

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**EMPREGO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA MONITORAR A  
ADSORÇÃO DE CAROTENOIDES EM SISTEMAS PRESSURIZADOS**

Autor: Kelvis Vieira Campos

Orientadores: Prof. Claudio Dariva, D.Sc.

Prof. Cesar Costapinto Santana, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL.

FEVEREIRO DE 2017

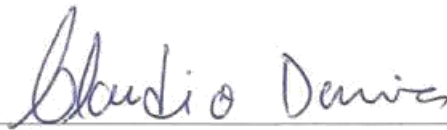
EMPREGO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA MONITORAR A ADSORÇÃO DE

EMPREGO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA MONITORAR A ADSORÇÃO DE  
CAROTENOIDES EM SISTEMAS PRESSURIZADOS

Kelvis Vieira Campos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:



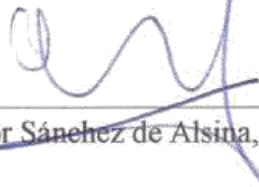
Claudio Dariva, D.Sc.



Cesar Costapinto Santana, D.Sc.



Juliana Faccin de Conto Borges, D.Sc.



Odélsia Leonor Sánchez de Alsina, D.Sc.

ARACAJU, SE-BRASIL

FEVEREIRO DE 2017

---

C198e Campos, Kelvis Vieira  
Emprego de infravermelho próximo para monitorar a adsorção de carotenoides em sistemas pressurizados. / Kelvis Vieira Campos ; orientação [de] Prof. Dr. Claudio Dariva , Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana. – Aracaju: UNIT, 2017.

90 p: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo) - Universidade Tiradentes, 2017.

Inclui bibliografia.

1.  $\beta$ -caroteno. 2. Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). 3. Adsorção. 4. Alta pressão. I. Dariva, Claudio. (orient.). II. Santana, Cesar Costapinto Santana. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 66.083.2:535-1

---

*"A garantia do sucesso e a certeza daqueles que são tementes e confiam naquilo que DEUS preparou para seus filhos "*

(Kelvis Vieira Campos)

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus por permitir tantas bênçãos em minha vida, por me guardar e cuidar. Toda honra e glória é para ti senhor, muito obrigado.

A minha noiva Patrícia Costa, pela paciência, carinho e companheirismo durante esse percurso, sua competência no trabalho me inspira e o nosso amor que faz ir mais longe. Te Amo.

Aos meus pais Valdete e Welington e Almir e Joelma, sem vocês nada disso faria sentido.

Aos meus irmãos Karony, Karyane e Juninho, pelo carinho, apoio e companheirismo durante todas as etapas desse trabalho. Com certeza vocês foram meus maiores incentivadores para vencer todos os desafios que surgiram nessa caminhada.

Aos meus orientadores Prof. Cláudio Dariva e Prof. Cesar Costapinto. Agradeço pelas críticas construtivas sobre o trabalho as quais muito colaboraram para minha formação. Em especial ao Prof. Dariva, por além de excelente orientador, grande amigo e incentivador. Agradeço pela paciência e atenção nos momentos que mais precisei, sua dedicação e respeito aos colegas de trabalho sem dúvidas é uma inspiração à todos que o cercam. Obrigado por tudo!

Aos professores Elton Franceschi e Gustavo Borges que embora não formalmente, também desempenharam papel de orientadores neste trabalho. Agradeço por todas as preciosas dicas e sugestões que muito enriqueceram este trabalho.

As professoras Silvia Egues e Juliana Faccin, vocês já são minha família à muitos anos, graças ao amor e dedicação que têm pelo que fazem, me inspiraram e me ensinaram muito. Levarei seu respeito ao próximo e alegria de viver onde quer que eu vá. Também a minha irmã do coração Marília Oliveira, mais uma etapa juntos. Amo muito vocês.

Agradeço aos colegas de laboratório que despenderam parte do seu precioso tempo e o seu conhecimento para colaborar com a realização deste trabalho, em especial a Ronney Oliveira e Larissa Torres, vocês foram fundamentais na realização desse processo. Obrigado pelas madrugadas, feriados, finais de semana no laboratório. As risadas, os abraços, a companhia, tudo foi tranquilo e leve porque eu tinha vocês para dividir esses momentos. Muito Obrigado.

Aos demais colegas do NUESC que tornaram o dia-a-dia do laboratório mais divertidos: Monique Amaral, Manuela Mendonça, Marcela Meneses, Jamilly Andressa, Daiane Matos, Monize Sawata, Kátilla Monique, Reginaldo Vidal, Aline Leite, Fabiane Serpa, Matheus Mendonça, Prof. Laiza Krause e Prof. Elina Caramão.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) pela disposição da estrutura física para realização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

## EMPREGO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA MONITORAR A ADSORÇÃO DE CAROTENOIDES EM SISTEMAS PRESSURIZADOS

Kelvis Vieira Campos

Este trabalho teve por objetivo estudar a adsorção de  $\beta$ -caroteno em um sistema alta pressão com o monitoramento *in situ* por espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Neste trabalho foi investigado o uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) com calibração multivariada (método dos mínimos quadrados parciais – PLS) no monitoramento da concentração de  $\beta$ -caroteno em um processo de adsorção com resina polimérica a alta pressão. O modelo desenvolvido por (PLS) a partir dos espectros NIR foi validado utilizando o software TQ ANALYST. Percebe-se que os modelos de calibração obtidos apresentam ótimas correlações e aceitáveis valores de SECV para a variável concentração em diferentes temperaturas. Estudos de equilíbrio de fases foram realizados com o objetivo de mapear a regiões de miscibilidade do meio e foi possível comprovar que o  $\beta$ -caroteno não altera a pressão de transição de fases dos sistemas propostos. A cinética e o equilíbrio de adsorção do  $\beta$ -caroteno em diclorometano (DCM) com resina polimérica Diafon HP-20 foram avaliados. Curvas cinéticas foram obtidas em diferentes concentrações iniciais do pigmento em 293 K e 333 K, estando em equilíbrio após aproximadamente 40 min de tempo de contato. Os modelos Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais. Ajustes das isotermas de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais foram avaliados e a isoterma de Langmuir que melhor descreveu o sistema proposto. A adsorção foi favorecida com o aumento da temperatura.

Palavras-chave:  $\beta$ -caroteno, Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), Adsorção, Alta Pressão.

Abstract of dissertation submitted to the Process Engineering Graduate Program of Tiradentes University as part of the requirements for the degree of Master of Engineering Processes.

## USE OF NEAR INFRARED TO MONITOR THE ADSORPTION OF CAROTENES IN PRESSURIZED SYSTEMS.

Kelvis Vieira Campos

The main goal of this work was to study the  $\beta$ -carotene recovery in a high pressure variable volume cell with in situ monitoring via near infrared (NIR) spectroscopy. The kinetics and adsorption equilibrium of  $\beta$ -carotene in dichloromethane (DCM) with the polymer resin Diafón HP-20 were evaluated. Kinetic curves were obtained at different initial pigment concentrations at 293 K and 333 K. The Pseudo-first order and Pseudo-second order models were fitted to the experimental data. Adjustments of the Langmuir and Freundlich isotherms to the experimental data were evaluated. Adsorption was not favored with the increase of temperature. The Langmuir model was the one that fitted better the experimental data over the entire range studied. The maximum adsorption capacity estimated by the Langmuir model was 16.4 mg / g at 293 K and 10.1 mg / g at 333K for about 40 minutes of contact time. In this work was investigated the use of near-infrared spectroscopy (NIR) with multivariate calibration (PLS) monitoring the concentration of  $\beta$ -carotene in a high pressure using a polymer resin for adsorption process. The model developed by (PLS) from the NIR spectra was validated using the software TQ ANALYST. It is noticed that the calibration models obtained elements of optimal correlations and acceptable values of SECV for a variable concentration at different temperatures.

Key words:  $\beta$ -carotene, Near Infrared Spectroscopy (NIR), Adsorption.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1    Objetivo Geral .....	16
1.2    Objetivos Específicos.....	16
1.3    Estrutura do trabalho .....	17
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>18</b>
2.1    Carotenoides.....	18
2.1.1    Processos de Separação/obtenção de Carotenoides .....	20
2.2    Equilíbrio de fases.....	23
2.2.1    Métodos sintéticos .....	23
2.2.2    Métodos analíticos .....	24
2.3    Adsorção.....	24
2.3.1    Equilíbrios de Adsorção.....	26
2.3.2    Modelos de Cinética de Adsorção .....	27
2.4    Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR).....	28
<b>3. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE FASES.....</b>	<b>32</b>
3.1    Embasamento Teórico sobre o Método Proposto .....	32
3.2    Materiais e Métodos .....	33
3.2.1    Materiais .....	33
3.2.2    Aparato Experimental .....	33
3.2.3    Procedimento Experimental.....	34
3.3    Resultados e discussões.....	35
3.3.1    Sistemas Binários.....	35
3.3.2    Sistemas Ternários .....	38
<b>4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) APLICADA PARA O ESTUDO DA ADSORÇÃO EM ALTA PRESSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1    Aspectos introdutórios sobre o NIR para o problema proposto .....	44
4.2    Materiais e Métodos .....	49
4.2.1    Materiais .....	49
4.2.2    Unidade e Procedimento Experimental .....	49



4.2.3	Procedimento Experimental.....	51
4.2.4	Calibração Multivariada .....	53
4.3	Resultados e Discussão .....	54
<b>5.</b>	<b>ADSORÇÃO.....</b>	<b>59</b>
5.1	Aspectos Introdutórios sobre Adsorção para o Objetivo Proposto .....	59
5.2	Metodologia .....	60
5.2.1	Materiais .....	60
5.2.2	Preparo e Caracterização .....	61
5.3	Testes de Adsorção.....	62
5.3.1	Equipamento e Procedimentos Experimentais .....	62
5.3.2	Modelagem Matemática .....	63
5.4	Resultados e Discussão .....	66
5.4.1	Caracterização do Adsorvente .....	66
5.4.2	Cinética de Adsorção .....	68
5.4.3	Isoterma de Adsorção .....	71
<b>6.</b>	<b>CONCLUSAO.....</b>	<b>75</b>
<b>7.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>76</b>

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1-</b> Eficiência de conversão dos carotenoides em vitamina A.....	18
<b>Tabela 2</b> –Levantamento bibliográfico sobre adsorção de carotenos em diferentes adsorventes.	25
<b>Tabela 3.</b> Dados experimentais de equilíbrio Líquido-Vapor para os sistemas binários.....	36
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros PC-SAFT para componentes puros.....	37
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros de interação PC-SAFT para os sistemas binários investigados. ....	38
<b>Tabela 6.</b> Equilíbrio Líquido Vapor para os sistemas ternários.....	39
<b>Tabela 7.</b> Condições experimentais utilizadas na calibração.....	53
<b>Tabela 8.</b> Características dos modelos de regressão utilizados.....	55
<b>Tabela 9.</b> Características físicas da resina HP-20.....	66
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros calculados para cinética adsorção do $\beta$ -caroteno em resina HP-20 segundo os Modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem a 293 K.....	70
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros calculados para cinética adsorção do $\beta$ -caroteno em resina HP-20 segundo os Modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem a 333 K.....	70
<b>Tabela 12.</b> Parâmetros calculados para as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	73

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.</b> Representação da Estrutura dos Carotenoides: Carotenos: $\beta$ -caroteno e Licopeno; Xantofilas: Luteína; Astaxantina. ....	19
<b>Figura 2.</b> Esquema das principais etapas consecutivas envolvidas na cinética de adsorção. 1- Contato; 2- Adsorção na superfície externa; 3- Difusão; 4- Adsorção nos sítios internos do sólido.....	28
<b>Figura 3.</b> Diagrama esquemático da unidade de equilíbrio de fases. 1- cilindro de propano; 2- válvula de esfera; 3- bomba tipo seringa; 4- transdutor de pressão; 5- indicador universal; 6, 7 e 13- válvulas tipo agulha; 8- termopar tipo J; 9- banho termostático; 10- pistão; 11- célula de equilíbrio de volume variável; 12- bloco de alumínio. ....	34
<b>Figura 4.</b> Diagrama pressão-composição para o sistema propano (1) + etanol (2) (293.15 K, $\circ$ , este trabalho; 313.15 K, $\triangle$ , este trabalho; $\ast$ , (COMAK <i>et al.</i> , 2016); 333.15 K, $\square$ , este trabalho; $\oplus$ , (NOUROZIEH <i>et al.</i> , 2015), e propano (1) + etanol (2) + $\beta$ -caroteno (3) (293.15 K, $\bullet$ , este trabalho; 313.15 K, $\blacktriangle$ , este trabalho; 333.15 K, $\blacksquare$ , este trabalho). As linhas são os valores calculados usando PC-SAFT. ....	40
<b>Figura 5.</b> Diagrama de pressão-composição para o sistema propano (1)+n-hexano (2) (293.15 K, $\circ$ ; 313.15 K, $\triangle$ ; 333.15 K, $\square$ ), e propano (1) + n-hexane (2) + $\beta$ -caroteno (3) (293.15 K, $\bullet$ ; 313.15 K, $\blacktriangle$ ; 333.15 K, $\blacksquare$ ). As linhas são os valores calculados usando PC-SAFT.....	41
<b>Figura 6.</b> Diagrama de pressão-composição para o sistema propano (1)+diclorometano (2) (293.15 K, $\circ$ ; 313.15 K, $\triangle$ ; 333.15 K, $\square$ ), e propano(1) + diclorometano(2) + $\beta$ -caroteno(3) (293.15 K, $\bullet$ ; 313.15 K, $\blacktriangle$ ; 333.15 K, $\blacksquare$ ). As linhas são os valores calculados usando PC-SAFT. ....	41
<b>Figura 7.</b> Simulações PC-SAFT de diagramas de pressão-composição para os sistemas propano (1) + Solventes orgânicos (2) + $\beta$ -caroteno (3) a 333.15 K. (A) Etanol, (B) n-hexano e (C) diclorometano. As linhas tracejadas referem-se a uma concentração molar fixa de $\beta$ -caroteno em solvente orgânico de ( $z_2 = 0,9$ , $z_3 = 0,1$ ) e as linhas contínuas são as concentrações reais utilizadas em medições de equilíbrio de fase.....	42
<b>Figura 8.</b> Diagrama esquemático da unidade de adsorção com a inserção da sonda NIR.....	50
<b>Figura 9.</b> Diagrama esquemático do dispositivo empregado para fixar a sonda NIR na célula de adsorção. ....	50

<b>Figura 10.</b> Espectro NIR coletado de um sistema homogêneo, contendo propano (60 % m/m) e uma solução de $\beta$ -caroteno e DCM a 293 K, 313 K, 333 K e 20 bar. ....	54
<b>Figura 11.</b> Gráfico dos valores preditos vs valores observados para concentração em diferentes temperatura. ....	56
<b>Figura 12.</b> Gráfico do comportamento do SECV em função do número de fatores. O símbolo $\circ$ indica o número de fatores que foram utilizados nos modelos de calibração.....	57
<b>Figura 13.</b> Isoterma de Adsorção/Dessorção de $N_2$ da resina HP-20. ....	66
<b>Figura 14.</b> FTIR na resina HP-20.....	67
<b>Figura 15.</b> Cinética de adsorção do $\beta$ -caroteno com diferentes concentrações iniciais: de 500 a 1000 mg/L, pressão de 20 bar, temperatura de 293 K, massa de adsorvente 0,1 g. ....	68
<b>Figura 16.</b> Cinética de adsorção do $\beta$ -caroteno com diferentes concentrações iniciais: de 700 a 1000 mg/L. Pressão de 20 bar. Temperatura de 333 K. Massa de adsorvente: 0,1 g. ....	69
<b>Figura 17.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção de $\beta$ -caroteno na resina HP-20. Concentração de Massa de adsorvente: 0,1 g. Tempo de experimento: 120 min. A 293 K e 333 K. ....	71
<b>Figura 18.</b> Modelagem de dados de adsorção de equilíbrio usando o método de Langmuir. Massa de adsorvente: 0,1 g. Tempo de experimento: 120 min.....	72
<b>Figura 19.</b> Modelagem de dados de adsorção de equilíbrio usando o método de Freundlich. Massa de adsorvente: 0,1 g. Tempo de experimento: 120 min.....	72

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual compreendeu que alimentos não servem apenas para nutrir, mas oferecem também elementos biologicamente ativos, que proporcionam benefícios adicionais à saúde. A esses se deu o nome de alimentos funcionais. Entre eles, os compostos bioativos que oferecem atividade antioxidante estão entre os mais ambicionados, devido a sua capacidade de reagir com radicais livres, merecendo destaque os carotenoides, que são pigmentos naturais encontrados em fungos, bactérias, animais e em todos os tecidos verdes de plantas (MEZZOMO, 2012). Aproximadamente 70 tipos de carotenoides podem ser encontrados nos alimentos, entretanto, apenas  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno e astaxantina possuem atividades pró-vitamínicas, atividade fundamental ao fornecimento da vitamina A (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001).

A hipovitaminose A, que é a deficiência da vitamina A, é resultante de uma dieta constituída por alimentos com baixa quantidade de carotenoides pro-vitamínicos (SACHINDRA, 2012). Nos casos mais avançados, acarreta em xeroftalmia, cegueira parcial ou total, risco de câncer e morte, constituindo um dos principais problemas nutricionais de populações de países em desenvolvimento (RENOUVIN *et al.*, 2016). No Brasil é possível constatar que o consumo dessa vitamina é baixo nas classes sociais pobres e que o nível de ingestão recomendado pelo FAO (*Food and Agriculture Organization*), órgão da ONU e a OMS (Organização Mundial da Saúde) não é alcançado pela maioria das crianças (SOUZA *et al.*, 2002).

Os carotenoides utilizados industrialmente são normalmente obtidos por via química, por micro-organismos ou por extração de plantas e/ou algas utilizando solventes orgânicos. Neste ultimo, para a remoção do solvente é necessária uma operação adicional de evaporação, a qual aumenta o custo do processo (DOHRN, 2012). Além disso, o uso de solventes orgânicos apresenta desvantagens, tais como: alta inflamabilidade, alta capacidade explosiva, potencial poluidor, são oriundos de fontes não renováveis e causam preocupação quando o destino dos carotenoides é para área alimentícia ou farmacêutica. Assim, a utilização desses métodos de extração vem encontrando restrições (PIROLA *et al.*, 2014).

Mesmo com uma bioprodução já estabelecida, atualmente ainda são necessários métodos de extração e/ou recuperação de carotenoides que utilizem menores proporções dos tradicionais solventes orgânicos líquidos, bem como, utilizem métodos de concentração de compostos de maneira simples e eficiente. A extração com fluidos no estado super ou subcrítico aparece como uma alternativa atraente, pois através desta técnica, é possível obter produtos isentos de excessos de solventes orgânicos, proporcionando melhor seletividade e menores tempos de extração (SERRA *et al.*, 2010; AMORIM-CARRILHO *et al.*, 2014; CARDENAS-TORO *et al.*, 2015).

A aplicação de solventes no seu estado supercrítico como anti-solvente na recuperação de  $\beta$  caroteno tem sido explorada na literatura devido à baixa solubilidade desta substância nos solventes supercríticos mais comuns (SALDAÑA *et al.*, 2006; CHUANG e JOHANNSEN, 2011) . Entre os fluidos utilizados na recuperação de produtos naturais nos últimos anos, o propano tem se destacado por possui alto poder de solvatação em óleos vegetais, é relativamente barato e por ser gasoso em condições ambientes, não deixando resíduo tóxico. Em face de sua boa capacidade de solubilização, as pressões envolvidas na extração de óleos vegetais utilizando propano pressurizado são moderadas e muito menores do que aquelas utilizadas na extração com dióxido de carbono supercrítico (CORSO *et al.*, 2010; PEDERSSETTI *et al.*, 2011).

O conhecimento do comportamento de fase dos sistemas binários envolvendo um anti-solvente supercrítico e um solvente orgânico é crucial para a adequada seleção do solvente orgânico, bem como para compreender os efeitos da temperatura e da pressão sobre o comportamento do soluto (FRANCESCHI *et al.*, 2006; CORAZZA *et al.*, 2015) . Como também, a falta de informações sobre o comportamento de fase de sistemas ternários em altas pressões leva à necessidade de estudos relativos a cada sistema particular (anti-solvente/solvente orgânico/composto), sendo útil estabelecer regiões de miscibilidade em função da temperatura, pressão e composição da mistura (CARDOSO *et al.*, 2008; TANG *et al.*, 2010; TABERNERO *et al.*, 2012) .

Há de se ressaltar que a aplicação final dos carotenoides para fins de consumo humano requer maior o grau de pureza no produto obtido, fazendo com que etapas posteriores à extração sejam necessárias para garantir a sua pureza. Neste sentido o emprego de tecnologias seletivas e que resultem produtos com maior grau de pureza são foco cada vez mais frequente de investigações nos meios acadêmicos e industriais (TSUDA, 2004; HARRISON, 2012).

As técnicas baseadas em processos adsorptivos são aplicadas no isolamento, recuperação e purificação de compostos bioativos. Os processos de adsorção têm destaque em relação a outras técnicas de separação, pois propiciam alta recuperação do produto de interesse, são seletivos e eficientes energeticamente (KAMMERER *et al.*, 2011; DONG *et al.*, 2015). Adsorventes poliméricos e adsorventes baseados em sílicas modificadas vêm sendo investigados em pesquisas recentes para recuperação de carotenoides (KAMMERER *et al.*, 2011; PRASANTHI *et al.*, 2013; DAMAYANTI *et al.*, 2014). Entre os adsorventes poliméricos, as resinas copolímeras não iônicas constituídas de estireno e divinilbenzeno, são amplamente utilizadas na recuperação de carotenoides. Tal sucesso se deve ao elevado volume de poros, uma distribuição larga de tamanho de partícula, alta capacidade de adsorção e de regeneração, sendo tais propriedades superiores as dos adsorventes convencionais como sílicas e aluminas (CHEN *et al.*, 2009; LIU e HUI, 2012; DONG *et al.*, 2015).

Com isso, utilizar fluidos pressurizados em um sistema de recuperação ou purificação de compostos bioativos via adsorção apresenta-se como um método eficaz, uma vez que aproxima-se das condições utilizadas na indústria de extração, podendo ser utilizado como um processo combinado. Além de aumentar a difusividade do meio e conseqüentemente a velocidade reacional. Por isso o aumento no número de investigações analíticas nessa área (KAMMERER *et al.*, 2011; LUCINI *et al.*, 2011; RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

Neste cenário de novas ferramentas analíticas e de monitoramento, a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) vem se expandindo e sendo aplicada em diferentes ramos da ciência. No processo de adsorção, a utilização do NIR acoplado a unidades para o monitoramento simultâneo vem ganhando cada vez mais interesse, principalmente por se tratar de um método on-line e não invasivo, além de permitir uso de fibras óptica que possibilita o monitoramento remoto (MOUMEN *et al.*, 2016; CHONG *et al.*, 2016). Adicionalmente, essa ferramenta apresenta velocidade de resposta e acurácia (BORGES *et al.*, 2015). O sucesso da ferramenta NIR em diversas aplicações está diretamente relacionado à qualidade do processamento de dados utilizando a quimiometria. Por esta razão, a etapa de construção e validação dos modelos de calibração é um desafio muito importante para os interessados em monitorar e controlar processos químicos com a ajuda da espectroscopia NIR (CHICOMA *et al.*, 2011).

A presente dissertação tem como tema o desenvolvimento de um processo alternativo para adsorção de caroteno utilizando tecnologia com fluidos pressurizados, bem como, a determinação e quantificação deste composto on-line acoplado a espectroscopia de infravermelho próximo.

### *1.1 Objetivo Geral*

Face ao exposto, o objetivo geral da presente dissertação é desenvolver uma ferramenta para o monitoramento da adsorção de carotenoides em sistema pressurizado por espectroscopia de infravermelho próximo.

### *1.2 Objetivos Específicos*

Para alcançar o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos, que podem ser encarados como metas do trabalho foram traçados:

- Estudar o comportamento de fases a alta pressão dos sistemas: Etanol/Propano, Etanol/ $\beta$ -caroteno/Propano, Diclorometano/Propano, Diclorometano/ $\beta$ -caroteno/Propano, Hexano/Propano e Hexano/ $\beta$ -caroteno/Propano. Esses sistemas foram estudados com o objetivo de estabelecer regiões de miscibilidade do meio em função da temperatura, pressão e composição da mistura, sendo utilizadas como parâmetros para definir as condições experimentais do meio onde ocorrerá a adsorção a alta pressão.
- Construir e validar um aparato experimental que auxilie a determinação e monitoramento da adsorção a alta pressão do  $\beta$ -caroteno, por meio da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), acoplada a uma célula de equilíbrio de volume variável.
- Utilizar modelos quimiométricos para a determinação da concentração de  $\beta$ -caroteno em sistemas pressurizados empregando NIR. Foi desenvolvido o modelo de calibração do NIR, para que pudesse ocorrer o monitoramento online da adsorção a alta pressão.
- Estudar o processo de adsorção a alta pressão de  $\beta$ -caroteno utilizando a resina HP-20. Foram feitos os estudos cinéticos da adsorção, além de aplicados modelos isotérmicos.



### 1.3 Estrutura do trabalho

A apresentação desse trabalho está organizada em mais cinco capítulos principais. O Capítulo 1 é realizado uma contextualização do tema proposto, sua importância e aplicação para a ciência. No Capítulo 2, será apresentada uma breve revisão da literatura sobre os principais temas abordados nessa dissertação. Inicialmente são elucidadas as principais características dos carotenoides, bem como a sua importância e os principais métodos de separação/obtenção. Como o foco desse trabalho é a adsorção de  $\beta$ -caroteno, são explanados o conceito da técnica, os principais tipos de adsorventes e a utilização da alta pressão neste processo. Em seguida a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) é conceituada e abordada sua utilização com métodos quimiométricos.

No Capítulo 3, será apresentada a metodologia e procedimento experimental empregados no estudo do comportamento de fases dos sistemas ternários propano + etanol +  $\beta$ -caroteno, propano + diclorometano (DCM) +  $\beta$ -caroteno e propano + hexano +  $\beta$ -caroteno, considerando diferentes concentrações de  $\beta$ -caroteno nas soluções. O capítulo aborda aspectos experimentais de obtenção de dados e computacionais com o emprego da equação de estado PC-SAFT para a modelagem das observações experimentais obtidas. Estes estudos também servirão como base para as etapas de calibração e adsorção em meio pressurizado indicando as regiões de miscibilidade da mistura.

No Capítulo 4 será explanado a metodologia e os procedimentos adotados para a construção de modelos de calibração para as propriedades do sistema adsorativo pressurizado empregando os espectros NIR. A técnica de regressão multivariada (PLS) será o modelo matemático utilizado na construção da calibração. O Capítulo 5 será devotado para o estudo do processo de adsorção a alta pressão. Neste, será utilizado uma célula de volume variável onde será acoplada uma sonda de infravermelho próximo para o monitoramento da adsorção *in situ*. Serão aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a descrição cinética do processo, como também os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich para a descrição do equilíbrio da adsorção. No Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Carotenoides

Os carotenoides são pigmentos naturais, lipossolúveis, amplamente distribuídos na natureza, sendo encontrados em fungos, bactérias, animais e em todos os tecidos verdes de plantas, bem como em frutas, flores, sementes e raízes (BOTELLA-PAVIA e RODRIGUEZ-CONCEPCIÓN, 2006; PRADO *et al.*, 2014). Desses foram isolados cerca de 800 carotenoides e mais de 600 tiveram suas estruturas elucidadas (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; LINTIG e SIES, 2013).

Aproximadamente 70 tipos de carotenoides podem ser encontrados nos alimentos, dentre os quais o  $\beta$ -caroteno,  $\alpha$ -caroteno, luteína, zeaxantina, licopeno e a astaxantina (CARVALHO *et al.*, 2013). Esses são biologicamente importantes para os mamíferos, devido suas propriedades fotoquímicas, bioquímicas e antioxidantes. Tem como atividade fundamental o fornecimento da atividade pró-vitáminica, entretanto, o licopeno, luteína e zeaxantina não possuem atividades pró-vitáminicas (BRITTON, 1995; LITING e SIES, 2013). A eficiência de conversão desses compostos em vitamina A, pode ser observada na Tabela 1 onde o  $\beta$ -caroteno possui o maior percentual de conversão. (AMBRÓSIO *et al.*, 2006).

**Tabela 1-** Eficiência de conversão dos carotenoides em vitamina A.

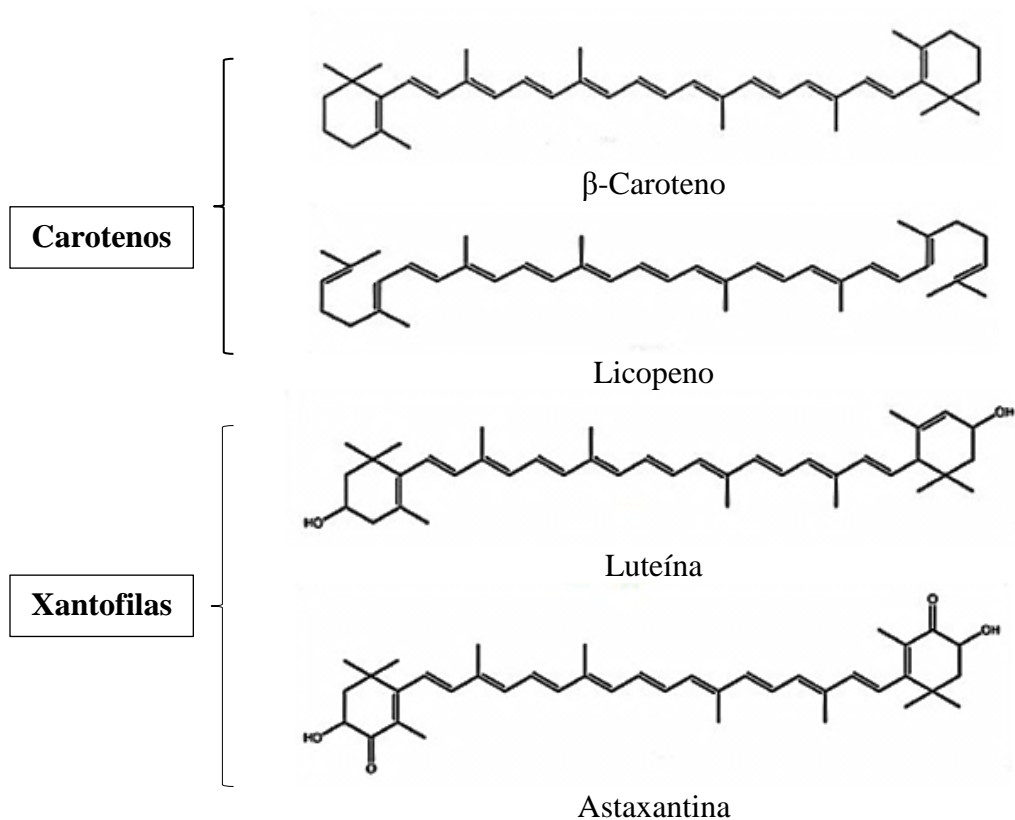
<b>Tipo de Caroteno</b>	<b>Percentual de Conversão em vitamina-A (%)</b>
$\alpha$ - caroteno	53
$\beta$ - caroteno	100
$\gamma$ - caroteno	53
Criptoxantina	57

Estudos recentes indicam também uma possível atividade anticancerígena como também a provável participação como moduladores das respostas imunológicas podendo atuar na proteção

de células contra radicais livres e sequestrar espécies reativas de oxigênio devido à presença de ligações duplas conjugadas em sua estrutura (MASCHMANN, 2013; RENOUVIN *et al.*, 2016).

Seus metabólitos agem em diversas atividades biológicas como agentes de pigmentação, dando cores que variam entre o amarelo, laranja e vermelho a flores e frutos, como também a algumas espécies de peixes e crustáceos (AMBRÓSIO *et al.*, 2006).

Os carotenoides compostos somente de carbono e hidrogênio são chamados de carotenos e os carotenoides que apresenta oxigênio em sua estrutura são chamados de as xantofilas. A Figura 1 apresenta a estrutura química dos principais carotenoides encontrados na natureza.



**Figura 1.** Representação da Estrutura dos Carotenoides: Carotenos:  $\beta$ -caroteno e Licopeno; Xantofilas: Luteína; Astaxantina.

Os carotenos em sua maioria são tetraterpenos, constituídos por 8 unidades isoprenóides ligadas de tal forma que a molécula é linear e simétrica e seus carbonos unidos por unidades

opostas no centro da molécula, possuem uma cadeia poliênica que pode ter de 3 a 15 duplas ligações conjugadas, onde apenas carotenoides com cadeias de ao menos 7 dessas ligações conjugadas apresentam coloração (SCHROEDER *et al.*, 2006; QUIRÓS e COSTA, 2006). Essa duplas ligações conjugadas, ainda lhe confere, sensibilidade à luz e à temperatura, podendo ser facilmente isomerizados e oxidados, ainda são compostos hidrofóbicos, lipofílicos solúveis em solventes orgânicos (MACIAS-SANCHEZ *et al.*, 2010; FERNÁNDEZ-GARCÍA *et al.*, 2012).

A FAO (*Food And Agriculture Organization*) órgão da ONU, a qual o Brasil tem como base para normatização de corantes e aditivos, preocupada com os possíveis problemas que os corantes artificiais podem ocasionar à saúde humana, adota medidas restritivas ao seu uso, contribuindo para o aumento da demanda de corantes naturais, como os carotenoides.

Os carotenos são amplamente utilizados na indústria de alimentos com o objetivo de recuperar a cor dos alimentos perdida no processamento e armazenamento, como também para uniformizar e colorir alimentos incolores como sucos de frutas industrializados, pastas alimentícias, bebidas alcoólicas, doces, margarinas, queijos, salsichas e adicionados em ração para aquicultura (ANDREO e JORGE, 2006; VALDUGA e TATSCH *et al.*, 2009).

Sua ampla utilização na indústria e a crescente procura por produtos naturais têm resultado em um aumento nas pesquisas referente à sua produção e recuperação. A bioprodução industrial está estabelecida e vem se expandindo comercialmente.  $\beta$ -caroteno é sintetizado comercialmente há mais de 40 anos e apresenta uma escala de produção de 450 ton/ano (TIEMAN *et al.*, 2017).

A produção por fermentação que representa a maior porção da produção de carotenos na atualidade possui natureza intracelular, que representa um fator agravante nos custos da produção. Com isso, processos de produção e recuperação de carotenoides, com custos mais baixos e eficientes vêm chamando atenção em tempos recentes (RAJARATHANAM *et al.*, 2013; GUEDES *et al.*, 2011; GIL-CHÁVEZ *et al.*, 2013).

### 2.1.1 Processos de Separação/obtenção de Carotenoides

Com uma bioprodução industrial já estabelecida, a produção de carotenoides vem se expandindo comercialmente. Porém, as operações de extração e recuperação do produto independente da matriz vegetal de origem ainda estão em fase de desenvolvimento, já que

representam uma parcela significativa dos custos da produção (MEZZOMO, 2012). Assim, inúmeros trabalhos vêm sendo realizados visando estudar a recuperação eficiente dos carotenoides intracelulares e conseqüentemente, contribuindo para a redução de custos operacionais (VALDUGA e VALÉRIO *et al.*, 2009).

A recuperação desses pigmentos, independentemente da sua origem vegetal ou microrganismos produtores, pode ser realizada empregando solventes, os óleos vegetais, solventes orgânicos ou fluidos supercríticos (OTHMAN *et al.*, 2010; SERRA *et al.* 2010; AMORIM-CARRILHO *et al.*, 2014). Alguns solventes orgânicos são permitidos para uso nas indústrias de alimentos, como acetona, álcool benzílico, acetato de etila, hexano, isopropanol, metanol, metil-etil-cetona e etanol, sendo que seu uso e concentração depende do tipo de alimento que está sendo processado (FOOD AND DRUG REGULATION, 2005).

SACHINDRA *et al.*, (2005) utilizaram óleos vegetais (girassol, gengibre, mostarda, soja, coco e arroz) para a extração de carotenoides de resíduos de camarão *Peaneusindicus* empregando técnicas de cromatografia em camada fina (TLC). Os autores realizaram estudos para avaliar os efeitos da temperatura (313, 343 e 373 K), do tempo de extração (60, 120 e 150 min) e da razão entre volume de óleo e massa de resíduo (0,5; 2 e 3,5). O melhor rendimento de carotenoides ( $26,3 \pm 2,31 \mu\text{g/g}_{\text{resíduo}}$ ) foi obtido utilizando o óleo de girassol a 343,15 K/150 min e razão óleo/resíduo de 2:1 (v/m).

SUN *et al.*, (2006) estudaram a extração da luteína do fígado de galinha por diferentes métodos: extração por solvente, saponificação e posterior extração por solvente, extração por solvente assistida por ultrassom e saponificação e posterior extração por solvente assistida por ultrassom. Valores de 10,4 g/g foram obtidos na extração assistida por ultrassom sendo o método de maior percentual de recuperação quando comparado às outras técnicas utilizadas.

DAVARNEJAD *et al.*, (2008) verificaram a influência da pressão (75, 125 e 175 bar), da temperatura (353, 373 e 393 K) e do tempo (60, 180 e 300 min) sobre a extração supercrítica do  $\beta$ -caroteno a partir do óleo de palma. Os extratos foram analisados utilizando espectroscopia UV-VIS a um comprimento de onda de 450 nm. Os resultados demonstraram que o maior rendimento de extração dos carotenos ( $1,74 \times 10^{-2} \%$ ) foi a uma pressão de 75 bar, temperatura de 393 K e tempo de extração de 60 min. MUSTAPA *et al.*, (2011) estudaram a extração supercrítica do

mesocarpo do dendê utilizando o solvente R134a para recuperação  $\beta$ -caroteno. O rendimento em óleo de palma e a solubilidade do  $\beta$ -caroteno foram investigados a 313, 333 e 353 K em pressões entre 45 e 100 bar. Os resultados mostraram que a obtenção de óleo de palma aumentou com a pressão e a temperatura. A maior concentração de  $\beta$ -caroteno recuperado foi 780 ppm e foi obtida a 100 bar e 333 K. Os resultados mostram que a extração simultânea de óleo de palma e a recuperação de carotenoides usando R134a é viável.

Com crescente interesse nesses compostos bioativos, atrelado ao desenvolvimento da chamada química verde, a extração com fluidos supercríticos (SFE) tem sido apontada como um procedimento promissor para aplicações em alimentos, pois proporciona maior seletividade, com reduzido uso de solventes orgânicos tóxicos (GIL-CHAVEZ *et al.*, 2013; ZANQUI *et al.*, 2015; CARDENAS-TORO *et al.*, 2015).

JESUS *et al.*, (2013) investigaram a extração de óleo de palma utilizando etanol pressurizado e propano como solventes. Os efeitos da temperatura (293-333K), da pressão (de 10 a 20 MPa) e da composição da mistura de solventes foram avaliados no rendimento de extração de óleo e no perfil químico dos óleos extraídos. Os experimentos foram conduzidos num extrator de 100 mL acoplado a uma bomba de HPLC. Os resultados mostraram rendimentos um torno de 70% para extração do óleo de palma, indicando que ambos os solventes líquidos comprimidos tem potencial para a extração. O teor de  $\beta$ -caroteno foi diferente dependendo do solvente usado, sugerindo que o etanol pode ser usado como solvente para uma extração seletiva de carotenos a partir de fibra de óleo de palma.

Na cadeia de produção dos carotenoides, a etapa de recuperação e purificação pode chegar a mais de 50% do custo total do produto, por isso a aplicação final do produto deve ser levada em consideração uma vez o grau de pureza exigido pelo produto está diretamente relacionado ao tipo de tecnologia aplicada e ao número de etapas de purificação (TSUDA, 2004; HARRISON, 2012).

As técnicas de separação baseadas nos processos adsorptivos são amplamente aplicadas no isolamento, recuperação e purificação dos compostos bioativos. Os processos de adsorção têm destaque em relação a outras técnicas de separação, pois propicia um alto fator de concentração,

o que satisfaz a necessidade de elevados graus de pureza nos produtos (KAMMERER *et al.*, 2011; DONG *et al.*, 2015).

## 2.2 Equilíbrio de fases

A modelagem e simulação de processos por si só não provem respostas satisfatórias sobre o comportamento termodinâmico e diagramas de fases de sistemas a altas pressões. Por esse motivo, os dados experimentais de equilíbrio de fases tornam-se imprescindíveis para a correta interpretação dos fenômenos que ocorrem em tais condições (DOHRN *et al.*, 2010; BORGES *et al.*, 2015 ).

Os estudos de comportamento de fases consistem basicamente em descrever as diferentes interações que ocorrem quando porções de matéria fisicamente distintas, conhecidas como fases, entram em contato. As fases típicas são sólidas, líquidas e gasosas, e o entendimento sobre o comportamento destes sistemas, em diferentes condições de pressão, temperatura e composição é de vital importância em muitas aplicações industriais (JOHNS, 2006).

Diferentes métodos são empregados para estudo do comportamento de fases de sistemas a alta pressão. Estes métodos podem ser divididos em duas grandes classes (métodos analíticos e métodos sintéticos), dependendo de como as composições das fases em equilíbrio são determinadas (analiticamente ou não), e se a mistura a ser investigada foi “sintetizada” com a composição precisamente conhecida ou não.

### 2.2.1 Métodos sintéticos

O fundamento básico desse método é o preparo de uma mistura com composição precisamente conhecida e então observar o comportamento de fases do sistema em uma célula de equilíbrio pela manipulação da pressão e/ou temperatura do sistema, sem nenhum tipo de amostragem. Os métodos sintéticos podem ser aplicados com ou sem transição de fase como ponto de determinação do equilíbrio. Nos métodos sintéticos com transição de fases os valores de pressão e temperatura são ajustados de modo a se obter um sistema homogêneo (uma fase), então a temperatura ou a pressão são variadas até o ponto incipiente de formação de uma nova fase. Os métodos sintéticos podem ser utilizados em condições onde os métodos analíticos falham, como por exemplo, quando as densidades das fases são similares dificultando a

separação, normalmente próximo ou no ponto crítico do sistema (DOHRN *et al.*, 2010; FONSECA *et al.*, 2011).

### 2.2.2 Métodos analíticos

Os métodos analíticos a composição global da mistura não necessita ser precisamente conhecida e a composição das fases coexistentes no sistema é determinada analiticamente. Essa análise pode ser realizada através de amostragem das fases e posterior determinação das composições em pressão ambiente ou sem amostragem pelo uso de métodos analíticos dentro da célula na pressão de equilíbrio. Os métodos analíticos com amostragem são classificados de acordo com o modo no qual o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, métodos isotérmicos (temperatura constante), isobáricos (pressão constante) e isobáricos-isotérmicos (pressão e temperatura constantes). A dificuldade inerente à esta metodologia é que a retirada da amostra do sistema pressurizado pode perturbar o equilíbrio, por isso, indica-se o uso de células com sistema de compensação de pressão (DOHRN e BRUNNER, 1995).

Os métodos analíticos sem amostragem, como comentado, empregam algum mecanismo analítico dentro da célula de equilíbrio pressurizada, tendo como métodos principais os espectroscópicos e gravimétricos, os quais evitam problemas relacionados com a amostragem das fases de sistemas a alta pressão. Estes métodos analíticos podem também ser estendidos para sistemas com mais de dois componentes sem maiores complicações.

## 2.3 Adsorção

A adsorção é uma operação em que os componentes de uma fase fluida, líquida ou gasosa, (solutos) acumulam-se na superfície de um sólido devido à ação de forças de superfícies não balanceadas. O composto presente na fase líquida, vapor ou gás é chamado de adsorbato e o sólido é chamado de adsorvente (RAMALHO, 1977). Durante a adsorção há uma transferência de massa, onde um sólido é capaz de concentrar em sua superfície substâncias presentes em fases bulk líquida ou gasosa, possibilitando a separação dos componentes destas fases. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície, a adsorção será mais favorável quanto maior for esta superfície. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas, o que induz a maiores áreas superficiais (RUTHVEN, 1983).



A adsorção pode ser de dois tipos: física (fisissorção) e química (quimissorção). Adsorção física ocorre rapidamente, podendo ser de uma camada molecular de adsorbato (monocamada), ou de duas ou mais camadas (multicamada). A fisissorção na monocamada geralmente é reversível, pois prevalecem forças de interação relativamente fracas que podem ser atribuídas às forças de Van der Waals. Na quimissorção, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas sendo altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo (MEZZOMO, 2012).

Os materiais adsorventes são desenvolvidos em função da sua utilização, podem ser encontrados na forma de pellets, em pó ou pequenas esferas. Tais materiais podem ser utilizados e posteriormente descartados ou regenerados para novos ciclos de adsorção. Entre os vários tipos de adsorventes pode-se citar as zeólitas, o carvão ativado, a sílica gel e as resinas poliméricas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Na Tabela 2 estão apresentados alguns trabalhos sobre adsorção de carotenoides (MELO, 2016).

**Tabela 2** – Levantamento bibliográfico sobre adsorção de carotenos em diferentes adsorventes.

Referência	Fonte	Solventes	Adsorvente
(CHAN <i>et al.</i> , 2000)	Efluente de Dendê	isopropanol	Polímeros sintéticos
(LATIP <i>et al.</i> , 2000)	Óleo de Dendê	isopropanol	Polímeros sintético
(AHMAD <i>et al.</i> , 2008)	Efluente de Dendê	n-hexano	Sílica gel
(AHMAD <i>et al.</i> , 2009a)	Solução de $\beta$ -caroteno	n-hexano	Sílica gel, Florisil
(AHMAD <i>et al.</i> , 2009b)	Efluente de Dendê	n-hexano	Sílica gel
(AHMAD <i>et al.</i> , 2009c)	Efluente de Dendê	n-hexano	Sílica gel
(MUHAMMAD <i>et al.</i> , 2010)	Solução de $\beta$ -caroteno	isopropanol	Monólito de carbono
(DAMAYANTI <i>et al.</i> , 2014)	Óleo de Dendê	graxos/metanol	Kaolin
(KARO <i>et al.</i> , 2014)	Solução de $\beta$ -caroteno	etanol	Poliestireno Sulfonato

### 2.3.1 Equilíbrios de Adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um sólido entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Isto é, no equilíbrio, a adsorção e dessorção não deixam de ocorrer, mas sim ocorrem simultaneamente com velocidades (taxas) iguais (MEZZOMO, 2012).

A partir dos dados do processo de equilíbrio é possível obter as chamadas isotermas de adsorção. Essas são equações matemáticas que descrevem a capacidade de adsorção de determinado sistema, facilitando a avaliação da aplicação do processo, para seleção do adsorvente mais apropriado e para determinação preliminar da quantidade necessária de adsorvente (QIU *et al.*, 2009). Existem diversos modelos de equilíbrio para descrever as isotermas de adsorção (KAMMERER *et al.*, 2011). Podem ser citados os modelos de Gibbs, de Langmuir, de Freundlich, de Redlich–Peterson e de Temkin, além de variações que combinam as equações de Langmuir e Freundlich como os modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET), e de Toth. Os modelos de isotermas de adsorção são baseados nos mecanismos envolvidos no processo de sorção e nas características do conjunto adsorvente/adsorvato, levando em consideração as energias de interação intermolecular, o tamanho dos poros e as camadas adsorvidas. As equações de Langmuir (LANGMUIR, 1918) e de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) são as mais utilizadas para modelagem do equilíbrio de adsorção de carotenoides. Suas descrições e equações são explicitadas no capítulo 5.

Sucintamente, o modelo de Langmuir propõe que há um contínuo bombardeamento de moléculas sobre a superfície do adsorvente e uma correspondente dessorção das moléculas desta superfície de forma que, no equilíbrio, a taxa de acumulação é nula (FOO e HAMEED, 2010). Este modelo assume que as moléculas são adsorvidas em um número fixo específico de sítios,

onde cada sítio do adsorvente é capaz de interagir apenas com uma única molécula do adsorbato formando uma monocamada de adsorbato na superfície do sólido. Todos os sítios são energeticamente equivalentes e não existe interação entre moléculas adsorvidas com sítios vizinhos (WEBER *et al.*, 1984).

O modelo proposto por Freundlich é uma equação de natureza empírica proposta para descrever a adsorção com possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorbato na superfície do adsorvente e também assume interação entre moléculas do adsorbato. Este modelo é aplicado para sistemas de adsorção não ideais, reversíveis e seu modelo assume uma distribuição heterogênea entre os sítios de adsorção (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014; LIU *et al.*, 2014).

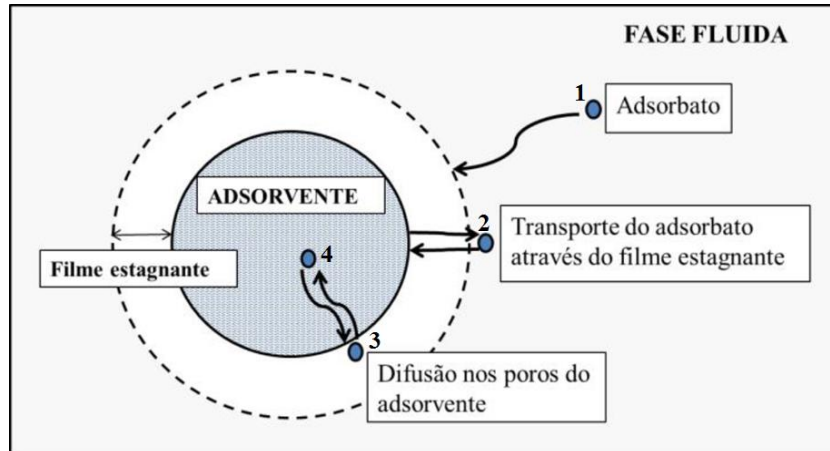
### 2.3.2 Modelos de Cinética de Adsorção

Os modelos cinéticos de adsorção descrevem a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são retidas pelo adsorvente, representando a massa removida da solução em função do tempo (HO, 2004; QIU *et al.*, 2009). No processo adsorptivo não há dependência apenas da cinética intrínseca de adsorção, mas também dos mecanismos de transferência de massa que levarão o adsorbato até a superfície do adsorvente. Esse mecanismo pode ser dividido em algumas etapas (RUTHVEN, 1938):

- Contato: transporte do adsorbato presente na fase fluida até à superfície do filme estagnante que envolve a partícula de adsorvente.
- Adsorção na superfície externa: transporte através do filme estagnante até a superfície externa do adsorvente.
- Difusão: caso o adsorvente seja poroso, há também o processo de difusão do adsorbato através dos poros.
- Adsorção nos sítios internos do sólido: contato físico entre o adsorbato e os sítios ativos do adsorvente devido às interações químicas existentes entre ambos. Esta etapa geralmente é considerada muito rápida, equivalente a uma reação em equilíbrio. Estes mecanismos vão

dar corpo às equações constitutivas associadas ao balanço de massa do sistema de adsorção, possibilitando a descrição matemática do processo.

A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático das principais etapas consecutivas envolvidas na cinética de adsorção (OLIVEIRA, 2013).



**Figura 2.** Esquema das principais etapas consecutivas envolvidas na cinética de adsorção. 1- Contato; 2- Adsorção na superfície externa; 3- Difusão; 4- Adsorção nos sítios internos do sólido.

A cinética da adsorção é de extrema importância em processos de adsorção, pois determina a viabilidade da utilização do material como adsorvente (MEZZOMO, 2012). Os dois modelos matemáticos mais utilizados para descrição da cinética de adsorção são os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem e de Pseudo-segunda ordem (HO, 2004). Esses modelos cinéticos foram utilizados na descrição cinética do processo adsorptivo desse trabalho e serão detalhados no capítulo 5. Para o leitor interessado sugere-se os trabalhos de ALVES (2016) e WEI (2016), para maiores esclarecimentos sobre os modelos matemáticos mais utilizados para descrição cinética.

#### *2.4 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)*

Existem várias técnicas de espectroscopia que têm sido aplicadas em processos analíticos, tais como a espectroscopia de infravermelho próximo, a espectroscopia de infravermelho médio (MIRS) e a espectroscopia Raman (FIR). Porém, nos últimos anos, devido à sua versatilidade

analítica, a espectroscopia NIR tem despertado grande interesse das comunidades científica e industrial (PADMANABHAN *et al.*, 2014. CAI *et al.*, 2015. BORGES *et al.*, 2015a).

O aumento da popularidade dessa técnica em indústrias alimentícias, agrícolas, têxteis, polímeros e petrolíferas deve-se a características como eficiência, simplicidade, multiplicidade de análises em um único espectro e por ser uma técnica não destrutiva. Adicionalmente podem ser analisadas amostras sem nenhuma preparação prévia (ROGGO *et al.*, 2007; CHONG *et al.*, 2016). Atrelado a isso, o crescente desenvolvimento de softwares para análise de uma grande quantidade de variáveis auxiliam na interpretação dos espectros e facilitam ainda mais a utilização do NIR (BORGESa *et al.*, 2015).

Uma característica importante da espectroscopia na região NIR é a possibilidade da radiação poder ser transmitida através de fibras óticas do tipo sílica, as quais são acessíveis e estão disponíveis em uma grande variedade de tipos e formas. Essas fibras podem ser usadas para levar a luz da fonte até o local da medida e trazê-la de volta ao detector, tornando possível o uso deste equipamento para monitoramento on-line de processos (PADMANABHAN *et al.*, 2014).

Com isso, a quantidade e qualidade das informações obtidas pelos instrumentos vêm evoluindo, resultando em imensos conjuntos de dados que devem ser tratados, processados, analisados e correlacionados com a propriedade desejada. Assim, técnicas de calibração são necessárias para correlacionar os dados obtidos com as propriedades de interesse. Por envolver dados de natureza multivariada, tais técnicas envolvem o uso de álgebra de matrizes e ferramentas estatísticas, originando uma área denominada Quimiometria (FERREIRA, 2005).

Em geral, a quimiometria extrai a informação química relevante a partir de dados medidos. No caso das medidas espectroscópicas dos carotenoides, esta é especialmente importante porque a informação química encontra-se mascarada em múltiplas sobreposições de bandas de absorção. Por isso, a quimiometria envolve uma apropriada escolha de técnicas ou ferramentas para extrair a melhor informação dos dados espectrais (GOODARZI *et al.*, 2015).

As técnicas de pré-processamento são utilizadas para reduzir ou remover fontes de variação irrelevantes, como por exemplo, ruído aleatório, deslocamentos da linha de base, espalhamentos de luz, enquanto que as técnicas de seleção de variáveis permitem obter modelos de calibração

mais simples e de fácil interpretação. Após pré-tratamentos dos dados, pode-se obter modelos de calibração multivariada com ferramentas que em geral supõem uma correlação linear entre os dados espectrais e a concentração ou valores de propriedades a serem determinados (BORGESa *et al.*, 2015).

Uma vez que a informação espectral foi devidamente pré-tratada, o próximo passo é a modelagem. A fim de obter um modelo robusto, a qualidade do conjunto de calibração é crucial porque as amostras devem apresentar o intervalo de variabilidade do conjunto de calibração e também ser representantes das amostras que serão analisadas.

Existem muitas ferramentas quimiométricas para fazer uso das informações espectroscópicas para fins de calibração, sendo as mais comuns: Regressão Linear Múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*), Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*), Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*), Redes Neurais Artificiais e Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*). (ROGGO *et al.*, 2007; JENTOFT, 2009). Todas essas técnicas de calibração podem ser estudadas de forma mais aprofundada através de BLANCO, (2000); LARRECHI, (2003); GOODARZI, (2015), onde são feitos levantamentos bibliográficos, abordando as diferentes técnicas mencionadas.

A quantificação de espécies de carotenoides utilizando o NIR como ferramenta, vem crescendo nos últimos anos. Diferentes fontes naturais são utilizadas como matéria prima da quantificação dos carotenos: diferentes genótipos de milho (BERARDO *et al.*, 2004), em produtos de tomate (FERREIRA, 2005), em diferentes tipos de banana (DAVEY *et al.*, 2009), em couve chinesa (CHEN *et al.*, 2009), na carne da fruta cucurpita pepo (MARTÍNEZ-VALDIVIESO *et al.*, 2014), em mangas em diversos estados de maturação (RUNGPICHAYAPICHET *et al.*, 2015) e em diferentes tipos de pimenta (TOLEDO-MARTÍN *et al.*, 2015).

Com isso, torna-se evidente a eficiência dessa técnica para a quantificação de carotenoides, assim como, sua utilização em sistemas pressurizados, onde é possível monitorar a concentração de carotenoides online, através de uma calibração prévia e com o auxílio da quimiometria, monitorando a variação da concentração do pigmento com o tempo sem a necessidade de

amostragem ou despressurização do sistema. Tornando-se a ferramenta analítica ideal para o monitoramento do processo de adsorção proposto nessa dissertação.

Os dados experimentais de equilíbrio de fases tornam-se imprescindíveis para a correta interpretação dos fenômenos que ocorrem em diferentes condições experimentais. Com isso, uma vez que o objetivo principal desse trabalho é monitoramento do sistema adsorativo  $\beta$ -caroteno/solvente orgânico/co-solvente na resina HP-20 em diferentes condições de pressão e temperatura o estudo das condições de miscibilidade do meio é de fundamental importância para o monitoramento correto do processo em estudo.

### 3. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE FASES

Este capítulo apresenta o estudo do comportamento de fases dos sistemas propano + etanol +  $\beta$ -caroteno, propano + DCM +  $\beta$ -caroteno e propano + hexano +  $\beta$ -caroteno. O capítulo inicia apresentando uma introdução sobre o tema. Na sequência o aparato e procedimento experimental empregado são abordados, bem como o equacionamento matemático utilizado na modelagem termodinâmica. Por fim, os resultados experimentais e de modelagem obtidos são apresentados e discutidos.

#### *3.1 Embasamento Teórico sobre o Método Proposto*

Os estudos de comportamento de fases consistem em descrever as diferentes interações que ocorrem quando porções de matéria fisicamente distintas, conhecidas como fases, entram em contato. As fases típicas são sólidas, líquidas e gasosas, e o entendimento sobre o comportamento destes sistemas, em diferentes condições de pressão, temperatura e composição é de vital importância em muitas aplicações industriais e também em vários processos dentro da indústria petroquímica, como recuperação avançada de óleo, simulação composicional, comportamento geoquímico, estabilidade de poços, fluxo multifásico em poços e tubulações e instalações de superfície (BIRTIGH *et al.*, 1995; BORGES, 2014).

No capítulo 2, foi mencionado a importância da obtenção de informações no que se diz respeito ao equilíbrio de fases do sistema envolvido. Para tanto, o conhecimento do comportamento de fases está associado à obtenção de dados experimentais de equilíbrio, mesmo quando modelos termodinâmicos são utilizados para calcular o comportamento da mistura em diferentes condições. Modelos termodinâmicos podem ajudar a reduzir o número de dados experimentais necessários para o entendimento de um determinado processo. Entretanto, a realização de um número mínimo de experimentos é indispensável até mesmo para a definição do melhor modelo termodinâmico a ser utilizado para a predição dos dados experimentais (PEREIRA, 2013).

Neste contexto, o objetivo desta etapa do trabalho consiste em investigar o equilíbrio de fase (sistemas de transição) para os sistemas ternários propano + etanol +  $\beta$ -caroteno, propano +



diclorometano (DCM) +  $\beta$ -caroteno e propano + hexano +  $\beta$ -caroteno, considerando diferentes concentrações de  $\beta$ -caroteno nos solventes orgânicos. O comportamento de fase dos sistemas binários propano + hexano, propano + DCM e propano + etanol também foi modelado usando a equação de estado PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001).

### 3.2 *Materiais e Métodos*

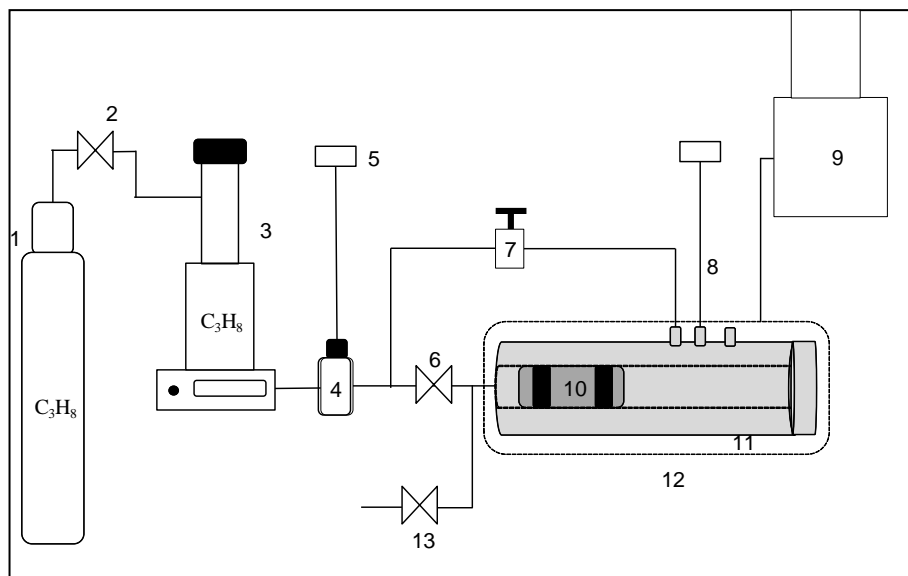
#### 3.2.1 *Materiais*

Propano (pureza de 99,8%) foi fornecido por White Martins S.A. Foram adquiridos etanol, n-hexano e diclorometano (pureza  $\leq 95\%$ ) e trans- $\beta$ -caroteno (pureza  $\leq 95\%$ ) da Sigma-Aldrich. Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos, sem nenhum tratamento adicional. O  $\beta$ -caroteno padrão foi adequadamente armazenado para evitar qualquer interferência pelo calor ou pela luz, conforme recomendado pelo fornecedor. As soluções de  $\beta$ -caroteno foram utilizadas em diferentes concentrações em etanol ( $0,05 \text{ g L}^{-1}$ ), hexano ( $0,15 \text{ g L}^{-1}$ ) e DCM ( $1,20 \text{ g L}^{-1}$ ), essas concentrações foram determinadas baseadas em parâmetros de solubilidade de  $\beta$ -caroteno em solventes orgânicos segundo TRÊS, (2007).

#### 3.2.2 *Aparato Experimental*

A unidade experimental, utilizada para as medidas experimentais de equilíbrio de fases baseada no método sintético, está esquematizada na Figura 3. A unidade encontra-se disposta nas instalações do NUESC/ITP, e consiste basicamente de uma célula de equilíbrio de volume variável com visualização. O equipamento e o procedimento experimental foram descritos em detalhes em trabalhos anteriores (TENORIO NETO *et al.*, 2013; BORGES, 2014).

A unidade experimental tem como base o método estático sintético, sendo composta centralmente por uma célula de equilíbrio de alta pressão de volume variável, com sistema de visualização através de janelas de safira.



**Figura 3.** Diagrama esquemático da unidade de equilíbrio de fases. 1- cilindro de propano; 2- válvula de esfera; 3- bomba tipo seringa; 4- transdutor de pressão; 5- indicador universal; 6, 7 e 13- válvulas tipo agulha; 8- termopar tipo J; 9- banho termostático; 10- pistão; 11- célula de equilíbrio de volume variável; 12- bloco de alumínio.

A unidade consiste, basicamente, de uma célula de equilíbrio de volume variável (12), com um volume interno máximo de  $27 \text{ cm}^3$ . A célula contém um pistão (10) o qual possibilita o controle da pressão no interior da célula pela manipulação do volume. Este pistão é movimentado com auxílio de uma bomba tipo seringa (ISCO, 260D (3)) que desloca o solvente proveniente de um cilindro (1) positiva ou negativamente para o sistema. A célula é dotada de uma janela de safira, para observação visual/captura de imagens. Para controle da temperatura, a célula é encaixada em um bloco de alumínio (região tracejada (12)), que possui caminhos internos por onde circula um fluido proveniente de um banho termostático (9). Além disso, a unidade conta com um transdutor de pressão (NOVUS, TP HUBA, 691 (4)) ligado a um indicador universal de processo (NOVUS, N1500 (5)); um termopar tipo J (8) inserido na parte frontal da célula para monitoramento da temperatura e também conectado a um indicador universal (NOVUS, N1500); uma válvula de agulha (7) para controlar o deslocamento do solvente para a parte frontal da célula durante sua alimentação e outra (6) para permitir o contato entre o solvente e o fundo da célula, além de uma válvula de evacuação do sistema (13). Todas as tubulações da unidade experimental são em aço inox sem costura eletrônica (Swagelok).

### 3.2.3 Procedimento Experimental

No início dos experimentos, a célula foi acoplada à unidade experimental e o propano a baixa pressão foi liberado para remover qualquer ar residual entre a célula e as linhas de alimentação. Em seguida, foi inserida uma massa determinada de soluto (solvente orgânico ou solução de  $\beta$ -caroteno + solvente orgânico) numa balança analítica (Sartorius TE214S com precisão de 0,0001 g) e essa massa foi inserida na célula. O propano foi inserido com a ajuda da bomba de seringa (Teledyne ISCO, 260D) (precisão de 0,005 g de propano). O conteúdo da célula foi mantido sob agitação contínua usando um agitador magnético. A temperatura foi controlada com uma precisão superior a 0,2 K utilizando o banho termostático. A pressão do sistema era aumentada até a observação de uma única fase dentro da célula. Após estabilização, a pressão foi lentamente reduzida (tipicamente a  $0,3 \text{ bar}\cdot\text{min}^{-1}$ ) até à formação de uma nova fase. Este procedimento foi repetido pelo menos três vezes para cada temperatura e composição global do sistema. Depois de cada medida, a temperatura foi alterada e o procedimento repetido.

### *3.3 Resultados e discussões*

#### 3.3.1 Sistemas Binários

A Tabela 3 apresenta os resultados experimentais de transição de fase para os sistemas binários propano (1) + etanol (2), propano (1) + hexano (2) e propano (1) + DCM (2). Todas as transições observadas foram do tipo líquido-vapor.

**Tabela 3.** Dados experimentais de equilíbrio Líquido-Vapor para os sistemas binários propano(1)+etanol(2); propano(1)+n-hexano(2) e propano(1)+DCM(2).

Soluto	293 K			313 K		333 K	
	$x_1$	$P/\text{bar}$	$\sigma^a$	$P/\text{bar}$	$\sigma^a$	$P/\text{bar}$	$\sigma^a$
Etanol	0,40	8,9	<0,1	13,1	0,2	19,1	0,10
	0,60	9,7	<0,1	13,8	0,1	19,5	<0,1
	0,80	9,8	0,1	14,2	0,2	20,4	<0,1
	0,90	10,6	0,2	14,3	0,1	20,5	<0,1
	0,95	10,1	<0,1	14,4	0,1	21,0	0,1
	0,97	9,7	0,2	14,6	0,1	21,5	0,2
	0,98	9,8	0,1	14,9	0,1	21,6	0,2
Hexano	0,40	6,2	0,1	10,0	0,2	14,1	0,2
	0,60	7,7	0,1	11,3	0,1	17,2	0,1
	0,80	8,0	0,2	12,6	0,3	18,8	0,4
	0,95	8,0	0,1	14,2	0,2	20,9	0,1
	0,97	8,0	0,2	14,0	<0,1	21,2	0,3
	0,98	8,1	0,1	13,3	0,2	21,5	0,1
DCM	0,40	7,1	0,1	10,5	0,5	15,0	0,3
	0,60	7,2	0,2	11,1	0,5	17,1	0,1
	0,80	8,0	0,3	12,7	0,1	19,0	0,1
	0,95	8,3	0,1	13,0	0,2	20,1	0,2
	0,97	8,8	<0,1	13,8	0,1	20,9	0,1
	0,98	8,8	0,1	13,8	0,1	21,0	<0,1

<sup>a</sup>Desvio padrão obtido pela replicação das observações.

Os dados experimentais obtidos neste trabalho foram modelados empregando a equação de estado PC-SAFT (GROSS e SADOWSKI, 2001; CORAZZA *et al.*, 2015b; CORAZZA *et al.*, 2015a). Neste trabalho, o etanol foi considerado auto-associado e propano, n-hexano, diclorometano e  $\beta$ -caroteno foram considerados componentes não associativos. A estimação dos parâmetros ( $K_{ij}$ ) foi realizada minimizando a função dos mínimos quadrados (Equação 1) utilizando o método Simplex (PRESS *et al.*, 1993). Os parâmetros PC-SAFT dos componentes

puros utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4. Os dados referentes ao propano, etanol, n-hexano e  $\beta$ -caroteno foram retirados da literatura, enquanto que as informações do diclorometano foram obtidas pelo ajuste de dados de pressão de vapor e densidade (NOUROZIEH *et al.*, 2015).

**Tabela 4.** Parâmetros PC-SAFT para componentes puros.

Componente	MW	M	$\sigma$	$\varepsilon/k$	$\kappa^{\text{HB}}$	$\varepsilon^{\text{HB}}/k$
	[g.mol <sup>-1</sup> ]	[-]	[Å]	[K]		[K]
Propano	44,09	2,0020	3,6184	208,11	---	---
Etanol	46,07	2,2924	3,2472	221,30	0,0223	2511,24
n-Hexano	86,18	3,0578	3,7983	236,77	---	---
Diclorometano	84,93	2,5773	3,1731	254,95	---	---
$\beta$ -caroteno	536,89	10,719	3,483	198,21	---	---

A função objetiva para estimação do parâmetro de interação binária ( $k_{ij}$ ) foi formulada como:

$$\min F_{obj} = \sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{calc} - P_i^{exp})^2 \quad (1)$$

em que  $P_i^{calc}$  e  $P_i^{exp}$  são os valores calculados e experimentais da pressão de transição, respectivamente. NOBS é o número total de observações experimentais. Neste estudo, o desvio quadrático médio (rmsd) foi utilizado para avaliar a correlação entre as valores do modelo e os dados experimentais:

$$rmsd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NOBS} (P_i^{calc} - P_i^{exp})^2}{NOBS}} \quad (2)$$

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de interação binária ajustados do modelo PC-SAFT, a faixa de temperatura e os valores de (rmsd) para cada sistema binário investigado. Vale ressaltar que para o sistema propano (1) + etanol (2), os dados experimentais apresentados na literatura (JOUNG *et al.*, 2001; FRANCESCHI *et al.*, 2006) foram utilizados conjuntamente com aqueles obtidos no presente trabalho para a estimação do parâmetro de interação binária. Pode ser observado na Tabela 5, que os desvios entre o modelo e as informações experimentais é baixo, indicando o adequado ajuste do modelo aos dados experimentais. Tal asserção pode ser melhor visualizada nas Figuras 4 a 6, de onde pode ser constatado que a abordagem utilizada foi capaz de correlacionar os dados de equilíbrio líquido-vapor para os três sistemas binários investigados.

**Tabela 5.** Parâmetros de interação PC-SAFT para os sistemas binários investigados neste trabalho.

Sistema	Range de T [K]	i-j	$k_{ij}$	<i>Rmsd</i> [bar]
Propano (1) + etanol (2)	313,15-333,15	1-2	0,0145	0,27
Propano (1) + n-hexano (2)	293,15-333,15	1-2	0,1045	0,51
Propano (1) + diclorometano (2)	293,15-333,15	1-2	0,0705	0,45

### 3.3.2 Sistemas Ternários

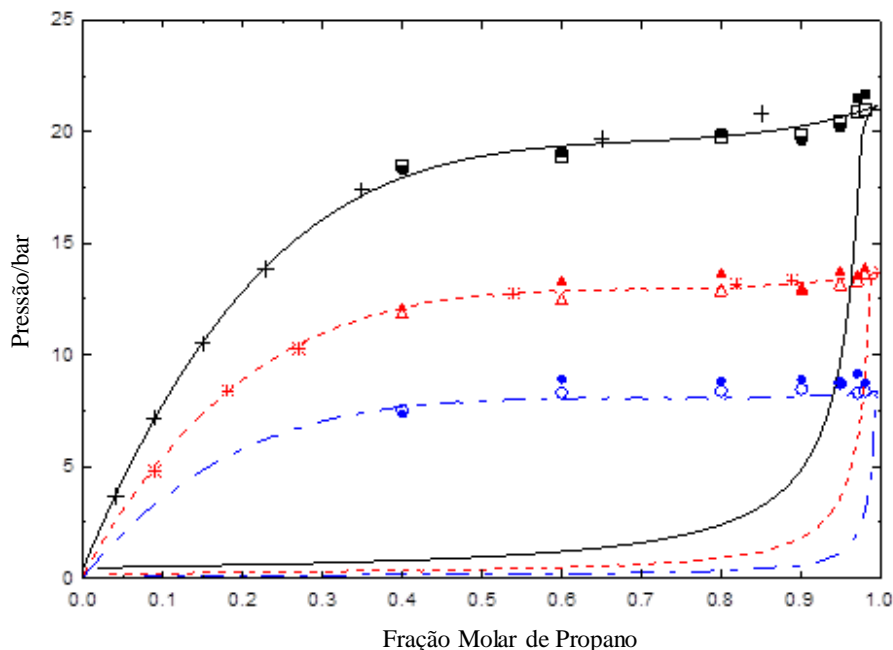
Soluções com diferentes concentrações de  $\beta$ -caroteno em etanol, n-hexano e DCM foram preparadas para o estudo do comportamento de fases. Para o sistema ternário propano (1) + etanol (2) +  $\beta$ -caroteno (3) foi utilizada uma concentração de  $\beta$ -caroteno em etanol de  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$ . Para o sistema propano (1) + n-hexano (2) +  $\beta$ -caroteno (3), a concentração de  $\beta$ -caroteno em hexano foi  $0,15 \text{ g.L}^{-1}$ , enquanto que para o sistema propano (1) + DCM (2) +  $\beta$ -caroteno (3), a concentração de  $\beta$ -caroteno em DCM foi  $1,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Estes valores de concentração basearam-se na solubilidade do  $\beta$ -caroteno (3) nos solventes orgânicos (TRÊS *et al.*, 2007). A Tabela 6 apresenta os resultados das pressões de transição para os três sistemas ternários. Para tais sistemas todas as transições observadas referem-se a curvas bifásicas de equilíbrio líquido-vapor. A incerteza na composição líquida experimental foi estimada e inferior a 0,005 em massa, com base na incerteza do volume da seringa. A incerteza da temperatura era sempre inferior a 0,5K

**Tabela 6.** Equilíbrio Líquido Vapor para os sistemas ternários propano(1)+etanol(2)+ $\beta$ -caroteno(3), propano(1)+Hexano(2)+ $\beta$ -caroteno(3), e propano(1)+DCM(2)+ $\beta$ -caroteno(3).

Soluto	$x_1$	293 K		313 K		333 K	
		$P/\text{bar}$	$\sigma^a$	$P/\text{bar}$	$\sigma^a$	$P/\text{bar}$	$\sigma^a$
Etanol + $\beta$ -caroteno	0,40	7,4	0,5	12,2	0,6	18,3	0,3
	0,60	8,9	0,1	13,4	0,1	19,1	0,1
	0,80	8,8	0,1	13,7	0,1	20,0	0,2
	0,90	8,9	<0,1	13,0	<0,1	19,6	0,3
	0,95	8,7	0,4	13,8	0,2	20,2	<0,1
	0,97	9,2	0,3	13,6	0,2	21,5	0,2
	0,98	8,7	0,3	14,0	0,2	21,7	0,1
Hexano + $\beta$ -caroteno	0,40	6,1	0,3	10,3	0,2	13,9	0,3
	0,60	7,4	0,2	12,0	0,1	16,1	0,2
	0,80	8,5	0,2	12,5	0,5	19,5	0,2
	0,95	8,5	0,3	13,5	0,4	20,3	0,3
	0,97	8,8	0,3	14,0	0,3	20,7	0,4
	0,98	8,0	0,2	15,1	0,3	21,0	0,2
DCM + $\beta$ -caroteno	0,40	7,0	0,5	11,0	0,4	15,3	0,7
	0,60	7,8	0,4	11,9	0,3	17,4	0,1
	0,80	8,1	0,2	13,0	0,4	18,9	0,1
	0,95	8,4	0,4	13,1	0,4	20,2	0,1
	0,97	8,6	0,4	14,0	0,3	21,0	0,1
	0,98	9,6	0,1	14,0	0,5	20,9	0,2

<sup>a</sup>Desvio padrão obtido através da replicação das observações.

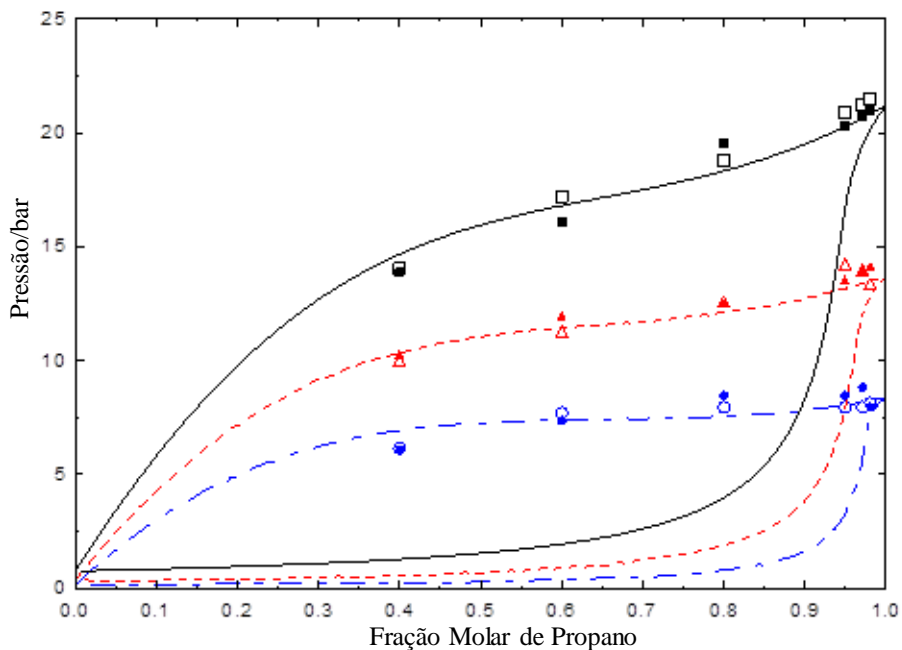
As Figuras 4, 5 e 6 apresentam uma comparação entre os dados experimentais de sistemas binários com dados experimentais de propano (1) + {solventes orgânicos (2) +  $\beta$ -caroteno (3)}. Nestas figuras, também são apresentados os diagramas de fase obtidos a partir da equação de estado PC-SAFT para cada sistema binário.



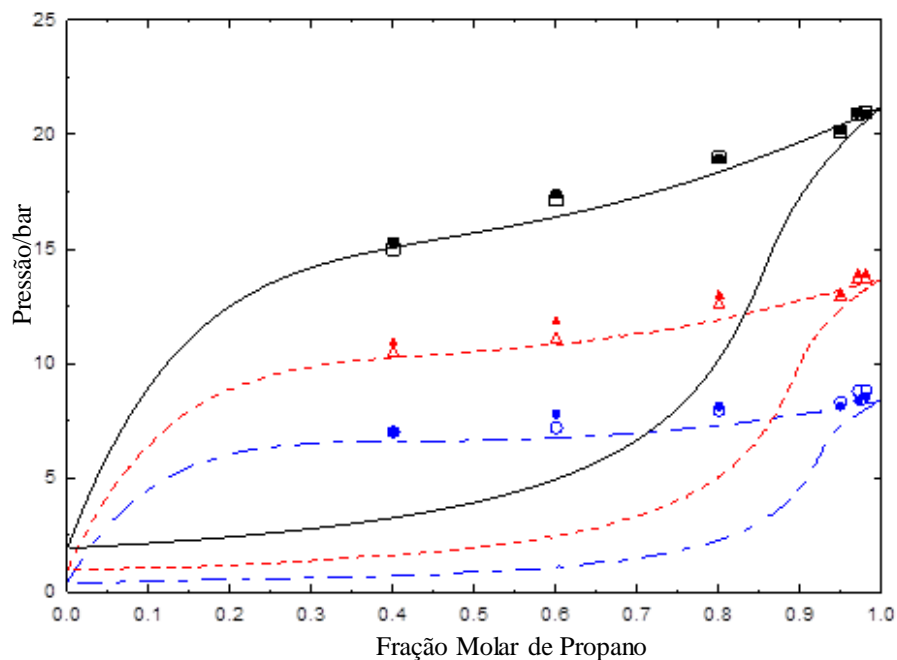
**Figura 4.** Diagrama pressão-composição para o sistema propano (1) + etanol (2) (293.15 K,  $\circ$ , este trabalho; 313.15 K,  $\Delta$ , este trabalho;  $*$ , (COMAK *et al.*, 2016); 333.15 K,  $\square$ , este trabalho;  $\oplus$ , (NOUROZIEH *et al.*, 2015), e propano (1) + etanol (2) +  $\beta$ -caroteno (3) (293.15 K,  $\bullet$ , este trabalho; 313.15 K,  $\blacktriangle$ , este trabalho; 333.15 K,  $\blacksquare$ , este trabalho). As linhas são os valores calculados usando PC-SAFT.

Além disso, pode-se observar nas Figuras 4 a 6 que a presença do soluto ( $\beta$ -caroteno) não conduziu a alterações significativas nas transições de fase dos sistemas (dados experimentais das transições de pressão na linha saturada líquida) quando comparado aos sistemas binários propano + solventes orgânicos. Desta forma, a adição de  $\beta$ -caroteno aos sistemas binários (propano + solventes orgânicos) não modificou a região de equilíbrio vapor-líquido para as concentrações de  $\beta$ -caroteno investigadas neste trabalho. É importante notar que estas baixas concentrações de carotenoides estão no intervalo típico que os mesmos se encontram naturalmente em alimentos e plantas (RODRIGUEZ-AMAYA, 2001; KIMURA *et al.*, 2003; AZEVEDO *et al.*, 2005).



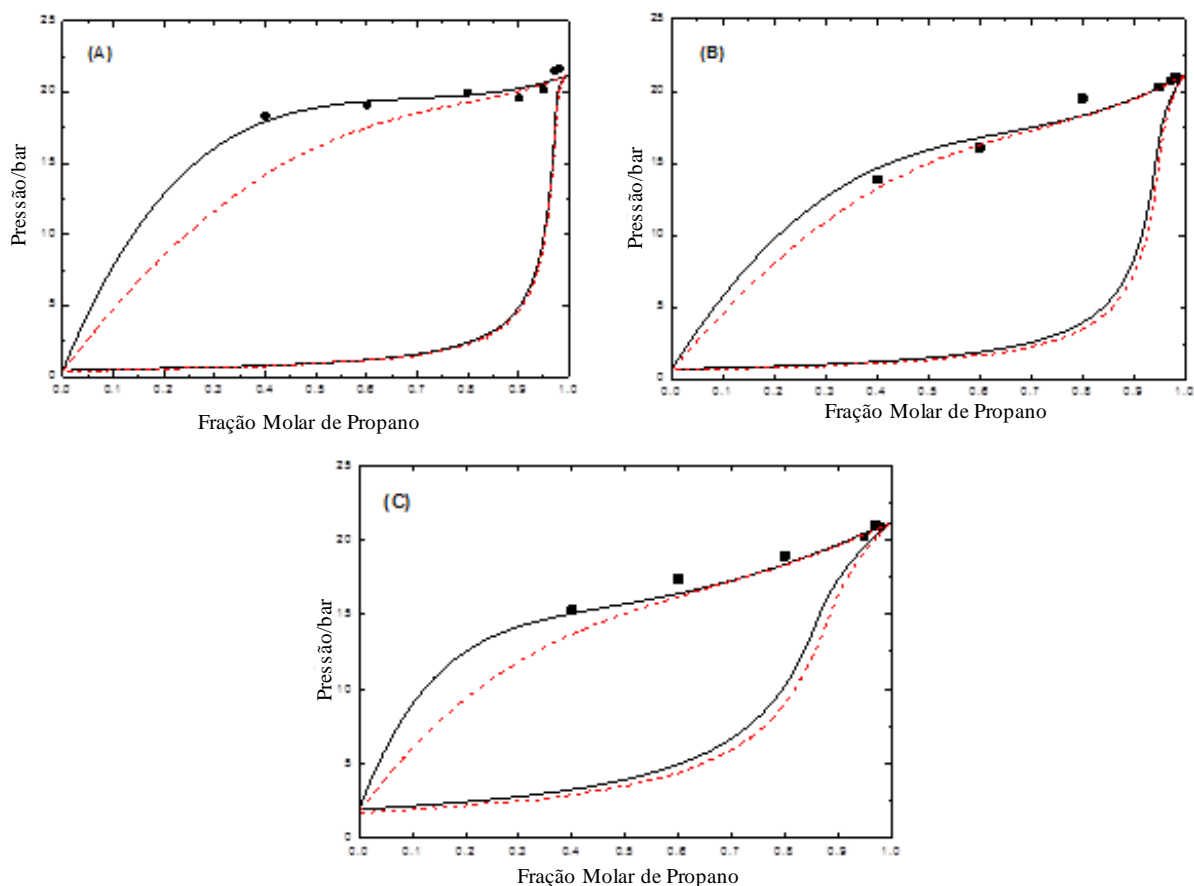


**Figura 5.** Diagrama de pressão-composição para o sistema propano (1)+n-hexano (2) (293.15 K,  $\circ$ ; 313.15 K,  $\bullet$ ; 333.15 K,  $\triangle$ ; 333.15 K,  $\square$ ), e propano (1) + n-hexane (2) +  $\beta$ -caroteno (3) (293.15 K,  $\circ$ ; 313.15 K,  $\bullet$ ; 333.15 K,  $\triangle$ ; 333.15 K,  $\square$ ). As linhas são os valores calculados usando PC-SAFT.



**Figura 6.** Diagrama de pressão-composição para o sistema propano (1)+diclorometano (2) (293.15 K,  $\circ$ ; 313.15 K,  $\bullet$ ; 333.15 K,  $\triangle$ ; 333.15 K,  $\square$ ), e propano(1) + diclorometano(2) +  $\beta$ -caroteno(3) (293.15 K,  $\circ$ ; 313.15 K,  $\bullet$ ; 333.15 K,  $\triangle$ ; 333.15 K,  $\square$ ). As linhas são os valores calculados usando PC-SAFT.

Com o intuito de avaliar o efeito da concentração do  $\beta$ -caroteno na mistura, algumas simulações empregando a equação PC-SAFT foram realizadas considerando-se concentrações hipotéticas mais elevadas de  $\beta$ -caroteno em solvente orgânico a 333,15 K. Neste caso, assumimos  $k_{13} = 0$  e  $k_{23} = 0$ . A Figura 7 mostra essas simulações considerando a concentração real de  $\beta$ -caroteno em solventes orgânicos e uma solução de fração molar de solvente orgânico ( $z_2 = 0,9$ ) e  $\beta$ -caroteno ( $z_3 = 0,1$ ).



**Figura 7.** Simulações PC-SAFT de diagramas de pressão-composição para os sistemas propano (1) + Solventes orgânicos (2) +  $\beta$ -caroteno (3) a 333.15 K. (A) Etanol, (B) n-hexano e (C) diclorometano. As linhas tracejadas referem-se a uma concentração molar fixa de  $\beta$ -caroteno em solvente orgânico de ( $z_2 = 0,9$ ,  $z_3 = 0,1$ ) e as linhas contínuas são as concentrações reais utilizadas em medições de equilíbrio de fase.

Pode ser observado que mesmo assumindo uma grande quantidade de  $\beta$ -caroteno em solução, o comportamento de fase dos sistemas permanece próximo a aquele dos sistemas binários propano + solventes orgânicos. Este aspecto revela que as curvas de bolhas vapor-líquido obtidas para os sistemas investigados neste trabalho podem ser extrapoladas para maiores concentrações de carotenoides.

Através dos dados experimentais de equilíbrio de fase e da modelagem empregando a equação de estado PC-SAFT, foi possível mapear regiões de miscibilidade dos sistemas estudados. Para a composição propano +  $\beta$ -caroteno + etanol o sistema apresenta-se homogêneo independente da composição do soluto acima de 9,2 bar a 293 K, 14 bar a 313 K e 21,7 bar a 333K. Na composição propano +  $\beta$ -caroteno + hexano 8,8 bar a 293 K, 15,1 bar a 313 K e 21 bar a 333 K. No sistema propano +  $\beta$ -caroteno + DCM os pontos de homogeneidade do meio estão acima de 9,6 bar a 293 K, 14 bar a 313 K e 20 bar a 333 K.

Com isso, o objetivo dessa etapa do trabalho foi concluído, definido as condições experimentais de pressão e temperatura para a realização dos testes de adsorção a altas pressões.

## Capítulo 4

### **4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) APLICADA PARA O ESTUDO DA ADSORÇÃO EM ALTA PRESSÃO**

O atual capítulo é dedicado à apresentação da metodologia de calibração do espectrofotômetro que será utilizado como método analítico para o monitoramento em linha da adsorção a alta pressão que será apresentada no capítulo 5.

#### *4.1 Aspectos introdutórios sobre o NIR para o problema proposto*

A espectroscopia NIR é uma ferramenta importante para determinação quantitativa de componentes (WOLD *et al.*, 2001). Simplicidade, velocidade de resposta, acurácia, sensibilidade frente a diversos grupos funcionais e compatibilidade com sondas de fibras óticas para a transmissão de sinais, o qual permite o uso para análise em processos *in situ* e *online*, tornam essa ferramenta interessante para a resolução de diversos problemas em inúmeros campos de interesse.

Entretanto, as medidas NIR não são diretas e os espectros são caracterizados por bandas largas e sobrepostas, sendo constituídos de diferentes manifestações, que podem envolver os componentes da amostra e suas interações, as interferências do instrumento de medida, como o ruído do detector, e as condições de operação que afetam a linha de base. Necessitando, portanto, de métodos de calibração (TOLEDO-MARTÍN *et al.*, 2015).

A calibração pode ser definida como o conjunto de procedimentos necessários para selecionar e correlacionar, por meio de modelos empíricos, os dados disponibilizados por um instrumento e por um método de referência, de modo a fazer com que o sinal do instrumento sob calibração indique de forma acurada alguma variação ou propriedade física da amostra (VASCONCELOS, 2011). Alguns procedimentos são necessários para a obtenção de um modelo de calibração robusto, preciso e capaz de abranger a inclusão de novas amostras no grupo de treinamento.

Métodos de pré-tratamento de dados capazes de remover os efeitos aditivos e multiplicativos de sinais são necessários para melhorar a análise quimiométrica dos dados espectrais (COLMÁN *et al.*, 2014). Os métodos, mais comumente descritos, utilizados para corrigir os ruídos são: variação normal padrão (*Standard normal variate* - SNV), correção multiplicativa de sinal (*Multiplicative signal correction* - MSC) e suavização por média móvel (*Smoothing moving average* - SMA) associadas a 1ª e 2ª derivada de Savitzky-Golay (CHEN *et al.*, 2011).

Essa análise qualitativa e/ou quantitativa é construída através de uma calibração multivariada que envolve uma matriz “X” formada pelos valores de absorvância do espectro NIR de cada amostra, enquanto a matriz “Y” é formada, na maioria dos casos, pelas concentrações de compostos de interesse nas amostras. A etapa de construção e validação dos modelos de calibração é um desafio muito importante para aqueles interessados em monitorar e controlar processos químicos com a ajuda da espectroscopia NIR, sendo de fundamental importância para a aplicação dessa tecnologia (CHICOMA *et al.*, 2011).

Dentre os modelos de calibração mais utilizados destacam-se: Regressão Linear Múltipla (MLR - *Multiple Linear Regression*) (NIMON e OSWALD, 2013; CHOUBIN *et al.*, 2015), Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*) (BATIS *et al.*, 2015), Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*) (SAHIN e DEMIR 2016; NGUYEN *et al.*, 2016; LIN *et al.*, 2016), Mínimos Quadrados Parciais (PLS-*Partial Least Square*) (COLMÁN *et al.*, 2014; CHEUNG *et al.*, 2015; OHSOWSKI *et al.*, 2016; LAWAETZ *et al.*, 2016;) e Redes Neurais Artificiais (ANN - *Artificial neural networks*) (PILOTO-RODRÍGUEZ *et al.*, 2013; BRUSAMARELLO *et al.*, 2013).

O modelo de calibração multivariado mais utilizado é a regressão por mínimos quadrados parciais. A regressão PLS tem como objetivo prever os valores de Y a partir de valores de X e também descrever a relação que existe entre os dois conjuntos de dados e pode ser utilizada para analisar dados fortemente correlacionados e ruidosos, bem como é capaz de trabalhar com um grande número de variáveis na matriz X e relacioná-las com diversas variáveis resposta presentes na matriz Y (WOLD *et al.*, 2001).

O método PLS é fundamentado no método PCA, o PLS decompõe simultaneamente as matrizes de espectros X e de dados de referência Y em componentes principais, buscando descrever as

variações dos espectros com base nas variações dos dados de referência (SANTOS *et al.*, 2003). As Equações 3 e 4 apresentam a decomposição das matrizes X e Y em um produto de dois vetores, denominado primeiro fator, mais as matrizes de resíduos (QIN e MCAVOY, 1992).

$$X = t_1 \times p_1^T + E_1 \quad (3)$$

$$Y = u_1 \times q_1^T + T_1 \quad (4)$$

A redução de dados é feita a partir de combinações lineares das variáveis originais, dando origem a novos eixos, denominados componentes principais (CP), permitindo a visualização da natureza multivariada dos dados em poucas dimensões. Por este caminho, problemas como seletividade (uso de todas as variáveis) e colinearidade (muitas variáveis que contém informação similar) são eliminados. Os coeficientes das combinações lineares são chamados de pesos (*loadings*) e representam a relação entre variáveis (contribuição de cada variável do total de variância ou informação). As coordenadas no novo sistema são os *scores* e representam a relação entre as amostras (MARTENS e NAES, 1989).

Sendo os vetores *score*  $t_1$  e  $u_1$  dos primeiros fatores X e Y e os vetores *loading*  $p_1^T$  e  $q_1^T$  também do primeiro fator,  $E_1$  e  $T_1$  são os resíduos. O produto entre  $t_1$  e  $p_1^T$  aproxima-se do valor exato dos dados espectrais enquanto o produto de  $u_1$  e  $q_1^T$  aproxima-se dos dados exatos de concentração, onde o vetor de scores  $t_1$  e  $u_1$  relaciona os dois grupos de dados (BERETON, 2003). A correlação entre os dois blocos X e Y é simplesmente uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, tal como descrito abaixo, pela Equação 5.

$$u_1 = b_1 \times t_1 + r_1 \quad (5)$$

Onde o coeficiente  $b_1$  é determinado pela minimização do resíduo  $r_1$ . Todos os vetores *score* e *loading* são determinados simultaneamente a partir da minimização das matrizes de resíduos  $E_1$  e  $F_1$ . Assim, as matrizes residuais são calculadas de acordo com as equações 6 e 7.

$$E_1 = X - t_1 \times p_1^T \quad (6)$$

$$F_1 = Y - u_1 \times q_1^T \quad (7)$$

Ao processo de teste do modelo de calibração dá-se o nome de validação do modelo, que pode ser realizada utilizando-se uma porção de dados do próprio conjunto de calibração em um procedimento chamado de validação cruzada (*cross validation*) ou pode ser realizada com a utilização de um novo conjunto de dados não pertencente ao conjunto de calibração, procedimento este denominado de validação externa. Durante a etapa de validação dois fatores devem ser considerados: o número de componentes principais e a detecção de amostras com comportamento diferente da maioria, chamadas de “outliers”.

A validação cruzada é uma metodologia utilizada para selecionar o número ótimo de componentes principais (COZZOLINO *et al.*, 2004; HONGQIANG e HONGZHANG, 2008; LIEBMANN *et al.*, 2010; POHL e SENN, 2011). Primeiramente amostras são removidas do conjunto de calibração e procede-se a construção do modelo de calibração. O modelo construído é utilizado para prever os dados removidos, predito  $y_{j\text{NIRS}}$ . O erro de previsão é calculado pela equação 8.

$$(y_{j\text{NIRS}} - Y_{j\text{EXP}})^2 \quad (8)$$

Com isso, calcula-se a soma dos quadrados dos erros de previsão, equação 9 (*Residual Squared Errors of prediction - PRESS*).

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^m (y_{j\text{NIRS}} - Y_{j\text{EXP}})^2 \quad (9)$$

Onde  $m$  é o número de amostras,  $y_{j\text{EXP}}$  é o valor de referência da propriedade medida e  $y_{j\text{NIRS}}$  é o valor predito pelo modelo de calibração NIR. O PRESS estima a capacidade preditiva do modelo de calibração elaborado (WOLD *et al.*, 2001). O número ótimo de variáveis latentes é determinado pela minimização do PRESS (BLANCO *et al.*, 2000). A precisão dos modelos de calibração é expressa através do cálculo do erro entre o valor de referência e o valor medido pelo modelo de calibração. A raiz quadrada do erro quadrático médio (*Average Root Mean Squared Error - RMSE*), equação 10, é uma forma bastante utilizada para determinar o grau de precisão de um modelo quimiométrico. O RMSE representa o desvio padrão em relação ao ajuste do modelo e pode ser calculado tanto para a etapa de calibração quanto para as etapas de validação externa e validação cruzada recebendo as seguintes nomenclaturas RMSEC, RMSECV e RMSEP para as etapas de calibração, validação cruzada e previsão, respectivamente.

$$RMSE = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{jNIRS} - Y_{jEXP})^2}{n-1}} \quad (10)$$

Em que  $n$  representa o número de amostras usadas na calibração;  $y_j$  representa os valores preditos pelo espectrofotômetro (NIRS) e medidos experimentalmente (EXP) e  $Y_{MEXP}$  é a média de todos os valores medidos experimentalmente. O Coeficiente de Correlação Linear ( $R^2$ ), equação 11, indica o grau de ajuste da equação de calibração obtida aos dados de referência. Quanto mais próximo for o valor de 1, melhor será a calibração, pois haverá maior linearidade (CHICOMA et al., 2011).

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{jNIRS} - Y_{MEXP})^2}{\sum_{j=1}^n (y_{jNIRS} - Y_{MEXP})^2} \quad (11)$$

O método PLS é considerado eficiente para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades e por isso é um dos mais utilizados para o tratamento de dados em quimiometria (COLMÁN *et al.*, 2014). A utilização do NIR acoplado a unidades para o monitoramento simultâneo do processo de adsorção vem sendo explorada recentemente, principalmente por se tratar de um método em linha e não invasivo, isto é, não interfere no processo de adsorção; a fibra óptica permite o monitoramento remoto (SIRCAR, 2007), com custo de análise relativamente baixo e com respostas rápidas, geralmente inferiores a 10s (PETKOVSKA e BRZIC, 2012).

Por se tratar de um método analítico sem amostragem, a sua utilização em sistemas pressurizados torna-se viável uma vez que não há perturbação do sistema. No entanto, sobre quantificação de espécies de carotenoides, a literatura ainda contém pouca informação em relação à aplicação do NIR com esse propósito. Apenas CAI (2015), fez uso dessa técnica analítica para o monitoramento da adsorção do ortoxileno e anilina na superfície da alumina em um sistema pressurizado. O NIR apresentou como um método suficientemente robusto no monitoramento da adsorção apresentando um fator de correlação de 0,997 em relação ao ortoxileno e 0,998 em relação à anilina apresentando erros de predição inferiores a 0,005 para os dois sistemas. Comprovando a eficiência do método de análise para monitoramentos a alta pressão.



Com isso, o objetivo deste capítulo é a calibração do NIR para monitorar a concentração de  $\beta$ -caroteno em sistema pressurizado.

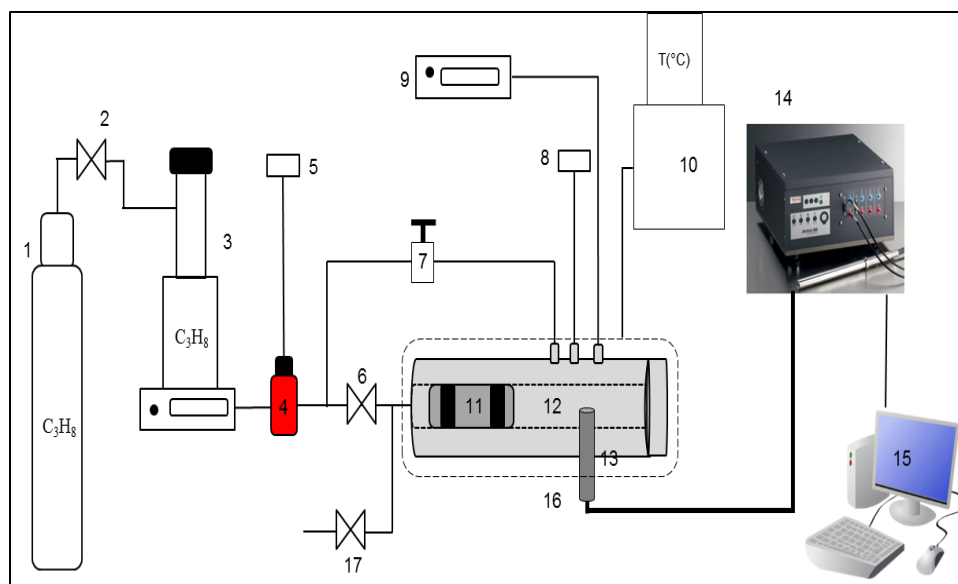
## *4.2 Materiais e Métodos*

### 4.2.1 Materiais

Os reagentes utilizados nesta investigação foram: propano (White Martins S.A., pureza de 99,8%), diclorometano-DCM (Sigma-Aldrich, pureza de 99,9%), Trans- $\beta$ -caroteno (Sigma-Aldrich, pureza aproximada de 95%). O  $\beta$ -caroteno foi armazenado segundo as recomendações do fabricante visando minimizar alterações por interferência de luz ou calor.

### 4.2.2 Unidade e Procedimento Experimental

A unidade experimental tem como base uma célula de alta pressão de volume variável com sistema de visualização através de janelas de safira. Tal unidade tem com referência, o método estático sintético para o estudo do comportamento de fases em sistemas pressurizados. Este trabalho propõe uma alteração na configuração do aparato tradicional, por meio do acoplamento de sonda de imersão de infravermelho próximo resistente à pressão. Busca-se, com isso, obter uma ferramenta não intrusiva para o monitoramento da concentração do soluto no sistema pressurizado. A unidade experimental proposta está esquematizada na Figura 8, com detalhe da fixação da sonda NIR na célula de equilíbrio demonstrado na Figura 9. A célula utilizada possui as mesmas dimensões e características daquela empregada para o estudo do comportamento de fases, detalhada e descrita no Capítulo 3.



**Figura 8.** Diagrama esquemático da unidade de adsorção com a inserção da sonda NIR.

Para fixação da sonda NIR (12) no interior da célula, projetou-se um dispositivo (Figura 9) composto por um anel e dois parafusos de alumínio presos à porca. Este dispositivo evita que a sonda seja ejetada da célula em função da pressão e garante que o caminho óptico da sonda NIR fique imerso no sistema pressurizado em estudo.



**Figura 9.** Diagrama esquemático do dispositivo empregado para fixar a sonda NIR na célula de adsorção.

Outros componentes que se unem ao sistema são: um computador pessoal (15) que é conectado ao espectrofotômetro de infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR) (14), fabricado pela Thermo Fisher Scientific, modelo Antaris MX Process Analyzer. O espectrofotômetro é específico para análises na região do infravermelho próximo, com precisão e estabilidade superior na faixa espectral que vai de  $14.000\text{ cm}^{-1}$  a  $3.800\text{ cm}^{-1}$  (714 - 2631 nm) com resolução menor que  $1\text{ cm}^{-1}$ . Opera pelo princípio de varredura contínua do interferômetro tipo Michelson, sendo que esta varredura é processada em menos de 1 segundo. Para a coleta de 1 espectro são realizadas 16 varreduras. Sua fonte é composta de uma lâmpada halogênica de quartzo e o detector é do tipo DTGS (do inglês, *Deuterated Triglycine Sulfate*).

A sonda NIR (16) utilizada nos experimentos é dotada de um feixe de fibras ópticas com aproximadamente 3 m de comprimento. O feixe é composto por duas fibras multi-modo de diâmetro igual a 600  $\mu\text{m}$  e com faixa espectral de 500 a 2500 nm. Essa sonda é de transflectância, pois na parte inferior do seu caminho ótico existe um espelho, o qual reflete para o detector toda a radiação que não é absorvida ou desviada pela amostra. Este caminho ótico possui espessura de 1 mm, em forma de fenda e resiste a pressões de até 40 bar e temperaturas de até 373 K. O caminho ótico da sonda pode ser regulado para aberturas de 0 a 12 mm através de um mecanismo de rotação simples situado na sua parte inferior. O sinal detectado é o resultado da reflexão de luz e da transmissão com dupla passagem pela amostra, já que o espelho situado na ponta da sonda é capaz de reenviar o sinal luminoso para a fibra ótica de coleta.

Com base nas especificações de segurança estabelecidas para os componentes deste sistema, os limites para operação segura desta unidade experimental são os seguintes: pressão até 40 bar; temperatura até 373 K, volume total da mistura (independente da composição) entre 11 e 15 mL

#### 4.2.3 Procedimento Experimental

No início de cada experimento, liga-se o controle de temperatura da célula, o qual consiste de um banho termostático com circulação externa (Julabo, ED) e programa-se a temperatura desejada. Uma quantidade precisa de soluto ( $\beta$ -caroteno) é pesada em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AX 200 com precisão de 0,0001 g) e preparada uma solução com 25 mL. Em seguida, alimenta-se a solução de  $\beta$ -caroteno utilizando uma seringa e posteriormente o solvente propano utilizando a bomba de seringa (à temperatura e pressão constantes) até se obter

a composição global desejada . O sistema é então mantido sob agitação contínua com o auxílio de um agitador magnético com uma barra magnética recoberta com teflon. Este sistema de agitação é de fundamental importância, pois mantém a temperatura homogênea em todo o interior da célula.

Com a pressão e a temperatura estabilizadas, cinco espectros são coletados, com o auxílio do software TQ ANALYST do equipamento. O tempo médio para coleta de cada espectro é em torno de 16 segundos. São retirados 5 espectros para cada composição desejada. Esse procedimento de coleta de espectros se repete de 5 em 5 bar até atingir a pressão de 40 bar.

O sistema é despressurizado repetindo o procedimento de coleta de espectros a cada 5 bar e temperatura constante, fazendo uma duplicata experimental. Neste sentido um banco de espectros para cada condição de concentração, pressão e temperatura foi gerado. As condições experimentais utilizadas são descritas da Tabela 7.

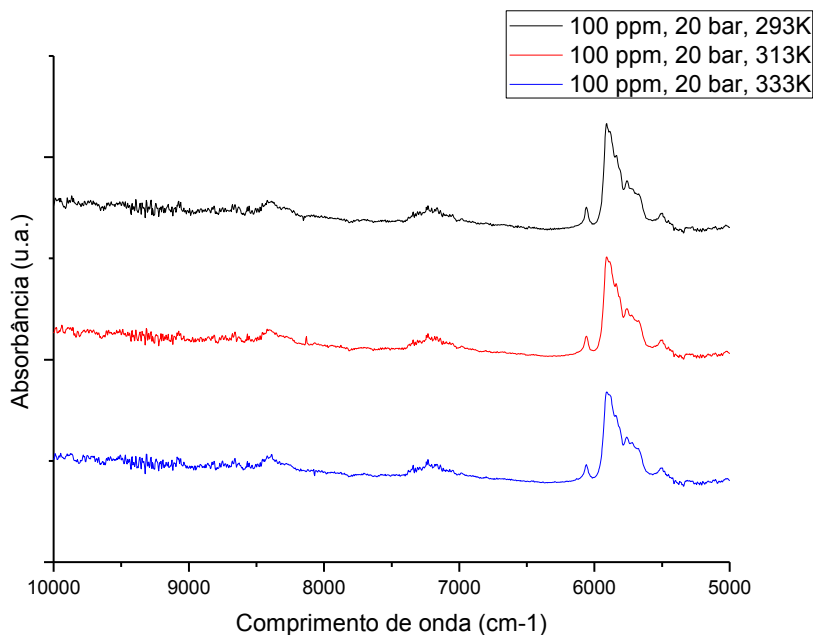
Esse banco de dados será empregado pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Square*) para ajustar e testar o desempenho dos modelos que serão desenvolvidos para cada uma das propriedades individualmente.

**Tabela 7.** Condições experimentais utilizadas na calibração.

Concentração de $\beta$ caroteno (mg/L)	Temperatura (K)	Pressão (Bar)	Concentração de $\beta$ caroteno (mg/L)	Temperatura (K)	Pressão (Bar)
100	293	20	200	293	20
		25			25
	313	30		313	30
		35			35
		40			40
300	293	20	400	293	20
		25			25
	313	30		313	30
		35			35
		40			40
500	293	20	600	293	20
		25			25
	313	30		313	30
		35			35
		40			40
700	293	20	800	293	20
		25			25
	313	30		313	30
		35			35
		40			40
900	293	20	1000	293	20
		25			25
	313	30		313	30
		35			35
		40			40

#### 4.2.4 Calibração Multivariada

O software foi configurado inicialmente a uma resolução em  $8\text{ cm}^{-1}$  e 16 coletas para geração de um único espectro. Quanto à faixa espectral utilizada, foi verificado que a melhor correlação adquirida se deu entre  $4.500\text{ cm}^{-1}$  e  $8.500\text{ cm}^{-1}$ , conforme mostra a Figura 10. Todas as bandas características dos compostos envolvidos na mistura podem ser identificadas no espectro apresentado. Não foram utilizados qualquer tipo pré-tratamento para os espectros, sendo utilizado todos os espectros brutos.



**Figura 10.** Espectro NIR coletado de um sistema homogêneo, contendo propano (60 % m/m) e uma solução de  $\beta$ -caroteno e DCM a 293 K, 313 K, 333 K e 20 bar.

Para a otimização do modelo de calibração foi realizada a validação cruzada, onde o conjunto de calibração é dividido em diversos subconjuntos, sendo um subconjunto deixado de fora da calibração e utilizado para a validação. O procedimento é repetido até que todos os subconjuntos tenham sido usados como conjunto de validação.

A determinação do número ótimo de componentes principais foi realizada pela minimização dos erros quadráticos de previsão (PRESS) e levando em conta também o menor valor de erros RMSEC, obtido na etapa de calibração. O PRESS e os erros RMSEC e RMSEP foram calculados segundo a Equação 10. A aquisição dos espectros, e a calibração através do método de regressão PLS, bem como a predição e validação dos modelos obtidos foram realizadas por meio do software da Thermo Scientific denominado *TQ ANALYS*

#### 4.3 Resultados e Discussão

Os modelos de calibração multivariada dependem de diversos parâmetros, incluindo seleção de comprimento de onda, método de pré-tratamento dos espectros e o número ótimo de componentes principais ou variáveis latentes (DING *et al.*, 2016). De uma forma geral, modelos

de calibração com boa capacidade preditiva possuem baixos valores de RMSEC, RMSECV e RMSEP, além de um  $R^2$  elevado e reduzido número de variáveis latentes.

Os modelos de calibração NIR foram desenvolvidos para o sistema  $\beta$ -caroteno + DCM + Propano, empregado nos testes de validação da unidade experimental. Com o aparato experimental disponível, foi possível acessar e controlar as seguintes variáveis do sistema: pressão, temperatura e concentração. Logo, buscou-se ajustar modelos de calibração NIR para cada uma destas propriedades individualmente. Esses, passaram pelo procedimento de validação cruzada com a finalidade de otimizar o número de componentes principais ou fatores do modelo.

Percebe-se nestes resultados a predição eficaz para as diferentes concentrações em diferentes temperaturas. Amostras foram eliminadas (*outliers*) do total das amostras de calibração para eliminar interferências experimentais, um total de 10% do numero total de espectros. Essas amostras eram facilmente detectadas, pois tinham valores de concentração diferentes do conjunto de dados, o que fazia com que se afastassem muito da reta de calibração. A tabela 8 exhibe as características dos modelos de regressão utilizados.

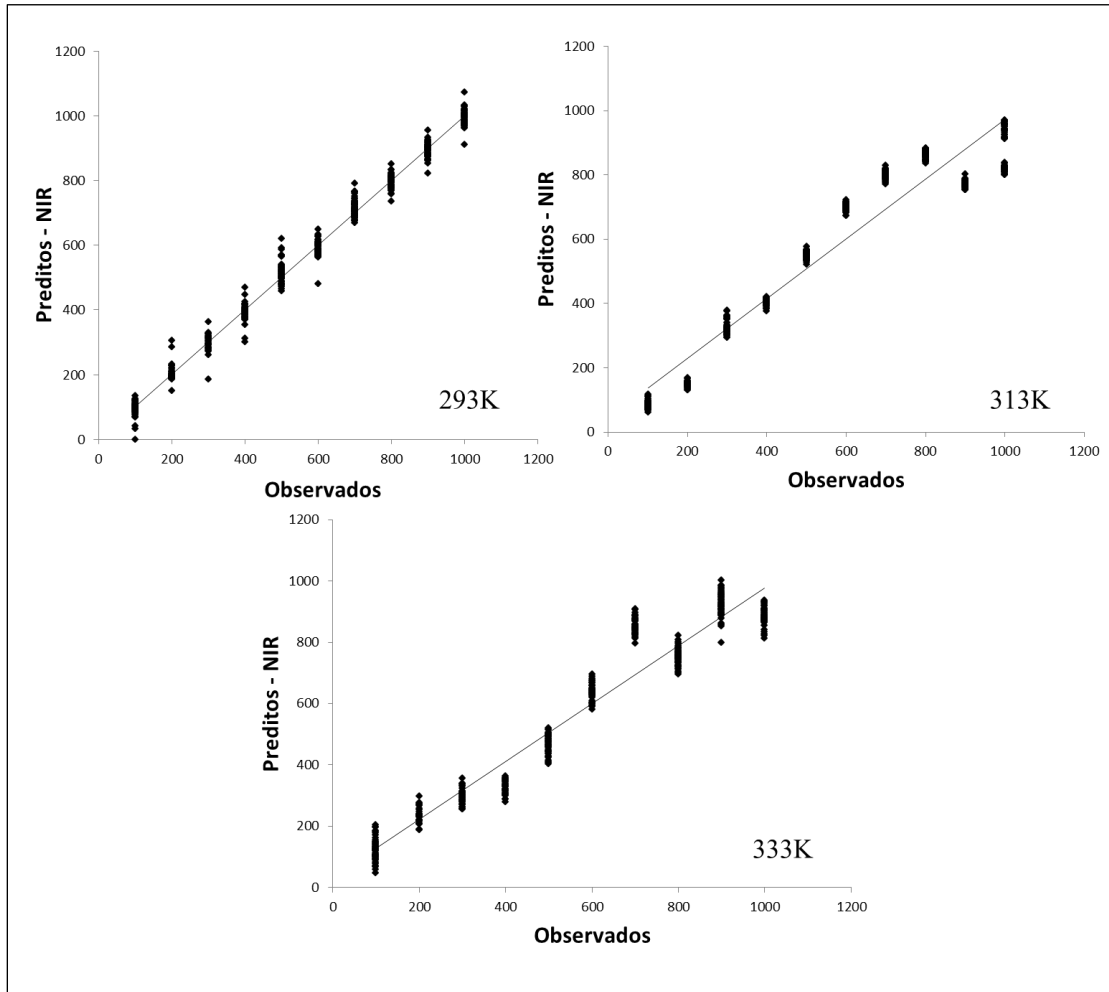
**Tabela 8.** Características dos modelos de regressão utilizados.

<b>Temperatura (K)</b>	<b>RMSEC</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>RMSEP</b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>RMSECV</b>	<b>FATORES</b>
293,0	90,5	0,934	96,8	0,875	123,7	6,0
313,0	20,5	0,998	29,8	0,996	71,4	4,0
333,0	39,8	0,991	72,4	0,977	153,0	4,0

Os resultados obtidos após a calibração são apresentados na Figura 11, em forma gráfica, com os eixos x e y demonstrados por concentrações atuais e preditas, respectivamente. Podem-se observar os resultados para as três temperaturas estudadas. Os pontos experimentais são exibidos sob a forma de números indicativos da amostra estudada. Este tipo de representação é particularmente útil quando se deseja avaliar como uma dada amostra afeta o valor predito pela técnica de regressão utilizada.

A variável pressão não obteve um bom ajuste ao modelo de calibração para as três temperaturas, apresentando fatores de correlação linear abaixo de 0,1. Apesar de apresentar

baixo erro em relação a validação cruzado (5,0 - 7,0) e apenas uma variável latente, provavelmente o modelo não foi suficientemente robusto para essa variável devido a baixa variação na densidade do sistema, já que a variação de pressão foi baixa (20-40 bar).

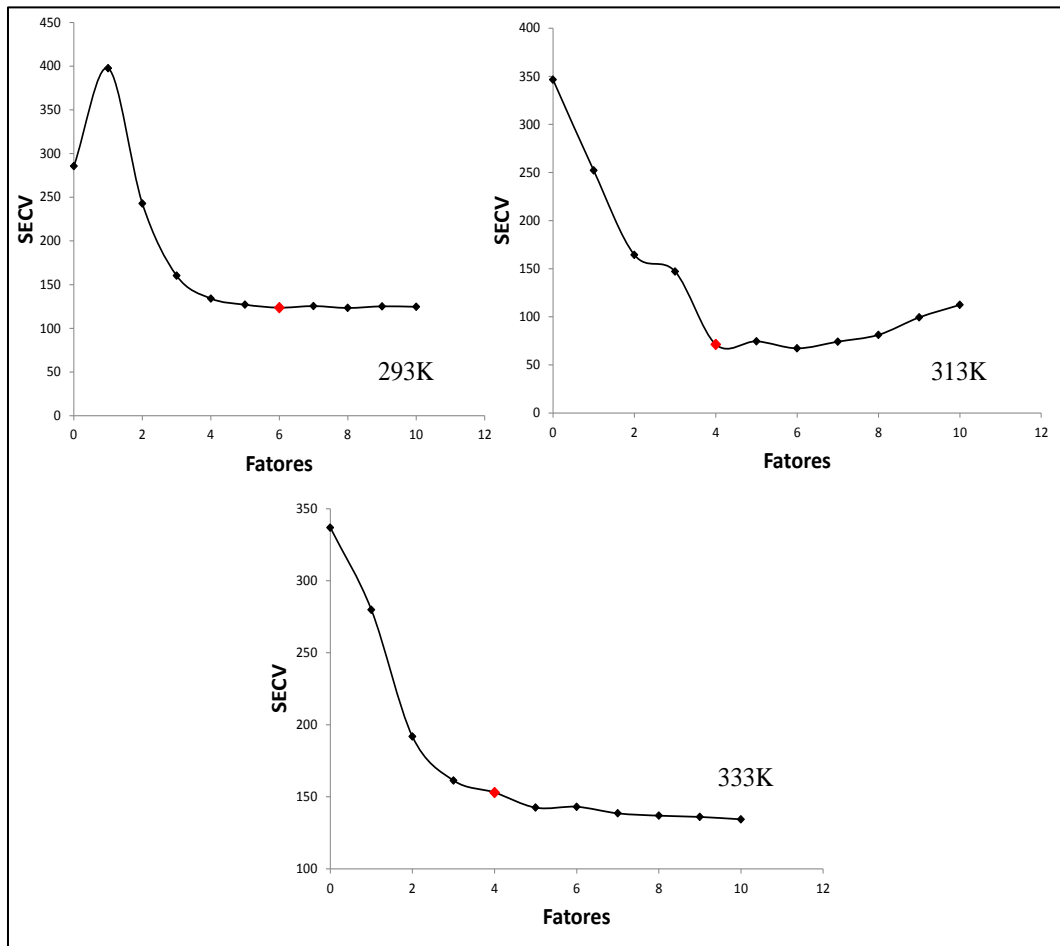


**Figura 11.** Gráfico dos valores preditos vs valores observados para concentração em diferentes temperatura.

A escolha da quantidade ótima de fatores foi realizada pela minimização do PRESS a qual expressa a habilidade do modelo em se adaptar a um novo conjunto de dados, sendo utilizado como uma medida da capacidade preditiva do modelo, com o intuito de escolher o melhor modelo entre diversas situações (BARTOLI, 2009). A partir dos resultados foram calculados os



erros de validação do sistema e assim foi possível a construção dos gráficos contidos na Figura 11.



**Figura 12.** Gráfico do comportamento do SEC V em função do número de fatores. O símbolo  $\circ$  indica o número de fatores que foram utilizados nos modelos de calibração.

Analisando a Figura 12 em paralelo com a Tabela 8, percebe-se que os modelos de calibração obtidos apresentam boas correlações entretanto os valores de SEC V são relativamente altas para a predição da validação. O número máximo de fatores utilizados pelos modelos foi de 6 (considerado um número razoável, devido à complexidade do sistema) e a correlação máxima encontrada foi para a temperatura de 313 K (0,99).

Após definição dos parâmetros de miscibilidade do meio no Capítulo 3 e realizada a calibração do equipamento de quantificação do  $\beta$ -caroteno em meio pressurizado nesse capítulo, já é possível iniciar os testes de adsorção a alta pressão utilizando a resina poliaromática HP-20.

## 5. ADSORÇÃO

### 5.1 Aspectos Introdutórios sobre Adsorção para o Objetivo Proposto

O processo de adsorção atualmente é aplicado em diferentes ramos, como na indústria farmacêutica, alimentícia, petrolífera e tratamento de água ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas (SRI *et al.*, 2013; MISTRY *et al.*, 2014; KHUNPOLGRANG *et al.*, 2015; FAKHROLESLAM *et al.*, 2016; KO, 2016). Isso ocorre principalmente por oferecer flexibilidade na concepção e simplicidade (NOURI *et al.*, 2007). Além disso, como o processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, os adsorventes podem ser reutilizados depois de um processo adequado de dessorção (FU e WANG, 2011; MONDAL e DATTA, 2016).

Vários fatores influenciam o processo de adsorção, como as propriedades do adsorvente e do adsorbato, as condições operacionais de temperatura, pressão e natureza do solvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Para avaliar o comportamento de adsorventes em diferentes condições operacionais, as isotermas de adsorção, são de fundamental importância, pois auxiliam no entendimento da capacidade do material sólido adsorver determinado componente de uma fase fluida (WEBER *et al.*, 1984b; THOMPSON *et al.*, 2001).

Entre os materiais adsorventes, as resinas estão disponíveis com diferentes graus de hidrofobicidade, tamanho de poros e áreas superficiais (HASANALN e HLNES, 1981). Os adsorventes poliméricos são copolímeros não iônicos, constituídos de estireno e divinilbenzeno, que apresentam elevado volume de poros, uma distribuição larga de tamanho de partícula, altas capacidades de adsorção e de regeneração, as quais são superiores as dos adsorventes convencionais (CHEN *et al.*, 2013).

Aniza (1995) (apud (CHAN *et al.*, 2000)) realizou estudos sobre a adsorção de carotenos utilizando como adsorvente alumina ativada, sílica, ciclodextrina e resina polimérica HP-20 chegando a conclusão que a HP-20 adsorve melhor carotenos comparada com os outros adsorventes. O efeito de diferentes adsorventes em recuperação de carotenos também foi

estudado por Chan *et al.* (2000) usando HP-20, Exa 31, Exa 32 e Exa 50 em n-hexano e em isopropanol à 323 K. Seus resultados mostraram que a quantidade de carotenos adsorvidos pela HP-20 em isopropanol foram as mais altas entre os quatro tipos de resina estudados, chegando à cerca de 4,5 vezes mais que a adsorção em n-hexano. Segundo o autor, resultados semelhantes foram encontrados para os outros três adsorventes, sugerindo que a adsorção ocorreu em isopropanol e a eluição ocorreu em n-hexano.

A adsorção a altas pressões e temperaturas relativamente elevadas, já é utilizada em alguns setores na indústria, tais como na purificação de H<sub>2</sub>, na separação de gases e extração de óleos vegetais (TAGLIABUE *et al.*, 2012; SCIBAN *et al.*, 2016; FUJIKI *et al.*, 2016). Entretanto, estudos dessa técnica aplicada à recuperação de compostos funcionais ainda é escassa, por isso a importância de pesquisas em sistemas adsorptivos a alta pressão utilizando sistemas modelos, para definir as melhores condições do processo, como temperatura e pressão, modelos cinéticos e isotérmicos.

Nesse Capítulo foram investigadas as características da adsorção do  $\beta$ -caroteno padrão sobre HP-20 em termos de isothermas de adsorção e cinética. Os dados experimentais para  $\beta$ -caroteno adsorvidos sobre HP-20 foram comparados utilizando equações de Langmuir e Freundlich, para selecionar a melhor isoterma de adsorção que poderia representar os dados experimentais. Estas isothermas de adsorção foram também utilizadas para investigar a tendência de adsorção e as características e aplicabilidade do processo de adsorção. Os modelos de adsorção cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram empregados para investigar os mecanismos de adsorção do  $\beta$ -caroteno.

## 5.2 Metodologia

### 5.2.1 Materiais

Os reagentes utilizados para o processo adsorptivo foram propano (White Martins S.A., pureza de 99,8%), DCM (Sigma-Aldrich, pureza de 99,9%), *Trans*- $\beta$ -caroteno (Sigma-Aldrich, pureza aproximada de 95%). O  $\beta$ -caroteno padrão, foi armazenado segundo as recomendações do fabricante visando minimizar alterações por interferência de luz ou calor. Foi utilizado a resina adsorvente polimérica, de alta porosidade, com matriz de poliestireno, registrada sob nome

comercial Diaion HP-20. Essa resina não-iônica, hidrofóbica, possui estrutura macro reticular (contendo uma fase contínua de polímero e uma fase contínua porosa), grande área superficial e com presença de cadeia aromática.

### 5.2.2 Preparo e Caracterização

#### ➤ Lavagem/pré-tratamento da Resina.

Para remover as substâncias indesejadas aprisionadas dentro dos poros da resina durante a fabricação, tais como os monômeros e agentes porogênicos, esta, foi submetida a pré-tratamentos. Inicialmente a resina polimérica HP-20 foi lavada com metanol sob agitação leve em um bécher por 24 h e filtrada. Em seguida o procedimento foi repetido com DCM por mais 12 h, para então secá-la em uma estufa à 373 K.

#### ➤ Área específica Resina

A determinação da área específica foi realizada através da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e volume de poros pelo modelo *Brunauer, Emmett e Teller* B.J.H. (multipontos) para o volume de poros e a media de volume de poros. O equipamento utilizado nesta análise foi da marca NOVA 1200 e *Quantschrone instruments - version 11.0*, dentro de um capilar tipo sample cell bulb 9 mm B/N 74064.

Anteriormente à análise, as amostras foram pré tratadas no próprio equipamento a 373 K, sob situação de vácuo por 120 min, a fim de eliminar traços de umidade ou líquidos orgânicos. Estas análises foram realizadas no Laboratório de catálise, energia e materiais do ITP/UNIT.

#### ➤ Caracterização dos grupos funcionais presentes na superfície da resina

Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier foi realizada através do espectrômetro de reflectância total atenuada (ATR) (marca Perkin Elmer). Os espectros foram analisados entre comprimentos de onda de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>, com 32 acumulações e resolução máxima de 2 cm<sup>-1</sup>. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisas em Alimentos do ITP/UNIT.

### 5.3 Testes de Adsorção

#### 5.3.1 Equipamento e Procedimentos Experimentais

A unidade experimental, utilizada para os testes adsorptivos é a mesma utilizada para os testes de equilíbrio de fases e calibração do NIR. Sucintamente consiste de uma célula de volume variável, com um pistão para o controle da pressão no interior da célula, encaixada em um bloco de alumínio, que possui caminhos internos por onde circula um fluido proveniente de um banho termostático para o controle de temperatura, uma válvula de agulha para controlar o deslocamento do solvente para a parte frontal da célula durante sua alimentação e outra para permitir o contato entre o solvente e o fundo da célula, além da sonda NIR empregada para o monitoramento do processo adsorptivo. Os limites para operação segura desta unidade experimental são de pressões até 40 bar; temperatura até 373 K, volume total da mistura, entre 11 e 15 mL

No início de cada experimento, liga-se o controle de temperatura da célula de equilíbrio, que consiste em um banho termostático com circulação externa (Julabo, ED) e programa-se a temperatura desejada. Uma quantidade precisa de soluto é pesada em uma balança analítica (Shimadzu, modelo AX 200) com precisão de 0,0001 g, proveniente de uma solução preparada com 25 mL. Em seguida, 0,1 g da resina HP-20, previamente preparada e seca, é pesada na mesma balança e colocada dentro da célula. Adiciona-se a solução de  $\beta$ -caroteno utilizando a bomba de deslocamento e posteriormente o propano a partir da bomba de seringa (à temperatura e pressão constantes). O sistema é então mantido sob agitação lenta e contínua, com o auxílio de um agitador magnético e de uma barra magnética recoberta com teflon.

Com a pressão e temperatura estabilizadas, espectros NIR eram coletados ininterruptamente. Deste modo, para monitorar o processo adsorptivo à pressão e temperatura fixas, um conjunto de espectros era gerado e através do software são interpretados mediante uma calibração previa apresentada no capítulo anterior. Dessa forma era possível acompanhar a diminuição da concentração de  $\beta$ -caroteno ao longo do tempo.

A concentração de  $\beta$ -caroteno na resina ao longo do tempo foi determinada conforme a Equação 11 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$q_e = \frac{(C_i - C_0) \times V}{m_{ad}} \quad (11)$$

onde:

$C_i$  é a concentração de  $\beta$ -caroteno na fase líquida, no instante inicial;

$C_0$  é a concentração de  $\beta$ -caroteno na fase líquida obtida pelo espectrofotômetro NIR num instante t qualquer;

V é o volume total da solução líquida;

$m_{ad}$  é a massa do adsorvente.

O percentual de adsorção de  $\beta$ -caroteno na resina ao longo do tempo foi determinada conforme a Equação 12:

$$q_{re} = \frac{(C_i - C_0)}{C_i} \times 100\% \quad (12)$$

onde:

$C_i$  é a concentração de  $\beta$ -caroteno na fase líquida, no instante inicial;

$C_0$  é a concentração de  $\beta$ -caroteno na fase líquida no instante t qualquer;

### 5.3.2 Modelagem Matemática

Para descrição dos dados de equilíbrio, foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich. Os modelos de Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem foram empregados para investigar a capacidade de adsorção ao longo do tempo.

#### ➤ *Modelo de Isoterma de Langmuir*

Considerando os processos de adsorção e dessorção, tem-se:

- Taxa de adsorção :  $k_a C_a (1 - \Theta)$
- Taxa de dessorção:  $k_d \Theta$

A cobertura superficial ( $\Theta$ ) define a máxima cobertura (saturação) de um adsorbato particular numa dada superfície, seu valor máximo é a unidade,  $\Theta_{\max} = 1$ ;  $\Theta = q/q_{\max}$ , em que  $q_{\max}$  é o número total de sítio por unidade de adsorvente.  $C_a$  é a concentração do adsorbato na fase fluida.  $k_a$  e  $k_d$  são as constantes das taxas de adsorção e dessorção, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção é dinâmico, então, as taxas de adsorção e dessorção são iguais. Assim, o Modelo de Langmuir é descrito segundo as Equações 13 e 14:

$$\Theta = \frac{KC_a}{1+KC_a} \quad (13)$$

Ou:

$$q_e = \frac{Q_{\max}KC_e}{1+KC_e} \quad (14)$$

Em que  $K$  é  $k_a/k_d$ ; a constante da Isoterma de Adsorção de Langmuir ( $L/mg$ )  $q_e$  representa a massa de adsorbato por grama de adsorvente presente no equilíbrio ( $mg/g$ );  $C_e$  é a concentração de adsorbato na fase fluida no equilíbrio ( $mg/L$ ),  $Q_{\max}$  representa a capacidade de cobertura de monocamada ( $mg/g$ ).

➤ *Modelo de Isoterma de Freundlich*

O modelo de equilíbrio de adsorção proposto por Freundlich pode ser representado conforme Equação (15)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (15)$$

$K_f$  é a constante da Isoterma de Freundlich ( $mg^{1-1/n}L^{1/n}/g$ ), que representa a capacidade de adsorção e  $n$  é a constante que descreve a intensidade da adsorção.

Este modelo é aplicado para adsorção reversível em superfícies heterogêneas. O valor de  $1/n$  varia entre 0 e 1, indicando o grau de não linearidade do processo o valor de  $n$  é qualitativamente relacionado com a distribuição de sítios no adsorventes. (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).



➤ *Modelo de Pseudo Primeira Ordem*

A expressão do modelo cinético de Pseudo Primeira Ordem é definida como apresentado na Equação (16)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (16)$$

Integrando com a condição inicial  $t = 0, q = 0$ , obtém-se a expressão da Equação (17):

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (17)$$

Para que os dados experimentais de cinética de adsorção sejam representados por esse modelo um gráfico plotado de  $\ln(q_e - q)$  vs  $t$  deve apresentar o perfil de uma reta. Porém, mesmo que o ajuste do modelo aos dados experimentais apresente um bom coeficiente de correlação é preciso também verificar se o valor de  $q_e$  calculado pelo modelo está próximo do valor observado experimentalmente.

➤ *Modelo de Pseudo Segunda Ordem*

A expressão do modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem é definida como apresentado na Equação (18)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)^2 \quad (18)$$

Fazendo-se a integral com a condição inicial:  $t = 0, q = 0$ , obtém-se a expressão apresentada na Equação (19):

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (19)$$

## 5.4 Resultados e Discussão

### 5.4.1 Caracterização do Adsorvente

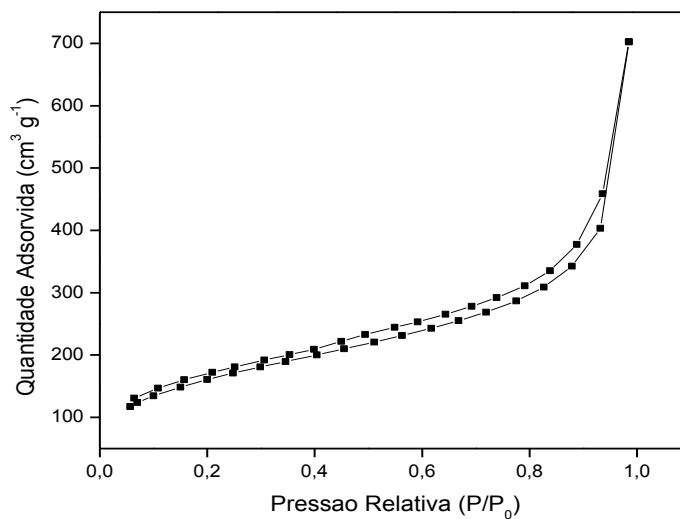
#### ➤ Caracterização Física da Resina HP-20

Os resultados da área específica foi realizada através da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> pelo método de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) e volume de poros pelo modelo *Brunauer, Emmett e Teller* B.J.H. (multipontos) para o volume de poros e a media de volume de poros estão na Tabela 9.

**Tabela 9.** Características físicas da resina HP-20.

Condições Experimentais	Propriedades Físicas		
	Volume de Poros (mL/g)	Diâmetro de Poros (Å)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
Antes da adsorção	1.087	152,16	571

O experimento executado de adsorção de nitrogênio para caracterização dos poros da superfície, mostrou que a resina HP-20 apresentou isoterma de adsorção na forma do tipo 4, o que é típico para os sólidos mesoporosos, confirmado pelo diâmetro de 152,16 Å, que de acordo com a classificação IUPAC, confirma a característica mesoporosa do material (SING, 1982). A isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> na resina pode ser observada na Figura 13.



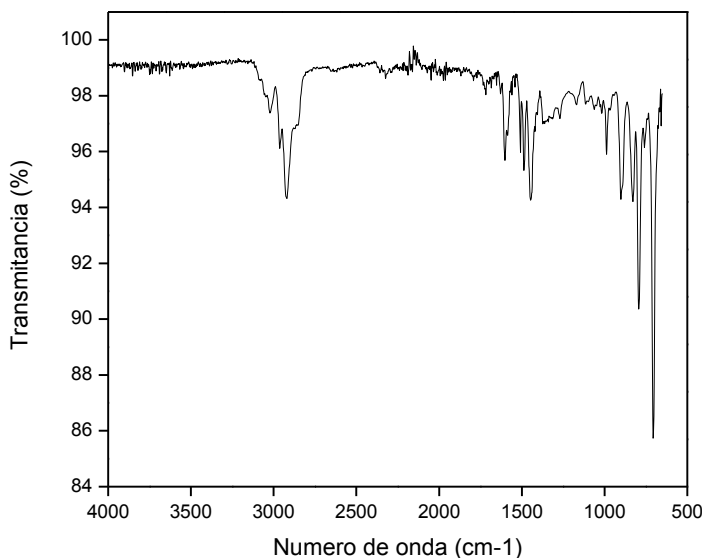
**Figura 13.** Isoterma de Adsorção/Dessorção de N<sub>2</sub> da resina HP-20.

A isoterma apresentou histerese tipo H3, que segundo classificação IUPAC, está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

➤ Espectroscopia de absorção de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de adsorção na região do infravermelho confirmou a presença dos principais grupos funcionais disponíveis nas superfícies da resina comercial HP-20. Os grupos identificados foram os mesmos aos que foram apresentados por (BOGOCZEK e SUROWIEC, 1986; SANAGI *et al.*, 2006).

Na resina HP-20, uma banda intensa em  $2900\text{ cm}^{-1}$  é característica de vibrações de grupos hidroxilas e bandas de vibrações simétricas e assimétricas de C-H de moléculas alifáticas ( $2900 - 2955\text{ cm}^{-1}$ ) foram observados. Segundo SANAGI *et al.*, (2006), as ligações C-H pode ser atribuída aos grupos metil ( $\text{CH}_3$ ), metileno ( $\text{CH}_2$ ) que aparecem como substituintes nos anéis aromáticos. Na região entre  $1450 - 1510\text{ cm}^{-1}$  foram observadas bandas harmônicas na presença de anéis aromáticos. As bandas em  $1500$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$ , indicam a presença (C-C), e  $1600\text{ cm}^{-1}$  a (C=C), típicos de moléculas aromáticas (BOGOCZEK e SUROWIEC, 1986). As bandas de vibração entre  $900 - 1000\text{ cm}^{-1}$  representam deformação angular vinil e trans do (C=C) em anéis aromáticos (ROBERT *et al.*, 2005). A banda intensa entre  $700$  e  $850$  correspondem à deformação fora do plano de C-H da conformação dos anéis aromáticos. O espectro obtido está apresentado na Figura 14.

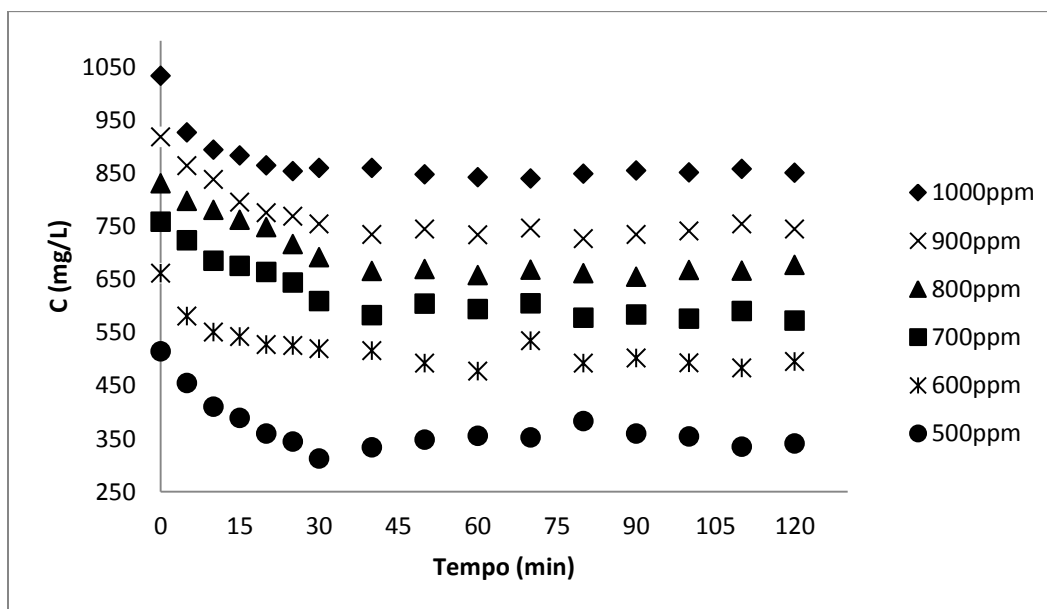


**Figura 14.** FTIR na resina HP-20.

No espectro obtido para a resina HP-20, foi observada a presença de todos os grupos funcionais apresentado pelo fabricante. Com essa confirmação foram iniciados os testes adsorptivos a alta pressão.

#### 5.4.2 Cinética de Adsorção

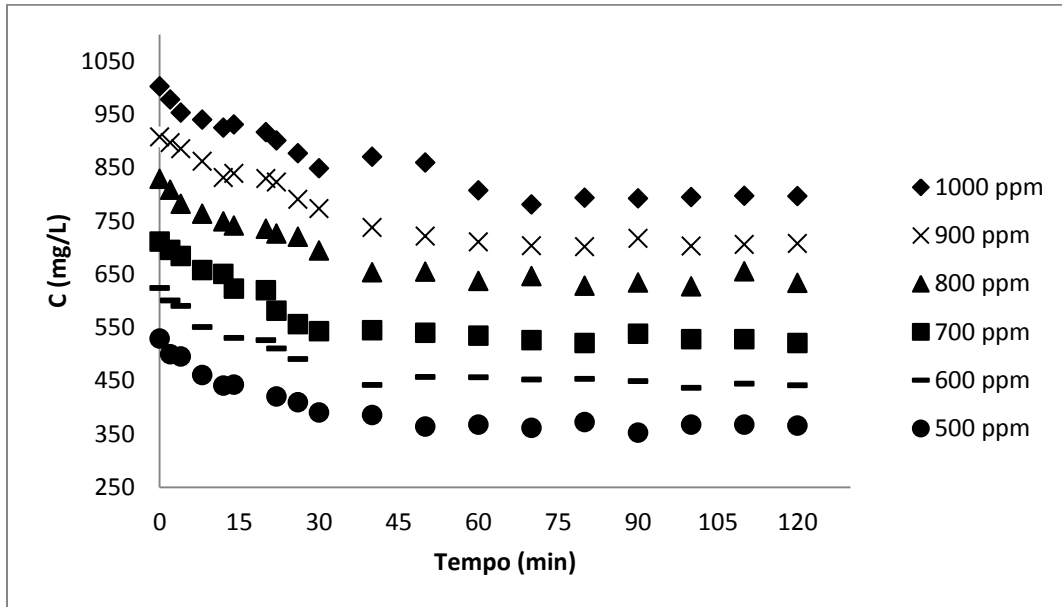
A Figura 15 apresenta, a curva cinética do  $\beta$ -caroteno da solução para a superfície da resina. A cinética atinge o equilíbrio com aproximadamente 40 min. Entre 0 – 15 min ocorreu uma acentuada transferência, de 15 a 30 minutos, o aumento da transferência ocorreu gradualmente até atingir o equilíbrio. Esse comportamento é esperado uma vez que, nos instantes iniciais, os sítios de adsorção estão completamente disponíveis, e, nos instantes posteriores, os íons remanescentes sofrem repulsão dos íons que já foram adsorvidos na superfície do adsorvente GONEN e SERIN (2011).



**Figura 15.** Cinética de adsorção do  $\beta$ -caroteno com diferentes concentrações iniciais: de 500 a 1000 mg/L, pressão de 20 bar, temperatura de 293 K, massa de adsorvente 0,1 g.

Assim como na cinética a 293 K na Figura 16, a 333 K, pode ser observado que a adsorção do  $\beta$ -caroteno da solução para a superfície da resina apresentou uma cinética que atinge o equilíbrio com aproximadamente 40 min. Deste modo, todo o processo foi dividido em três fases, sugerindo que os processos de adsorção do  $\beta$ -caroteno sobre a resinas pode conter múltiplos

processos. A primeira etapa (0-14 min), pertencente à difusão da camada limite. A segunda porção (14-30 min) descreveu a fase de adsorção gradual, onde a difusão intra partícula foi a taxa limitante. E a terceira etapa (30-120 min) pertenceu à fase de equilíbrio final (NASCIMENTO *et al.*, 2014).



**Figura 16.** Cinética de adsorção do  $\beta$ -caroteno com diferentes concentrações iniciais: de 700 a 1000 mg/L. Pressão de 20 bar. Temperatura de 333 K. Massa de adsorvente: 0,1 g.

A fim de elucidar o comportamento da adsorção e descrever os dados obtidos experimentalmente foram escolhidos os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para avaliar o processo de adsorção (RUDZINSKI e PLAZINSKI, 2013). O modelo de pseudo-primeira ordem é geralmente aplicável ao estágio inicial de um processo de adsorção, enquanto o modelo de pseudo-segunda ordem assume que o passo limitador de velocidade é quimissorção e prediz o comportamento em toda a gama de adsorção (DURAN *et al.*, 2011). Todos os parâmetros derivados dos modelos cinéticos, tais como coeficiente de correlação e parâmetros dinâmicos, foram resumidos nas tabelas 10 e 11.

**Tabela 10.** Parâmetros calculados para cinética adsorção do  $\beta$ -caroteno em resina HP-20 segundo os Modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem a 293 K.

Concentrações Iniciais	$q_e$ experimental	Pseudo Primeira-Ordem			Pseudo Segunda-Ordem		
		$q_e$	$K_1$	$R_2$	$q_e$	$K_2$	$R_2$
1033,62	162,41	41,84	3,37	0,51	188,68	0,04	0,98
918,39	168,83	42,02	4,06	0,58	188,68	0,04	0,98
831,39	174,72	41,67	4,49	0,51	212,77	4,49	0,51
758,42	178,17	34,48	4,76	0,85	212,77	4,49	0,51
661,39	177,49	42,37	4,29	0,81	178,57	0,04	0,97
514,68	182,76	42,55	3,92	0,50	172,41	0,02	0,97

Os modelos matemáticos testados para descrever os dados obtidos neste trabalho apresentaram de um bom coeficiente de ajuste ( $R^2$ ). Nas Tabelas 10 e 11 estão apresentados os valores calculados das constantes cinéticas de primeira e segunda ordem,  $k_1$  e  $k_2$ , respectivamente, e das capacidades de adsorção ( $q_e$ ) estimadas pelos modelos para todas as concentrações estudadas. Os valores de  $R^2$  apresentados pelo Modelo de Pseudo Segunda Ordem foram maiores dos quais foram apresentados pelo Modelo de Pseudo Primeira Ordem.

**Tabela 11.** Parâmetros calculados para cinética adsorção do  $\beta$ -caroteno em resina HP-20 segundo os Modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem a 333 K.

Concentrações Iniciais	$q_e$ experimental	Pseudo Primeira-Ordem			Pseudo Segunda-Ordem		
		$q_e$	$K_1$	$R_2$	$q_e$	$K_2$	$R_2$
1033,62	161,31	27,10	5,36	0,79	263,16	0,11	0,95
918,39	174,70	15,20	5,78	0,90	294,12	0,14	0,94
831,39	183,09	36,63	4,91	0,71	232,56	0,09	0,97
758,42	191,65	24,69	4,91	0,77	227,27	0,10	0,97
661,39	199,85	18,69	5,18	0,97	212,77	0,08	0,99
514,68	206,22	22,94	4,77	0,90	188,68	0,07	0,99

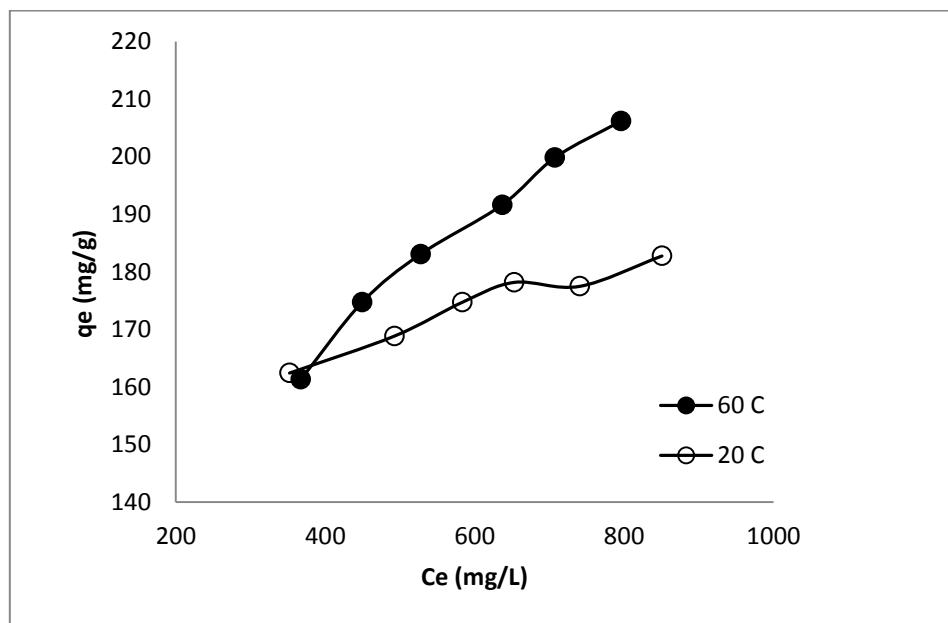
Os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem foram escolhidos como os modelos mais favoráveis para exibir os processos de adsorção de  $\beta$ -caroteno sobre a resina, devido à boa correlação obtida e principalmente pelo valor teórico calculado ser o mais próximo dos dados obtidos experimentalmente. A capacidade de adsorção da resina foi 178,17 mg/g a 293 K e

199,85 mg/g a 333 K. De acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a capacidade teórica calculada de adsorção da resina foi de 188,68 mg/g a 293 K e 229,92 mg/g a 333 K. Os valores calculados combinaram bem com os resultados experimentais. Este resultado sugeriu que os modelos de cinética de pseudo-segunda ordem estavam aptos para avaliar as capacidades de adsorção de  $\beta$ -caroteno sobre a resina nas temperaturas de 293 e 333 K.

#### 5.4.3 Isoterma de Adsorção

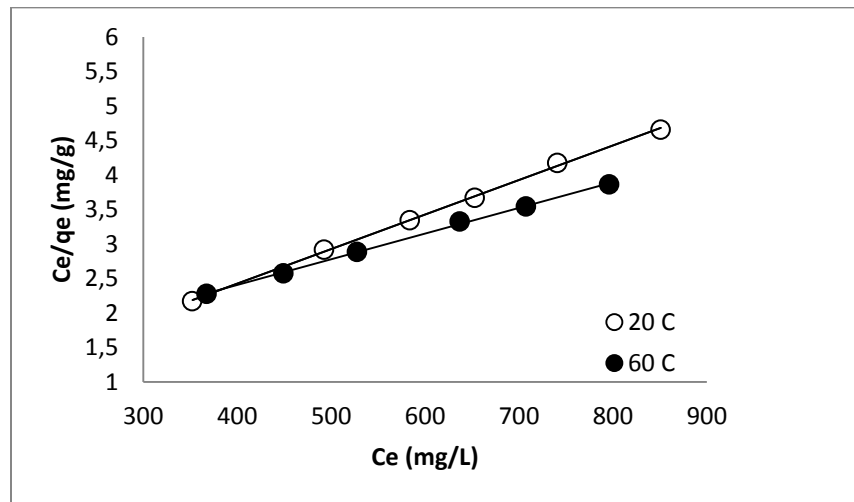
A capacidade de adsorção de  $\beta$ -caroteno na superfície da resina HP-20 aumentou gradualmente com o aumento da concentração de  $\beta$ -caroteno na solução inicial. Os experimentos foram realizados com concentrações iniciais de 500 até 1000 mg/L, e as capacidades de adsorção foram de 162,41 a 182,76 mg/g de adsorvente a 293 K e 161,31 a 206,22 mg/g de adsorvente a 333 K.

As isotermas de adsorção de equilíbrio do  $\beta$ -caroteno em HP-20 foram investigadas a duas temperaturas diferentes de 293 K e 333 K, como mostrado na Figura 17. Valores de  $q_e$  mais elevados foram observados a temperaturas mais altas, indicando um processo endotérmico de adsorção de  $\beta$ -caroteno na resina HP-20.

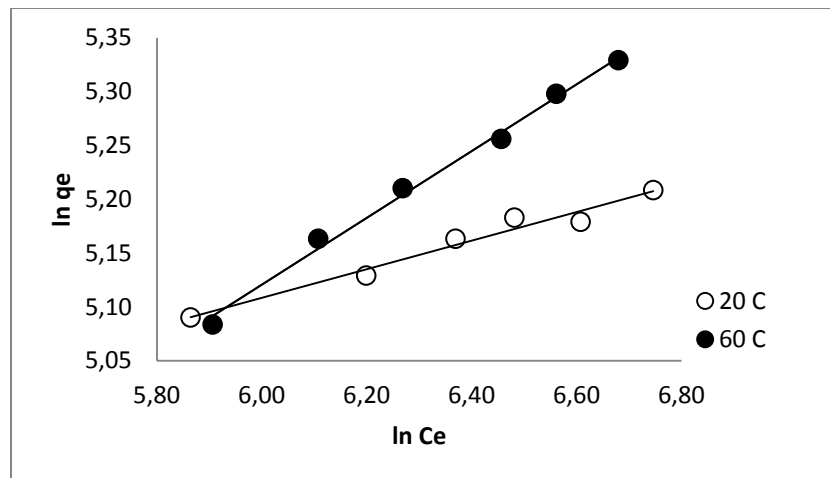


**Figura 17.** Isoterma de equilíbrio de adsorção de  $\beta$ -caroteno na resina HP-20. Concentração de Massa de adsorvente: 0,1 g. Tempo de experimento: 120 min. A 293 K e 333 K.

Projetando  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  e  $\log q_e$  versus  $\log C_e$  obteríamos linhas de regressão linear (Figuras 18 e Figura 19), respectivamente. Os dados experimentais não alcançaram um patamar de equilíbrio, ou uma capacidade de adsorção máxima dentro do intervalo de concentração estudado. Essa capacidade de adsorção máxima foi estimada pelo Modelo de Isoterma de Langmuir,  $q_{\max} = 200,00 \text{ mg/g}$  a  $293 \text{ K}$  e  $q_{\max} = 270,30 \text{ mg/g}$  a  $333 \text{ K}$ . O modelo de isoterma de Freundlich apresentou um ajuste inadequado aos dados experimentais, como pode ser observado nas Figuras 19.



**Figura 18.** Modelagem de dados de adsorção de equilíbrio usando o método de Langmuir. Massa de adsorvente: 0,1 g. Tempo de experimento: 120 min.



**Figura 19.** Modelagem de dados de adsorção de equilíbrio usando o método de Freundlich. Massa de adsorvente: 0,1 g. Tempo de experimento: 120 min.



A aplicabilidade das isotermas foi determinada avaliando o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e os parâmetros obtidos, que podem ser observados na Tabela 12. O  $R^2$  para as isotermas de Langmuir para temperatura 293 K foi 0,998 e a 333 K foi 0,994. O  $R^2$  para as isotermas de Freundlich para temperatura 293 K foi 0,9688 e a 333 K foi 0,9941, apresentando valores de correlação linear abaixo daqueles apresentados pelo modelo de Langmuir, sugerindo que as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios e que cada sítio do adsorvente é capaz de interagir apenas com uma única molécula do adsorbato formando uma monocamada do  $\beta$ -caroteno sobre a resina HP-20 (RANGABHASHIYAM *et al.*, 2014).

**Tabela 12.** Parâmetros calculados para as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Tem. (K)	Experimental	Langmuir		Freundlich			
	$q_m$ (mg/g)	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_F$ (L/g)	$R^2$
293	178,17	200	0,012	0,9989	3,22	25,70	0,9688
333	199,85	270,3	0,004	0,9989	7,51	74,44	0,9941

Alguns trabalhos apontam que a isoterma de Langmuir descreveu bem, a adsorção de  $\beta$ -caroteno sobre a resina HP-20 (LATIP *et al.*, 2001; YOU *et al.*, 2001). Outros estudos com diferentes adsorventes como sílicas e aluminas nas mesmas condições, apresentaram melhores resultados com o Modelo de Freundlich (KARABULUT *et al.*, 2008; MUHAMMAD *et al.*, 2010).

Quando comparado a adsorção em diferentes materiais, as capacidades de adsorção obtidas sempre apresentam recuperação de carotenos maior para resinas poliaromáticas a base de divinilbenzeno, a capacidade máxima de adsorção de HP-20 chega a ser cerca de 10 vezes maior que a sílica e a alumina por exemplo (BAHARIN *et al.*, 1998).

BAHARIN (1998) utilizou a resina HP-20 para a adsorção de carotenoides do óleo de dendê em um sistema em leito fixo a 333 K. Foram recuperados concentrações que variaram de 1,2 mg/g até 7,6 mg/g em hexano. CHAN, (2000) realizou estudos sobre a adsorção de carotenos na resina HP 20 em um sistema em leito fixo com isopropanol e hexano a 333 K. A concentração de carotenos obtida foi de 31,44 mg/L em isopropanol e 7,12 mg/L obtida em n-hexano. LATIP, (2000) utilizou a resina HP-20 na recuperação de carotenoides do óleo de dendê com hexano e

isopropanol com temperaturas que variam de 323 a 328 K. A concentração de carotenoides obtidas não ultrapassou 4 mg/g. Em todos os trabalhos mencionados foram utilizados HPLC como método de quantificação dos carotenoides, necessitando de uma etapa adicional ao processo de adsorção para a quantificação da adsorção.

### 6. CONCLUSÃO

Ao final dos ensaios experimentais pode-se concluir que:

Através das medidas experimentais de equilíbrio de fase foi observado experimentalmente que a adição de  $\beta$ -caroteno aos sistemas binários não afetou as transições de fase líquido-vapor dos sistemas binário propano + solventes orgânicos. A abordagem termodinâmica utilizada para prever os dados de equilíbrio de fase de sistemas binários e ternários usando apenas informações binárias provou ser confiável, proporcionando concordância satisfatória entre a experiência e a teoria. Os resultados obtidos nesta etapa da dissertação foram capazes de definir o ponto de homogeneidade do meio em diferentes temperaturas mapeando as condições ideais de pressão e temperatura para os testes de adsorção.

As estratégias matemáticas propostas para o tratamento dos espectros NIR, possibilitaram identificar a variação da concentração do  $\beta$ -caroteno, através do modelo PLS. A correlação do modelo de calibração apresentam satisfatórias correlações e baixos valores de SECV para a variável concentração em diferentes temperaturas.

Os testes de adsorção a alta pressão do  $\beta$ -caroteno na resina HP-20 utilizando o NIR como método de monitoramento do processo mostrou-se eficiente. A transferência da solução para a superfície da resina apresentou uma cinética que atinge o equilíbrio com aproximadamente 40 minutos de tempo de contato. Os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem foram escolhidos como os modelos mais favoráveis para exibir os processos de adsorção de  $\beta$ -caroteno sobre a resina. A capacidade de adsorção da resina foi 178,17 mg/g a 293 K e 199,85 mg/g a 333 K. A Isoterma de equilíbrio do sistema foi representada pelo modelo de Langmuir.

### 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBRÓSIO, C. L. B.; CAMARA, F. A.; CAMPOS, S.; FARO, Z. P. Carotenoids as an alternative against hypovitaminosis A. *Rev. Nutrição*, V. 19 p. 233-243, 2006.

AMORIM-CARRILHO, K. T.; CEPEDA, A.; FENTE, C.; REGAL, P. Review of methods for analysis of carotenoids. *Trends in Analytical Chemistry*, V. 56 p. 49–73, 2014.

ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes naturais: técnicas de extração. *B.CEPPA*, V. 24 p. 319–336, 2006.

AZEVEDO-MELEIRO, C. H. DE; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoids of endive and New Zealand spinach as affected by maturity, season and minimal processing. *Journal of Food Composition and Analysis*, V. 18 p. 845–855, 2005.

BAHARIN, B. S.; RAHMAN, A.; KARIM, M. I. A.; OYAIZU, T.; TANAKA, K.; TANAKA, Y.; TAKAGI, S. Separation of Palm Carotene from Crude Palm Oil by Adsorption Chromatography with a Synthetic Polymer Adsorbent. *JAOCS*, V. 75 p. 399-404, 1998.

BARTOLI, A. On Computing the Prediction Sum of Squares Statistic in Linear Least Squares Problems with Multiple Parameter or Measurement Sets. *International Journal of Computer Vision*, V. 85 p. 133 – 142, 2009.

BATIS, C.; MENDEZ, M. A.; GORDON-LARSEN, P.; SOTRES-ALVAREZ, D.; ADAIR, L.; POPKIN, B. Using both principal component analysis and reduced rank regression to study dietary patterns and diabetes in Chinese adults. *Public health nutrition*, V. 19 p. 195–203, 2015.

BERARDO, N.; BRENNA, O. V.; AMATO, A.; VALOTI, P.; PISACANE, V.; MOTTO, M. Carotenoids concentration among maize genotypes measured by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Innovative food science & emerging technologies*, V. 5 p. 393–398, 2004.

BERETON, R. G. **Calibration. In: Bereton, R. G. Chemometrics: Data Analysis for Laboratory and Chemical Plant. 1ª Edição.** Grã-Bretanha, John-Wiley & Sons, 2003.

BIRTIGH, A.; JOHANNSEN, M.; BRUNNER, G.; NAIR, N. Supercritical-fluid extraction of oil palm components. *The journal of supercritical fluids*, V. 8 p. 46-50, 1995.

BLANCO, M.; COELLO, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.; PAGES, J. NIR calibration in non-linear systems: different PLS approaches and artificial neural networks. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, V. 50 p. 75–82, 2000.

BOGOCZEK, R.; SUROWIEC, J. Chemical modification of styrene- divinylbenzene copolymers by dialkyl phosphites. *Polymer*, V. 27 p. 631–634, 1986.

BORGES, G. R.; FARIAS, G. B.; BRAZ, T. M.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M. J.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline. *FUEL*, V. 147 p. 43–52, 2015a.

BORGES, G. R.; LUCAS, M. A.; MOURA, R. B. DE; JESUS, M. DE; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C. Near infrared spectroscopy applied for high-pressure phase behavior measurements. *The Journal of Supercritical Fluids*, V. 104 p. 221–226, 2015.

BOTELLA-PAVIA, P.; RODRIGUEZ-CONCEPCIÓN, M. Carotenoid biotechnology in plants for nutritionally improved foods. *Physiologia Plantarum*, V. 126 p. 369–381, 2006.

BRITTON, G. Structure and properties of carotenoids in relation to function. *The FASEB Journal*, V. 9 n. 15 p. 1551–1558, 1995.

BRUSAMARELLO, C. Z.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M.; BARRA, G. M. O.; SANTOS, A. F.; HENRIQUE, P.; ARAÚJO, H. DE; SAYER, C. Monitoring Pyrrol Polymerization Using On-Line Conductivity Measurements and Neural Networks. *Macrom. Symp.*, V. 333 p. 113–121, 2013.

CAI, C.; XU, L.; ZHONG, W.; TAO, Y.; WANG, B.; YANG, H.; WEN, M. Studying a gas – solid multi-component adsorption process with near-infrared process analytical technique: Experimental setup, chemometrics, adsorption kinetics and mechanism. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, V. 144 p. 80–86, 2015.

CARDENAS-TORO, F. P.; ALCÁZAR-ALAY, S. C.; COUTINHO, J. P.; GODOY, H. T.;

FORSTER-CARNEIRO, T.; MEIRELES, M. A. A. Pressurized liquid extraction and low-pressure solvent extraction of carotenoids from pressed palm fiber: Experimental and economical evaluation. *Food and Bioproducts Processing*, V. 94 p. 90–100, 2015.

CARDOSO, M. A. T.; MONTEIRO, G. A.; CARDOSO, J. P.; PRAZERES, T. J. V.; FIGUEIREDO, J. M. F.; MARTINHO, J. M. G.; CABRAL, J. M. S.; PALAVRA, A. M. F. Supercritical antisolvent micronization of minocycline hydrochloride. *Journal of Supercritical Fluids*, V. 44 p. 238–244, 2008.

CARVALHO, L. M. J.; ORTIZ, D.-G.; RIBEIRO, E. M. G.; SMIDERLE, L.; PEREIRA, E. J.; CARVALHO, J. L. V. **Beta-carotene: Functions, health benefits and adverse effects**, Nova Science Publishers, 2013.

CHAN, K. W.; BAHARIN, B. S.; CHE-MAN, Y. B. Adsorption isotherms studies of palm carotene extraction by synthetic polymer adsorbent. *Journal of food lipids*, V. 7 p. 127-141, 2000.

CHEN, X.; WU, J.; ZHOU, S.; YANG, Y.; NI, X.; YANG, J.; ZHU, Z.; SHI, C. Application of near-infrared reflectance spectroscopy to evaluate the lutein and b-carotene in Chinese kale. *Journal of Food Composition and Analysis*, V. 22 p. 148–153, 2009.

CHEN, Z.; DENG, S.; WEI, H.; WANG, B.; HUANG, J.; YU, G. Polyethylenimine-Impregnated Resin for High CO<sub>2</sub> Adsorption: An Efficient Adsorbent for CO<sub>2</sub> Capture from Simulated Flue Gas and Ambient Air. *ACS applied materials & interfaces*, V. 5 p. 37–45, 2013.

CHEUNG, M. J.; KOVACEVIC, N.; FATIMA, Z.; MISIC, B.; MCINTOSH, A. R. [MEG]PLS: A pipeline for MEG data analysis and partial least squares statistics. *NeuroImage*, V. 124 p. 181–193, 2015.

CHICOMA, D. L.; SAYER, C.; GIUDICI, R. In-Line Monitoring of Particle Size during Emulsion Polymerization under Different Operational Conditions using NIR Spectroscopy. *Macromolecular Reaction Engineering*, V. 5 p. 150–162, 2011.

CHONG, X.; KIM, K.; LI, E.; ZHANG, Y.; OHODNICKI, P. R.; CHANG, C.; WANG, A. X. Near-Infrared absorption gas sensing with metal-organic framework on optical fibers. *Sensors &*

*Actuators B: Chemical*, V. 232 p. 43–51, 2016.

CHOUBIN, B.; KHALIGHI-SIGAROODI, S.; MALEKIAN, A.; KIŞI, Ö. Multiple linear regression, multi-layer perceptron network and adaptive neuro-fuzzy inference system for forecasting precipitation based on large-scale climate signals. *Hydrological Sciences Journal*, 2015.

CHUANG, M.; JOHANNSEN, M. Solubilities and Adsorption Equilibria of  $\beta$ -Carotene in Supercritical and Near-Critical Fluids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, V. 56 p. 1770–1777, 2011.

COLMÁN, M. M. E.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Acrylamide inverse miniemulsion polymerization: In Situ, real-time monitoring using nir spectroscopy. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, V. 31 p. 925–933, 2014.

COMAK, G.; FOLTRAN, S.; KE, J.; PÉREZ, E.; SÁNCHEZ-VICENTE, Y.; GEORGE, M. W.; POLIAKOFF, M. A synthetic-dynamic method for water solubility measurements in high pressure CO<sub>2</sub> using ATR–FTIR spectroscopy. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, V. 93 p. 386–391, 2016.

CORAZZA, M. L.; FOUAD, W. A.; CHAPMAN, W. G. Application of molecular modeling to the vapor – liquid equilibrium of alkyl esters (biodiesel) and alcohols systems. *FUEL*, V. 161 p. 34–42, 2015.

CORSO, M. P.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; SILVA, E. A.; CARDOZO, L.; SANTOS, J. N.; FREITAS, L. S.; DARIVA, C. The Journal of Supercritical Fluids Extraction of sesame seed (*Sesamun indicum* L.) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, V. 52 p. 56–61, 2010.

DAMAYANTI, S.; ANDRY, S.; KARTASASMITA, K. E.; KARTASASMITA, R. E.; Isolation of  $\beta$ -carotene from palm (*Elaeis guineensis jacq.*) Oil using transesterification-adsorption-desorption method and its characterization. *Journal of applied sciences*, V. 14 p. 2615-2621, 2014.

DAVARNEJAD, R.; KASSIM, K. M.; ZAINAL, A.; SATA, S. A. Supercritical fluid extraction

of b-carotene from crude palm oil using CO<sub>2</sub>. *Journal of food engineering*, V. 89 p. 472–478, 2008.

DAVEY, M. W.; SAEYS, W.; HOF, E.; RAMON, H.; SWENNEN, R. L.; KEULEMANS, J. Application of Visible and Near-Infrared Reflectance Spectroscopy (Vis/NIRS) to Determine Carotenoid Contents in Banana (*Musa spp.*) Fruit Pulp. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, V. 57 p. 1742–1751, 2009.

DOHRN, R.; FONSECA, M. S.; PEPPER, S. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, V.3 p. 1-574, 2012.

DONG, Y.; ZHAO, M.; SUN-WATERHOUSE, D.; ZHUANG, M.; CHEN, H.; FENG, M.; LIN, L. Absorption and desorption behaviour of the flavonoids from *Glycyrrhiza glabra* L. leaf on macroporous adsorption resins. *Food Chemistry*, V. 168 p. 538–545, 2015.

LINTIG, J. V.; SIES, H. Carotenoids. *Guest Editorial / Archives of Biochemistry and Biophysics*. V. 539 p. 99–101, 2013.

FAKHROLESLAM, M.; FATEMI, S.; BOOZARJOMEHRY, R. B. A switching decentralized and distributed extended Kalman filter for pressure swing adsorption processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, p. 1–15, 2016.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, E.; CARVAJAL-LÉRIDA, I.; JARÉN-GALÁN, M.; GARRIDO-FERNÁNDEZ, J.; PÉREZ-GÁLVEZ, A.; HORNERO-MÉNDEZ, D. Carotenoids bioavailability from foods: From plant pigments to efficient biological activities. *Food research international*, V. 46 p. 438–450, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, V. 156 p. 2–10, 2010.

FRANCESCHI, E.; KUNITA, M. H.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Phase Behavior of Binary and Ternary Systems Involving Carbon Dioxide , Propane , and Glycidyl Methacrylate at High Pressure. *J. Chem. Eng. Data*, V. 29 p. 686–690, 2006.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of*



*Environmental Management*, V. 92 p. 407–418, 2011.

FUJIKI, J.; CHOWDHURY, F. A.; YAMADA, H.; YOGO, K. Highly efficient post-combustion CO<sub>2</sub> capture by low-temperature steam-aided vacuum swing adsorption using a novel polyamine-based solid sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2016.

GIL-CHÁVEZ, G. J.; VILLA, J. A.; AYALA-ZAVALA, J. F.; HEREDIA, J. B.; SEPULVEDA, D.; YAHIA, E. M.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A. Technologies for Extraction and Production of Bioactive Compounds to be Used as Nutraceuticals and Food Ingredients: An Overview. *Comprehensive Reviews in food science and food safety*, V. 12 p. 5–23, 2013.

GOODARZI, M.; SHARMA, S.; RAMON, H.; SAEYS, W. Multivariate calibration of NIR spectroscopic sensors for continuous glucose monitoring. *Trends in Analytical Chemistry*, 2015.

GONEN, F.; SERIN, S. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *African Journal of biotechnology*, V. 11 p. 1250-1258, 2012.

GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 40 p. 1244–1260, 2001.

GUEDES, A. C.; AMARO, H. M.; MALCATA, F. X. Microalgae as Sources of Carotenoids. *Mar. Drugs*, V. 9 p. 625–644, 2011.

HARRISON, E. H. Mechanisms involved in the intestinal absorption of dietary vitamin A and provitamin A carotenoids. *Biochimica et Biophysica Acta*, V. 1821 p. 70–77, 2012.

HASANALN, M. A.; HLNES, A. L. Application of the Adsorption Potential Theory to Adsorption of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions onto a Macroreticular Resin. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, V. 20 p. 621–625, 1981.

HO, Y. Pseudo-Isotherms Using a Second Order Kinetic Expression Constant. *Adsorption*, V. 10 p. 151–158, 2004.

JENTOFT, F. C. Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy in Catalysis: Theory, Experiment, Analysis, and Application Under Reaction Conditions. *Advances in catalysis*. V. 52 p. 129-211, 2009.

JEROME, J.; WORKMAN, J. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy. *Applied spectroscopy reviews*, V. 34 p. 1-89, 1999.

JESUS, A. A.; ALMEIDA, L. C.; SILVA, E. A.; FILHO, L. C.; EGUES, S. M. S.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; ARAUJO, J.; SOUSA, E. M. B. D.; DARIVA, C. Extraction of palm oil using propane, ethanol and its mixtures as compressed solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, V. 81 p. 245–253, 2013.

JOUNG, S. N.; YOO, C. W.; SHIN, H. Y.; KIM, S. Y.; YOO, K. P.; LEE, C. S.; HUH, W. S. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilibria*, V. 185 p. 219–230, 2001.

KAMMERER, J.; CARLE, R.; KAMMERER, D. R. Adsorption and ion exchange: Basic principles and their application in food processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, V. 59 p. 22–42, 2011.

KARABULUT, I.; YOPCU, A.; AKMIL-BASAR, C.; ONAL, Y.; LAMPI, A-M. Obtaining Butter Oil Triacylglycerols Free from b-Carotene and a-Tocopherol via Activated Carbon Adsorption and Alumina-Column Chromatography Treatments. *J am oil soc*, V. 85 p. 213-219, 2008.

KHUNPOLGRANG, J.; YOSANTEA, S.; KONGNOO, A.; PHALAKORNKULE, C. Alternative PSA process cycle with combined vacuum regeneration and nitrogen purging for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation. *Fuel*, V. 140 p. 171–177, 2015.

KIMURA, M.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Carotenoid composition of hydroponic leafy vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, V. 51 p. 2603–2607, 2003.

KO, D. Development of a Simulation Model for the Vacuum Pressure Swing Adsorption Process To Sequester Carbon Dioxide from Coalbed Methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 55 p. 1013–1023, 2016.

LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. Strategy for introducing NIR spectroscopy and multivariate calibration techniques in industry. *Trends in Analytical Chemistry*, V. 22 p. 634–

640, 2003.

LATIP, R. A.; BAHARIN, B. S.; CHE-MAN, Y. B. Evaluation of different types of synthetic adsorbents for carotene extraction from crude palm oil. *JAOCS*, V. 77 p. 1277-1281, 2000.

LAWAETZ, A. J.; CHRISTENSEN, S. M. U.; CLAUSEN, S. K.; JØRNSGAARD, B.; RASMUSSEN, S. K.; ANDERSEN, S. B.; RINNAN, Å. Fast, cross cultivar determination of total carotenoids in intact carrot tissue by Raman spectroscopy and Partial Least Squares calibration. *Food Chemistry*, V. 204 p. 7–13, 2016.

LIN, Y. W.; DENG, B. C.; XU, Q. S.; YUN, Y. H.; LIANG, Y. Z. The equivalence of partial least squares and principal component regression in the sufficient dimension reduction framework. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, V. 150 p. 58–64, 2016.

LIU, B.; HUI, J.; CHENG, Y. Q.; ZHANG, X. Extractive fermentation for enhanced production of thailandepsin A from *Burkholderia thailandensis* E264 using polyaromatic adsorbent resin Diaion HP-20. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, V. 39 p. 767–776, 2012.

LIU, W.; WU, Z. L.; WANG, Y. J.; LI, R.; YIN, N. N.; JIANG, J. X. Separation of isoflavone aglycones using chitosan microspheres from soy whey wastewater after foam fractionation and acidic hydrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014.

LUCINI, L.; PELLIZZONI, M.; BAFFI, C.; MOLINARI, G. PIETRO. Rapid determination of lycopene and  $\beta$ -carotene in tomato by liquid chromatography / electrospray tandem mass spectrometry. *J Sci Food Agric*, V. 92 p. 1297–1303, 2011.

MACÍAS-SÁNCHEZ, M. D.; FERNANDEZ-SEVILLA, J. M.; FERNÁNDEZ, F. G. A.; GARCÍA, M. C. C.; GRIMA, E. M. Supercritical fluid extraction of carotenoids from *Scenedesmus almeriensis*. *Food Chemistry*, V. 123 p. 928–935, 2010.

MARTÍNEZ-VALDIVIESO, D.; FONT, R.; BLANCO-DÍAZ, M. T.; MORENO-ROJAS, J. M.; GÓMEZ, P.; ALONSO-MORAGA, Á.; RÍO-CELESTINO, M. DEL. Application of near-infrared reflectance spectroscopy for predicting carotenoid content in summer squash fruit. *Computers and electronics in agriculture*, V. 108 p. 71–79, 2014.

MASCHMANN, R. M. **Carotenóides e o Risco de Câncer**, trabalho de conclusão de curso,

UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2013.

MELO, A. C. C. A. **Recuperação de  $\beta$  -caroteno a partir de matriz etanólica utilizando processos de adsorção**, Dissertação de mestrado, UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2016.

MEZZOMO, N. **Extração e encapsulamento de compostos com importancia tecnológica e biológica proveniente do resíduo de processamento de camarão**, Tese de doutorado, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2012.

MISTRY, H.; BEHAFARID, F.; BARE, S. R.; CUENYA, B. R. Pressure-Dependent Effect of Hydrogen Adsorption on Structural and Electronic Properties of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Chem. Cat. Chem.*, p. 348–352, 2014.

MONDAL, M.; DATTA, A. Energy Transfer in hydrogen separation from syngas using pressure swing adsorption (PSA) process: a thermodynamic model. *International Journal of Energy Research*, 2016.

MOUMEN, S.; RAIBLE, I.; KRAUS, A.; WÖLLENSTEIN, J. Infrared investigation of CO<sub>2</sub> sorption by amine based materials for the development of a NDIR CO<sub>2</sub> sensor. *Sensors & Actuators: B. Chemical*, p. 2–9, 2016.

MUHAMMAD, T. S. Y. C.; CHUAH, T. G.; YUNUS, R.; YAP, Y. H. F. Adsorption of  $\beta$ -carotene onto mesoporous carbon coated monolith in isopropyl alcohol and n-hexane solution: equilibrium and thermodynamic study. *Chemical engineering journal*, V. 164 p. 178-182, 2010.

MUSTAPA, A. N.; MANAN, Z. A.; AZIZI, C. Y. M.; SETIANTO, W. B.; OMAR, A. K. M. Extraction of  $\beta$ -carotenes from palm oil mesocarp using sub-critical R134a. *Food Chemistry*, V. 125 n. 1, p. 262–267, 2011.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientalistas**. Fortaleza, Imprensa universitária, 2014.

NGUYEN, N. H. VAN; PHAM, M. T.; DO, P. H. Marker Selection for Human Activity Recognition Using Combination of Conformal Geometric Algebra and Principal Component Regression. p. 374–379, 2016.

NIMON, K. F.; OSWALD, F. L. Understanding the Results of Multiple Linear Regression: Beyond Standardized Regression Coefficients. *Organizational Research Methods*, V. 16 p. 650–674, 2013.

NOURI, L.; GHODBANE, I.; HAMDAROU, O.; CHIHA, M. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Journal of Hazardous Materials*, V. 149 p. 115–125, 2007.

NOUROZIEH, H.; KARIZNOVI, M.; ABEDI, J. Experimental and modeling studies of phase behavior for propane/Athabasca bitumen mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, V. 397 p. 37–43, 2015.

OHSOWSKI, B. M.; DUNFIELD, K. E.; KLIRONOMOS, J. N.; HART, M. M. Improving plant biomass estimation in the field using partial least squares regression and ridge regression. *Botany*, V. 94 p. 501–508, 2016.

OLIVEIRA, L. M. D. E. **Purificação da Cefamicina C por processo de adsorção em coluna de leito fixo**, tese de doutorado, UFSC, São Carlos, SP, Brasil, 2013.

PIROLA, C.; GALLI, F.; COMAZZI, A.; MANENTI, F.; BIANCHI, C. L. Preservation of carotenes in the deacidification of crude palm oil. *Royal Society of Chemistry*, V. 4 p. 46922–46925, 2014.

PRASANTHI, S.; ADIMOOLAM, S.; MAHMUD, A. Percutaneous absorption of triacylglycerols (Tags), tocopherols and carotenoids: Comparison studies of crude and refined palm oil. *Malaysian journal of pharmaceutical sciences*, V. 11 p. 33-48, 2013.

OTHMAN, N.; MANAN, Z. A.; ALWI, W.; SARMIDI, M. R. A review of extraction technology for carotenoids and vitamin E Recovery from palm oil. *Journal of applied sciences*, V. 10 p. 1187–1191, 2010.

PADMANABHAN, A.; TZANETAKIS, T.; CHANDA, A.; THOMSON, M. J. Study of pressure broadening effects of H<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> and CO in the near infrared region between 6317 and 6335 cm<sup>-1</sup> at room temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, V. 133 p. 81–90, 2014.

PEDERSSETTI, M. M.; PALÚ, F.; SILVA, E. A.; ROHLING, J. H.; CARDOZO-FILHO, L.; DARIVA, C. Extraction of canola seed (*Brassica napus*) oil using compressed propane and supercritical carbon dioxide. *Journal of food engineering*, V. 102 p. 189-196, 2011.

FERREIRA, M. M. C.; PEDRO, A. M. K. Nondestructive Determination of Solids and Carotenoids in Tomato Products by Near-Infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Anal chem*, V. 77 p. 2505–2511, 2005.

PEREIRA, L. M.; **Modelagem termodinâmica de equilíbrio de fases de sistemas CO<sub>2</sub> + álcoois**. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2013.

PETKOVSKA, M.; BRZIC, D. Some practical aspects of nonlinear frequency response method for investigation of adsorption equilibrium and kinetics. *Chemical Engineering Science*, V. 82 p. 62–72, 2012.

PILOTO-RODRÍGUEZ, R.; SÁNCHEZ-BORROTO, Y.; LAPUERTA, M.; GOYOS-PÉREZ, L. Prediction of the cetane number of biodiesel using artificial neural networks and multiple linear regression. *Energy Conversion and Management*, V. 65 p. 255–261, 2013.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W.; DZIUBA, J. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. *Adsorption*, p. 1055–1064, 2013.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in fortran 77: the art of scientific computing**, segunda edição, Australia, Library of congress cataloging in publication data, 1993.

QIN, S. J., McAVOY, T. J. Nonlinear PLS modeling using neural networks. *Comp. Chem. Eng*, V. 16 p. 379-391, 1992.

QIU, H.; LV, L.; PAN, B.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Sci A*, V. 10 p. 716–724, 2009.

QUIRÓS, A. R.-B. DE; COSTA, H. S. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples : A review. *Journal of Food Composition and Analysis*, V. 19 p. 97–111, 2006.

RAJARATHANAM, S.; SHASHIRAKHA, M. N.; MALLIKARJUNA, S. E. Status of Bioactive

Compounds in Foods, with Focus on Fruits and Vegetables. *Food science and nutrition*, p. 37–41, 2013.

RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment processes**. Quebec, Academic press, 1977.

RANGABHASHIYAM, S.; ANU, N.; GIRI NANDAGOPAL, M. S.; SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 2 p. 398–414, 2014.

RENOUVIN, A.; FOURNIÉ, P.; SOLER, V. Les évolutions dans le traitement de la cataracte. *NPG Neurologie - Psychiatrie - Geriatrie*, V. 16 p. 64–72, 2016.

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. **A Guide to Carotenoid Analysis in Foods**. Washington, ILSI press, 2001.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, V. 44 p. 683–700, 2007.

RUNGPICHAYAPICHET, P.; MAHAYOTHEE, B.; KHUWIJTJARU, P.; NAGLE, M.; MU, J. Non-destructive determination of  $\beta$ -carotene content in mango by near-infrared spectroscopy compared with colorimetric measurements. *Journal of Food Composition and Analysis*, V. 38 p. 32–41, 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova York, Wiley-Interscience, 1983.

SACHINDRA, N. M.; BHASKAR, N.; MAHENDRAKAR, N. S. Carotenoids in different body components of Indian shrimps. *Journal of the science of food and Agriculture*, V. 85 p. 167–172, 2005.

SAHIN, S.; DEMIR, C. Determination of Antioxidant Properties of Fruit Juice by Partial Least Squares and Principal Component Regression. *International Journal of Food Properties*, V. 19 p. 1455–1464, 2016.

SALDAÑA, M. D. A.; SUN, L.; GUIGARD, S. E.; TEMELLI, F. Comparison of the solubility of  $\beta$ -carotene in supercritical CO<sub>2</sub> based on a binary and a multicomponent complex system. *Journal of Supercritical Fluids*, V. 37 p. 342–349, 2006.

SANAGI, M. M.; NAIM, A. A.; HUSSAIN, A.; SIREGAR, S. H.; SARJADI, M. S.; AZIZ, N. A. Development and application of new modified Poly(styrene-divinylbenzene) adsorbents and Chromatography stationary phases. Volume 1: Ps-dvb heptadecyl ketone, chloromethyl psdvb, And octadecoxy methyl ps-dvb. Universiti teknologi malaysia, 2006.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C.; GRAILLAT, C.; MCKENNA, T. F. On-Line Monitoring of the Evolution of Number of Particles in Emulsion Polymerization by Conductivity Measurements . II . Model Validation. 2003.

SCHROEDER, M. T.; BECKER, E. M.; SKIBSTED, L. H. Molecular Mechanism of Antioxidant Synergism of Tocotrienols and Carotenoids in Palm Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, V. 54 p. 3445–3453, 2006.

SCIBAN, M.; VULIC, T.; KUKIC, D.; PRODANOVIC, J. Characterization of raw and treated sugar beet shreds for copper ions adsorption. *Destillation and water treatment*, V. 57 p. 1459–14597, 2016.

SING, K. S. W.; Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and appl. chem.*, V. 54 p. 2201-2218, 1982.

SERRA, A. T.; SEABRA, I. J.; BRAGA, M. E. M.; BRONZE, M. R.; SOUSA, H. C. DE; DUARTE, C. M. M. Processing cherries (*Prunus avium*) using supercritical fluid technology. Part 1: Recovery of extract fractions rich in bioactive compounds. *Journal of Supercritical Fluids*, V. 55 p. 184–191, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Danvers, MA, John wiley & sons.

SIRCAR, S. Recent Developments in Macroscopic Measurement of Multicomponent Gas Adsorption Equilibria , Kinetics , and Heats. *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 46 p. 2917–2927, 2007.

SOUSA, W. A.; BOAS, O. M. G. C. V.; A deficiencia de vitamina A no Brasil: um panorama.



*Rev. Panam Salud Publica/ Pan am j public health*, V. 12 p. 173-179, 2002.

SUN, T.; XU, Z.; GODBER, J. S. Ultrasound assisted extraction in quantifying lutein from chicken liver using high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatography B*, V. 830 p. 158–160, 2006.

TABERNERO, A.; MARTÍN, E. M.; GALÁN, M. A. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification Supercritical fluids for pharmaceutical particle engineering: Methods, basic fundamentals and modelling. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, V. 60 p. 9–25, 2012.

TAGLIABUE, M.; BELLUSSI, G.; BROCCIA, P.; CARATI, A.; MILLINI, R.; POLLESEL, P.; RIZZO, C. High pressure hydrogen sulphide adsorption on silica-aluminas. *Chemical Engineering Journal*, V. 210 p. 398–403, 2012.

TANG, Z.; JIN, J.; ZHANG, Z.; YU, X.; XU, J. Solubility of 3, 5-Dinitrobenzoic Acid in Supercritical Carbon Dioxide with Cosolvent at Temperatures from ( 308 to 328 ) K and Pressures from ( 10 . 0 to 21 . 0 ) MPa. *J chem eng data*, V. 55 p. 3834–3841, 2010.

TENORIO NETO, E. T.; KUNITA, M. H.; RUBIRA, A. F.; LEITE, B. M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M.; FRANCESCHI, E. Phase Equilibria of the Systems CO<sub>2</sub> + Styrene, CO<sub>2</sub> + Safrole, and CO<sub>2</sub> + Styrene + Safrole. *Journal of chemical and engineering data*, 2013.

THOMPSON, G.; SWAIN, J.; KAY, M.; FORSTER, C. F. The treatment of pulp and paper mill effluent: A review. *Bioresource Technology*, V. 77 p. 275–286, 2001.

TIEMAN, D.; ZHU, G.; RESENDE, M. F. R.; LIN, T.; NGUYEN, C.; BIES, D.; RAMBLA, J. L.; BELTRAN, K. S. O.; TAYLOR, M.; ZHANG, B.; IKEDA, H.; LIU, Z.; FISHER, J.; ZEMACH, I. MONFORTE, A.; ZAMIR, D.; GRANELL, A.; KIRST, M.; HUANG, S.; KLEE, H. A chemical genetic roadmap to improved tomato flavor. *Science Journals*, V. 355 p. 391–394, 2017.

TOLEDO-MARTÍN, E. M.; GARCÍA-GARCÍA, M. C.; FONT, R.; MORENO-ROJAS, J. M.; GÓMEZ, P.; SALINAS-NAVARRO, M.; RÍO-CELESTINO, M. DEL. Application of

visible/near-infrared reflectance spectroscopy for predicting internal and external quality in pepper. *Research Article*, V. 96 p. 3114–3125, 2015.

TRÊS, M. V.; FRANCHESCHI, E.; BORGES, G. R.; DARIVA, C.; CORAZZA, F. DE C.; OLIVEIRA, J. V.; CORAZZA, M. L. Influência da temperatura na solubilidade de b-caroteno em solventes orgânicos à pressão ambiente. *Cienc. Tecnol. Aliment.*, V. 27 p. 737–743, 2007.

TSUDA, Y. **Isolation of Natural Products**. Paquistão, Japan Analytical Industry CO., 2004.

VALDUGA, E.; TATSCH, P. O.; TIGGEMANM, L.; TREICHEL, H.; TONIAZZO, G.; ZENI, J.; LUCCIO, M. DI. Produção de carotenoides: Microrganismos como fonte de pigmentos naturais. *Quim. Nova*, V. 32 n. 9, p. 2429–2436, 2009.

VALDUGA, E.; VALÉRIO, A.; TATSCH, P. O.; TREICHEL, H.; JR, A. F.; LUCCIO, M. DI. Assessment of Cell Disruption and Carotenoids Extraction from *Sporidiobolus salmonicolor* (CBS 2636). *Food and Bioprocess Technology*, V. 2 p. 234–238, 2009.

VASCONCELOS, F. V. C. **Uso da região espectral de sobretons para determinação do teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal**. Dissertação de mestrado, UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2011.

WEBER, W.; ZECK, S.; KNAPP, H. Gas solubilities in liquid solvents at high pressures: apparatus and results for binary and ternary systems of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH. *Fluid Phase Equilibria*, V. 18 p. 253–278, 1984.

WOLD, S.; SJOSTROM, M. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, V. 58 p. 109–130, 2001.

YOU, L. L.; BAHARIN, B. S.; CHE MAN, Y. B. Effect of degumming process on chromatographic separation of carotenes from crude and degummed palm oil. *Journal of food lipids*, V. 8 p. 27-35, 2001.

ZANQUI, A. B.; MORAIS, D. R. DE; SILVA, C. M. DA; SANTOS, J. M.; GOMES, S. T. M.; VISENTAINER, J. V.; EBERLIN, M. N.; CARDOSO-FILHO, L.; MATSUSHITA, M. Subcritical extraction of flaxseed oil with n -propane: Composition and purity. *Food chemistry*, V. 188 p. 452–458, 2015.