \ln(\bar{Y}) = (k - 1) \cdot \ln(\rho) + A \quad (4.6)$$

onde:

$A = (a/T + b)$ é um parâmetro dependente apenas da temperatura para cada sistema.

Fazendo-se os gráficos $\ln(S)$ versus $\ln(\rho)$ para determinar a , b e determinar os parâmetros k e

$A = f(T)$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Seleção dos Dados de Equilíbrio

Na Tabela 5.1 relacionou-se os sistemas considerados, que são aqueles cujos dados experimentais foram encontrados na literatura ou medidos (vide Anexo A e B).

Tabela 5.1. Sistemas estudados.

Sigla	Sistema
C-C-C	CO ₂ -tricaprilina
L-L-L	CO ₂ -trilaurina
M-M-M	CO ₂ -trimiristina
P-P-P	CO ₂ -Tripalmitina
E-E-E	CO ₂ -triestearina
O-O-O	CO ₂ -Trioleína
L-L-L / P-P-P	CO ₂ -Trilaurina/Tripalmítina
M-M-M / P-P-P	CO ₂ -Trimiristina/Tripalmítina
L-L-L / M-M-M	CO ₂ -Trilaurina/Trimiristina
P-P-P / O-O-O	CO ₂ -Tripalmitina/Trioleína
L-L-L / M-M-M / P-P-P	CO ₂ -Trilaurina/Trimiristina/Tripalmítina
Óleo de groselha	CO ₂ -óleo da semente de groselha
Óleo de uva	CO ₂ -óleo da semente de uva
Óleo de canola	CO ₂ -óleo da semente de canola
Óleo de palma	CO ₂ -óleo de palma bruto
Óleo de soja	CO ₂ -óleo da semente de soja
Óleo de palma	CO ₂ -óleo de palma refinada

Observação: C=C8:0, L=C12:0, M=C14:0, P=C16:0, E=C18:0, O=C18:1

Todos os dados de solubilidade coletados da literatura foram reescritos em termos de fração mássica, $\bar{Y}$ (kg soluto / kg CO₂).

Foram construídos gráficos dos valores de solubilidade $\bar{Y}$ (kg soluto / kg CO₂) em função da densidade ρ , em escala logarítmica. Apresentaram discrepâncias entre os valores experimentais obtidos por diferentes pesquisadores, e com o intuito de selecionar os valores mais coerentes, optou-se, inicialmente, pela visualização gráfica dos dados de solubilidade.

Ocorreu, algumas vezes, que para uma mesma substância, à mesma condição de temperatura e pressão, os valores experimentais de solubilidade mostravam-se bem diferentes. Então para fazer o ajuste dos parâmetros foi necessário descartar alguns dados. De uma forma geral, Maheshwari *et al.* (1992) concluíram que a variabilidade nos dados de solubilidade pelos diferentes grupos de pesquisa, deveu-se aos diferentes graus de pureza da amostra. Assim, essa diferença, ou aparente contradição nos dados, ressalta a importância da pureza da amostra. A impureza pode agir tanto para aumentar como para diminuir a solubilidade da molécula de interesse.

Chrastil (1982) encontrou valores de solubilidade da tripalmitina com (99% de pureza) bem maiores que as encontradas por Bamberger *et al.* (1988), que trabalharam com (90% de pureza). Outros trabalhos, como, Skerget *et al.* (1995) não declaram a pureza de suas amostras. Quando os dados de alguns autores apresentaram valores muito diferentes dos demais, estes foram descartados. Por exemplo, Ribeiro e Bernardo Gil (1995) apresentaram valores muito baixos para trioleína comparados com os de Weber *et al.* (1999) e de Cheng *et al.* (2000). De uma maneira geral, procurou-se manter a maior quantidade possível de dados.

5.2 Ajuste dos dados de Solubilidade à Equação de Chrastil

A Tabela 5.2 relaciona todos os ajustes obtidos para todos os sistemas na forma:

$$\ln(\bar{Y}) = (k - 1) \cdot \ln(\rho) + A \quad (5.1)$$

Nas figuras 5.3 a 5.19 comparou-se os valores com o ajuste para cada sistema e temperatura.

Tabela 5.2 Ajuste dos dados à equação de Chrastil

Sistema	T(K)	$\ln(\bar{Y}) = (k - 1) \cdot \ln(\rho) + A$
CO ₂ -tricaprilina	313,15	$\ln \bar{Y} = 7,9343 \ln \rho - 55,13$
	353,15	$\ln \bar{Y} = 8,7826 \ln \rho - 59,60$
	393,15	$\ln \bar{Y} = 6,9257 \ln \rho - 46,92$
CO ₂ -trilaurina	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,4658 \ln \rho - 67,37$
CO ₂ -trimíristina	313,15	$\ln \bar{Y} = 6,1478 \ln \rho - 46,65$
CO ₂ -tripalmitina	313,15	$\ln \bar{Y} = 10,1880 \ln \rho - 76,84$
	333,15	$\ln \bar{Y} = 8,2008 \ln \rho - 59,40$
	353,15	$\ln \bar{Y} = 9,9258 \ln \rho - 70,54$
CO ₂ -triestearina	333,15	$\ln \bar{Y} = 9,6190 \ln \rho - 69,91$
	353,15	$\ln \bar{Y} = 9,4670 \ln \rho - 67,88$
CO ₂ -trioleína	333,15	$\ln \bar{Y} = 10,1380 \ln \rho - 73,29$
	353,15	$\ln \bar{Y} = 12,1370 \ln \rho - 87,12$
CO ₂ -Trilaurina/Tripalmítina	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,9577 \ln \rho - 70,74$
CO ₂ -Trimiristina/Tripalmítina	313,15	$\ln \bar{Y} = 8,5252 \ln \rho - 62,79$
CO ₂ -Trilaurina/Trimiristina	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,4387 \ln \rho - 67,45$
CO ₂ -Tripalmitina/Trioieína	313,15	$\ln \bar{Y} = 12,3340 \ln \rho - 88,32$
	323,15	$\ln \bar{Y} = 10,7690 \ln \rho - 76,82$

	333,15	$\ln \bar{Y} = 11,0301 \ln p - 77,28$
CO ₂ -Trilaurina/Trimiristina/Tripalmítina	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,1572 \ln p - 65,59$
CO ₂ -óleo da semente de groselha	313,15	$\ln \bar{Y} = 11,4175 \ln p - 82,66$
	323,15	$\ln \bar{Y} = 12,0169 \ln p - 86,16$
	333,15	$\ln \bar{Y} = 11,4400 \ln p - 81,83$
CO ₂ -óleo da semente de uva	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,2683 \ln p - 67,42$
CO ₂ -óleo da semente de canola	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,0216 \ln p - 66,54$
	328,15	$\ln \bar{Y} = 9,1430 \ln p - 66,65$
	343,15	$\ln \bar{Y} = 9,9626 \ln p - 71,46$
CO ₂ -óleo de palma bruta	343,15	$\ln \bar{Y} = 8,0957 \ln p - 58,43$
	348,15	$\ln \bar{Y} = 7,5200 \ln p - 54,61$
CO ₂ -óleo da semente de soja	313,15	$\ln \bar{Y} = 9,5264 \ln p - 69,23$
CO ₂ -óleo de palma refinada	313,15	$\ln \bar{Y} = 3,0270 \ln p - 24,71$
	323,15	$\ln \bar{Y} = 4,6878 \ln p - 35,52$
	333,15	$\ln \bar{Y} = 9,2836 \ln p - 65,01$

Nota: ρ = densidade do CO₂, $A = \left(\frac{a}{T} + b \right)$

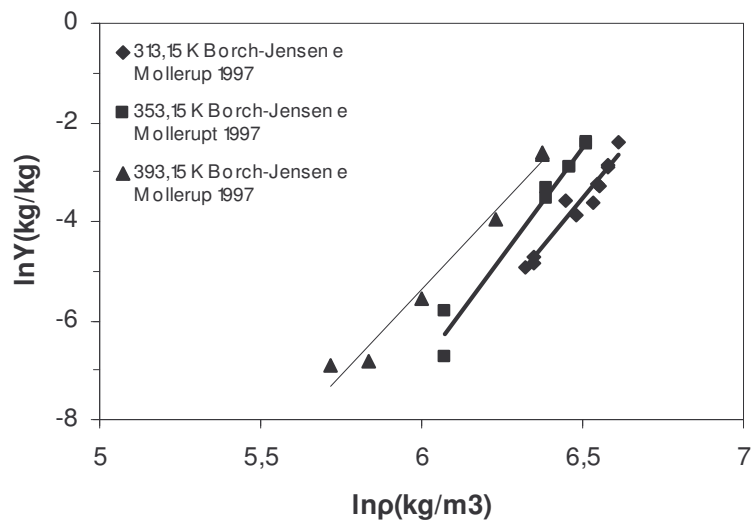


Figura 5.1 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da tricaprilina em dióxido de carbono supercrítico.

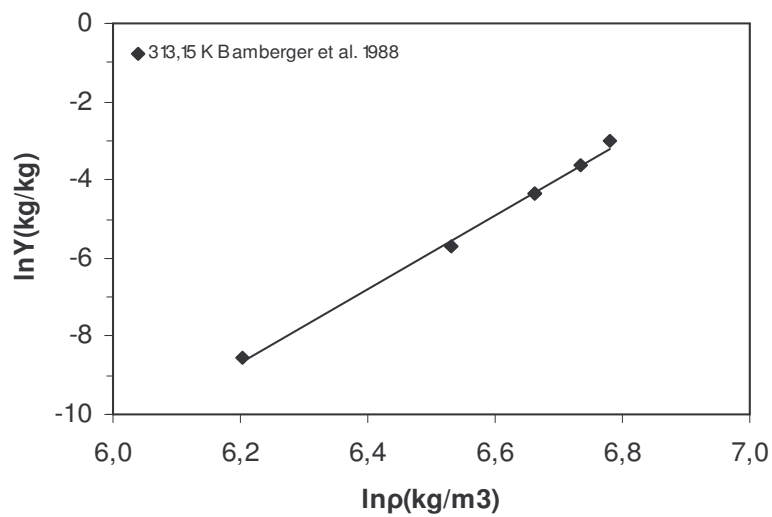


Figura 5.2 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da trilaurina em dióxido de carbono supercrítico.

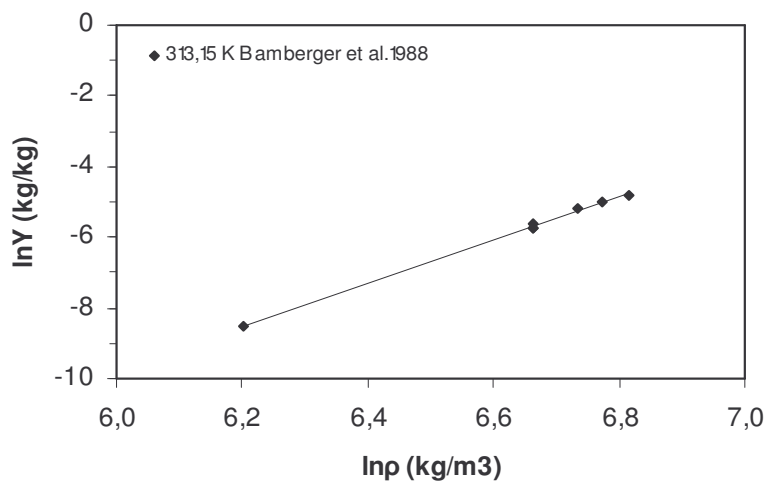


Figura 5.3 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da trimiristina em dióxido de carbono supercrítico.

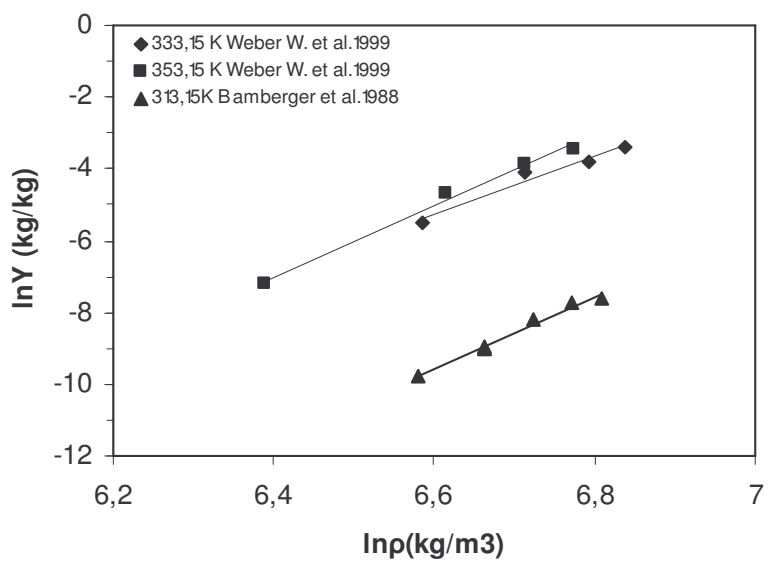


Figura 5.4 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico.

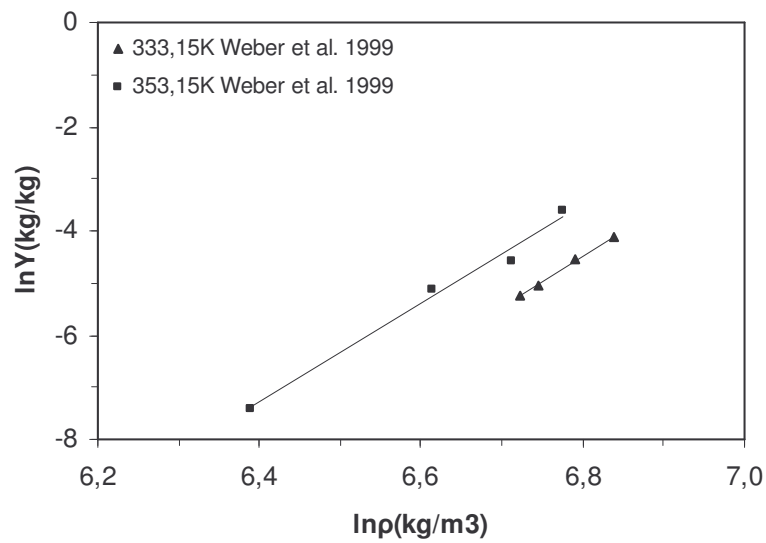


Figura 5.5 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da triestearina em dióxido de carbono supercrítico.

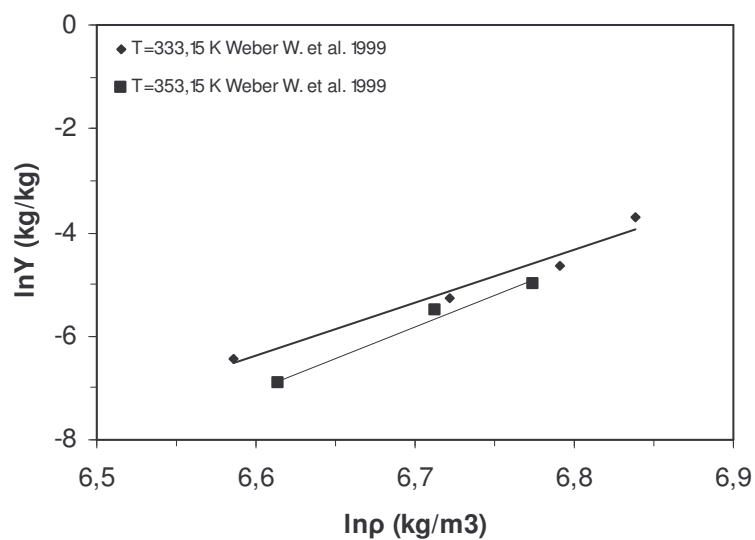


Figura 5.6 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da trioleína em dióxido de carbono supercrítico.

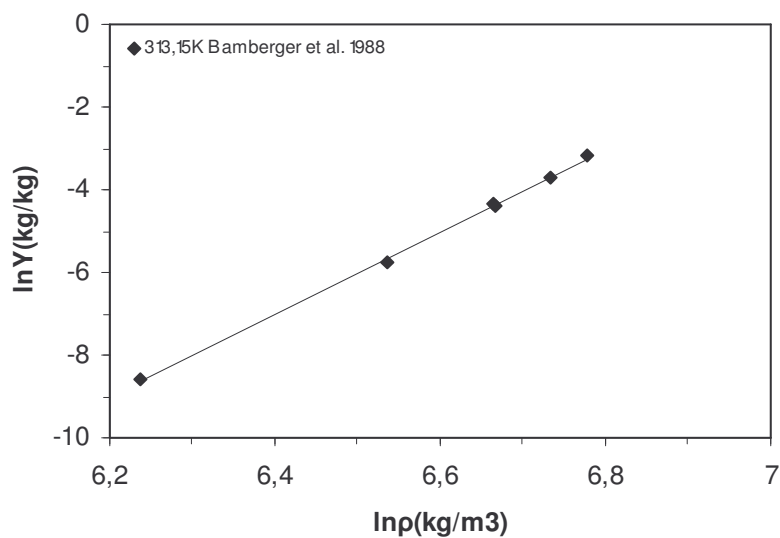


Figura 5.7 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trilaúrina e tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico.

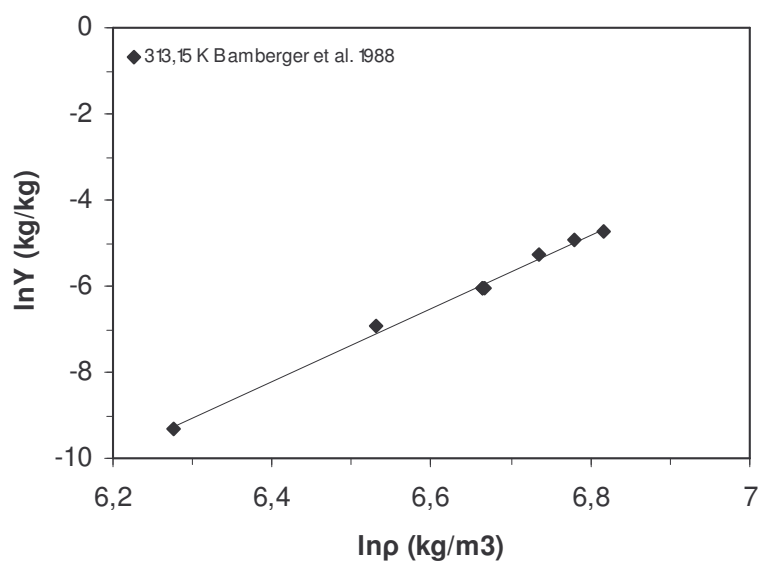


Figura 5.8 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trimiristina e tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico.

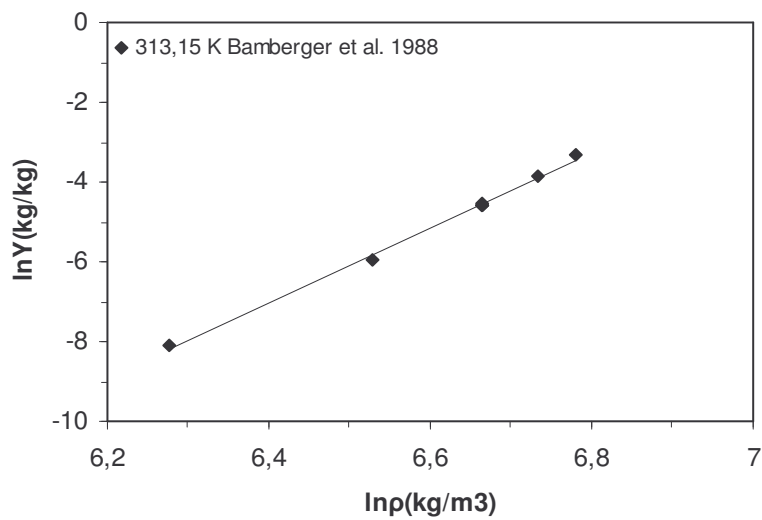


Figura 5.9 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trilaurina e trimiristina em dióxido de carbono supercrítico.

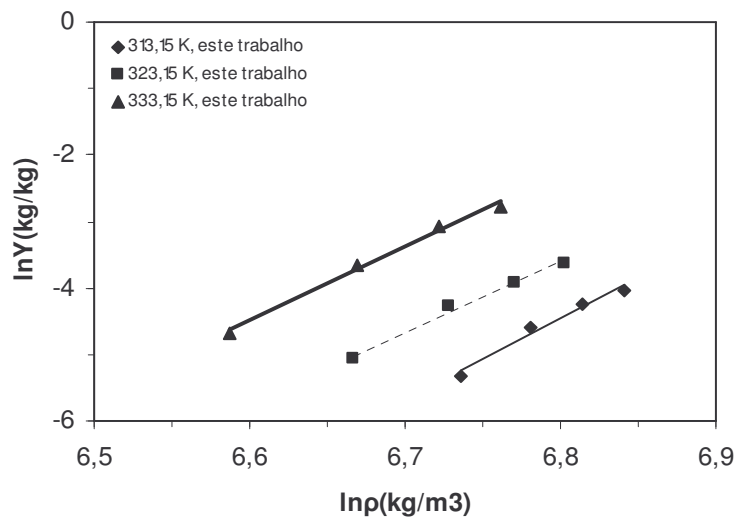


Figura 5.10 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trioleina e tripalmitina em dióxido de carbono supercrítico.

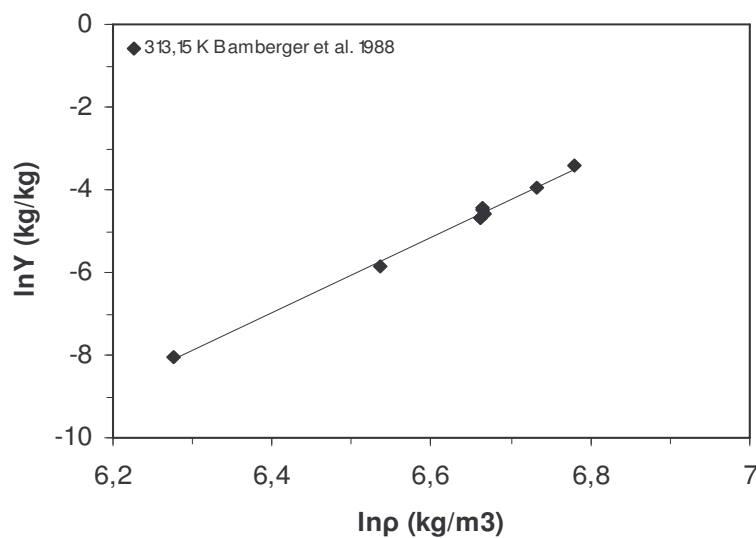


Figura 5.11 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade da mistura trimiristina, tripalmitina e trilaurina em dióxido de carbono supercrítico.

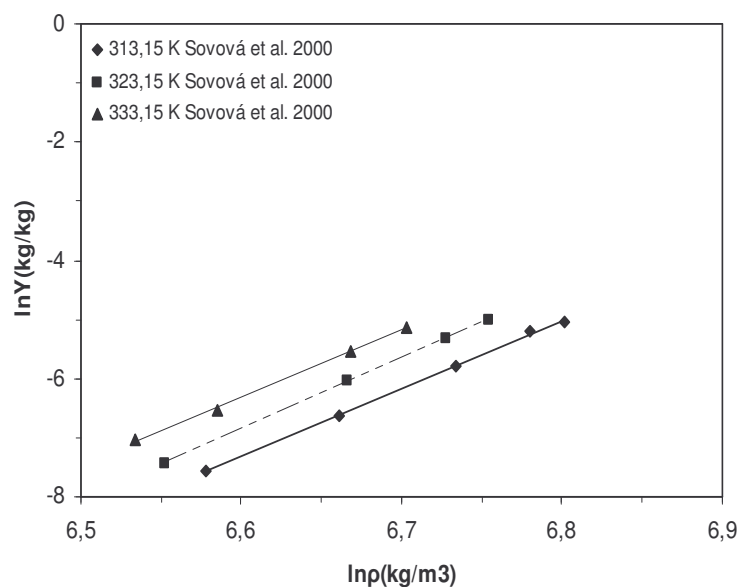


Figura 5.12 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade do óleo das sementes de groselha em dióxido de carbono supercrítico.

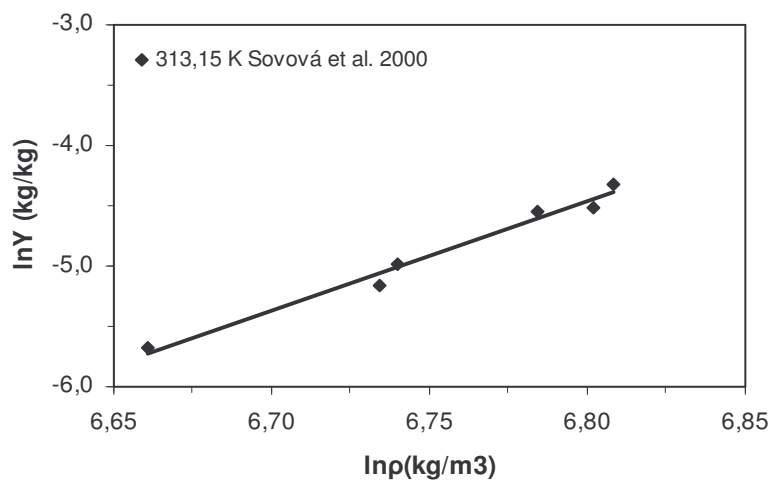


Figura 5.13 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade do óleo das sementes de uva em dióxido de carbono supercrítico.

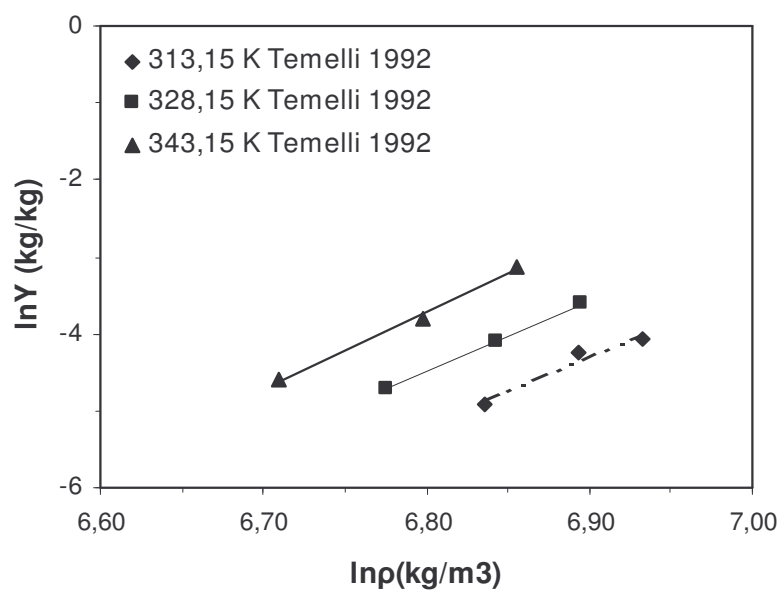


Figura 5.14 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade do óleo das sementes de canola em dióxido de carbono supercrítico.

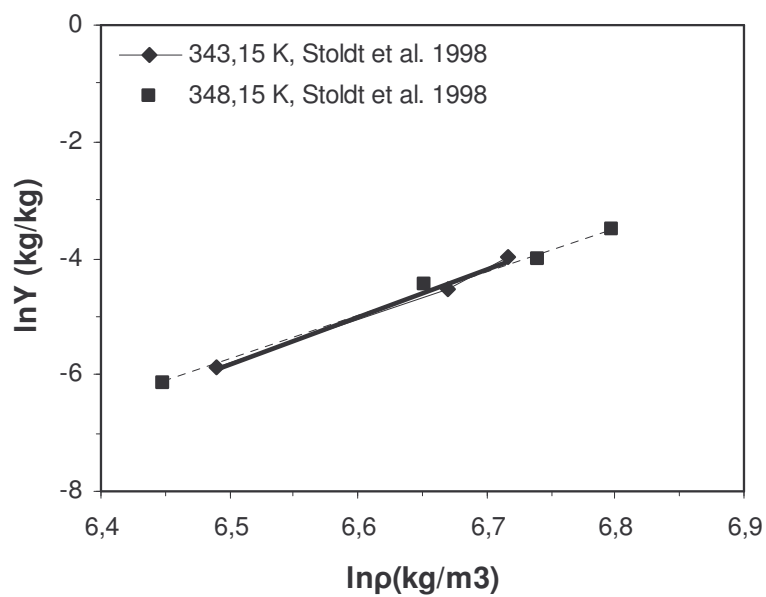


Figura 5.15 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade do óleo da palma cru em dióxido de carbono supercrítico.

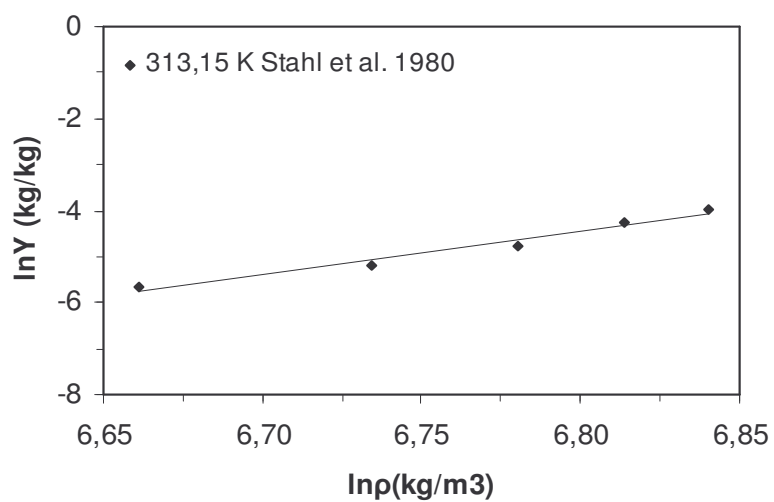


Figura 5.16 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade do óleo das sementes de soja em dióxido de carbono supercrítico.

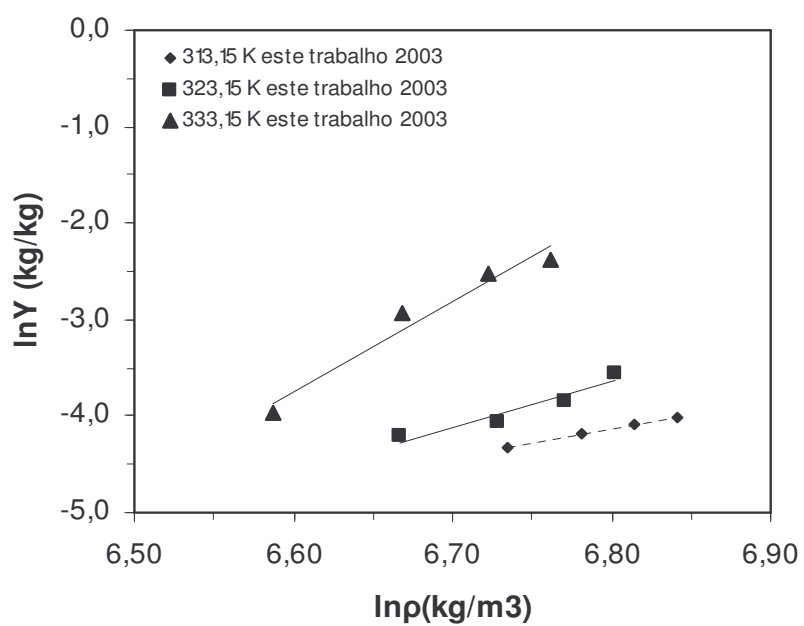


Figura 5.17 Ajuste do modelo aos dados experimentais da solubilidade do óleo de palma refinada em dióxido de carbono supercrítico.

A inclinação da reta $(k - 1)$ para cada sistema foi ligeiramente diferente para cada temperatura, mas não foi verificada uma tendência de crescimento ou decrescimento do parâmetro k com a temperatura, e sim uma variação aleatória de valores. Também não se pode verificar uma mudança de $(k - 1)$ com o tamanho da cadeia em termos dos diferentes ácidos graxos, os valores de $(k - 1)$ situaram-se ao redor de 9,5 (ou $k = 10,5$) para todos os sistemas. Isto sugere que talvez possamos generalizar um valor de k constante para qualquer sistema constituído de triacilgliceróis – CO_2 .

Quanto ao termo $A = a/T + b$ da equação que depende apenas da temperatura, os parâmetros a e b não puderam ser ajustados satisfatoriamente em vista da variação de $(k - 1)$ com a temperatura. Para solucionar este problema foi ajustado o k , a e b do modelo, fazendo $k = \text{constante}$ (independente da temperatura) e $A = f(T)$ para cada sistema. Nos sistemas estudados, o maior ou menor valor de A para cada temperatura e para cada sistema indica o grau relativo de sua solubilidade.

Para mostrar como o tamanho e as insaturações das moléculas influem na solubilidade dos triacilgliceróis, comparou-se a solubilidade dos triacilgliceróis nas Figuras 5.18 e 5.19. A análise dos dados mostraram que o tamanho e a insaturação nas moléculas de ácidos graxos interferem na solubilidade. Na Figura 5.18 comparou-se dados de solubilidade de alguns sistemas a 40°C (313,15K). Nesta temperatura todos os triacilgliceróis saturados são sólidos, exceto a trioleína (insaturado) que é líquido. A Figura mostra que quanto menor a cadeia, maior a sua solubilidade, no entanto nesta temperatura a trioleína que possui cadeia maior que a tripalmitina, mas é insaturada e é mais solúvel.

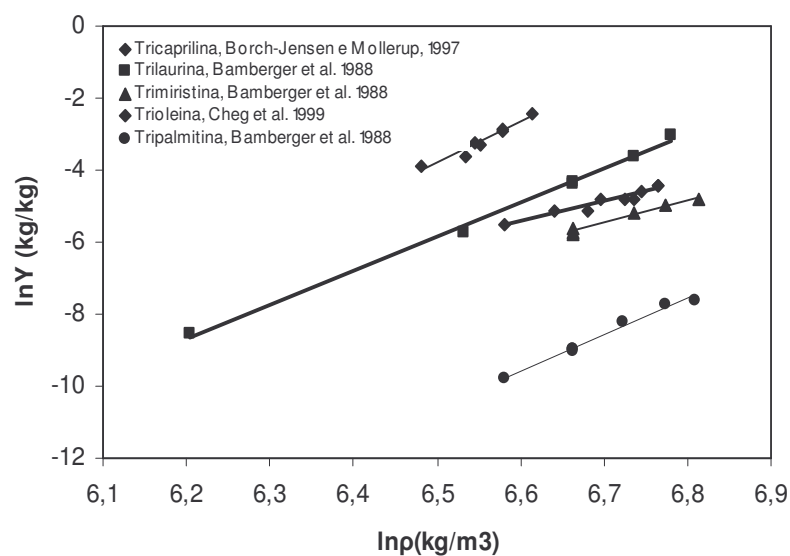


Figura 5.18 Comparação das solubilidades entre os triacilglicerois em função da densidade a 313,15 K.

Na Figura 5.19 compara-se dados de solubilidade de tricaprilina, tripalmitina, triestearina e trioleína a 353,15K. Neste caso a trioleína é menos solúvel que a tripalmitina e triestearina, comportamento inverso ao observado na figura 5.18.

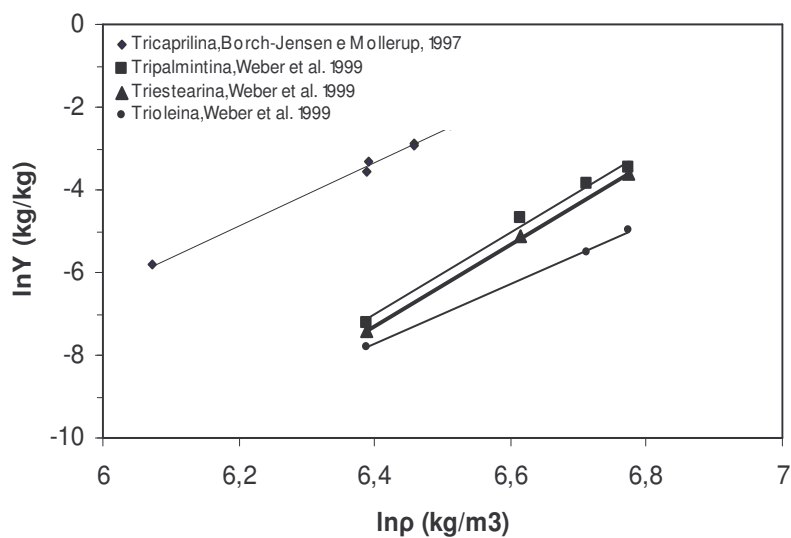


Figura 5.19 Comparação das solubilidades entre os triacilglicerois em função da densidade a 353,15 K.

Para comparar a ordem de grandeza da solubilidade dos triacilglicerois e de suas misturas, calculou-se a solubilidade dos diferentes sistemas na condição de $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$ a 313,15K e a 353,15K, usando a Equação de Chrastil ajustou-se aos dados experimentais (Tabela 5.2). As tabelas 5.3 e 5.4 mostram os valores determinados.

Tabela 5.3 Valores calculados de solubilidade (gsoluto/kgCO₂) 313,15K $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$

Sistema	Solubilidade (g soluto/kgCO ₂)
C-C-C	308
L-L-L	49,7
M-M-M	7,87
P-P-P	0,52
O-O-O	12,88

Tabela 5.4 Valores calculados de solubilidade (gsoluto/kgCO₂) 353,15K $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$

Sistema	Solubilidade (g soluto/kgCO ₂)
C-C-C	1129
P-P-P	47,5
E-E-E	11,1
O-O-O	10,2

Observe-se que a tricaprilina é aproximadamente 600 vezes mais solúvel que a tripalmitina e a trioleína é cerca de 25 vezes mais solúvel que a tripalmitina.

Quando tomamos as misturas de dois triacilglicerois, por exemplo; 1) trilaurina (solubilidade de 49,7 g soluto/kgCO₂) e trimirístina (solubilidade de 7,87 g soluto/kgCO₂), a solubilidade da mistura resulto um valor mais próximo (38,1 g soluto/kgCO₂) da mais soluvel, 2) mistura de trilaurina (49,7 g soluto/kgCO₂) e tripalmitina (0,52 g soluto/kgCO₂), a solubilidade resultante será de 48 g soluto/kgCO₂ bem próximo à solubilidade da trilauina, 3) mistura de trioleína (12,88 gsoluto/kgCO₂) com tripalmitina (0,52

gsoluto/kgCO₂) onde a solubilidade resultante será de 11,7 gsoluto/(kgCO₂), bem próximo à solubilidade da trioleína.

O comportamento inverso para a trioleína pode-se explicar pelo ponto de “Cross Over” que foi encontrado por Nilsson and Hudson (1993) na pressão de 31,0 MPa enquanto que não foi verificado ponto de “Cross Over” para a tripalmitina na mesma faixa de pressão.

Tabela 5.5 Ajuste dos dados à equação de Chrastil considerando o valor de $k = 10,5$

Sistema	T(K)	$\ln(\bar{Y}) = (k-1) \cdot \ln(\rho) + A$
CO ₂ -tricaprilina	313,15	9,5lnp - 65,40
	353,15	9,5lnp - 64,26
	393,15	9,5lnp - 62,87
CO ₂ -trilaurina	313,15	9,5lnp - 67,62
CO ₂ -trimiristina	313,15	9,5lnp - 69,20

Observouse que a variações dos valores numéricos de $A\left(\frac{a}{T} + b\right)$ em função do tamanho da molécula e da temperatura foi correlacionado. Para a Tricaprilina os valores obtidos de a foram -65,40, -64,26 e -62,87 a 313,15, 353,15 e 393,15K respectivamente indicando que com o aumento da temperatura, aumenta o coeficiente linear A e a solução da equação 5.1 e neste caso foi obtido os parâmetros a e b da equação de Chrastil.

Analizados os dados de A a 313,15K para cujos ácidos graxos são saturados, observou-se um diminuição de A como o tamanho dos triacilglicerois com valores de -65,40, -67,62 e -69,20.

Para podermos correlacionar os parâmetros a e b da equação de Chrastil, necessitamos de valores para o sistema CO₂ - trilaurina e CO₂ – trimiristina a outras temperaturas para que a e b desses sistemas possam ser determinados e poderíamos correlacionar como os ácidos graxos saturados.

Para os ácidos graxos insaturados temos valores experimentais apenas para a trioleína, precisaríamos também para outros triacilglicerois mais insaturados, por exemplo: trilinoína, de dois duplos ligações.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- Com base nestes resultados pode-se concluir que há a possibilidade de se correlacionar os parâmetros a e b da equação com grupos da molécula, mantendo o parâmetro k constante, já que as inclinações das curvas são praticamente iguais, mas a ordem de grandeza, transcritas em termo $A = a/T + b$ são bem diferentes e estão relacionados à diferença de solubilidade dos diferentes sistemas.
- Os dados experimentais disponíveis são insuficientes para esta finalidade.
- As inclinações da equação de Chrastil linearizada, correspondente a $(k - 1)$ mostrou não ter muita diferença entre os diferentes sistemas constituídos de triacilglicerois e CO_2 , além disso, tais diferenças foram aleatórias, indicando não haver uma correlação com o tamanho das moléculas ou insaturações.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Medir a solubilidade triacilglicerois puros ou misturas destes onde os dados experimentais foram insuficientes para determinação dos parâmetros a e b da equação de Chrastil.
- Obter dados para os triacilglicerois saturados e para alguns constituídos de ácidos graxos insaturados.
- Medir a solubilidade de óleos vegetais a varias temperaturas.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAM OIL CHEMISTR'S SOCIETY. Physical and chemical characteristic of oils, fats and table of contents. v. 2, p. 54,55,60,66,71,72 e 83, 1997.
- ANGUS, S.; ARMSTRONG, B. And REUCK, K.M., in Carbon Dioxide: International Thermodynamic Table of the Fluid State, v.3, Pergamon Press, N York, p.266, 1976.
- ARAÚJO, M.E. Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal / dióxido de carbono empregando equações de estado cúbicas. Dissertação de Doutorado em engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng-Robisoon EOS for fats and oils related compounds / supercritical CO2 systems. **Fluids Phase Equilibria**, v. 169, p. 49-64, 2000.
- BAMBERGER, T.; ERICKSON, J.C.; COONEY, C.L and KUMAR. Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 33:327, 1988.
- BARNA, L.; BLANCHARD, J.M.; RAUZY, E. and BERRO, C.; Solubility of fluoranthene, chrysene, and triphenylene in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Data**, v. 41, p. 1466-1469, 1996
- BHARATH, R., INOMATA, H., ARAI, K., SHOJI, K. and NOGUCHI, Y. Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters, **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, p. 315-327, 1989.

- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T, and ARAI, K. Phase equilibrium study for the separation and fraction of fatty oil components using supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v. 81, p 307-320, 1992
- BOCH-JENSEN, C. and MOLLERUP, J. Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. **Journal of Supercritical Fluids** v. 10, p. 87-93, 1997
- BRUNNER, G.and PETER, S.; Germany Chemistry Engineering. V. 5, p. 181, 1982. *Apud in Maheshwari, P.; Nikolov, Z.L.; White, T.M. and Hartel, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, Journal American Oil Chemists' Society*, v.69, n.11, p. 1069-1076, 1992.
- BRUNETTI, L.; DAGHETTA, A.; FEDELI, E. and ZANDERIGHI, L. Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 66, n.2, p 209-217, 1989
- CORRÊA A.P.A. fracionamento de óleo de peixe com CO₂ supercritico. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas, 2003
- CHRASTIL, J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical gases. **The Journal of Physical Chemistry**, 86(15) 3016-3021, 1982.
- CHENG, C., MIMG, J.C. and YANG, P. Vapor – liquid equilibria of carbon dioxide with linoleic acid, α - tocopherol and triolein at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria** p. 107 – 115, 2000.
- DEL VALLE J. and AGUILAR J. M., An improved Equation for Predicting the Solubility of Vegetable oils in Supercritical carbon dioxide. **Industrial Engineering Chemical Research**. v. 27, p. 1551-1553, 1988.

- EGGERS, R. High pressure extraction of oil seed. **Journal of American Oil Chemistry's society**, v.62, n.8, 1985
- FATHI, M.R.; YAMINI, Y.; SHARGHI, H. and SHAMSIPUR, M. Solubility of some 1,4-dihydroxy -9, 10-anthraquinone derivatives in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering Data**. v. 43, p. 400-402, 1998
- FOSTER, N.R.; SINGH, H., YUN, S.L.J., TOMASKOI, D.L. and MACNAUGHTON, S.J. Polar and nonpolar cosolvent effects on the solubility of cholesterol in supercritical fluids. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 32, p. 2849-2853, 1993.
- HUANG, F.H.; LI, M.H.; LEE, L.L.; STARLING, K.E. and CHUNG, F.T.H. An Accurate equation of state for carbon dioxide, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 18(6) 490-496, 1985
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry "International Thermodynamic Tables of the Fluids State Carbon Dioxide" Edited by S. Angus, B.; Armstrong and K. M. de Renck. Pergamom Pulisher Co. New York, 1976.
- JOHANSEN, M.; BRUNNER, G., Solubilities of the xanthines caffeine, thephylline and thebromine in supercritical carbon dioxide. **Fluids Phase Equilibria**, v. 95, p. 215-226, 1994.
- KNEZ, Z.; RIZNER-HIRAS, A. KIKIT, K and BAUMNA, D. Solubility of some solid triazine herbicides in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 152, p.95-108, 1998
- KRUKONIS, V.J.; Supercritical Fluid Extraction and Chromotography editado por B.A. Charpentier E.M.R. Sevenants, ACS symposium Series, 366, American Chemical Society, Washington D.C., p. 26, 1988. *Apud in* Maheshwari, P.; Nikolov, Z.L.;

- White, T.M. and Hartel, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide, **Journal American Oil Chemists' Society**, v.69, n.11, p. 1069-1076, 1992.
- LAWS, D. R .J.; BATH, N.A.; ENNIS, C.S. and WHELDON, A.G. Hop extration with carbon dioxide. **US Pat.** n°4, p.218, 491, August 19, 1980.
- LI, S.; VARADARAJAN,G.S. and HARTLAND, S. Solubility of Theobromine and caffeine in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 68, p. 263-280, 1991.
- LIANG, J.H.and YEH, A. I. Process conditions for separating fatty acids esters by supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemist's Society**, v.68, n.9, 1991
- LIONG, K.K.; FOSTER, N.R.; TING, S.S.T. Solubility of fatty acids esters in supercritical carbon dioxide, **Industrial Chemical Research**, v. 31, p 400-404, 1992.
- LIU KESHUN, Soybeans; Chemistry, Technology, and utilization, 1a Ed., Chapman & Hall, Dept. BC, 115 Fifth Avenue, New Yorrk, NY 10003, 1997, EUA.
- MAHESWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M and HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v.69, n.11, p 1069-1076, 1992.
- MACNAUGHTON, S.J.; KIKIC, I.; FOSTER, N.R; ALESSI, P. and COMOMBO, I. Solubility of anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical Engineering Data**. v.41, n. 5, p. 1083-1086, 1996.
- MOHAMED, R.S.; NEVES, G.B.M. and KIECKBUSCH, T. G. Reduction of Cholesterol and fractionation of butter oil using supercritical CO₂ with adsorption on alumina,

- International Journal of Food Science and Technology**, v. 33, n. 5, p.445-454, October, 1998.
- MOHAMED, R.S.; SALDAÑA, M.D.A.; SOCANTAYPE, F.H. and KIECKBUSH, T.G., Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina., **Journal of Supercritical Fluids.**, v. 16, p. 225-233, 2000.
- MORRISON, R.; BOYD, R. Química Orgânica, 9a Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.
- NEVES, G.B.M. Remoção do colesterol e Fracionamento do Óleo de Manteiga com Dióxido de Carbono Supercrítico. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas 1996.
- NILSSON, W.B., GAUGLITZ, E.J. Jr. and HUDSON, J. K. Solubility of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols and oley glycerols mixtures in supercritical carbon dioxide, **Journal of American Oil Chemist's Society**, v. 68, n. 2, p 87-91, 1991.
- NILSSON, W.B. and HUDSON, J.K. Solubility of Simple and Mixed Triacylglycerols in Supercritical CO₂. **Journal of American Oil chemist's Society**, v. 70 n. 8 1993.
- ÖLZEM GÜÇLÜ-ÜSTIINDAG and TEMELLI F. Correlating the Solubility Behavior of Fatty Acids, Mono-, Di-, and Triglycerides, and Fatty Acid Esters Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial Engineering Chemical Research.** v 39, p. 4756-4766, 2000
- REVERCHON, E.; RUSSO, P. and STASSI, A. Solubilities of solid octacosane and triacontane in supercritical carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, p. 458 – 460, 1995.

- RIBEIRO, M.A. and BERNARDO-GIL M.G. Solubility of triolein in supercritical carbon dioxide, **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 40, p 1188-1192, 1995
- RIZVI, S.S.H.; BENADO, A.L.; ZOLLWEG, J.A. and DANIELS, J.A.; **Food Technology**, v.40, p. 55, 1986. Apud in: Liang J.H.; Yeh, A.I. Process condition for separating fatty acids esters by supercritical CO₂. **Journal of American Oil Society**, v. 68, n. 9, p.687-692, 1991.
- SILVA, G.F. Extração de Pigmentos do Urucum com dióxido de carbono supercrítico. Dissertação de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- SKERGET, M.; KNEZ, Z.; HABULIN, M. Solubility of β carotene and oleic acid in supercritical carbon dioxide and data correlation by a density based model, **Fluid Phase Equilibria**, v. 109, p. 131-138, 1995.
- SOVOVÁ, H.; MARIE, Z.; MIROSLAV, V. and KAREL, S. Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 20 p. 15-28, 2001.
- STAHL, E.; SCHÜTZ, E and WILLING E. A quick method for the microanalytical Evaluation of The Dissolving Power of Supercritical Gases. **Angew Chemical. Int. Engl.** v. 17, p 731-738, 1978
- STAHL, E.; SCHÜTZ, E and MANGOLD. H.K. Extration Of Seed Oils With Liquid And Supercritical Carbon Dioxide. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**. v. 28, p. 1153-115, 1980.
- STOLDT J. and G. BRUNNER. Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**. v.146, p. 269-295 1998.

- SUBRA, P.; CASTELLANI, S.; KSIBI, H. and GARRABOS, Y. Contribution to the determination of the solubility of β -carotene in supercritical carbon dioxide and nitrous dioxide: experimental data and modeling, **Fluid Phase Equilibria**, v. 131, p. 269-186, 1997.
- TEMELLI FERL. Extraction of Triglycerides and Phospholipids from canola with Supercritical Carbon Dioxide and Ethanol **Journal of Food Science** v. 57, No. 2, 1992
- THOMAS, B.; JOHN C. E. and CHARLES L. C, Mesurement And Model Prediction Of Solubilities Of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides, And Mixture Of Triglycerides In Supercritical Carbon Dioxide. **Journal Chemical Engineering Data**, v. 33, p. 327-333 1988
- TSAI, K.L and TSAI F.N. Solubilities of methylbenzoic acid isomers in supercritical carbon dioxide, **Journal of Chemical Engineering Data** v. 40, p. 264-266, 1995.
- VASCONCELLOS V.R and CABRAL, F. A. A New Method For Estimating Solubility Of Fatty Acids, Esters, And Triglycerides In Supercritical Carbon Dioxide. **Journal Of American Oil Chemists' Society**, v. 78, No. 8, 2001
- VETERE, A. A short-cut method to predict the solubilities of solids in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase equilibria**, v. 148, p. 83 – 93, 1998.
- WEBER, W., PETKOV, S and BRUNNER, G. Vapour– liquid – equilibria and calculations using the Redlich–Kwong–Aspen–equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. **Fluids Phase Equilibria**. p. 695 – 706, 1999.
- YEH, A.I.; LIANG, J.H. and HWANG, L.S. Separation of Fatty Acids esters from cholesterol in esterified natural and synthetic mixtures by supercritical carbon dioxide. **Journal of American Oil Chemists' Society**. v. 68, n. 4, p. 224 – 229, 1991.
- ZOZEL, K. “Process For Recovering Caffeine”. Us Pat. No. 3,806,619, April 23, 1974.

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

Tabela A.01 Sistemas estudados.

Sigla	Sistema
C-C-C	CO ₂ -tricaprilina
L-L-L	CO ₂ -trilaurina
M-M-M	CO ₂ -trimiristina
P-P-P	CO ₂ -Tripalmitina
E-E-E	CO ₂ -triestearina
O-O-O	CO ₂ -Trioleína
L-L-L / P-P-P	CO ₂ -Trilaurina/Tripalmítina
M-M-M / P-P-P	CO ₂ -Trimiristina/Tripalmítina
L-L-L / M-M-M	CO ₂ -Trilaurina/Trimiristina
P-P-P / O-O-O	CO ₂ -Tripalmitina/Trioleína
L-L-L / M-M-M / P-P-P	CO ₂ -Trilaurina/Trimiristina/Tripalmítina
Óleo de groselha	CO ₂ -óleo da semente de groselha
Óleo de uva	CO ₂ -óleo da semente de uva
Óleo de canola	CO ₂ -óleo da semente de canola
Óleo de palma	CO ₂ -óleo de palma bruto
Óleo de soja	CO ₂ -óleo da semente de soja
Óleo de palma	CO ₂ -óleo de palma refinada

Sistema CO₂ – Tricaprilina (C-C-C)

Estrutura: C₇H₁₅CO₂CH(CH₂O₂CC₇H₁₅)₂

Massa Molar: 470,70

Tabela A.2

Dados de Solubilidade:

Borch-Jensen, C., *et al.*, 1996

T(K)	P(MPa)	y (kg/kg)CO ₂
313,15	5,50	0,0006
313,15	7,61	0,0017
313,15	7,68	0,0018
313,15	9,35	0,0074
313,15	9,45	0,0091
313,15	9,45	0,0079
313,15	10,04	0,0284
313,15	10,35	0,0208
313,15	11,07	0,0271
313,15	11,30	0,0385
313,15	11,41	0,0367
313,15	12,00	0,0573
313,15	12,00	0,0540
313,15	13,02	0,0901
353,15	10,06	0,0000
353,15	15,10	0,0030
353,15	15,12	0,0012
353,15	20,00	0,0286
353,15	20,05	0,0354
353,15	22,00	0,0552
353,15	22,02	0,0543
353,15	24,00	0,0873
353,15	24,06	0,0904
393,15	16,00	0,0010
393,15	17,50	0,0011
393,15	20,02	0,0038
393,15	25,01	0,0188
393,15	30,01	0,0724
393,15	30,01	0,0692

Sistema CO₂ – Trilaurina (L-L-L)

Estrutura: C₁₁H₂₃CO₂CH(CH₂O₂CC₁₁H₂₃)₂

Massa Molar: 639,01

Propriedades físicas:

T _F (K)	T _B (K)	D (g/L)
46,4	310-320	0,8986

Tabela A.3

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
313,15	9,1	0,0000132
313,15	11,1	0,0002280
313,15	15,1	0,0008740
313,15	15,1	0,0009020
313,15	20,0	0,0018300
313,15	25,3	0,0033700

Sistema CO₂ – Trimiristina (M-M-M)

Estrutura: C₁₄H₃₀CO₂CH(CH₂O₂CC₁₄H₃₀)₂

Massa Molar: 723,17

Propriedades físicas:

T_f (K)

57- 59

Tabela A.4

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
313,15	9,5	0,0000123
313,15	11,1	0,0000555
313,15	15,2	0,0001920
313,15	15,3	0,0002150
313,15	15,4	0,0002000
313,15	20,2	0,0003430
313,15	24,9	0,0004220
313,15	30,4	0,0004950

Sistema CO₂ – Tripalmitina (P-P-P)

Estrutura: C₁₅H₃₁CO₂CH(CH₂O₂CC₁₅H₃₁)₂

Massa Molar: 807,34

Propriedades físicas:

T _F (K)	T _B (K)	D (g/L)
66,4	310-320	0,8752

Tabela A.5

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
313,15	12,2	0,00000303
313,15	15,0	0,00000671
313,15	15,0	0,00000681
313,15	15,0	0,00000695
313,15	19,8	0,00001500
313,15	24,8	0,00002390
313,15	29,7	0,00002710

Tabela A.6

Weber, W. *et al.*, 1999

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
333,15	20	0,000220
333,15	29	0,000920
333,15	40	0,001200
333,15	50	0,001880
353,15	10	0,000010
353,15	20	0,000040
353,15	30	0,000500
353,15	40	0,001170
353,15	50	0,001690

Sistema CO₂ – Triestearina (E-E-E)

Estrutura: C₁₇H₃₅CO₂CH(CH₂O₂CC₁₇H₃₅)₂

Massa Molar: 891,50

Tabela A.7

Dados de Solubilidade:

Weber, W. *et al.*, 1999

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
333,15	20	0,00033
333,15	30	0,00026
333,15	33	0,00032
333,15	40	0,00052
333,15	50	0,00079
353,15	20	0,00003
353,15	30	0,00029
353,15	40	0,00051
353,15	50	0,00133

Sistema CO₂ – Trioleína (O-O-O)

Estrutura: C₁₇H₃₃CO₂CH(CH₂O₂CC₁₇H₃₃)₂

Massa Molar: 885,45

Propriedades físicas:

T _B (K)	D (g/L)
235-240	0,8988

Tabela A.8

Dados de Solubilidade:

Cheng, C. *et al.*, 2000

Weber, W. *et al.*, 1999

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
313,15	10,24	0,0002
313,15	12,37	0,0002
313,15	14,16	0,0003
313,15	16,05	0,0003
313,15	17,74	0,0004
313,15	19,4	0,0001
313,15	20,83	0,0002
313,15	21,88	0,0002
313,15	23,14	0,0002
313,15	23,99	0,0003
333,15	10,12	0,0001
333,15	12,36	0,0002
333,15	14,1	0,0002
333,15	15,96	0,0002
333,15	17,95	0,0003
333,15	20,02	0,0003
333,15	21,17	0,0003
333,15	22,3	0,0004
333,15	23,09	0,0004
333,15	24,21	0,0004

T(K)	P(MPa)	y (mol/mol CO ₂)
333,15	20	8,0E-05
333,15	30	2,6E-04
333,15	40	4,7E-04
333,15	50	1,2E-03
353,15	20	2,0E-05
353,15	30	5,0E-05
353,15	40	2,0E-04
353,15	50	3,4E-04

Sistema CO₂ – Mistura Trilaurina e Tripalmitina (L-L-L / P-P-P)

Tabela A. 9

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T	P	y trilaurina	y tripalmitina
(K)	(MPa)	(mol/molCO₂)	(mol/molCO₂)
313,15	9,1	0,00001280	0,00000005
313,15	11,1	0,00021800	0,00000052
313,15	15,2	0,00086800	0,00000609
313,15	15,3	0,00085900	0,00000626
313,15	20	0,00166000	0,00002430
313,15	24,7	0,00283000	0,00006200

Sistema CO₂ – Mistura Trimiristina e Tripalmitina (M-M-M / P-P-P)

Tabela A. 10

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T	P	y trimiristina	y tripalmitina
(K)	(MPa)	(mol/molCO₂)	(mol/molCO₂)
313,15	9,2	0,00000502	0,000000353
313,15	11	0,00005500	0,000003200
313,15	15,1	0,00012900	0,000011300
313,15	15,2	0,00013100	0,000011300
313,15	15,3	0,00013500	0,000010500
313,15	20	0,00028400	0,000026900
313,15	25	0,00040700	0,000032200
313,15	30,4	0,00048300	0,000003850

Sistema CO₂ – Mistura Trilaurina e Trimiristina (L-L-L / M-M-M)

Tabela A. 11

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T	P	y trilaurina	y trimiristina
(K)	(MPa)	(mol/molCO₂)	(mol/molCO₂)
313,15	9,2	0,0000186	0,00000184
313,15	11	0,0001440	0,00002990
313,15	15,1	0,0005810	0,00011600
313,15	15,2	0,0005600	0,00011300
313,15	15,2	0,0005670	0,00013100
313,15	15,2	0,0005720	0,00013600
313,15	19,9	0,0011100	0,00031100
313,15	24,9	0,0018900	0,00048600

Sistema CO₂ – Mistura Trilaurina, Trimiristina e Tripalmitina (L-L-L/ M-M-M/P-P-P)

Tabela A. 12

Dados de Solubilidade:

Bamberger, T. *et al.*, 1988

T	P	y trilaurina	y trimiristina	y tripalmitina
(K)	(MPa)	(mol/molCO₂)	(mol/molCO₂)	(mol/molCO₂)
313,15	9,2	0,0000171	0,00000398	0,000000198
313,15	11,1	0,0001490	0,00004120	0,000002780
313,15	15,0	0,0004620	0,00014100	0,000010300
313,15	15,0	0,0004760	0,00013100	0,000010400
313,15	15,1	0,0006630	0,00008740	0,000011100
313,15	15,1	0,0006080	0,00007750	0,000095300
313,15	15,3	0,0005280	0,00013600	0,000011900
313,15	19,9	0,0009020	0,00032500	0,000035500
313,15	25,0	0,0016200	0,00050700	0,000047500

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Groselha

Tabela A. 13 Composição

Sovová, H. *et al.* 2000

Ácidos Graxos	Óleo da semente (% massa)
C:16:0	6,3
C:18:0	2
C:18:1 n-7	0,9
C:18:1 n-9	14,4
C:18:2 n-6	48,3
C:18:3 n-3	11,9
C:18:3 n-6	12,9
C:18:4 n-3	1,9
C:20:1 n-9	1
C:20:2 n-6	0,3

Dados de Solubilidade:

Tabela A. 14

Sovová, H. *et al.* 2000

T(K)	P(MPa)	Y (mg/gCO ₂)
313,15	12	0,519
313,15	15	1,330
313,15	20	3,020
313,15	25	5,460
313,15	28	6,490
323,15	15	0,594
323,15	20	2,380
323,15	25	4,860
323,15	28	6,740
333,15	18	0,870
333,15	20	1,460
333,15	25	3,920
333,15	28	5,900

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Uva

Tabela A.15 Composição

Sovová, H. *et al.* 2000

Ácidos Graxos	Óleo da semente (% massa)
C:16:0	7,01
C:18:0	4,79
C:18:1 n-7	0,79
C:18:1 n-9	15,86
C:18:2 n-6	67,8
C:18:3 n-3	0,29
C:18:3 n-6	0,36
C:20:1 n-9	0,18

Dados de Solubilidade:

Tabela A.16

Sovová, H. *et al.* 2000

T(K)	P(MPa)	Y (mg/gCO ₂)
313,15	15	3,4
313,15	20	5,7
313,15	21	6,9
313,15	26	10,6
313,15	28	11,0
313,15	29	13,3
313,15	29	13,2
313,15	20	3,9

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Canola

Tabela A. 17 Composição

Feral T. 1992

Ácidos Graxos	Óleo da semente (% massa)
C:16:0	3,9
C:16:1	0,2
C:18:0	1,9
C:18:1	64,1
C:18:2	18,7
C:18:3	9,2
C:20:0	0,6
C:20:1	1,0
C:22:0	0,2

Dados de Solubilidade:

Tabela A. 18

Feral T. 1992

T(K)	P(MPa)	Y (mg/gCO ₂)
313,15	34,23	7,272
313,15	48,08	14,545
313,15	62,00	17,000
328,15	34,23	9,090
328,15	48,08	16,500
328,15	62,50	27,000
343,15	34,23	10,000
343,15	48,08	22,500
343,15	62,00	43,300

Sistema CO₂ – Óleo de Palma Cru

Tabela A. 19 Composição

AOAC, (1996)

Ácidos Graxos	Óleo da semente (% massa)
C:12:0	0-0,2
C:14:0	0,7-1,3
C:16:0	40,1-46,3
C:16:1	0-0,3
C:18:0	4,0-6,5
C:18:1	36,7-40,9
C:18:2	9,4-12,1
C:18:3	0,1-0,4
C:20:0	0,1-0,7
C:20:1	0-0,2
C:22:0	0-0,1
C:24:0	0-0,2

Dados de Solubilidade:

Tabela A. 20

Stoldt J. *et al.* 1998

T(K)	P(MPa)	Y (kg/kgCO ₂)
343,15	20,0	0,0028
343,15	30,0	0,0109
343,15	35,0	0,0184
348,15	20,2	0,0021
348,15	30,8	0,0117
348,15	40,8	0,0177
348,15	51,2	0,0303
323,15	20,8	0,0139
333,15	20,8	0,0076
353,15	20,8	0,0025

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Soja

Tabela A. 21 Composição

AOAC, (1996)

Ácidos Graxos	Óleo da semente (% massa)
C:12:0	0-0,1
C:14:0	0-0,2
C:16:0	9,7-13,3
C:16:1	0-0,2
C:18:0	3,0-5,4
C:18:1	17,7-25,1
C:18:2	49,8-57,1
C:18:3	5,5-9,5
C:20:0	0,1-0,6
C:20:1	0-0,3
C:22:0	0,3-0,7
C:22:1	0-0,3
C:24:0	0-0,4

Dados de Solubilidade:

Tabela A. 22

Stahl, E. et. al. 1980

T(K)	P(MPa)	Y (mol/mol)
313,15	10	1,08E-04
313,15	15	1,89E-04
313,15	20	2,97E-04
313,15	25	4,59E-04
313,15	30	7,55E-04
313,15	35	1,03E-03

ANEXO B: Solubilidade de Óleos e Gorduras Calculada
Pela Equação De Chrastil

Sistema CO₂ – Tricaprilina (C-C-C)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 01

Borch-Jensen, C., *et al.*, 1996

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
5,50	313,15	130,02	0,6	-7,419	4,868
7,61	313,15	241,14	1,7	-6,377	5,485
7,68	313,15	247,22	1,8	-6,320	5,510
9,35	313,15	558,52	7,4	-4,906	6,325
9,45	313,15	573,22	9,1	-4,699	6,351
9,45	313,15	573,22	7,9	-4,841	6,351
10,04	313,15	632,31	28,4	-3,561	6,449
10,35	313,15	652,82	20,8	-3,873	6,481
11,07	313,15	687,78	27,1	-3,608	6,533
11,30	313,15	696,63	38,5	-3,257	6,546
11,41	313,15	700,58	36,7	-3,305	6,552
12,00	313,15	719,34	57,3	-2,859	6,578
12,00	313,15	719,34	54	-2,919	6,578
13,02	313,15	745,07	90,1	-2,407	6,613
10,06	353,15	223,30	0,0	0,000	5,409
15,10	353,15	433,60	3,0	-5,809	6,072
15,12	353,15	434,79	1,2	-6,725	6,075
20,00	353,15	595,10	28,6	-3,554	6,389
20,05	353,15	596,60	35,4	-3,341	6,391
22,00	353,15	637,74	55,2	-2,897	6,458
22,02	353,15	638,11	54,3	-2,913	6,459
24,00	353,15	671,87	87,3	-2,438	6,510
24,06	353,15	672,79	90,4	-2,404	6,511
16,00	393,15	304,92	1,0	-6,908	5,720
17,50	393,15	342,05	1,1	-6,812	5,835
20,02	393,15	402,87	3,8	-5,573	5,999
25,01	393,15	506,85	18,8	-3,974	6,228
30,01	393,15	585,58	72,4	-2,626	6,373
30,01	393,15	585,58	69,2	-2,671	6,373

Sistema CO₂ – Trilaurina (L-L-L)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 02

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
9,1	313,15	494,67	0,192	-8,558	6,204
11,1	313,15	686,56	3,31	-5,711	6,532
15,1	313,15	782,50	12,70	-4,366	6,662
15,1	313,15	782,50	13,10	-4,335	6,662
20,0	313,15	841,47	26,60	-3,627	6,735
25,3	313,15	880,64	48,90	-3,018	6,781

Sistema CO₂ – Trimiristina (M-M-M)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 03

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
9,5	313,15	494,67	0,2021	-8,5067	6,2039
11,1	313,15	686,56	0,9120	-6,9999	6,5317
15,2	313,15	782,50	3,1549	-5,7588	6,6625
15,3	313,15	782,50	3,5329	-5,6456	6,6625
15,4	313,15	782,50	3,2864	-5,7180	6,6625
20,2	313,15	841,47	5,6362	-5,1786	6,7352
24,9	313,15	873,60	6,9343	-4,9713	6,7726
30,4	313,15	910,57	8,1338	-4,8117	6,8141

Sistema CO₂ – Tripalmitina (P-P-P)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 04

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
12,2	313,15	720,88	0,056	-9,798	6,580
15,0	313,15	782,50	0,123	-9,003	6,662
15,0	313,15	782,50	0,125	-8,988	6,662
15,0	313,15	782,50	0,127	-8,967	6,662
19,8	313,15	831,79	0,275	-8,198	6,724
24,8	313,15	873,60	0,438	-7,732	6,773
29,7	313,15	905,29	0,497	-7,607	6,808

Tabela B. 05

Weber, W. *et al.*, 1999

P(Mpa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
20	333,15	724,54	4,036	-5,513	6,586
29	333,15	822,36	16,877	-4,082	6,712
40	333,15	890,17	22,013	-3,816	6,791
50	333,15	933,39	34,488	-3,367	6,839
10	353,15	221,25	0,183	-8,604	5,399
20	353,15	595,41	0,734	-7,217	6,389
30	353,15	745,52	9,172	-4,692	6,614
40	353,15	822,80	21,463	-3,841	6,713
50	353,15	875,33	31,002	-3,474	6,775

Sistema CO₂ – Triestearina (E-E-E)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 06

Weber, W. *et al.*, 1999

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
20	333,15	724,54	6,685	-5,008	6,586
30	333,15	829,98	5,267	-5,246	6,721
33	333,15	850,70	6,482	-5,039	6,746
40	333,15	890,17	10,534	-4,553	6,791
50	333,15	933,39	16,003	-4,135	6,839
20	353,15	595,41	0,608	-7,406	6,389
30	353,15	745,52	5,874	-5,137	6,614
40	353,15	822,80	10,331	-4,573	6,713
50	353,15	875,33	26,941	-3,614	6,775

Sistema CO₂ – Trioleína (O-O-O)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 07

Cheng, C. *et al.*, 2000

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
10,24	313,15	632,4501	4,0239	-5,5155	6,4496
12,37	313,15	720,9674	4,0239	-5,5155	6,5806
14,16	313,15	765,9896	6,0358	-5,1100	6,6412
16,05	313,15	797,2367	6,0358	-5,1100	6,6812
17,74	313,15	810,0393	8,0477	-4,8224	6,6971
19,4	313,15	832,0002	8,0477	-4,8224	6,7238
20,83	313,15	841,6076	8,0477	-4,8224	6,7353
21,88	313,15	850,5065	10,059	-4,5992	6,7458
23,14	313,15	866,5833	12,071	-4,4169	6,7646
23,99	313,15	866,5833	12,071	-4,4169	6,7646
10,12	333,15	291,6191	2,0119	-6,2087	5,6754
12,36	333,15	439,8535	4,0239	-5,5155	6,0864
14,1	333,15	565,2776	4,0239	-5,5155	6,3373
15,96	333,15	607,3556	4,0239	-5,5155	6,4091
17,95	333,15	667,0860	6,0358	-5,1100	6,5029
20,02	333,15	725,4828	6,0358	-5,1100	6,5868
21,17	333,15	740,4242	6,0358	-5,1100	6,6072
22,3	333,15	753,8781	8,0477	-4,8224	6,6252
23,09	333,15	766,1217	8,0477	-4,8224	6,6413
24,21	333,15	777,3574	8,0477	-4,8224	6,6559

Tabela B. 08

Weber, W. *et al.*, 1999

P(Mpa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
20	333,15	724,54	1,610	-6,432	6,586
30	333,15	829,98	5,231	-5,253	6,721
40	333,15	890,17	9,456	-4,661	6,791
50	333,15	933,39	24,344	-3,715	6,839
20	353,15	595,41	0,402	-7,818	6,389
30	353,15	745,52	1,006	-6,902	6,614
40	353,15	822,80	4,024	-5,516	6,713
50	353,15	875,33	6,841	-4,985	6,775

Sistema CO₂ – Mistura Trilaurina e Tripalmitina (L-L-L / P-P-P)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 09

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg) (trioleína)	Y(g/kg) (tripalmitina)	Y(g/kg) total	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
9,1	313,15	511,55	0,186	0,001	0,187	-8,586	6,237
11,1	313,15	688,99	3,165	0,010	3,175	-5,752	6,535
15,2	313,15	784,73	12,603	0,112	12,715	-4,365	6,665
15,3	313,15	786,24	12,473	0,115	12,587	-4,375	6,667
20	313,15	840,81	24,103	0,446	24,549	-3,707	6,734
24,7	313,15	878,14	41,091	1,137	42,229	-3,165	6,778

Sistema CO₂ – Mistura Trimiristina e Tripalmitina (M-M-M / P-P-P)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 10

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(Mpa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg) (trimistina)	Y(g/kg) (tripalmitina)	Y(g/kg) total	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
9,2	313,15	532,30	0,082	0,006	0,089	-9,327	6,277
11	313,15	684,92	0,904	0,059	0,962	-6,946	6,529
15,1	313,15	783,21	2,120	0,207	2,327	-6,063	6,663
15,2	313,15	784,73	2,153	0,207	2,360	-6,049	6,665
15,3	313,15	786,24	2,218	0,193	2,411	-6,028	6,667
20	313,15	840,81	4,667	0,493	5,160	-5,267	6,734
25	313,15	880,18	6,688	0,591	7,278	-4,923	6,780
30,4	313,15	912,49	7,937	0,706	8,643	-4,751	6,816

Sistema CO₂ – Mistura Trilaurina e Trimirístina (L-L-L / M-M-M)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 11

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(Mpa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg) (trilaurina)	Y(g/kg) (trimtina)	Y(g/kg) total	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
9,2	313,15	532,30	0,019	0,002	0,300	-8,111	6,277
11	313,15	684,92	0,144	0,030	2,582	-5,959	6,529
15,1	313,15	783,21	0,581	0,116	10,342	-4,572	6,663
15,2	313,15	784,73	0,560	0,113	9,988	-4,606	6,665
15,2	313,15	784,73	0,567	0,131	10,385	-4,567	6,665
15,2	313,15	784,73	0,572	0,136	10,540	-4,553	6,665
19,9	313,15	839,88	1,110	0,311	21,227	-3,852	6,733
24,9	313,15	879,50	1,890	0,486	35,429	-3,340	6,779

Sistema CO₂ – Mistura Trilaurina, Trimirístina e Tripalmitina (L-L-L/ M-M-M/P-P-P)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 12

Bamberger, T. *et al.*, 1988

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg) (trilaurina)	Y(g/kg) (trimtina)	Y(g/kg) (trimtina)	Y(g/kg) total	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
9,2	313,15	532,30	0,2483	0,0654	0,0036	0,317	-8,056	6,277
11,1	313,15	688,99	2,1635	0,6770	0,0510	2,891	-5,846	6,535
15,0	313,15	781,66	6,7082	2,3169	0,1889	9,214	-4,687	6,661
15,0	313,15	781,66	6,9115	2,1526	0,1908	9,255	-4,683	6,661
15,1	313,15	783,21	9,6267	1,4362	0,2036	11,266	-4,486	6,663
15,1	313,15	783,21	8,8281	1,2735	1,7482	11,850	-4,435	6,663
15,3	313,15	786,24	7,6665	2,2347	0,2183	10,120	-4,593	6,667
19,9	313,15	839,88	13,0969	5,3404	0,6512	19,089	-3,959	6,733
25,0	313,15	880,18	23,5222	8,3310	0,8714	32,725	-3,420	6,780

Sistema CO₂ – Mistura Tripalmitina e Trioleina (P-P-P / O-O-O)

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 13

este Trabalho 2003

P(Mpa)	T(K)	ρ (kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
20	313,15	841,6	4,872	-5,324	6,735
25	313,15	880,8	10,218	-4,584	6,781
30	313,15	910,9	14,491	-4,234	6,814
35	313,15	935,5	17,851	-4,026	6,841
20	323,15	786,0	6,234	-5,078	6,667
25	323,15	835,5	13,764	-4,286	6,728
30	323,15	871,4	20,083	-3,908	6,770
35	323,15	900,0	26,889	-3,616	6,802
20	333,15	725,4	9,374	-4,670	6,587
25	333,15	787,7	25,517	-3,668	6,669
30	333,15	830,5	46,598	-3,066	6,722
35	333,15	863,6	61,950	-2,781	6,761

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Groselha

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 14

Sovová, H. *et al.* 2000

P(MPa)	T(K)	ρ(kg/m³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
12	313,15	718,90	0,519	-7,564	6,578
15	313,15	781,20	1,33	-6,623	6,661
20	313,15	840,60	3,02	-5,802	6,734
25	313,15	880,20	5,46	-5,210	6,780
28	313,15	899,30	6,49	-5,037	6,802
15	323,15	701,00	0,594	-7,429	6,553
20	323,15	785,10	2,38	-6,041	6,666
25	323,15	835,00	4,86	-5,327	6,727
28	323,15	857,80	6,74	-5,000	6,754
18	333,15	688,30	0,87	-7,047	6,534
20	333,15	724,50	1,46	-6,529	6,585
25	333,15	787,20	3,92	-5,542	6,668
28	333,15	814,70	5,9	-5,133	6,703

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Uva

Dados de Solubilidad:

Tabela B. 15

Sovová, H. *et al.* 2000

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
15,0	313,15	781,2	3,4	-5,684	6,661
20,0	313,15	840,6	5,7	-5,167	6,734
20,5	313,15	845,2	6,9	-4,976	6,740
25,5	313,15	883,6	10,6	-4,547	6,784
28,0	313,15	899,3	11,0	-4,510	6,802
29,0	313,15	905,1	13,3	-4,320	6,808
29,0	313,15	905,1	13,2	-4,328	6,808
20,0	313,15	840,6	3,9	-5,547	6,734

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Canola

Dados de Solubilidad:

Tabela B. 16

Feral T. 1992

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
34,23	313,15	930,98	7,272	-4,9237	6,8362
48,08	313,15	985,20	14,545	-4,2305	6,8928
62,00	313,15	1025,39	17,000	-4,0745	6,9328
34,23	328,15	876,25	9,090	-4,7006	6,7757
48,08	328,15	937,41	16,500	-4,1044	6,8431
62,50	328,15	986,84	27,000	-3,6119	6,8945
34,23	343,15	819,71	10,000	-4,6052	6,7090
48,08	343,15	896,28	22,500	-3,7942	6,7983
62,00	343,15	948,40	43,300	-3,1396	6,8548

Sistema CO₂ – Óleo da Palma Cru

Dados de Solubilidade:

Tabela B. 17

Stoldt J. *et al.* 1998

P(MPa)	T(K)	ρ kg/m³	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m³)
20,00	343,15	658,6	2,8	-5,8781	6,4901
30,00	343,15	788,4	10,9	-4,5190	6,6700
35,00	343,15	826,2	18,4	-3,9954	6,7168
20,20	348,15	631,6	2,1	-6,1658	6,4483
30,80	348,15	774,8	11,7	-4,4482	6,6526
40,80	348,15	845,0	17,7	-4,0342	6,7393
51,20	348,15	895,7	30,3	-3,4966	6,7976
20,81	323,15	794,3	13,9	-4,2759	6,6775
20,82	333,15	736,5	7,6	-4,8796	6,6019
20,80	353,15	613,2	2,5	-5,9915	6,4187

Sistema CO₂ – Óleo da semente de Soja

Dados de Solubilidad:

Tabela B. 18

Stahl, E. et. al. 1980

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(kg/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
10	313,15	629,28	0,0020	-6,2146	6,4446
15	313,15	781,64	0,0035	-5,6550	6,6614
20	313,15	840,79	0,0055	-5,2030	6,7343
25	313,15	880,16	0,0085	-4,7677	6,7801
30	313,15	910,32	0,0140	-4,2687	6,8138
35	313,15	935,04	0,0190	-3,9633	6,8406

Sistema CO₂ – Óleo de Palma refinada

Dados de Solubilidad:

Tabela B. 19

este trabalho 2003

P(MPa)	T(K)	ρ (kg/m ³)	Y(g/kg)	LN Y(kg/kg)	LN ρ (kg/m ³)
20	313,15	841,6	13,064	-4,338	6,735
25	313,15	880,8	15,385	-4,174	6,781
30	313,15	910,9	16,749	-4,089	6,814
35	313,15	935,5	18,039	-4,015	6,841
20	323,15	786,0	14,758	-4,216	6,667
25	323,15	835,5	17,324	-4,056	6,728
30	323,15	871,4	21,173	-3,855	6,770
35	323,15	900,0	28,649	-3,553	6,802
20	333,15	725,4	19,030	-3,962	6,587
25	333,15	787,7	53,185	-2,934	6,669
30	333,15	830,5	79,447	-2,533	6,722
35	333,15	863,6	93,157	-2,373	6,761

ANEXO C: Artigo e aceito em congresso
E1- V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercríticos
Florianópolis, SC, BRASIL, 2004

MEASUREMENT AND PREDICTION OF OILS AND FATS SOLUBILITY IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Felix Martin Carbajal Gamarra and Fernando Antonio Cabral

LASEFI-DEA-FEA, State University of Campinas PO Box 6121
Campinas, SP, Brazil. zip code:13083-970
martin@fea.unicamp.br, cabral@fea.unicamp.br

ABSTRACT

Separation processes using supercritical carbon dioxide as solvent, represents an excellent alternative to other separation processes (ex. distillation, liquid-liquid extraction and solid-liquid extraction), once the final product is free of residues, organic solvents, has generally recognized as safe and has good quality. To increase industrial applications and to improve this separation process, knowledge on the properties of various compounds is necessary, as well as the correlation among these properties, the temperature and pressure. Among these properties, solubility of the solutes in carbon dioxide is one of the most important information. Due to the great variety of interesting compounds existing in the field of food, and since literature references about this theme is few, a methodology that permit us estimate the solubility of a compound, by only knowing its composition, would be of great interest. Considering the previously exposed, the objective of this work was to obtain solubility data of oils and fats in supercritical carbon dioxide (obtained of literature) by knowing its fatty acids composition. We also correlated these data as a function of temperature and pressure (or temperature and density) by Chrastil's equation (1982). The Chrastil equation parameters were obtained by statistics adjustments.

Key words: solubility, Chrastil equation, fatty acids, triacylglycerols, and supercritical extraction.

INTRODUCTION

Vegetable oils are basically constituted by triglycerides covering a range of various molecular weights and number of insaturations. These characteristics determine oils physical properties, which are very important for specific uses. Interest on oils fractionation to obtain natural products with particular specifications is growing. Convenient processes of extraction or oil fractionation, like extraction with hexane or fractionation by distillation brings the inconvenience of producing products with solvent residues or by the use of high temperature. Supercritical extraction is an unit separation operation which explores the properties of the solvent beyond its critical point to extract or separate components of a mixture. This technique, using carbon dioxide, shows advantages in relation to the

traditional processes of separation once the carbon dioxide is inert, atoxic, is inexpensive and presents low critical temperature (31°C) (Stahl et al., 1980), which turns it applicable to termolable products; moreover, with the reduction of the pressure, the solvent becomes a gas, loosing its solvation characteristic, being easily separated from the extracted products by depressurization of the system.

The fractionation of triacylglycerols is focused on the solubility difference of diferent triacylglycerols present in a mixture. Experimental data involving fatty products can be observed in various works: (Mohamed *et al.*, 2000), fractionation of fatty acids and correlated products (Bamberger *et al.*, 1988; Bharath *et al.*, 1989; Nilsson *et al.*, 1991; Brunetti *et al.*, 1989; 1992; Bharath *et al.*, 1992; Maheswari *et al.*, 1992; Nilsson *et al.*, 1993, Araújo, 1997), triacylglycerols (Ribeiro *et al.*, 1995).

Based on this information, the objective of this work was to obtain the solubility of triacylglycerols - pure or in mixture- correlating it by Chrastil (1982) equation. Additionally, the equations parameters were correlated to the fatty composition of the oil.

MATERIAL AND METHODS

Carbon dioxide density (ρ)

Once the light phase of the equilibrium of the systems in study has low concentration of solutes, one can consider that the properties of this phase are equal to the properties of carbon dioxide. In this case, density is the property of interest. Density values of CO₂, in different conditions of temperature and pressure, were calculated by a computer program (Silva, 1999), which utilizes Huang et al. (1995) equation. This equation reproduces IUPAC experimental values (Angus et al., 1976).

Chrastil's equation parameters adjustment

Chrastil (1982) equation relates solutes solubility S (kg/m³) with the density of fluid, ρ (kg/m³), and the temperature (K) of the system:

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

Where, k, a and b are parameters determined by the adjustment of the equation for experimental data. It is also possible to express solubility in terms of mass fraction $\bar{Y}$ (kg solute/ kg of solvent) = S (kg solute/m³)/ ρ (kg solvent/ m³).

Firstly, an adjustment is done for each isotherm.

$$\ln(\bar{Y}) = (k - 1) \cdot \ln(\rho) + A \quad (02)$$

Where: $A = (a/T + b)$ is a parameter which depends only on the temperature of each system.

Plotting $\ln(\bar{Y})$ versus $\ln(\rho)$, we can determine parameters k and $A = f(T)$.

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental solubility data collected from literature were written in terms of mass fraction $\bar{Y}$ (kg solute / kg CO₂). Solubility $\bar{Y}$ (kg solute / kg CO₂) values were plotted as function of density (ρ) in logarithmic scale. Experimental data published by different investigations presented great discrepancies, so more coherent data were selected by graphic visualization of solubility data. Therefore, some data were removed so Chrastil parameters could be adjusted. Maheshawari et al. (1992) concluded that the variability on solubility data by different research groups is because of the different sample purity degree.

Chrastil (1982) obtained solubility values of tripalmitin with 99% of purity, much better than the value found by Bamberger et al. (1988) with 90% pure. Other works (Skerget et al, 1995; List et al, 1982) didn't declare samples purity.

Solubility's data adjustment by Chrastil's equation

Table 01 relates all the adjustments obtained for all the systems in the form of equation (2). Experimental values were compared to its adjustment curves for each system and temperature. The figure 01 and 02 illustrated the adjust.

Table 01. Data adjustment to Chrastil's equation.

System	T(K)	$\ln(\bar{Y}) = (k - 1) \cdot \ln(\rho) + A$
CO ₂ -tricaprylim (Borch-Jense e Mollerup 997)	313.15	$\ln \bar{Y} = 7.9343 \ln \rho - 55.13$
	353.15	$\ln \bar{Y} = 8.7826 \ln \rho - 59.60$
	393.15	$\ln \bar{Y} = 6.9257 \ln \rho - 46.92$
CO ₂ -trilaurin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\ln \bar{Y} = 9.4658 \ln \rho - 67.37$
CO ₂ -trimyristin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\ln \bar{Y} = 6.1478 \ln \rho - 46.65$
CO ₂ -tripalmitin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\ln \bar{Y} = 10.188 \ln \rho - 76.84$

	333.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 8.2008 \ln p - 59.40$
	353.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.9258 \ln p - 70.54$
CO ₂ -tristearin (Weber et al. 1999)	333.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.6190 \ln p - 69.91$
	353.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.4670 \ln p - 67.88$
CO ₂ -triolein (Bamberger et al. 1988)	333.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 10.1380 \ln p - 73.29$
	353.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 12.1370 \ln p - 87.12$
CO ₂ -trilaurin/tripalmitin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.9577 \ln p - 70.74$
CO ₂ -trimyristin/tripalmitin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 8.5252 \ln p - 62.79$
CO ₂ -trilaurin/trimyristin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.4387 \ln p - 67.45$
CO ₂ -trilaurin/trimyristin/tripalmitin (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.1572 \ln p - 65.59$
CO ₂ -blackcurrant seed oil (Sovorá et al. 2000)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 11.4175 \ln p - 82.66$
	323.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 12.0169 \ln p - 86.16$
	333.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 11.4400 \ln p - 81.83$
CO ₂ -grape seed oil (Bamberger et al. 1988)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.2683 \ln p - 67.42$
CO ₂ -canola seed oil (Temelli 1992)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.0216 \ln p - 66.54$
	328.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.1430 \ln p - 66.65$
	343.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.9626 \ln p - 71.46$
CO ₂ -crude palm oil (stodt et al. 1998)	343.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 8.0957 \ln p - 58.43$
	348.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 7.5200 \ln p - 54.61$
CO ₂ - soybean oil (Stahl et al. 1980)	313.15	$\text{Ln } \bar{Y} = 9.5264 \ln p - 69.23$

Note: C=C8:0, L=C12:0, M=C14:0, P=C16:0, E=C18:0, O=C18:1

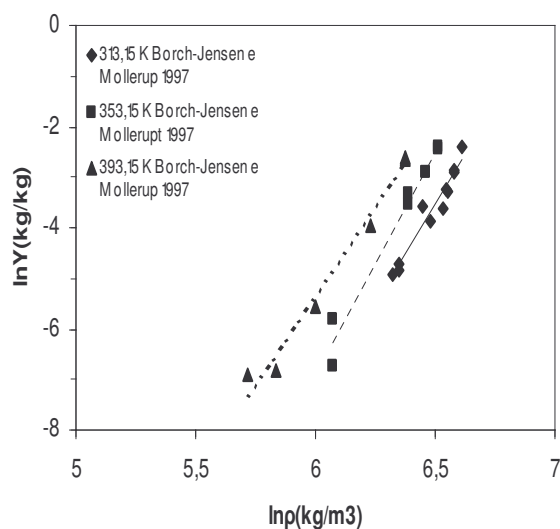


Figure 01 Experimental solubility and calculated by adjustment of model for tricaprylim in supercritical carbon dioxide.

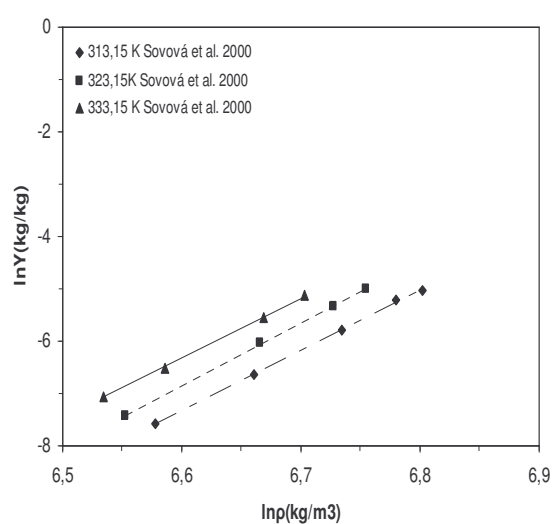


Figure 02. Experimental solubility and calculated by adjustment of model for blackcurrant seed oil in supercritical carbon dioxide.

The slopes of the line (k-1) for each system were slightly different for each temperature, but no increase or decrease behavior was noticed as temperature varied.

Values presented a random behavior. Moreover, no changes on (k-1), with chain size were observed, in terms of differences on fatty acids (k -1), values were 9,5 (or k = 10,5) for all the systems. This fact suggests that the value of k = 10,5 can be probably generalized for any system constituted by triglicerides - CO₂. In relation to the $A = a/T + b$ term of Chrastil's equation which depends only on the temperature, parameters a and b couldn't be satisfactory adjusted due to the small variation of (k - 1) term with the temperature.

To solve this problem, parameters k, a and b of the model should had been adjusted doing k = constant (independent on temperature) and $a = f(T)$ for each system. In the studied system, the higher or lower value of A for each temperature and for each system indicates the relative degree of its solubility. Data analyses shows that the size and the number of insaturations on the molecules of the fatty acids interferes on its solubility in CO₂. To compare triglicerides solubility at 313,15K and its mixtures, solubility of different solutes were calculated at $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$.

Table 2. Calculated values of solubility (g solute/kgCO₂) at 313,15K and 353,15K $\rho \approx 900 \text{ kg/m}^3$

System	Solubility (g solute/kgCO ₂) (313,15K)	System	Solubility (g solute/kgCO ₂) (353,15K)
C-C-C	308	C-C-C	1129
L-L-L	649.7	P-P-P	47.5
M-M-M	7.87	E-E-E	11.1
P-P-P	0.52	O-O-O	10.2
O-O-O	12.88		

It can be observed that tricaprylim is about 600 times more soluble than tripalmitin, and triolein, approximately 25 times more soluble than tripalmitin. An opposite behavior could be observed when increasing the temperature to 353,15K and maintaining the density at 900 kg/m^3 .

CONCLUSIONS

It is possible to correlate parameters a and b of Chrastil's equation with molecules groups maintaining parameter k constant, once the slope of the curves are practically equal. Nevertheless, its magnitude, written in terms of $A=a/T+b$, are very different and are related to solubility's difference of the different systems.

Oils solubility can be studied by its own fatty acids composition, for example, as for grape and blackcurrent seeds oil, which are mainly constituted by oleic and linoleic fatty acids.

REFERENCES

Angus, S.; Armstrong, B. And Reuck, K.M., (1976), in Carbon Dioxide: International Thermodynamic Table of the Fluid State, vol. 3, Pergamon Press, New York, , p.266.

Araújo, M.E. (1997),Estudy to equilibrium and system phase to oil vegetable/ with dioxide carbon in uses cubic stae equations. Doctor these in food engineering State University of Campinas.

Bamberger, T.; Erickson, J.C.; Cooney, and Kumar C.L. (1988), Measurement and model prediction of solubilities of pure fatty acids, pure triglycerides, and mixtures of triglycerides in supercritical carbon dioxide. Journal Chemical Engineering Data, 33:327.

Bharath, R., Inomata, H., Arai, K., Shoji, K. and Noguchi, Y. (1989), Vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide and fatty acid ethyl esters, Fluid Phase Equilibria, v. 50, p. 315-327.

Bharath, R.; Inomata, H.; Adschiri, T, and Arai, K. (1992), Phase equilibrium study for the separation and fraction of fatty oil components using supercritical carbon dioxide, Fluid Phase Equilibria, v. 81, p 307-320.

Borch-Jensen, C. and Mollerup, J. (1997), Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprylin. *Journal of Supercritical Fluids* v. 10, p. 87-93.

Brunetti, L.; Daghetta, A.; Fedeli, E. and Zanderighi, L. (1989), Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide, *Journal of American Oil Chemist's Society*, v. 66, n.2, p 209-217.

Chrastil, J. (1982), Solubility of Solids and Liquids in Supercritical gases. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(15) 3016-3021.

Huang, F.H.; Li, M.H.; Lee, L.L.; Starling, K.E. and Chung, F.T.H. (1985), An equation of state for carbon dioxide, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 18(6) 490-496.

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry "International Thermodynamic Tables of the Fluids State Carbon Dioxide" Edited by S. Angus, B.; Armstrong and K. M. de Renck. Pergamon Publisher Co. New York, 1976.

Maheswari, P.; Nikolov, Z.L.; White, T.M and Hartel, R. (1992), Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. *Journal of American Oil Chemists' Society*, v.69, n.11, p 1069-1076.

Mohamed, R.S.; Saldaña, M.D.A.; Socantaype, F.H. and Kieckbush, T.G. (2000), Reduction in the cholesterol content of butter oil using supercritical ethane extraction and adsorption on alumina. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 16, p. 225-233.

Nilsson, W.B., Gauglitz, E.J. Jr. and Hudson, J. K. (1991), Solubility of methyl oleate, oleic acid, oleyl glycerols and oley glycerols mixtures in supercritical carbon dioxide, *Journal of American Oil Chemist's Society*, v. 68, n. 2, p 87-91.

Nilsson, W.B. and Hudson, J.K. (1993), Solubility of Simple and Mixed Triacylglycerols in Supercritical CO₂. Journal of American Oil Chemist's Society, v. 70 n. 8.

Ribeiro, M.A. and Bernardo-Gil M.G. (1995), Solubility of triolein in supercritical carbon dioxide, Journal of Chemical and Engineering Data, v. 40, p 1188-1192.

Silva, G.F. (1999), urucum pigments extration with supercritical dioxide of carbon. Doctor these in food engineering State University of Campinas.

Skerget, M.; Knez, Z.; Habulin, M. (1995), Solubility of β carotene and oleic acid in supercritical carbon dioxide and data correlation by a density based model, Fluid Phase Equilibria, v. 109, p. 131-138.

Sovová, H.; Marie, Z.; Miroslav, V. and Karel, (2001), S. Solubility of two vegetable oils in supercritical carbon dioxide. Journal of Supercritical Fluids. V. 20 p. 15-28.

Stahl, E.; Schütz, E and Mangold. H.K. (1980), Extration Of Seed Oils With Liquid And Supercritical Carbon Dioxide. Journal Of Agricultural And Food Chemistry. v. 28, p. 1153-115.

Stoldt J. and G. Brunner.(1998), Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide. Fluid Phase Equilibria. v.146, p. 269-295.

Temelli, F. (1992), Journal of Food Science vol 57, No. 2.

Weber, W., Petkov, S and Brunner, G. (1999), Vapour – liquid – equilibria and calculations using the Redlich – Kwong – Aspen – equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO₂ and propane. Fluids Phase Equilibria. p. 695 – 706.

