

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO AMAZONAS – UEA
ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA – EST
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

DANIELLE AKEMI CAMINHA OKA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE
CORRENTES LÍQUIDAS UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO

MANAUS
2021

DANIELLE AKEMI CAMINHA OKA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE
CORRENTES LÍQUIDAS UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO**

**Monografia apresentada ao Curso de Graduação em
Engenharia Química da Escola Superior de
Tecnologia da Universidade do Estado do Amazonas,
para obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.**

Orientador: Prof. M.Sc Welisson de Araújo Silva (in memoriam)

Coorientador: Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva

MANAUS

2021

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Sistema Integrado de Bibliotecas da Universidade do Estado do Amazonas.

C183m Caminha Oka, Danielle Akemi
Modelagem e simulação do fracionamento de correntes
líquidas utilizando dióxido de carbono supercrítico / Danielle
Akemi Caminha Oka. Manaus : [s.n], 2021.
81 f.: color.; 10 cm.

TCC - Graduação em Engenharia Química -
Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2021.

Inclui bibliografia

Orientador: Welisson de Araújo Silva

Coorientador: Jefferson Luiz Grangeiro da Silva

1. Termodinâmica. 2. Dióxido de Carbono. 3.
Equilíbrio de Fases. 4. Extração Supercrítica. I. Welisson
de Araújo Silva (Orient.). II. Jefferson Luiz Grangeiro da
Silva (Coorient.). III. Universidade do Estado do
Amazonas. IV. Modelagem e simulação do fracionamento
de correntes líquidas utilizando dióxido de carbono
supercrítico

DANIELLE AKEMI CAMINHA OKA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE
CORRENTES LÍQUIDAS UTILIZANDO DIÓXIDO DE CARBONO
SUPERCRÍTICO**

**Monografia de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenheiro, Habilitação
em Engenharia Química – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do
Amazonas**

Banca Examinadora:

Prof. Prof. M.Sc Welisson de Araújo Silva (in memoriam)

Jefferson Luiz Grangeiro da Silva

Prof. Prof. Dr. Jefferson Luiz Grangeiro da Silva

Erich Potrich

Prof. Dr. Erich Potrich – UEAP

Claudia Cândida Silva

Prof^a. Dr^a. Claudia Cândida Silva – UEA

Conceito:

Manaus, 13 de dezembro de 2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais que estiveram ao meu lado e me apoiaram durante toda a minha graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Hiroshi Oka e Rozelita Oka, pelo apoio e incentivo ao longo de todos os percalços que a vida me apresentou.

Às minhas irmãs, Suellen Hiromi e Alline Suemi, pela amizade e incentivo sempre que precisei.

Agradeço especialmente ao Raine Rodrigues Junior pelo empréstimo do computador necessário para a realização deste projeto.

Agradeço ao meu orientador Prof. M.Sc Welisson de Araújo (in memoriam) pelo auxílio essencial para a elaboração deste trabalho. Ao meu coorientador Prof. Dr. Jefferson Grangeiro por ter aceito a missão de me guiar na direção correta durante as últimas etapas deste trabalho de conclusão de curso.

À Universidade do Estado do Amazonas e aos professores do curso de Engenharia Química que através de seus ensinamentos me permitiram estar finalizando esta etapa.

Aos meus amigos de curso Richard Alcon, Juliana Oliveira e Renan Brandão por entenderem minhas ausências e não permitirem que eu desistisse.

Agradeço também a minha amiga Wanessa Nobre e meu primo Marcos Caminha por estarem ao meu lado durante toda a minha graduação e por me ouvirem e apoiarem sempre que precisei.

Agradeço a todos aqueles que direta e indiretamente me ajudaram e colaboram com este trabalho.

RESUMO

A tecnologia de extração com fluido supercrítico (FSC) vem sendo, atualmente, utilizada como um importante e novo método de certos processos químicos, como a separação, purificação e desodorização em indústrias de alimentos e destilarias, bem como para aplicações na química analítica. Com essa tecnologia é possível observar pontos positivos como impacto pequeno no meio ambiente, baixa toxicidade dos resíduos e uma melhor qualidade do produto final. O CO₂ supercrítico, dentre os FSC utilizados como solventes, é majoritariamente utilizado devido aos seus baixos parâmetros críticos e propriedades atóxicas, não inflamáveis e não poluentes, além de ser barato e disponível em grandes quantidades. Antes de realizar o processo de extração, é necessário conhecer e determinar o equilíbrio de fases e as condições em que o processo melhor opera de forma a reduzir o número de experimentos necessários e diminuir os custos do processo. Esses parâmetros podem ser determinados utilizando Equações de Estado Cúbicas (EDE) juntamente com equações de regras de mistura através de programas computacionais próprios. Neste trabalho, avaliou-se se as EDEs de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson combinadas com a Regra de Mistura Quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária são eficientes para prever o equilíbrio de fases de misturas de óleos vegetais a altas pressões. Através do programa EDEFflash, os parâmetros de interação binária e o equilíbrio de fases de sistemas binários, bem como a determinação do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes foram determinados e com esses dados realizou-se análise termodinâmica de separação, ou seja, determinou-se em qual fase (líquida ou vapor) o componente de interesse será obtido.

Palavras-chave: Equilíbrio de Fases, Equação de Estado Cúbica, Regra de Mistura, Parâmetro de Interação Binária

ABSTRACT

The Supercritical Fluid Extraction (SCF) technology is currently been used as an important and new method of certain chemical process, such as separation, purification and deodorization in food industries and distilleries, as well as for applications in analytical chemistry. With this technology is possible to observe positive points such as a small impact in the environment, low toxicity of the residues and high-quality final product. Supercritical carbon dioxide, among the SCF used as solvents, is mostly used due to its low critical parameters and non-toxic, non-flammable and non-polluting properties, besides being cheap and available in large amount. Before the extraction process is carried out, it is necessary to understand and define the phase equilibrium and the ideal process conditions in order to reduce the number of experiments and process costs. Theses parameters could be determined by using Cubic Equations of State (EOS) combined with equations of mixing rules through computer programs. In this work, it was evaluated whether the Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson EOS combined with Quadratic Mixing Rules with 1 or 2 binary interaction parameters are efficient to predict the phase equilibrium of vegetable oil blends at high pressures. Using the EDEFflash program, the binary interaction parameters and phase equilibrium of binary systems, as well as the determination of the phase equilibrium of multicomponent systems were determinate and with these data a thermodynamic separation analysis was carried out, in other words, it was determined in which phase (liquid or vapor) the component of interest will be obtained.

Keywords: Phase Equilibrium, Cubic Equation of State, Mixing Rule, Binary Interaction Parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de Fases (PT) para uma substância pura.....	19
Figura 2 - Utilização de Fluido Supercrítico entre os anos 1999 e 2000	21
Figura 3 - Esquema de Extração Supercrítica com recirculação de CO ₂	24
Figura 4 - Reação de formação de um triglicerídeo através da esterificação de ácidos graxos com glicerol.....	26
Figura 5 - Reação global de transesterificação.....	28
Figura 6 - Interface do programa computacional EDEFflash.....	39
Figura 7 - Página para armazenar propriedades físicas de componentes puros	40
Figura 8 - Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEFflash)	41
Figura 9 - Ajustes de parâmetros pelo Método Simplex modificado de Nelder e Mead	42
Figura 10 - Página do EDEFflash onde se obtém os parâmetros de interação binária.....	43
Figura 11 - Relatório parcial obtido pelo EDEFflash.....	43
Figura 12 - Página do programa EDEFflash para simulação do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes.....	44
Figura 13 - Página onde será inserido os parâmetros de interação binária para o cálculo de equilíbrio de sistemas multicomponentes	45
Figura 14 - Relatório com as composições dos componentes da mistura obtido pelo EDEFflash	45
Figura 15 - Equações de Estado, regra de misturas e quantidade de parâmetros de interação binária.....	49
Figura 16 - Equilíbrio líquido-vapor predito para a isoterma de 323,15K com a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para o binário CO ₂ /Metil Palmitato no EDEFflash	56
Figura 17 - Equilíbrio líquido-vapor predito para a isoterma 353,15K com a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para o sistema binário CO ₂ /Esqualeno no EDEFflash	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação das propriedades físico-químicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos próximos a região supercrítica.....	20
Tabela 2 - Solventes químicos utilizados na extração com fluidos supercríticos (FSC) e suas características críticas.....	22
Tabela 3 - Porcentagem dos principais ácidos graxos encontrados em certos óleos vegetais .	27
Tabela 4 - Alguns Compostos Bioativos e suas Bioatividades	29
Tabela 5 – Algumas Regras de Misturas e Regras Combinadas utilizadas em Equações de Estado Cúbicas.....	37
Tabela 6 - Sistemas binários de ésteres metílicos	46
Tabela 7 - Sistemas binários de componentes minoritários de óleos vegetais.....	47
Tabela 8 - Dados experimentais de sistemas multicomponentes estudados neste trabalho	47
Tabela 9 - Propriedades termofísicas do dióxido de carbono	48
Tabela 10 - Propriedades termofísicas de ésteres metílicos.....	48
Tabela 11 - Propriedades termofísicas do esqualeno.	49
Tabela 12 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários de CO ₂ /Ésteres Metílicos através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para 2 parâmetros de interação binária	53
Tabela 13 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários de CO ₂ /Ésteres Metílicos através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para 1 parâmetro de interação binária.....	54
Tabela 14 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para o sistema binário CO ₂ /Esqualeno através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para 2 parâmetros de interação binária	57
Tabela 15 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para o sistema binário CO ₂ /Esqualeno através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para 1 parâmetro de interação binária.....	58
Tabela 16 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 313,15K para $x_{2o} = 0,35$	60

Tabela 17 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 313,15K para $x_{2o} = 0,5$	60
Tabela 18 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 313,15K para $x_{2o} = 0,65$	61
Tabela 19 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 333,15K para $x_{2o} = 0,35$	61
Tabela 20 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 333,15K para $x_{2o} = 0,5$	61
Tabela 21 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 333,15K para $x_{2o} = 0,65$	62
Tabela 22 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 70 bar	63
Tabela 23 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 80 bar	63
Tabela 24 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 90 bar	63
Tabela 25 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 100 bar	63
Tabela 26 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 70 bar	64
Tabela 27 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 80 bar	64
Tabela 28 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 90 bar.....	65
Tabela 29 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 100 bar	65
Tabela 30 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 110 bar	65
Tabela 31 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 120 bar	65
Tabela 32 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 130 bar	66

Tabela 33 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_o} = 0,1079$	67
Tabela 34 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_o} = 0,3350$	67
Tabela 35 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_o} = 0,6447$	67
Tabela 36 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO ₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_o} = 0,8779$	67
Tabela 37 - Composição da Vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K para $x_2 = 0,35$; $x_2 = 0,5$ e $x_2 = 0,65$	68
Tabela 38 - Composição da Vapor do sistema CO ₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K para $x_2 = 0,35$; $x_2 = 0,5$ e $x_2 = 0,65$	69
Tabela 39 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO ₂ para a isoterma 313,15K	69
Tabela 40 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO ₂ para a isoterma 333,15K	69
Tabela 41 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 70 bar.....	70
Tabela 42 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 80 bar.....	70
Tabela 43 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 90 bar.....	71
Tabela 44 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 100 bar.....	71
Tabela 45 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 70 bar.....	71
Tabela 46 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 80 bar.....	72
Tabela 47 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 90 bar.....	72
Tabela 48 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 100 bar.....	72

Tabela 49 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 110 bar.....	72
Tabela 50 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 120 bar.....	73
Tabela 51 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO ₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 130 bar.....	73
Tabela 52 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO ₂ para a isoterma 313,15K	73
Tabela 53 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO ₂ para a isoterma 333,15K para as pressões 70 bar, 80 bar, 90 bar e 100 bar	74
Tabela 54 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO ₂ para a isoterma 333,15K para as pressões 110 bar, 120 bar e 130 bar.....	74
Tabela 55 - Composição da Vapor do sistema CO ₂ / Esqualeno/ Metil Oleato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K.....	75
Tabela 56 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO ₂ para a isoterma 313,15K	75

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

\wedge	Substância que se Encontra em Misturas ou Soluções
$a, a_{ij}, a_{ii}, a_{jj}$	Parâmetro Atrativo das Equações de Estado
$b, b_{ij}, b_{ii}, b_{jj}$	Parâmetro Repulsivo das Equações de Estado
CG	Cromatografia Gasosa
CO ₂	Dióxido de Carbono
EEC	Equação de Estado Cúbicas
EEC-RK	Equação de Estado Cúbica de Redlich-Kwong
EEC-SRK	Equação de Estado Cúbica de Soave-Redlich-Kwong
EEC-VDW	Equação de Estado Cúbica de Van der Waals
EDE	Equação de Estado
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FO	Função Objetivo
FSC	Fluido Supercrítico
f_0	Fugacidade do Componente i no Estado Padrão
f_i	Fugacidade do Componente i nas Condições do Sistema
f_w	Função Polinomial do Fator Acêntrico para Cada Equação de Estado
K_i	Coefficiente de Distribuição do Componente i
k_{ij}	Parâmetros de Interação Binária entre as Substâncias i e j
l_{ij}	Parâmetros de Interação Binária entre as Substâncias i e j
M_i	Massa Molar do Componente i
MM	Massa Molar
n_i	Quantidade de Matéria do Componente i
n_j	Quantidade de Matéria dos Outros Componentes do Sistema
P	Pressão do Sistema
P_A	Pressão das Forças de Atração (Termo Atrativo)
Pc	Pressão Crítica
PR	Peng-Robinson
PRQ1	Peng-Robinson com a Regra de Mistura Quadrática Utilizando Um Parâmetro de Interação Binária (k_{ij})
PRQ2	Peng-Robinson com a Regra de Mistura Quadrática Utilizando Dois Parâmetros de Interação Binária (k_{ij}, l_{ij})

P_R	Pressão das Forças de Repulsão (Termo Repulsivo)
QUAD	Regra de Mistura Quadrática
QUAD1	Regra de Mistura Quadrática Utilizando Um Parâmetro de Interação Binária (k_{ij})
QUAD2	Regra de Mistura Quadrática Utilizando Dois Parâmetros de Interação Binária (k_{ij}, l_{ij})
R	Constante Universal dos Gases
SC-CO ₂	Dióxido de Carbono Supercrítico
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SRKQ1	Soave-Redlich-Kwong com a Regra de Mistura Quadrática Utilizando Um Parâmetro de Interação Binária (k_{ij})
SRKQ2	Soave-Redlich-Kwong com a Regra de Mistura Quadrática Utilizando Dois Parâmetros de Interação Binária (k_{ij}, l_{ij})
T	Temperatura do sistema
T_b	Temperatura de Ebulição
T_c	Temperatura Crítica
T_R	Temperatura Reduzida
V_m	Volume Molar
v	Volume Específico
v-p	Vapor-líquido
$x_i, x^c(i), x^e(i)$	Composição Molar do Componente i para Fase Líquida, Calculada e Experimental
x'_i	Fração Molar do Componente i na Fase Líquida (em base livre de CO ₂)
$y_i, y^c(i), y^e(i)$	Composição Molar do Componente i para Fase Vapor
y'_i	Fração Molar do Componente i na Fase Vapor (em base livre de CO ₂)
w_{x_i}	Fração Mássica na Fase Líquida
w_{y_i}	Fração Mássica na Fase Vapor
Z	Fator de compressibilidade
α	Fator em Função da Temperatura do Parâmetro a
γ	Coefficiente de Atividade
Δx	Erro Médio Absoluto Percentual da Fase Líquida
Δy	Erro Médio Absoluto Percentual da Fase Vapor
λ_{ij}	Parâmetros de Interação Binária entre as Substâncias i e j

μ_i	Potencial Químico do Componente i dada as Condições do Sistema
μ_i^0	Potencial Químico do Componente i no Estado Padrão
ρ_c	Densidade Crítica
ϕ	Coefficiente de Fugacidade para uma Mistura/Solução
$\hat{\phi}_i^L$	Coefficiente de Fugacidade na Mistura Líquida
$\hat{\phi}_i^V$	Coefficiente de Fugacidade na Mistura Gasosa
φ	Coefficiente de Fugacidade
ω	Fator Acêntrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 FLUIDO SUPERCRÍTICO	19
2.1.1 Processo de Extração Supercrítica	21
2.2 ÓLEOS VEGETAIS	26
2.3 EQUILÍBRIO DE FASES	29
2.4 EQUAÇÕES DE ESTADO	32
2.4.1 Equações de Estado Cúbica de Van der Waals (EEC-VDW)	32
2.4.2 Equações de Estado Cúbica de Redlich-Kwong (EEC-RK)	34
2.4.3 Equações de Estado Cúbica de Soave-Redlich-Kwong (EEC-SRK)	34
2.4.4 Equações de Estado Cúbica de Peng-Robinson (EEC-PR)	35
2.4.5 Regras de Misturas	36
2.4.6 Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária	38
2.5 PROGRAMA EDEFLASH	38
2.5.1 Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária	43
2.5.2 Cálculo Equilíbrio Líquido-Vapor	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES	46
3.1.1 Dados Experimentais de Sistemas Binários	46
3.1.2 Dados Experimentais de Sistemas Multicomponentes	47
3.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE COMPONENTES PUROS	48
3.3 REGRESSÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES	49
3.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DE SEPARAÇÃO	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS	52
4.1.1 CO₂/Ésteres metílicos	52
4.1.2 CO₂/Esqualeno	56
4.2 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMA MULTICOMPONENTE	60
4.2.1 Sistema CO₂ (1) / Metil Oleato (2) / Metil Linoleato (3)	60
4.2.2 Sistema CO₂ (1) / Metil Miristato (2) / Metil Palmitato (3)	62

4.2.3 Sistema CO₂ (1) / Esqualeno (2) / Metil Oleato (3)	66
4.3 ANÁLISE TERMODINÂMICA DE SEPARAÇÃO	68
4.3.1 Sistema CO₂ (1) / Metil Oleato (2) / Metil Linoleato (3)	68
4.3.2 Sistema CO₂ (1) / Metil Miristato (2) / Metil Palmitato (3)	70
4.3.3 Sistema CO₂ (1) / Esqualeno (2) / Metil Oleato (3)	75
5 CONCLUSÃO	76
REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, os estudos têm se concentrado extensamente na tecnologia de fluido supercrítico (FSC) como um importante e novo método de alguns processos químicos, como a extração, purificação e produção de substâncias. Com essa tecnologia é possível observar muitos pontos positivos, como um impacto pequeno no meio ambiente, baixa toxicidade dos resíduos produzidos, melhor qualidade e segurança do produto final. Os pontos positivos citados são responsáveis pela ampla utilização de FSCs como um substituto para muitos solventes orgânicos e nocivos ao meio ambiente (ANDREWS et al., 2016; RAD et al., 2019).

Geralmente a extração de óleos vegetais e seus bioativos é realizada através de métodos que possuem inúmeras desvantagens, como por exemplo, o uso de grandes quantidades de solventes orgânicos. Neste tipo de extração, faz-se necessário a realização de processos para refinar e se obter o produto final. Com a extração com dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) é possível obter, através de duas etapas, um óleo de alta qualidade e um resíduo isento de solventes através de um simples processo de despressurização, evitando, assim, a degradação térmica dos compostos devido ao processo ocorrer a baixas temperaturas (CATALÁ et al., 2021; CUNHA et al., 2019).

Informações como as propriedades da matéria-prima, concentração do soluto na alimentação do processo, a taxa de produção requerida no processo, bem como as relações termodinâmicas e de transferência de massa entre soluto e solvente são informações de extrema importância em um projeto de extração supercrítica. Nas relações termodinâmicas é importante conhecer, nas características do processo, o equilíbrio de fases, visto que este fornece os dados de solubilidade e a seletividades dos solutos do FSC (ARAÚJO, 1997; SILVA, 2015).

Como os óleos vegetais possuem um sistema complexo de misturas multicomponentes e poucos dados sobre os valores de equilíbrios desses componentes com o SC-CO₂ são encontradas na literatura, é necessário a modelagem do processo através de equações de estado cúbicas, como as de Soave-Redlick-Kwong e Peng-Robinson em conjunto com equações de regras de misturas. Essas previsões de misturas multicomponentes das relações de temperaturas, pressões e composição da fase de equilíbrio reduzem o número de experimentos necessários para determinar o equilíbrio de fases e as condições em que o processo melhor opera (CATALÁ et al., 2021; CUNHA et al. 2019).

Através da utilização de programas computacionais, como o EDEflash, é possível determinar os parâmetros da interação binária, através do ajuste dos dados experimentais a uma

determinada equação de estado com suas regras de mistura, podendo, assim, simular o equilíbrio de fases de um sistema de multicomponentes (SILVA 2015).

O presente trabalho tem como objetivo simular o fracionamento de correntes líquidas de óleos vegetais em único estágio utilizando dióxido de carbono em estado supercrítico, tendo como objetivos específicos:

- Estudar sistematicamente a capacidade de predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor publicados na literatura, de sistemas binários constituintes relacionados a composição de óleos vegetais e dióxido de carbono supercrítico, empregando as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), com a regra de mistura quadrática variando o número de parâmetros de interação binária;
- Construir um banco de dados de parâmetros de interação binária das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática;
- Realizar a análise termodinâmica da separação de várias misturas de óleos vegetais submetidos ao processo de extração supercrítica utilizando um tanque Flash.

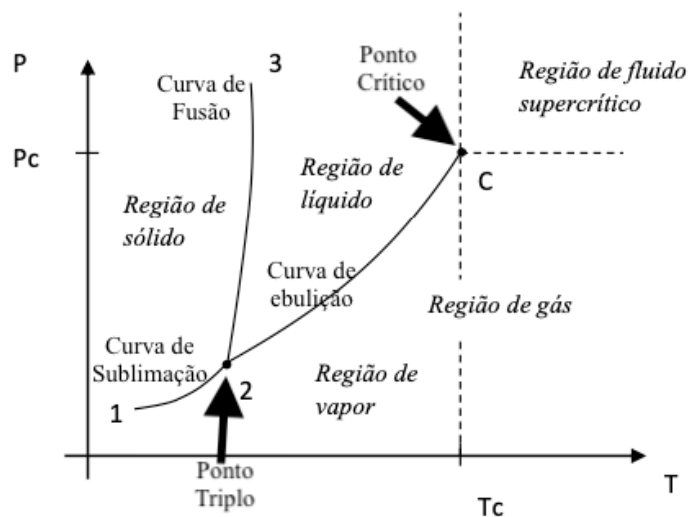
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FLUIDO SUPERCRÍTICO

Fluido supercrítico (FSC) pode ser definido como qualquer substância a uma pressão e temperatura acima de seu ponto crítico termodinâmico. Em um composto acima da temperatura crítica (T_c), independentemente da pressão exercida, o componente gasoso puro não pode ser liquefeito. A pressão de vapor do gás na T_c é a pressão crítica (P_c) e acima dessa pressão, independentemente da temperatura empregada, não é possível evaporar o composto líquido. Em um ambiente supercrítico é possível observar apenas uma fase, ou seja, o fluido não é um gás nem um líquido e é chamado de fluido supercrítico. Neste ponto, o fluido possui a característica solvente dos líquidos e pode se difundir através de matrizes sólidas (propriedades de transporte) como os gases (AHANGARI et al., 2021; ANDREWS et al., 2016; GHUDE et al., 2013).

O Diagrama de Fases mostrado na Figura 1 mostra que o estado físico dos compostos possui três curvas (curva de sublimação, curva de fusão e curva de ebulição) e correspondem aos estados sólido, líquido e gasoso. O ponto crítico, que corresponde ao fim da curva que representa o vapor-líquido (v-p), está na intersecção da temperatura e pressão crítica, acima dela está a região do fluido supercrítico (ANDREWS et al., 2016; GHUDE et al., 2013).

Figura 1- Diagrama de Fases (PT) para uma substância pura



Fonte: Adaptado de SILVA, 2015

Teoricamente, pode-se alcançar a região supercrítica através de dois modos: (i) ao aumentar a pressão para um valor acima da P_c da substância, ao mesmo tempo em que se

mantém uma temperatura estável, depois, aumentando-se a temperatura para um valor acima da T_c a uma pressão estável; ou (ii) primeiramente aumentando a temperatura para um valor acima da T_c , para, logo em seguida, aumentar a pressão a um valor acima da P_c (BAIKER, 1999; KORETSKY, 2012; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

As propriedades físico-químicas dos fluidos supercríticos (Tabela 1) possuem valores intermediários entre um gás e um líquido, essas características podem ser controladas e alteradas através da pressão e temperatura. A densidade está mais próxima a dos líquidos (1000 vezes superior à dos gases), o valor da viscosidade está perto a dos gases e a difusividade é intermediária entre os gases e os líquidos (COELHO, 1996; BAIKER, 1999; RACOSKI, 2019; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

Tabela 1 - Comparação das propriedades físico-químicas de gases, líquidos e fluidos supercríticos próximos a região supercrítica

	Gases	Fluido Supercrítico	Líquido
Densidade (kg/m³)	0,6-2,0	200-500	600-1600
Viscosidade (mPa.s)	0,01-0,3	0,01-0,03	0,2-3
Difusividade (10⁶ m²/s)	10-40	0,07	0,0002-0,002

Fonte: Adaptado de BAIKER, 1999.

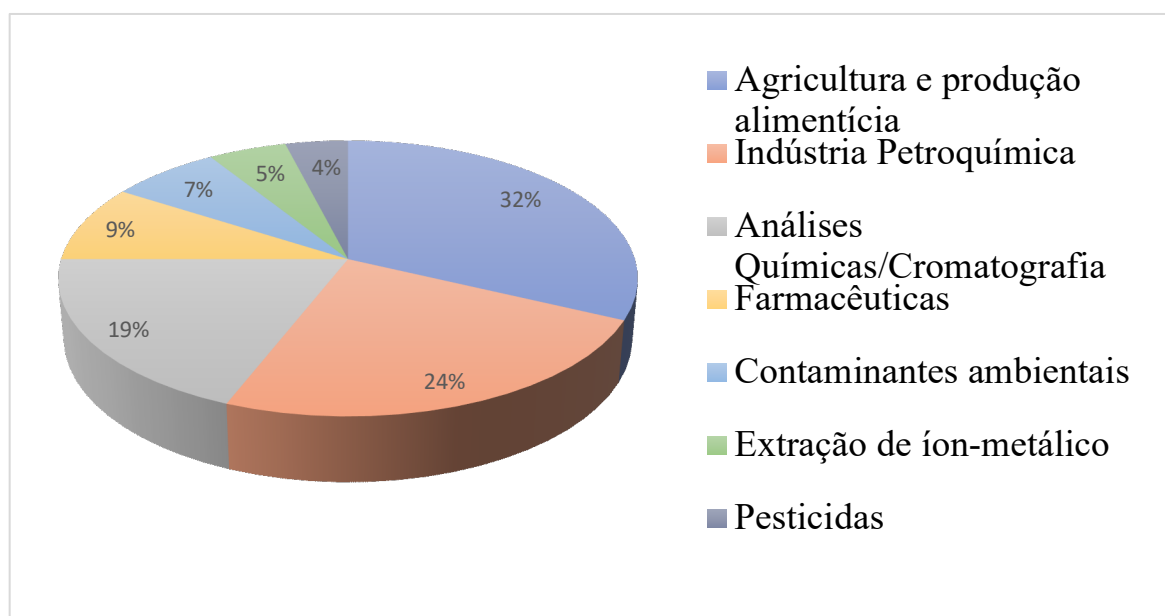
A alta solubilidade dos FSCs, uma de suas características mais importantes, permite dissolver certas moléculas não-voláteis de alta massa molar. É possível observar que uma relação direta entre a densidade do FSC e seu poder de solvatação, e por causa do seu alto valor de compressibilidade, acaba se tornando depende da pressão e temperatura. É possível observar, por exemplo, que uma variação de 1mmHg, em determinadas condições, pode acarretar em um aumento de 10% na densidade do fluido. Por outro lado, quando se aumenta a temperatura a uma pressão constante, ocorre uma redução na densidade do fluido e diminuiu sua eficácia como solvente (CARRILHO et al., 2001; RAD et al., 2019; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

Ou seja, mesmo pequenas mudanças na pressão e/ou na temperatura podem modificar de forma significativa a densidade e, conseqüentemente, o poder de solubilização do fluido. Essa possibilidade de modificar as propriedades do FSC faz que com se tenha uma série de solventes diferentes com propriedades de extração seletiva (GHADERI, 2000; RAD et al., 2019).

Essas propriedades dos fluidos supercríticos têm sido utilizadas para fins de purificação e separação em indústrias de processamento de alimentos e destilarias, bem como em aplicações na química analítica por anos. A extração supercrítica (separação, purificação e desodorização) vem sendo constantemente utilizada na extração de ativos de certas substâncias, principalmente em plantas, devido a facilidade em se reciclar o solvente e recuperar o soluto, sem que haja a formação indesejada de resíduos e/ou a degradação dos produtos desejados (GHADERI, 2000; RACOSKI, 2019).

Segundo dados obtidos 1999 e 2000, o maior campo de utilização de fluidos supercríticos está na agricultura e na produção de alimentos, seguidos pelo ramo petrolífero (Figura 2) (HERRERO et al., 2006).

Figura 2 - Utilização de Fluido Supercrítico entre os anos 1999 e 2000



Fonte: HERRERO et al., 2006

2.1.1 Processo de Extração Supercrítica

A definição de extração é a remoção de um material solúvel de um resíduo insolúvel, sólido ou líquido, através de tratamentos com solvente líquido, ou seja, é um processo solúvel que depende de fenômeno de transporte de massa. Os métodos de extração tradicionais possuem alto custos em termo de gasto com solvente e as soluções do material obtido são normalmente tão diluídas que se faz necessário uma etapa para concentrar a substância. Nesta etapa de

concentração, pode ocorrer a degradação ou perda da substância, bem como haver produção de poluição atmosférica (GHADERI, 2000; GHUDE et al., 2013).

Por causa de suas propriedades físico-químicas, os fluidos supercríticos oferecem diversas vantagens em relação aos métodos de extração tradicionais, principalmente para a extração de óleos. A baixa viscosidade e a parcialmente alta difusividade (quando se comparada com os líquidos), por exemplo, faz que os FSCs apresentem propriedades de transporte melhores que os líquidos, como se difundir mais rápido através dos materiais sólidos e, portanto, o processo de extração se torna mais rápido (ANDREWS et al., 2016; GHUDE et al., 2013; HERRERO et al., 2006).

Outra vantagem é o uso de solventes reconhecidos como seguros que são de forma significativa menos hostis ao meio ambiente, possuem uma maior eficiência no processo de extração (maior rendimento e menor tempo de extração) e a possibilidade de poder fazer um acoplamento direto do processo de extração com técnicas analíticas de cromatografia, como a cromatografia gasosa (CG) ou cromatografia de fluido supercrítico (ANDREWS et al., 2016; HERRERO et al., 2006).

Na Tabela 2 existem uma gama de diferentes substâncias e suas propriedades críticas que podem ser usadas como solventes nas extrações supercríticas. O dióxido de carbono (CO_2), água, etano, propano, butano e etanol são as principais substâncias que têm sido usadas em seus estados sub- e supercríticos para extração (AHANGARI et al., 2021; HERRERO et al., 2006).

Tabela 2 - Solventes químicos utilizados na extração com fluidos supercríticos (FSC) e suas características críticas

Solvente	Massa	Temperatura	Pressão	Densidade
	Molecular (MM)	Crítica (T_c)	Crítica (P_c)	Crítica (ρ_c)
	(g/mol)	(K)	(MPa)	(g/m ³)
Dióxido de Carbono	44,01	304,10	7,38	0,469
Água	18,02	647,30	22,12	0,348
Metano	16,04	190,40	4,60	0,162
Etano	30,07	305,30	4,87	0,203
Propano	44,09	369,80	4,25	0,217
Etanol	46,07	513,90	6,14	0,276

Fonte: Adaptado de BAIKER, 1999.

Dos fluidos supercríticos citados, o dióxido de carbono é o majoritariamente estudado e aplicado por causa de seus baixos parâmetros críticos ($T_c = 31,3^\circ\text{C}$ e $P_c = 73,8$ bar) e suas propriedades atóxicas, não inflamáveis e não poluentes, além de ser barato e disponível em grandes quantidades com um alto grau de pureza (HERRERO et al., 2006; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

O CO_2 é um gás a temperatura e pressão ambiente, então quando a extração é finalizada e o sistema é despressurizado, uma completa eliminação do composto pode ser alcançada sem produção de resíduos químicos e o extrato obtido permanece livre de solvente. Além disso, seu uso na extração possui um efeito não destrutivo, o que evita a alteração do composto extraído. Em uma escala industrial, onde o consumo de CO_2 pode ser bem alto, também é possível controlar a operação de forma a poder reciclá-lo (AHANGARI et al., 2021; HERRERO et al., 2006; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

Contudo, devido sua baixa polaridade, o dióxido de carbono (natureza apolar) se torna pouco eficaz na extração de matrizes naturais de compostos polares. Segundo estudos, hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos com uma polaridade relativamente baixa e massa molecular abaixo de 250 g/mol apresentam uma boa solubilidade em dióxido de carbono supercrítico (SC- CO_2) e o processo de extração pode ocorrer a uma pressão mais baixa (entre 75-100 bar). Alguns exemplos são: ésteres, aldeídos, éteres, cetonas, lactona (éster cíclico) e epóxidos. As substâncias como os derivados de benzeno, terpenos, sesquiterpenos (três unidades de isopreno) e ácidos oléicos (ácidos graxos de cadeia longa), cuja massa molecular estão na faixa de 250-400 g/mol, são parcialmente solúveis em SC- CO_2 , logo é necessário que a extração ocorra a uma pressão mais alta. (GHUDE et al, 2013; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

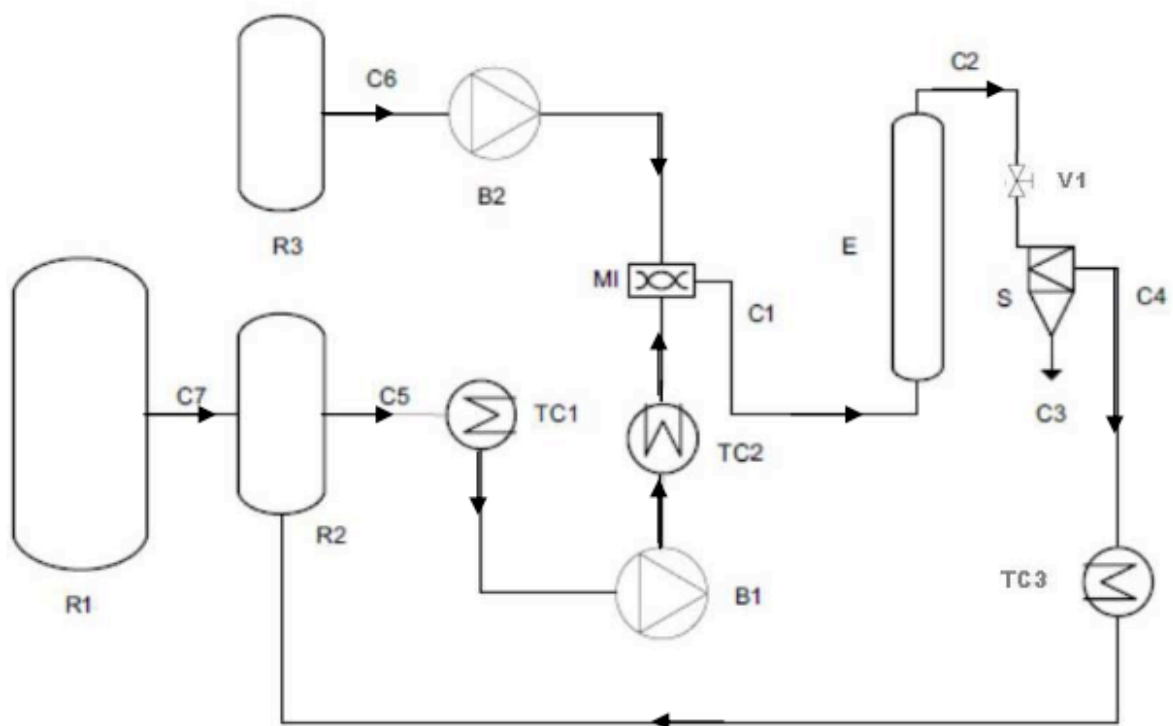
Os compostos altamente polares, com MM acima de 400 g/mol, que possuem ácidos carboxílicos e três ou mais grupos hidroxila (como os açúcares, aminoácidos, proteínas, ceras, pesticidas e a maioria dos sais inorgânicos) são praticamente insolúveis em SC- CO_2 . É possível, no entanto, mudar a seletividade e solubilidade desses compostos em dióxido de carbono supercrítico através do incremento de cossolventes polares (como o metanol, etanol e água) em quantidades mínimas, em torno de 5-20% em massa. (HERRERO et al., 2006; REHMAN et al.; 2008; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

O processo de extração supercrítica, cuja matriz pode ser sólida ou líquida, consiste basicamente de duas etapas (ANDREWS et al., 2016; PENEDO, 2007):

- Fracionamento/extração da substância solúvel supercrítica;
- Separação do soluto extraído do solvente

O processo pode ser um sistema em batelada ou contínuo e o solvente (FSC) pode ser recirculado ou não. Coluna de extração, coluna de separação, bomba/compressor, trocadores de calor e válvula de expansão são os equipamentos normalmente utilizados na extração supercrítica (Figura 3) (PETERSEN, 2017; RACOSKI, 2019).

Figura 3 - Esquema de Extração Supercrítica com recirculação de CO₂



Fonte: PETERSEN, 2017

Sendo segundo Petersen (2017):

- B1 – Bomba de CO₂ para atingir a pressão crítica;
- B2 – Bomba de cossolvente quando necessário;
- C1 – Corrente de entrada de CO₂ (+ cossolvente) no extrator;
- C2 – Corrente de saída da mistura (solvente + extrato do extrator);
- C3 – Corrente de saída de extrato (cossolvente);
- C4 – Corrente de reciclo do CO₂;
- C5 – Corrente de entrada de CO₂ no trocador de calor;

- C6 – Corrente de entrada de cossolvente no misturador;
- C7 – Corrente de entrada de CO₂ no reservatório de reciclo;
- MI – Misturador: CO₂ + cossolvente;
- R1 – Reservatório de CO₂;
- R2 – Reservatório para reciclo de CO₂;
- R3 – Reservatório do Cossolvente;
- S – Coluna de separação;
- TC1, TC2 e TC3 – Trocador de Calor, a fim de manter o CO₂ no estado líquido;
- E – Extrator;
- V1 – Válvula de expansão.

Quando se trabalha em escala industrial, costuma-se utilizar mais de uma coluna de extração, uma vez que enquanto se utiliza uma das colunas, outra ou mais estão sendo utilizadas para entrada/saída contínua do solvente para recirculação. Faz-se necessário um estágio de purificação para o solvente, se a recirculação for uma etapa do processo (ANDREWS et al., 2016; PETERSEN, 2017).

Durante a primeira parte do processo de extração com CO₂ supercrítico (extração), o fluido supercrítico passa por um trocador de calor para fazer ajustes da pressão para um valor acima do ponto crítico e depois passa em outro trocador para elevar a temperatura para um valor acima do T_c, determinando, assim, os pontos onde a extração será mais eficiente. Se for necessário a utilização de um cossolvente, ele é acrescentado ao FSC antes de entrar na coluna de extração. No extrator, o fluido escoar por toda sua coluna onde ocorre a extração do soluto e no final sai uma mistura de solvente e soluto (ANDREWS et al., 2016; PETERSEN, 2017; RACOSKI, 2019).

Na segunda etapa, a de separação, se reduz a pressão para um valor abaixo do ponto crítico, através de uma válvula de expansão, nesse ponto também ocorre uma queda na temperatura por causa da válvula em conjunto com a utilização do CO₂ (efeito Joule-Thompson), fazendo com que o solvente mude para o estado gasoso e, conseqüentemente, o soluto precipite. Desta forma, se obtém um soluto concentrado e CO₂ pode ser recuperado e recirculado. Depois da segunda etapa, o CO₂, que se encontra no estado gasoso, é condensado devido a queda de temperatura e pressão. Quando o CO₂ estiver totalmente no estado líquido, eleva-se a sua pressão para um valor maior que a P_c com uma temperatura abaixo da T_c. Durante o processo de extração, através do escoamento do fluido pelo aquecedor, onde se

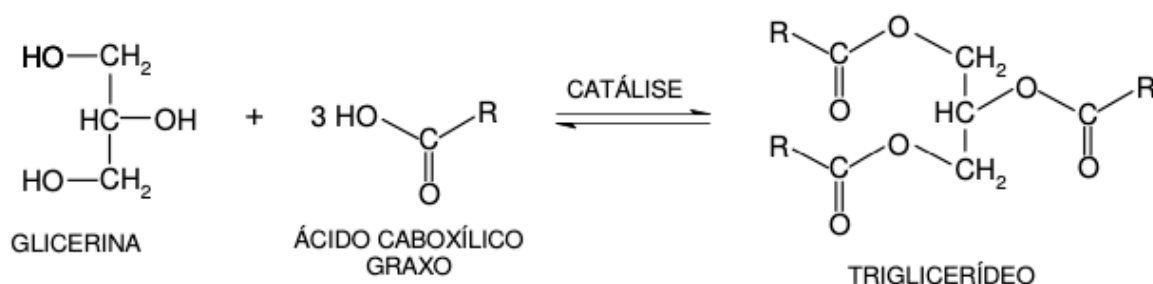
aumenta sua temperatura, o estado supercrítico do fluido é alcançado até a escolhida para se realizar o processo (ANDREWS et al., 2016; PETERSEN, 2017; RACOSKI, 2019).

Para um bom rendimento do processo de extração faz-se necessário controlar a vazão do solvente, bem como a pressão e temperatura do processo, por isso, as colunas de extração costumam geralmente possuir controles para essas variáveis (PETERSEN, 2017).

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

A partir de sementes, frutos e raízes é possível obter diferentes óleos vegetais brutos por meio de métodos físicos e químicos através da utilização de um solvente como extrator e prensagem. Os óleos vegetais são basicamente uma mistura heterogênea de diversos compostos, incluindo triglicerídeos, que correspondem entre 80 a 99% do total de componentes. Os triglicerídeos (Figura 4) são ésteres formados pela união de um glicerol com três ácidos graxos (formados por 8-24 carbonos e entre 0-7 insaturações), onde as três hidroxilas (do glicerol) sofrem condensação carboxílica com os três ácidos graxos (que não precisam ser iguais) (CATALÁ et al., 2021; REDA, CARNEIRO, 2007; PEREIRA, 2010).

Figura 4 - Reação de formação de um triglicerídeo através da esterificação de ácidos graxos com glicerol



Fonte: PEREIRA, 2010.

Os ácidos graxos mais comuns encontrados nas sementes de algodão, palma, soja, canola, milho, chia, macadâmia e linhaça são: ácido palmítico e esteárico (saturados); e oleico, linoleico e linolênico (insaturados) (CARVALHO, 2017).

Na Tabela 3 se encontram a porcentagem de ácidos graxos encontrados em certos óleos vegetais.

Tabela 3 - Porcentagem dos principais ácidos graxos encontrados em certos óleos vegetais

Óleos Vegetais	Principais Ácidos Graxos				
	Oleico	Linoleico	Linolênico	Palmítico	Esteárico
Milho	25,8%	59,8%	1,1%	11,0%	1,7%
Algodão	14,7–21,7%	46,7–58,2%	21,4–26,4%	21,4–26,4%	2,1–3,3%
Soja	17,7–28,5%	49,8–57,1%	5,5–9,5%	9,7–13,3%	3,0–5,4%
Canola	52,0–67,0%	16,0–25,0%	17,4%	3,3–6,0%	1,1–2,5%
Chia	10,6%	17,4%	62,0%	6,69%	2,67%
Macadâmia	57,5%	3,9%	0,2%	9,5%	2,9%
Linhaça	18,6%	14,4%	55,0%	6,1%	5,0%

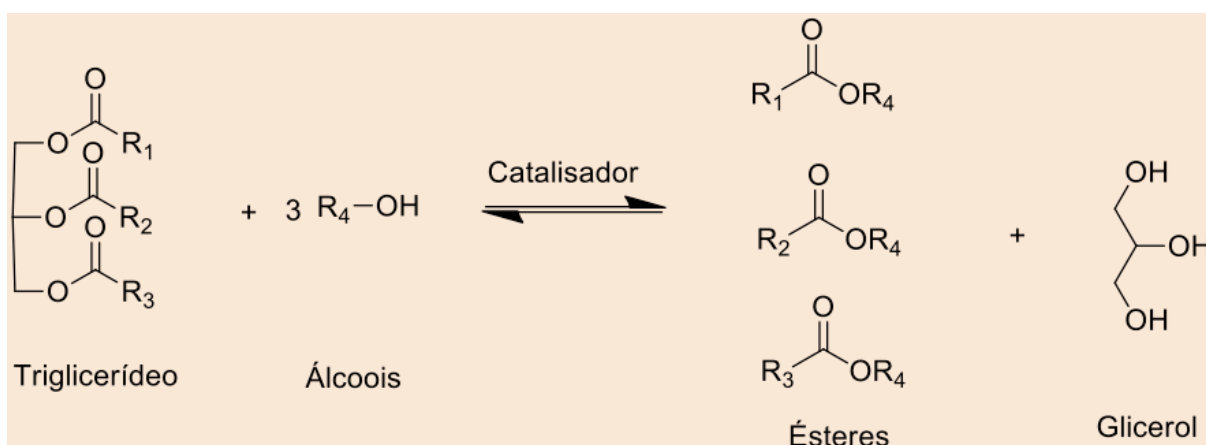
Fonte: CARVALHO, 2017.

Os óleos vegetais e seus compostos bioativos são uma alternativa de matérias-primas biorenováveis, seguras e ecologicamente corretas na produção de bens industriais e de consumo, por isso, recentemente observou-se um aumento notável no uso de óleos vegetais em indústrias de cosméticos, farmacêuticas, alimentícia, biocombustíveis e alguns derivados que vinha tradicionalmente da indústria petroquímica (CATALÁ et al., 2021; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

Um importante uso de óleos vegetais está na produção de produtos com um alto valor econômico, como a produção de biodiesel. O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e pode ser obtida pela transesterificação de óleos e gorduras. A reação de transesterificação de óleos vegetais (geralmente soja, palma, milho, colza, girassol, amendoim e algodão) produz um biodiesel rico em ésteres de ácidos graxos do tipo láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico (ARVELOS, ROMANIELO, 2018; OLIVEIRA, 2016)

De maneira geral, a transesterificação (Figura 5) é formada pela reação entre um triglicerídeo e um álcool (glicerol). Geralmente, o metanol e o etanol são os álcoois mais comumente usados como reagente e produzem, respectivamente, ésteres metílicos e etílicos (ARVELOS, ROMANIELO, 2018; OLIVEIRA, 2016).

Figura 5 - Reação global de transesterificação



Fonte: ARVELOS, ROMANIELO, 2018

Extratos naturais (como os óleos vegetais) possuem um sistema de mistura multicomponentes que são complexos e mesmo com os estudos e esforços colocados neste assunto, poucos dados da literatura costumam ser encontrados sobre os valores dos equilíbrios de fases (mudança de fase e solubilidade) de sistemas complexos como gorduras, óleos ou qualquer outro tipo de extratos naturais com o SC-CO₂, uma vez que para se realizar as medições experimentais é necessário muito tempo, é caro e trabalhoso (CUNHA et al., 2019; UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

O uso de modelos de equação de estado cúbicas (EEC) se torna, então, extremamente necessário para fazer a correlação dos dados experimentais e a predição da solubilidade. É importante predizer a correlação dos dados experimentais a altas pressão com as EEC porque, assim, é possível determinar o equilíbrio de fases e as condições operacionais ideais do processo, reduzindo o número de experimentos que seriam necessários para sua determinação (ARAÚJO, MEIRELES, 2000; CUNHA et al., 2019).

As equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson quando combinadas com equações de regras de mistura, por exemplo a de Van der Waals, costumam ser as mais utilizadas para as predições das relações entre as temperaturas, pressão e composição da fase de equilíbrio de misturas multicomponentes (ARAÚJO, MEIRELES, 2000; CUNHA et al., 2019).

Diferentes compostos bioativos extraídos de fontes naturais através da extração com SC-CO₂ com propriedades antimicrobiana, antifúngico, antiviral, anti-inflamatório, antiobesidade, entre outras propriedades podem ser vistos no Tabela 4 (UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020).

Tabela 4 - Alguns Compostos Bioativos e suas Bioatividades

Composto	Material (planta, semente ou raiz)	Bioatividade
Geranilgeraniol	Semente de urucum (<i>Bixa Orellana</i>)	Atividade anti-inflamatória, regulação na produção de testosterona, atividade anticâncer e ação contra a doença de chagas e leishmaniose
Curcumina	Rizoma de cúrcuma (<i>Curcuma longa</i> L.)	Atividade antioxidante, antimalárica, antimicrobiana, propriedades antiviral, antifúngica, atividade contra o Alzheimer e qualidades anticancerígena
Timol	Tomilho (<i>Thymus praecox</i> <i>Polytrichus</i>)	Atividade antibacteriana, antifúngica, anti-inflamatória, antioxidante e anestésico local
Eugenol	Manjerição roxo (<i>Ocimum basilicum</i>)	Atividade antioxidante, antibacteriana e antimicrobiana
Carvacrol	<i>Satureja montana</i> L.	Antioxidante, antiproliferativo e anticancerígeno
Linalol	<i>Coriandrum sativum</i> L. e <i>Ocimum basilicum</i> L.	Atividade antimicrobiano, anticarcinogênico, antioxidante e antidiabética
Cânfora	Sálvia (<i>Sage officinalis</i>)	Anti-inflamatório e antiaterogênico
Xanthohumol	Lúpulo (<i>Humulus lupulus</i>)	Atividade antibacteriana e anticancerígena
Artemisinina	<i>Artemisia annua</i> L.	Atividade antimalárica, antiulcerogênica, antifibrótica e antitumoral

Fonte: Adaptado de UWINEZA, WASKIEWICZ, 2020

2.3 EQUILÍBRIO DE FASES

O estado de equilíbrio pode ser definido como o ponto onde não se é mais possível observar mudanças a nível macroscópico em um sistema, isolado de sua vizinhança, que ocorrem a uma determinada condição após determinado período de tempo. Compreender e conhecer os dados de equilíbrio de fases é de extrema importância para diversos processos de separação, visto que fornecem a base de análise termodinâmica do processo como solubilidade,

fugacidade, força do solvente, coeficientes de distribuição e seletividade (GONÇALVES, 2016; IGARASHI, 2017; SILVA, 2015).

Quando a temperatura, a pressão e as composições das fases alcançam os considerados valores finais, o sistema que contém a fase líquida e a gasosa pode ser considerada em equilíbrio, contudo em um nível molecular a transferência da matéria entre as fases ainda acontece de forma que a média das taxas de transferências são as mesmas, ou seja, a velocidade de reação direta é a mesma da reação inversa (IGARASHI, 2017; RACOSKI, 2019).

Em condições de temperatura e pressão constantes, um sistema fechado tende a alcançar o estado de equilíbrio depois de certo tempo. Contudo, além dessas constantes, o potencial químico de cada componente do sistema deve ser o mesmo para todas as fases e é considerado o critério fundamental do equilíbrio de fases. Logo, para se alcançar a o equilíbrio termodinâmico é preciso que três equilíbrios coexistam: equilíbrio térmico (temperatura), equilíbrio mecânico (pressão) e equilíbrio químico (potencial químico). O Potencial Químico, em um sistema isotérmico, pode ser definido através da Equação 1 (RACOSKI, 2019; SANDLER, 2006):

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_0} \quad (1)$$

Sendo:

- μ_i – Potencial químico do componente i para as condições do sistema;
- μ_i^0 – Potencial químico do componente i no estado padrão;
- R – Constante universal dos gases;
- T – Temperatura do sistema;
- f_i – Fugacidade do componente i nas condições do sistema;
- f_0 – Fugacidade do componente i no estado padrão.

Através da igualdade dos potenciais químicos (equilíbrio químico), o equilíbrio de fases pode ser determinado pela igualdade das fugacidades de cada componente (Equações 2 e 3). Logo as diferentes fases em uma mesma T e P alcançam o equilíbrio quando a fugacidade de cada componente puro i é igual em todas as fases (IGARASHI, 2017; SILVA, 2015).

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (2)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (3)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Onde α, β e π representam a fase onde o componente i se encontra e o acento circunflexo ($\hat{}$) informa que se trata de substâncias que se encontram em misturas ou soluções.

A partir dos modelos termodinâmicos para o cálculo da fugacidade, a fase líquida utiliza o coeficiente de atividade (γ). A fase de vapor, no entanto, usa as equações de estados (EDE) para o cálculo do coeficiente de fugacidade (ϕ). Em um cálculo para o equilíbrio líquido-vapor, o modelo utilizado pode ser o método γ - ϕ , para baixas pressões, e ϕ - ϕ , para altas pressões. Já para o equilíbrio líquido-líquido, usa-se o método γ - γ (GONÇALVES, 2016).

Para um equilíbrio líquido-vapor, o coeficiente de fugacidade para uma mistura/solução (ϕ) é uma razão adimensional, definido para a fase líquida através da Equação 4 e para a fase vapor pela Equação 5 (IGARASHI, 2017; SILVA, 2015).

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i}{x_i^P} \quad (4)$$

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i}{y_i^P} \quad (5)$$

Sendo x_i e y_i a composição molar dos componentes i , respectivamente, para fase líquida e para a fase vapor, os sobrescritos L e V são a fase do componente i e P é a pressão do sistema. Logo, se expressarmos o equilíbrio de fases como uma função dos coeficientes de fugacidade temos:

$$x_i \hat{\phi}_i^L = y_i \hat{\phi}_i^V \quad (6)$$

Através da relação termodinâmica abaixo é possível obter os coeficientes de fugacidade (IGARASHI, 2017; RACOSKI, 2019):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln Z \quad (7)$$

Onde:

- v – Volume específico;
- n_i – Quantidade de matéria do componente i ;
- n_j – Quantidade de matéria dos outros componentes do sistema;
- Z – Fator de compressibilidade (Equação 8).

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (8)$$

Através de uma equação de estado (EDE) é possível calcular a derivada parcial $\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_{j \neq i}}$, a fim de obter os coeficientes de fugacidade.

Dados experimentais de fases de sistemas de multicomponentes é necessário para uma modelagem termodinâmica de processos reais. Como esses dados são escassos, através da correlação de dados conhecidos de sistemas binários de misturas em diferentes modelos matemáticos (como as equações de estado cúbicas, NRTL e UNIQUAC), consegue-se simular o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes (GONÇALVES, 2016).

2.4 EQUAÇÕES DE ESTADO

As equações de estado do tipo cúbicas, que geralmente derivam da equação de Van der Waals, são consideradas as mais simples e capazes de descrever o comportamento de líquidos e vapores. Atualmente as equações de estados mais utilizadas são a de Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, sendo essas duas últimas as mais comumente utilizadas na indústria, porque juntam uma equação matemática relativamente simples a uma capacidade de prever as características de misturas constituídas por substâncias polares ou fracamente polares (CARMO, 2009; GONÇALVES, 2016).

2.4.1 Equações de Estado Cúbica de Van der Waals (EEC-VDW)

A EEC-VDW foi apresentada pela primeira vez em 1873 na tese de doutorado de Van der Waals, onde foi proposto um ajuste para a equação dos gases ideais e se considerou a pressão do sistema como uma soma de dois fatores (Equação 9) (CARMO, 2009):

$$P = P_R - P_A \quad (9)$$

Considerando P_R como a pressão das forças de repulsão (por causa do tamanho das moléculas) e P_A como a pressão das forças de atração (por causa da relação de interação das moléculas). Portanto, temos (FERNANDES et al., 2006; SILVA, 2015):

$$P_R = \frac{RT}{(V_m - b)} \quad (10)$$

$$P_A = \frac{a}{V_m^2} \quad (11)$$

Portanto, a Equação de Estado Cúbica de Van der Waals é determinada por:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad (12)$$

Onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, P é a pressão, V_m é o volume molar e a e b são parâmetros atrativo e repulsivo, respectivamente, que são determinados através das propriedades crítica das substâncias.

Para a EEC-VDW os valores dos parâmetros de a e b são (CARMO, 2009):

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (13)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (14)$$

Apesar de representar um grande avanço para EDE, uma vez que apresentou valores de cálculo mais precisos e realistas que a equação dos gases ideais, a EEC-VDW não apresentou precisão a curva de saturação e volume dos líquidos. Para corrigir foram propostas equações de estado cúbicas que apresentaram modificação no termo repulsivo (P_R) e atrativo (P_A), como na dependência da temperatura do parâmetro a (CARMO, 2009; GONÇALVES, 2016).

2.4.2 Equações de Estado Cúbica de Redlich-Kwong (EEC-RK)

A equação de estado cúbica de Redlich-Kwong (Equação 15) possui duas diferenças quando se comparada a de Van der Waals: (i) a função do volume, do termo atrativo, é diferente; (ii) o parâmetro a possui uma função da temperatura em sua fórmula (fator α). Como o parâmetro a é somente válido no ponto crítico, o fator α é usado para fazer a correção do parâmetro a para cada temperatura (CARMO, 2009; FERNANDES et al., 2006).

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{T^{0,5}V_m(V_m + b)} \quad (15)$$

Para a EEC-RK os valores dos parâmetros de a e b são (CARMO, 2009):

$$a = 0,427480 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha \quad (16)$$

$$b = 0,086640 \frac{RT_c}{P_c} \quad (17)$$

Com o fator α dado por:

$$\alpha = \frac{1}{T_r^{0,5}} \quad (18)$$

Segundo Redlich, um dos autores da equação, essa função não possui embasamento teórico, é uma modificação baseada nas experiências empíricas dos autores (CARMO, 2009).

2.4.3 Equações de Estado Cúbica de Soave-Redlich-Kwong (EEC-SRK)

Em 1972, Soave propôs uma mudança no fator α da EEC-RK, onde fez uma correlação dos dados da pressão de vapor de hidrocarbonetos com o fator α . A EEC-SRK possui a mesma forma que a de Redlich-Kwong (CARMO, 2009; GONÇALVES, 2016):

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (19)$$

Os parâmetros a e b , Equação 16 e 17 respectivamente, são os mesmos da Equação Cúbica de Redlich-Kwong. O fator α é dado por:

$$\alpha = [1 + f_w(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (20)$$

Sendo f_w :

$$f_w = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (21)$$

Os termos propostos por Soave são empíricos.

2.4.4 Equações de Estado Cúbica de Peng-Robinson (EEC-PR)

A Equação de Estado de Peng-Robinson foi proposta em 1976 por Ding-Yu Peng e Donald B. Robinson e apresenta um melhoramento na equação de SRK, sendo, assim, a mais recente. Peng e Robinson propuseram mudanças no termo atrativo (modificou a dependência do volume do termo atrativo), obtendo, assim, um resultado melhor na predição do volume do líquido saturado e na representação do vapor para o sistema de misturas (GONÇALVES, 2016; IGARASHI, 2017).

Os autores tinham como objetivo, ao propor sua equação (CARMO,2009):

- Parâmetros devem ser apresentados em termos de propriedades críticas e fator acêntrico;
- O modelo matemático deve ter resultado superior as outras EEC;
- Regras de misturas não pode ter mais que um coeficiente de interação binário (k_{ij}), sendo que este não deve depender da temperatura, pressão e composição;
- A equação de estado poderá ser utilizada para todos os cálculos de propriedades dos fluidos nos processos que contenham gás.

A Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson e seus parâmetros estão representados a seguir:

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (22)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \cdot \alpha \quad (23)$$

$$b(T_c) = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (24)$$

$$\alpha = [1 + f_w(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (25)$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} \quad (26)$$

Sendo f_w :

$$f_w = 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 \quad (27)$$

2.4.5 Regras de Misturas

Através das Regras de Misturas é possível calcular o equilíbrio de fases de sistemas de multicomponentes utilizando as equações de estado. É possível encontrar diversas combinações de regras de misturas que pode aumentar de complexidade com o caráter não-ideal do sistema em estudo. Essas combinações incluem diferentes aplicações e alterações das equações de SRK e PR através de diferentes regras de misturas (ARAÚJO, 1997; SILVA, 2015).

A Regra de Mistura de Van der Waals é a mais comumente utilizada juntamente com 2 parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}), que são conhecidas como regras de misturas quadráticas. Essas regras de misturas quadráticas podem ser determinadas pelo ajuste dos dados experimentais do equilíbrio vapor-líquido nas equações de estado (GONÇALVES, 2016).

A Equação de Regras de Misturas Quadrática ou de Van der Waals está representada a seguir:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (28)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (29)$$

Sendo:

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (30)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii}b_{jj}}{2}(1 - l_{ij}) \quad (31)$$

Onde x_i é a fração molar do componente i puro na mistura e a_{ij} e b_{ij} são o cruzamento dos parâmetros das interações entre os componentes i e j .

Segundo Silva (2015), é possível encontrar na literatura várias regras de misturas e combinadas com seus parâmetros de interação binária (k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}) que podem ser determinados através da correlação dos dados de experimentos de equilíbrio de fases (Tabela 5).

Tabela 5 – Algumas Regras de Misturas e Regras Combinadas utilizadas em Equações de Estado Cúbicas

Regras de Mistura/Combinadas	Equações	
Van der Waals (Quadrática) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij} , l_{ij}	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$
	$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij})$	$b_{ij} = \frac{b_{ii}b_{jj}}{2}(1 - l_{ij})$
Panagiotopoulos-Reid (PR) 2 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} 3 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}(1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})x_i)$	
	$b_{ij} = \frac{b_{ii}b_{jj}}{2}(1 - l_{ij})$	
Kwak-Mansoori (KM) 3 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5(b_i^{1/3} - b_j^{1/3})^3(1 - l_{ij})$
	$d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} - d_j^{1/3})^3(1 - \lambda_{ij})$	
Modificação de Kwak-Mansoori (KM1) 3 parâmetros: k_{ij} , λ_{ij} , l_i (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_{ij}) + b_j(1 - l_{ij})]$
	$d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} - d_j^{1/3})^3(1 - \lambda_{ij})$	
	$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j \neq 0$ para todos os solventes	
Park et al. (1987) 3 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}	$a_{ij} = \left(\frac{a_i a_j}{b_i b_j}\right)^{\frac{1}{2}} b_{ij}(1 - k_{ij})$	$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i^{1/3} - b_j^{1/3})^3(1 - l_{ij})$
	$d_{ij} = d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3(1 - \lambda_{ij})$	

2.4.6 Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária

Através da utilização de programas computacionais é possível determinar os parâmetros da interação binária, pois é possível ajustar os dados experimentais a uma determinada equação de estado com suas regras de mistura, podendo, assim, simular o equilíbrio de fases de um sistema de multicomponentes (SILVA, 2015; GONÇALVES, 2016).

Para se ter um parâmetro de interação binário considerado ótimo, é necessário que este minimize o erro na hora de prever as propriedades termodinâmica dos componentes em estudo, ou seja, é preciso escolher, através da escolha do método computacional de cálculo, em quais propriedades termodinâmicas se quer um erro mínimo. A Função objetivo (FO) é este erro mínimo que se escolhe pelas funções de variáveis termodinâmicas escolhidas (GONÇALVES, 2016; SILVA 2015).

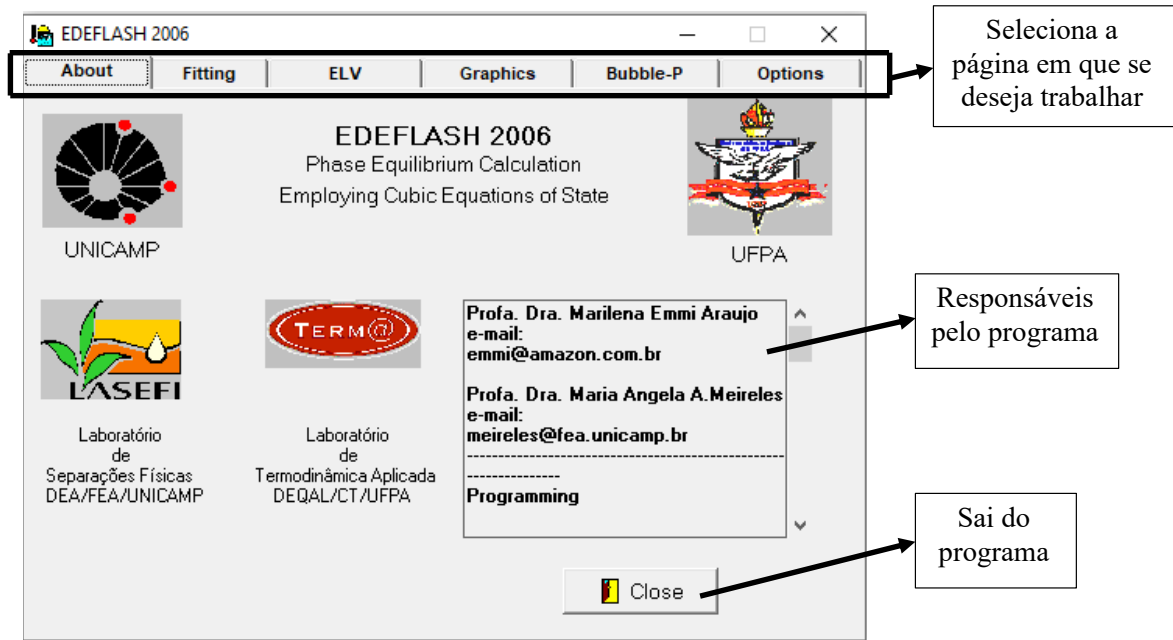
Neste trabalho, os parâmetros de interação binária serão determinados através do programa computacional EDEflash que irá ajustar os dados experimentais de equilíbrio a fim de encontrar os parâmetros de interação binária das regras de mistura. O programa utiliza o procedimento PT-flash e o método Simplex de Nelder e Mead para calcular o equilíbrio líquido-vapor utilizando as Equações de Estado Cúbicas tendo como restrição o menor valor para a FO (ARAÚJO, 1997; SILVA 2015).

O procedimento PT-Flash está relacionado aos cálculos de grandezas e composições das fases líquidas e vapor a fim de criar um sistema de duas fases em estado de equilíbrio a uma determinada pressão e temperatura no interior de um tanque Flash com uma conhecida composição global (CUNHA, 2014).

2.5 PROGRAMA EDEFLASH

O programa computacional EDEflash (Figura 6) foi desenvolvido utilizando DELPHI 2.0 (pacote de criação de aplicativo para “Windows”) com a linguagem de programação Pascal orientada para objetos. O programa utiliza o procedimento PT-Flash para fazer a correlação dos dados de equilíbrio líquido-vapor e fazer a estimativa do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes usando as equações de estado cúbicas e o método matemático Simplex para fazer a determinação dos parâmetros de interação binária utilizando as regras de misturas quadráticas para determinar o mínimo da FO (ARAÚJO, 1997; CUNHA, 2014).

Figura 6 - Interface do programa computacional EDEFflash



Fonte: PINHO, 2021.

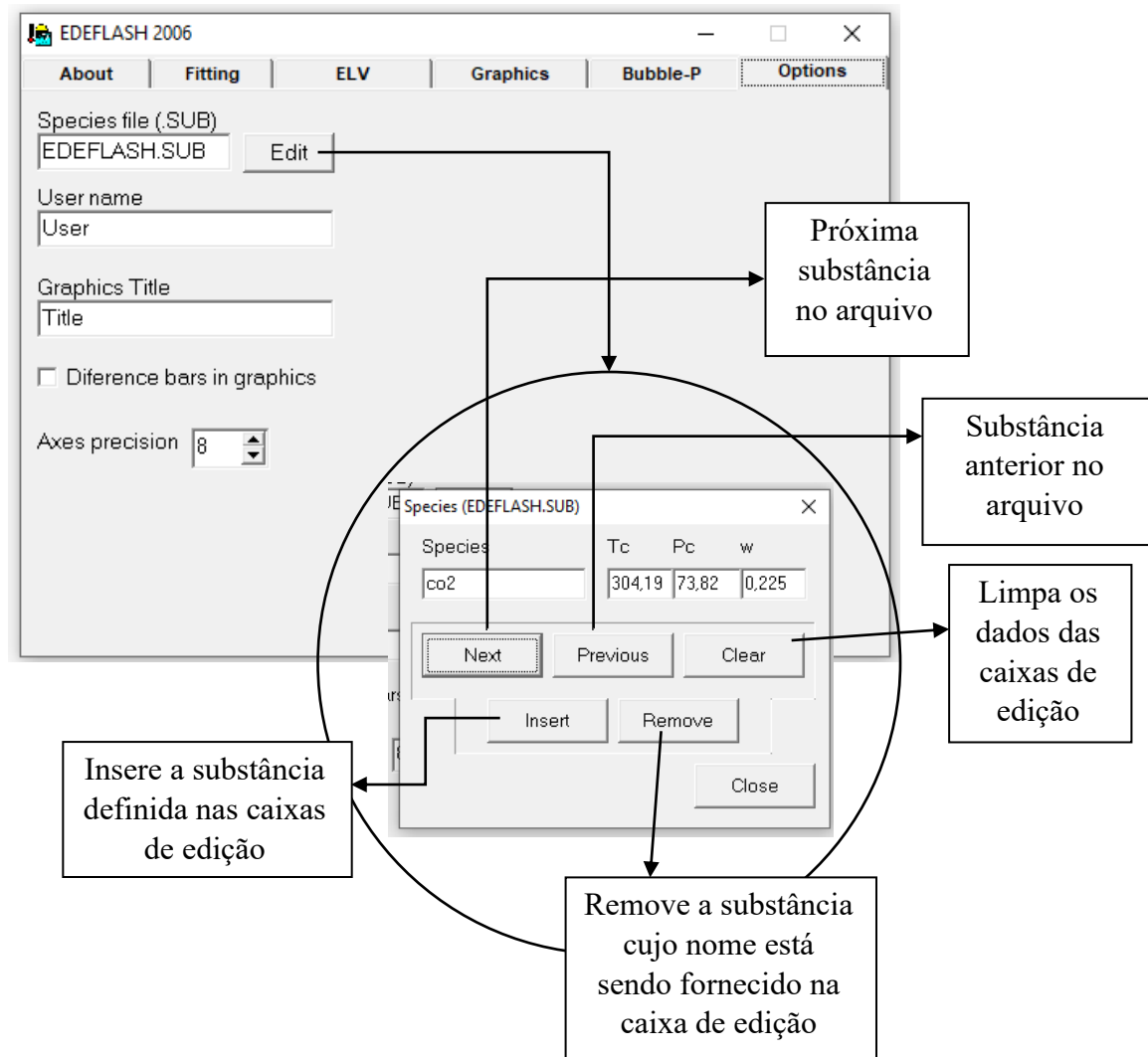
O programa, segundo ARAÚJO (1997), apresenta os seguintes módulos:

- Ajuste de parâmetros para determinação dos parâmetros de interação binária através de dados de experimentos de equilíbrio de fases de sistemas binários;
- Cálculo do equilíbrio de fases de sistemas binários ou multicomponentes;
- Apresentação gráfica de valores experimentais e de valores preditos nas equações de estados.

Quando foi criado em 1997, o programa calculava o equilíbrio de fases através das EDEs de Van der Waals, SRK e PR juntamente com as regras de mistura com dois parâmetros de interação binária (quadrática) e com as EDEs modificadas de PR juntamente com 3 parâmetros de interação binária de KWAK e MANSOORI (1986) e PARK et al. (1987). Com a atualização feita em 2006, implantou-se a EDE modificada de SRK e a regra de mistura de Aspen-Hysys (ARAÚJO, 1997; CUNHA, 2014).

No programa é possível armazenar todas as informações a respeito das propriedades físicas de substâncias puras (T_c , P_c e ω), os dados de equilíbrio de fases e as matrizes de parâmetros de interação binária na página chamada OPTIONS (Figura 5) (ARAÚJO, 1997; SILVA 2015).

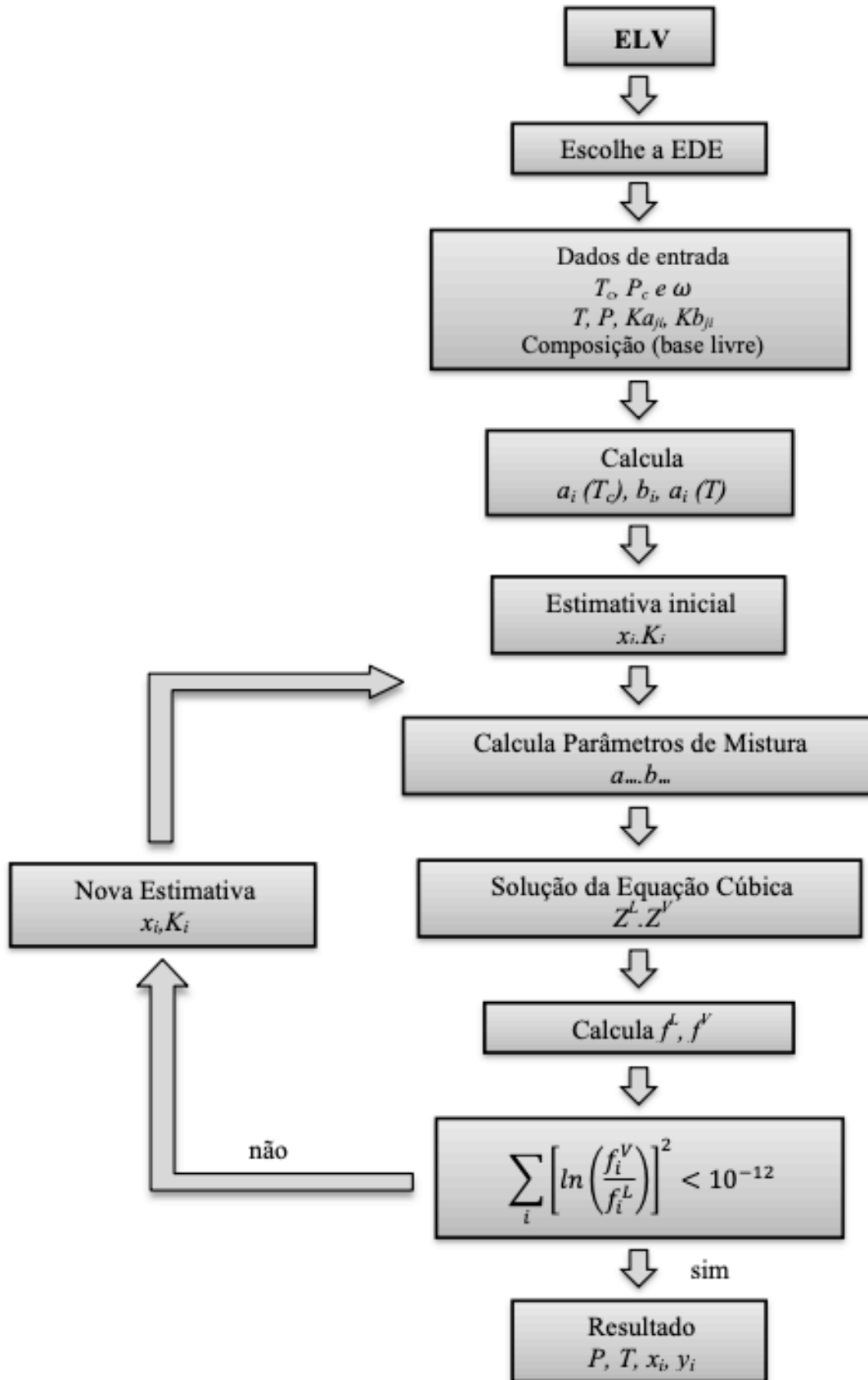
Figura 7 - Página para armazenar propriedades físicas de componentes puros



Fonte: Autoria Própria

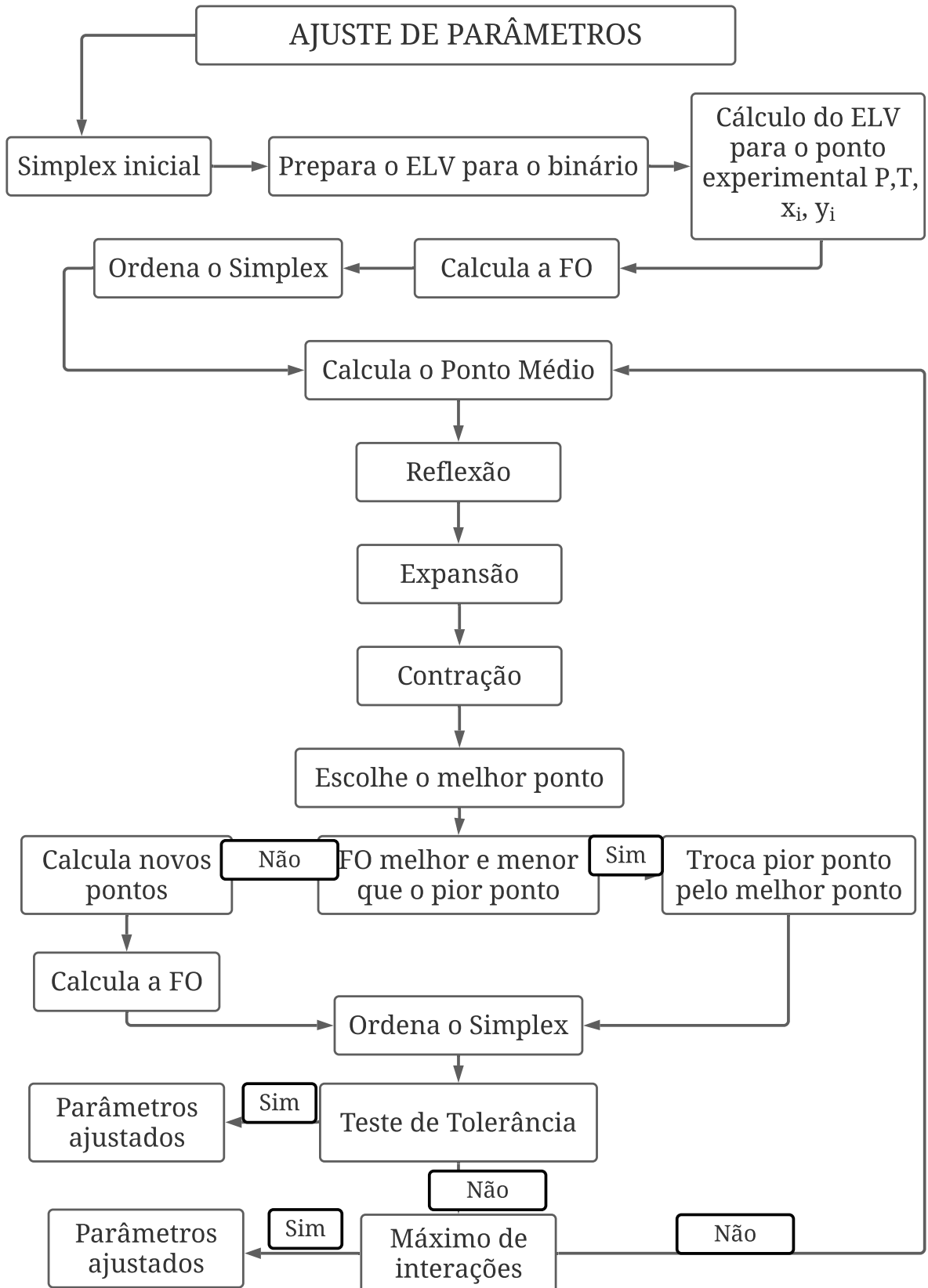
O esquema da Figura 8 e 9 representam, respectivamente, o procedimento do cálculo do método PT-flash e Simplex:

Figura 8 - Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEFflash)



Fonte: SILVA (2015)

Figura 9 - Ajustes de parâmetros pelo Método Simplex modificado de Nelder e Mead

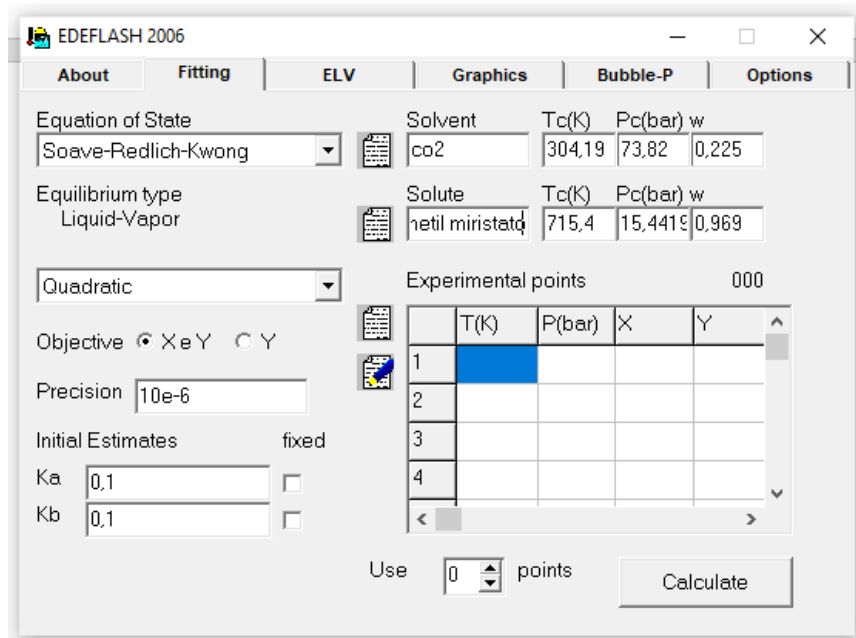


Fonte: Adaptado de SILVA (2015)

2.5.1 Estimativa dos Parâmetros de Interação Binária

O programa determina, através da página FITTING (Figura 10), os parâmetros de interação binária calculados através da correlação dos dados experimentais.

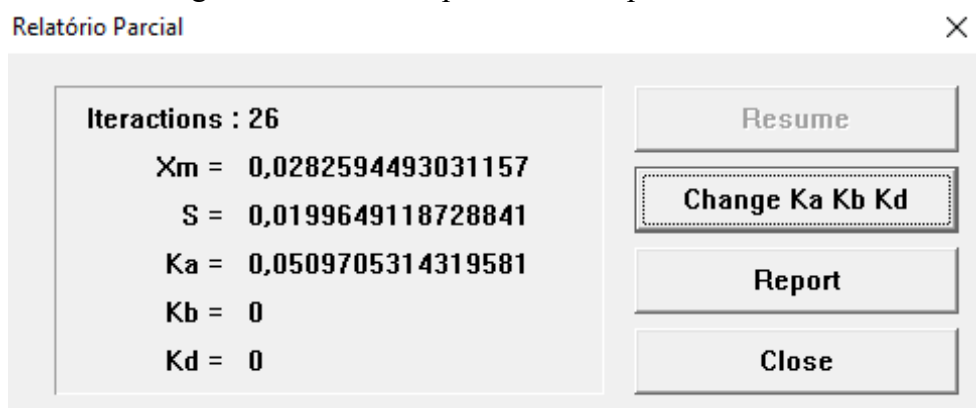
Figura 10 - Página do EDEflash onde se obtém os parâmetros de interação binária



Fonte: Autoria Própria

No final dos cálculos, obtêm-se um relatório parcial (Figura 11) onde se encontram o erro médio relativo (X_m), a somatória dos erros (S) ou Função objetivo e o valor dos parâmetros de interação binária.

Figura 11 - Relatório parcial obtido pelo EDEflash

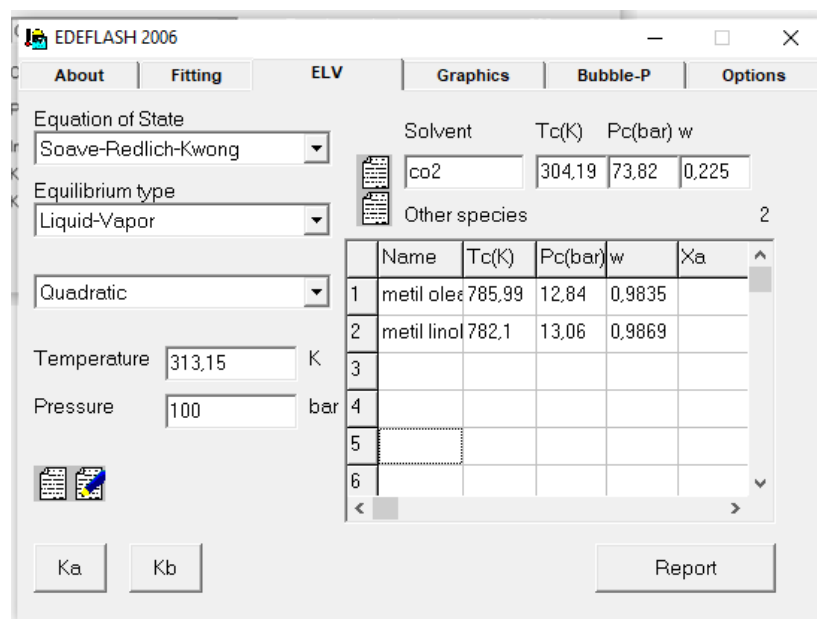


Fonte: PINHO, 2021

2.5.2 Cálculo Equilíbrio Líquido-Vapor

O programa determina na página ELV (Figura 12) o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e multicomponentes. A modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor pelo método PT-flash necessita como dados de entrada as propriedades físicas dos componentes puros e os parâmetros de interação binária obtidos no item 2.5.1. Para os sistemas multicomponentes, o programa também precisa da composição molar de entrada de cada componente da mistura em base livre de solvente (ARAÚJO, 1997).

Figura 12 - Página do programa EDEflash para simulação do equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes



Fonte: Autoria Própria

Para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, o EDEflash gera uma matriz (Figura 13) que depende do número de componentes da mistura, de modo que permita aos usuários inserir os dados de parâmetros de interação binária obtidos.

Figura 13 - Página onde será inserido os parâmetros de interação binária para o cálculo de equilíbrio de sistemas multicomponentes

	co2	metil olea	metil lino
co2	0	0,059356	0,8436738
metil olea	0,059356	0	0
metil lino	0,053299	0	0

Fonte: Autoria Própria

No final dos cálculos, obtêm-se um relatório (Figura 14) onde se encontram a composição molar líquido e vapor de saída de cada componente da mistura ao final do processo.

Figura 14 - Relatório com as composições dos componentes da mistura obtido pelo EDEflash

```

Equation of State: Soave-Redlich-Kwong
Balance Type: Liquid-Vapor

T = 313,15 K
P = 660,3 bar

Solvent: co2
Solvent properties:
Tc = 304,19 K
Pc = 73,82 bar
w = 0,225

Other 2 components
Name      Tc(K)      Pc(bar)      w      Xa
metil oleato  785,99    12,84      0,9835  0,35
metil linoleato  782,1    13,06      0,9869  0,65

Results
Name      X      Y
co2      0,997016652584944  0,999
metil oleato  0,00104417159526961  0,000349999999999973
metil linoleato  0,00193917581978641  0,000649999999999951
Iterations: 200
Error: 1,8682013754666
  
```

Fonte: Autoria Própria

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

3.1.1 Dados Experimentais de Sistemas Binários

Segundo Silva (2013), para que seja possível o cálculo do equilíbrio de fases utilizando Equações de Estado Cúbicas, são necessárias propriedades termofísicas dos componentes puros, tais como temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω). Alguns desses componentes puros, presentes em óleos vegetais, são sensíveis às condições críticas e, seus dados sobre estas propriedades são escassas e, neste caso utilizam-se métodos para estimar estas propriedades.

As Tabelas 6 e 7 mostram as informações da literatura para os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de sistemas binários de CO₂ com os componentes de interesse neste estudo, tais como faixa de temperatura que foram coletados os dados experimentais, faixa de pressão e, número de pontos experimentais se referem a quantidade de pontos experimentais que foram coletados, considerando as isotermas e faixas de pressão.

Tabela 6 - Sistemas binários de ésteres metílicos

Sistemas + CO ₂	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Metil Oleato	313,15 – 333,15	40 – 190	6	ZOU et al. (1990)
Metil Linoleato	313,15 – 333,15	38 – 203	7	ZOU et al. (1990)
Metil Estearato	313,15 – 343,15	10 – 160	5	INOMATA et al. (1989)
Metil Palmitato	313,15 – 343,15	10 – 160	4	INOMATA et al. (1989)
Metil Miristato	313,15 – 343,15	10 – 160	5	INOMATA et al. (1989)

Tabela 7 - Sistemas binários de componentes minoritários de óleos vegetais

Sistemas + CO₂	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Esqualeno	315,15 – 373,15	100 – 300	4	BRUNNER et al. (2009)

3.1.2 Dados Experimentais de Sistemas Multicomponentes

Diante da necessidade de se representar o fracionamento de correntes líquidas através de simuladores de processos, o uso de parâmetros de interação binária da mistura complexa é de extrema importância para a representação do sistema. Vários estudos foram feitos a respeito de sistemas multicomponentes, nos quais a maioria são dados experimentais medidos, outros medidos e correlacionados com as equações de estado e regras de mistura utilizadas neste estudo, dependendo da complexidade do sistema multicomponente. A Tabelas 8 apresenta os sistemas multicomponentes que foram estudados neste trabalho.

Tabela 8 - Dados experimentais de sistemas multicomponentes estudados neste trabalho

Sistemas CO₂ – X	Referência	Dados Experimentais		Correlação	
		T (K)	P (bar)	EDE	Regra de Mistura
Metil Oleato/Metil Linoleato	ZOU et al. (1990)	313,15	47	PR	QUAD
Metil Miristato/Metil Palmitato	LOCKEMANN (1994)	313,15	70	-	-
Esqualeno/Metil Oleato (mistura modelo do destilado da desodorização do processo de refino do óleo de oliva)	RUIVO <i>et al.</i> (2004)	313,15	111,5	SRK	MKP3
		313,15	130,9	SRK	MKP3

3.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE COMPONENTES PUROS

Para que um projeto de processo de extração com fluido supercrítico seja elaborado, são necessários modelos termodinâmicos que ajustem bem as medidas experimentais de equilíbrio de fases e os represente com fidelidade (VARGENS, 2011).

Visando comparar os dados calculados com dados experimentais do equilíbrio líquido vapor dos sistemas estudados, as Tabelas 9, 10 e 11 mostram as propriedades termofísicas utilizadas nas diferentes publicações dos dados experimentais de equilíbrio de fases empregadas neste trabalho.

Tabela 9 - Propriedades termofísicas do dióxido de carbono

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
CO₂						
[REID et al. (1987)]	44	194,6	304,1	73,8	0,225	124-38-9

Tabela 10 - Propriedades termofísicas de ésteres metílicos

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
Metil Oleato						
[FANG et al. (2004)]	296,5	604,8	770,9	11,5	0,680	112-62-9
Metil Linoleato						
[CHANG et al. (2005)]	294,5	700,7	875,31	11,62	0,9869	112-62-0
Metil Estearato						
[INOMATA et al. (1989)]	298,5	612,9	758,3	12,45	1,124	112-61-8
Metil Palmitato						
[INOMATA et al. (1989)]	270,45	588,2	735,9	13,71	1,064	112-39-0
Metil Miristato						
[INOMATA et al. (1989)]	242,4	563,1	715,4	15,24	0,969	124-10-7

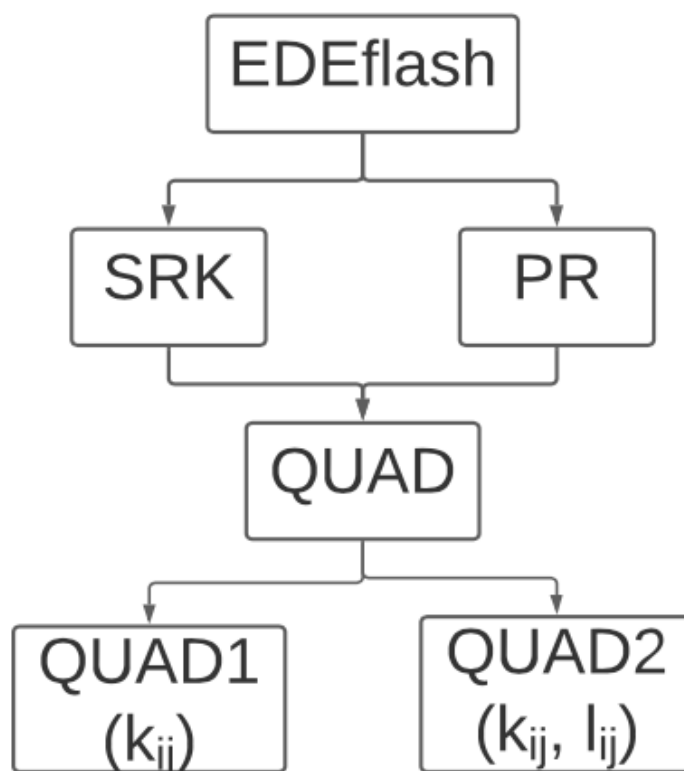
Tabela 11 - Propriedades termofísicas do esqualeno.

SUBSTÂNCIA	M (g/mol)	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	ω	CAS
Esqualeno [BRUNNER et al. (2009)]	411	674,4	782,13	11,12	1,908	111-02-4

3.3 REGRESSÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Para se obter os parâmetros de interação binária a partir dos dados experimentais de equilíbrio de fases disponíveis na literatura, será realizada regressão utilizando o pacote computacional EDEflash. Neste trabalho, foram feitas as regressões utilizando as Equações de Estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) com a regra de mistura Quadrática, de acordo com a Figura 15.

Figura 15 - Equações de Estado, regra de misturas e quantidade de parâmetros de interação binária



Fonte: Autoria Própria

Segundo Vargens (2011) e Silva (2014), o EDEflash utiliza o algoritmo P-T-Flash para regressão e o método simplex modificado de Nelder e Mead (1965) como ferramenta de otimização e ajusta os parâmetros de interação binária minimizando a função objetivo. Caso os dados de equilíbrio de fases da literatura possuírem as composições das fases líquida e vapor, a função objetivo será calculada de acordo com a equação 32 e, se os dados forem apenas da composição da fase vapor, a equação 33 será utilizada para o cálculo da função objetivo.

$$F.O = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)} \right)^2 + \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right]_j \quad 32$$

$$F.O = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right]_j \quad 33$$

A melhor EDE será encontrada a partir da análise do erro médio absoluto, levando em conta as frações experimentais e calculadas para as fases líquida e vapor, conforme as Equações 34 e 35.

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_i |x_i^c - x_i^e| \quad 34$$

$$\Delta y = \frac{1}{n} \sum_i |y_i^c - y_i^e| \quad 35$$

3.4 ANÁLISE TERMODINÂMICA DE SEPARAÇÃO

Após a modelagem termodinâmica, será necessária uma análise para determinar como ocorrerá a separação dos componentes da mistura e em qual fase se encontra o componente de interesse.

Segundo Silva (2014), para simular a separação em um tanque flash (em um único estágio) é preciso entender como os componentes se comportam termodinamicamente dentro da mistura durante o equilíbrio de fases. Para entender esse comportamento, serão calculados os coeficientes de distribuição de todos os compostos do sistema multicomponente em estudo (base livre de CO₂). Esses cálculos serão realizados conforme as Equações 36 a 40:

$$x_i = \frac{\frac{w_{x_i}}{M_i}}{\sum_i \frac{w_{x_i}}{M_i}} \quad 36$$

$$y_i = \frac{\frac{w_{y_i}}{M_i}}{\sum_i \frac{w_{y_i}}{M_i}} \quad 37$$

$$x'_i = \frac{x_i}{(1-x_{CO_2})} \quad 38$$

$$y'_i = \frac{y_i}{(1-y_{CO_2})} \quad 39$$

$$K_i = \frac{y'_i}{x'_i} \quad 40$$

Onde:

- x_i – Fração molar na fase líquida;
- y_i – Fração molar na fase vapor;
- M_i – Massa molar de i ;
- w_{x_i} – Fração mássica na fase líquida;
- w_{y_i} – Fração mássica na fase vapor;
- x'_i – Fração molar na fase líquida (em base livre de CO_2);
- y'_i – Fração molar na fase vapor (em base livre de CO_2);
- K_i – Coeficiente de distribuição de i .

O coeficiente de distribuição K_i será utilizado para a analisar em qual fase o componente de interesse irá se concentrar, tomando como base os seguintes parâmetros:

- Para $K_i > 1$: enriquecimento na fase vapor (extrato);
- Para $K_i < 1$: enriquecimento na fase líquida (refinado).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos tópicos a seguir se discutirá os resultados obtidos através do programa EDEFflash a respeito do fracionamento de óleos vegetais, através da correlação de dados experimentais de sistemas binários e multicomponentes dos ésteres metílicos presente em óleos vegetais em CO₂ supercrítico (sistema em estágio único), bem como a predição do ELV dos sistemas multicomponentes e a análise da separação desses sistemas.

4.1 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS

4.1.1 CO₂/Ésteres metílicos

Nas Tabelas 12 e 13 se encontram os dados dos sistemas binários CO₂/Ésteres Metílicos, considerando os parâmetros de interação binária e a função objetivo, os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor), segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária.

Tabela 12 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários de CO₂/Ésteres Metílicos através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para 2 parâmetros de interação binária

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong					Peng-Robinson				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	$F.O.$	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	$F.O.$
Metil	313,15	0,059357	0,000373	0,014121	0,005561	4,053670	0,053585	0,01606	0,012346	0,005172	3,975571
Oleato	333,15	0,064121	0,001081	0,041468	0,004781	5,557178	0,058025	0,032495	0,021031	0,004534	5,319840
Metil	313,15	0,053299	0,058655	0,036160	0,005932	4,546703	0,050092	0,058895	0,034023	0,005831	4,331546
Linoleato	333,15	0,059415	0,058596	0,024115	0,002376	4,131282	0,059061	0,001939	0,038494	0,003308	4,416395
Metil	313,15	0,043984	-0,00504	0,008364	0,000638	2,575283	0,039397	0,023067	0,008546	0,000622	2,369594
Miristato	323,15	0,048865	-0,02271	0,017978	0,000369	0,984464	0,043095	0,003504	0,009529	0,000379	0,893673
	333,15	0,073398	0,062008	0,014336	0,000460	0,057461	0,071818	0,089009	0,014842	0,000371	0,052649
Metil	313,15	0,048268	0,026382	0,010442	0,004161	1,079566	0,038912	0,082564	0,021281	0,006222	1,483703
Palmitato	323,15	0,053686	-0,01226	0,015163	0,000447	1,309194	0,047109	0,022899	0,004821	0,000348	1,182366
	333,15	0,053886	-0,00371	0,005550	0,000830	0,059621	0,049579	0,027634	0,003065	0,000721	0,044296
	343,15	0,055240	-0,00172	0,007099	0,000604	0,243517	0,050411	0,027986	0,002288	0,000837	0,128783
Metil	313,15	0,057309	0,000985	0,008091	0,001032	0,319387	0,053295	0,026695	0,005125	0,001026	0,156514
Estearato	323,15	0,047639	0,073453	0,024535	0,003124	2,252952	0,048005	0,083067	0,021214	0,002003	1,572612
	343,15	0,057202	0,038253	0,015056	0,000688	0,142027	0,046005	0,092856	0,033699	0,000885	0,365946

Tabela 13 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para os sistemas binários de CO₂/Ésteres Metílicos através do programa EDEFash, utilizando as EDEs de SRK e PR combinadas com a regra de mistura quadrática para 1 parâmetro de interação binária

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong				Peng-Robinson			
		k_{ij}	Δx	Δy	$F. O.$	k_{ij}	Δx	Δy	$F. O.$
Metil Oleato	313,15	0,059329	0,014419	0,005572	4,055225	0,052262	0,018506	0,005288	4,033702
	333,15	0,064458	0,043374	0,004734	5,569345	0,057992	0,047950	0,004722	5,566393
Metil Linoleato	313,15	0,058375	0,023165	0,005732	4,326596	0,051592	0,02584	0,005614	4,374368
	333,15	0,065463	0,035490	0,002906	4,273889	0,059257	0,040875	0,003239	4,470354
Metil Miristato	313,15	0,042014	0,007587	0,000517	2,609205	0,047529	0,032167	0,001060	3,142421
	323,15	0,042998	0,014460	0,001652	1,217673	0,043721	0,010205	0,000366	0,901631
	333,15	0,085865	0,059169	0,001508	0,973261	0,08676	0,089579	0,001836	2,022296
Metil Palmitato	313,15	0,053765	0,011942	0,003173	1,021613	0,050215	0,019055	0,001624	0,970671
	323,15	0,051691	0,004243	0,000719	1,356348	0,049668	0,014981	0,001189	1,187825
	333,15	0,053049	0,005107	0,000834	0,063174	0,054099	0,024265	0,001076	0,261683
	343,15	0,055101	0,006529	0,000664	0,244611	0,054454	0,023912	0,001566	0,297835
Metil Estearato	313,15	0,057365	0,008712	0,001043	0,315799	0,053894	0,023958	0,001568	0,633366
	323,15	0,058353	0,016317	0,000664	1,199526	0,054355	0,028073	0,001415	2,106312
	343,15	0,065407	0,017428	0,000637	0,285773	0,068194	0,051464	0,001131	2,015433

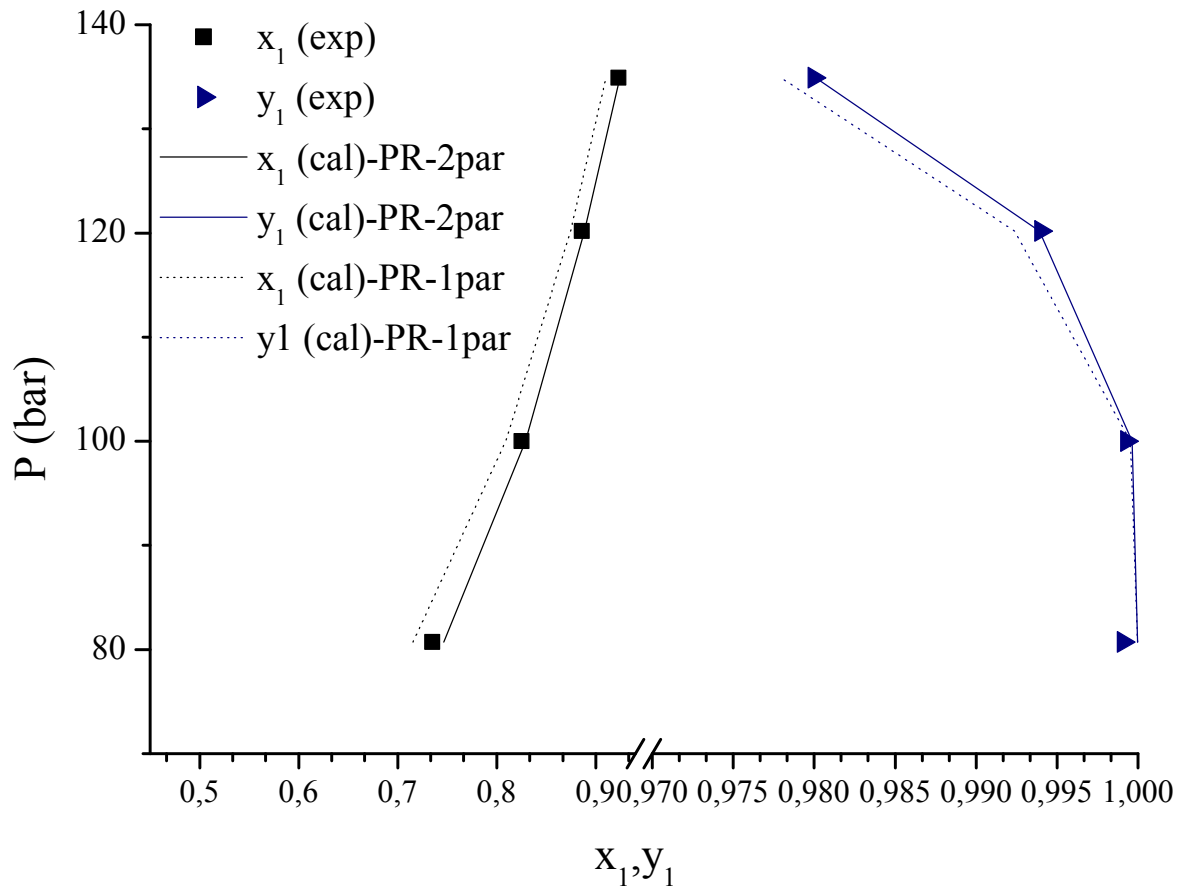
Levando-se em consideração os sistemas binários CO_2 /Ésteres metílicos com regra de mistura quadrática com 2 parâmetros de interação binária (Tabela 12), o binário CO_2 /Metil Palmitato apresentou os menores erros médios absolutos tanto para a fase líquida quanto para o vapor tanto para a equação de Soave-Redlich-Kwong quanto para a equação de Peng-Robinson. O binário CO_2 /Metil Oleato apresentou o maior erro médio absoluto para a isoterma 333,15K utilizando a equação de SRK, enquanto o sistema CO_2 /Metil Linoleato para a isoterma 313,15K apresentou o maior absoluto utilizando a equação de PR. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por SILVA (2014).

Considerando os mesmos sistemas binários, mas utilizando a regra de mistura quadrática com 1 parâmetro de interação binária (Tabela 13), o sistema CO_2 /Metil Palmitato também apresentou os menores erros absolutos para cada fase para as equações de SRK e PR. O sistema binário CO_2 /Metil Oleato apresentou os maiores erros absolutos para as equações de SRK e PR.

De modo geral, para o metil oleato o melhor resultado foi obtido para a isoterma de 313,15K para a equação de estado de PR utilizando a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros de interação binária. Para o metil linoleato, o resultado que apresentou um melhor ajuste foi encontrado com a equação de SRK para a isoterma de 333,15K com a regra quadrática com 2 parâmetros de interação binária. Já para o metil miristato, o melhor resultado foi obtido com a equação de PR com a regra quadrática com 2 parâmetros de interação binária para a isoterma de 323,15K. Para o metil palmitato, a equação de PR também apresentou um melhor resultado com a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros de interação binária, sendo a isoterma de 323,15K a que obteve os valores mais próximos dos resultados experimentais. Por último, o metil estearato apresentou os melhores ajustes para a isoterma de 313,15K, utilizando-se a equação de PR com a regra quadrática com 2 parâmetros de interação binária.

Na Figura 16 é possível observar o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para o sistema binário CO_2 /Metil Palmitato para a isoterma de 323,15K, cujo ajuste foi feito com equação de PR para a regra de mistura para 1 e 2 parâmetros de interação binária.

Figura 16 - Equilíbrio líquido-vapor predito para a isoterma de 323,15K com a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para o binário CO₂/Metil Palmitato no EDEFflash



Fonte: Autoria Própria

4.1.2 CO₂/Esqualeno

Nas Tabelas 14 e 15 se encontram os dados dos sistemas binários CO₂/Esqualeno, considerando os parâmetros de interação binária, a função objetivo, os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor), segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária.

Tabela 14 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para o sistema binário CO₂/Esqualeno através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para 2 parâmetros de interação binária

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong					Peng-Robinson				
		k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	$F.O.$	k_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	$F.O.$
Esqualeno	313,15	0,049320	-0,01752	0,025793	0,000538	0,942123	0,059475	0,069520	0,077376	0,000421	1,179794
	333,15	0,041786	0,010697	0,029302	0,000796	1,698622	0,055952	0,000809	0,024894	0,000517	0,941858
	343,15	0,039443	-0,01597	0,023175	0,000818	0,972586	0,056259	0,010203	0,017610	0,000632	0,507787
	353,15	0,035154	-0,02849	0,019052	0,000615	0,308428	0,052391	0,018371	0,007642	0,000322	0,077492
	363,15	0,036301	-0,02539	0,016776	0,000884	0,301766	0,041647	0,069866	0,034177	0,000651	0,344678
	373,15	0,033935	-0,02203	0,012341	0,000558	0,078251	0,051477	0,034753	0,005267	0,000328	0,022296

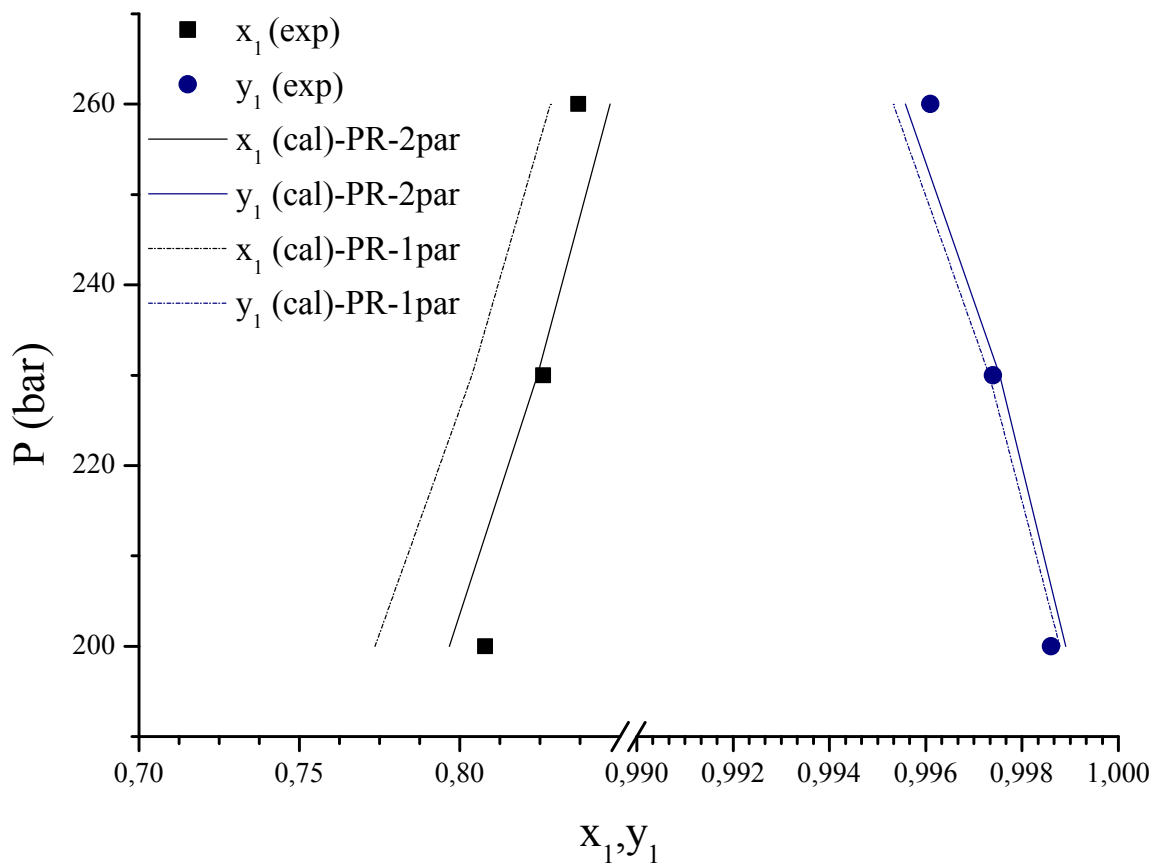
Tabela 15 - Parâmetros de interação binária, erros médios absolutos em fração molar para as fases líquidas e vapor e função objetivo para o sistema binário CO₂/Esqualeno através do programa EDEFflash, utilizando as EDEs de SRK e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para 1 parâmetro de interação binária

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong				Peng-Robinson			
		k_{ij}	Δx	Δy	$F. O.$	k_{ij}	Δx	Δy	$F. O.$
Esqualeno	313,15	0,04909	0,031907	0,000501	1,059764	0,06223	0,014958	0,000288	0,52662
	333,15	0,041094	0,02574	0,000756	1,764997	0,055816	0,025433	0,00052	0,941797
	343,15	0,037908	0,021278	0,000727	1,033144	0,056477	0,030626	0,000642	0,531859
	353,15	0,030664	0,029019	0,000549	0,508416	0,054028	0,021824	0,000346	0,111475
	363,15	0,032187	0,020291	0,000826	0,432519	0,054392	0,023941	0,000533	0,146327
	373,15	0,029182	0,018186	0,000443	0,13716	0,056087	0,034283	0,000473	0,144873

O sistema binário CO_2 /Esqualeno apresentou um melhor ajuste para a isoterma de 353,15K com a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros de interação binária. Os resultados obtidos no trabalho para os erros médios absolutos estão similares aos encontrados por SILVA (2014) e PINHO (2021).

A Figura 17 represento o equilíbrio líquido-vapor a altas pressões para o sistema binário CO_2 /Esqualeno para a isoterma de 353,15, cujo ajuste foi feito com equação de estado de PR para a regra de mistura com 1 e 2 parâmetros de interação binária.

Figura 17 - Equilíbrio líquido-vapor predito para a isoterma 353,15K com a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para o sistema binário CO_2 /Esqualeno no EDEFflash



Fonte: Autoria Própria

4.2 CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMA MULTICOMPONENTE

4.2.1 Sistema CO₂ (1) / Metil Oleato (2) / Metil Linoleato (3)

O sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato foi encontrado experimentalmente por ZOU (1990). No presente trabalho, através do programa EDEFflash, o ELV do sistema ternário foi encontrado utilizando as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 2 e 1 parâmetros de interação binária.

Nas Tabelas 12 e 13 é possível encontrar os parâmetros de interação binária que apresentaram os melhores ajustes para os sistemas binários que serão utilizados para o cálculo do ELV.

Nas Tabelas 16 a 18 se encontram os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor) para cada componente do sistema ternário, segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para a isoterma de 313,15K para cada composição de metil oleato do trabalho de ZOU (1990).

Tabela 16 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,35$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,113046	0,039004	0,074043	0,009689	0,003429	0,00626
SRKQ1	0,023550	0,009180	0,014370	0,009683	0,003409	0,006274
PRQ2	0,021049	0,006967	0,014244	0,010327	0,003637	0,006690
PRQ1	0,027442	0,010542	0,016900	0,009843	0,003461	0,006382

Tabela 17 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,5$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,036480	0,013115	0,013365	0,006462	0,003022	0,003428
SRKQ1	0,024814	0,011672	0,005922	0,008587	0,004269	0,004243
PRQ2	0,026393	0,008071	0,008321	0,009076	0,004587	0,004506
PRQ1	0,024980	0,014067	0,008317	0,009187	0,00456	0,004551

Tabela 18 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,65$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,017265	0,011447	0,005818	0,007631	0,004967	0,002664
SRKQ1	0,021419	0,013697	0,007722	0,007295	0,004732	0,002563
PRQ2	0,035501	0,023300	0,012200	0,006560	0,004280	0,002280
PRQ1	0,025526	0,016367	0,009159	0,007354	0,004767	0,002587

Levando-se em consideração os resultados obtidos para a isoterma 313,15K, pode-se observar que, normalmente, os desvios médios apresentaram valores menores que 5% tanto para a fase líquida quanto para a fase vapor e nota-se que quando a composição de entrada de metil oleato aumenta, o ajuste do cálculo do ELV se assemelha aos obtidos experimentalmente.

Nas Tabelas 19 a 21 se encontram os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor) para cada componente do sistema ternário, segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para a isoterma de 333,15K para cada composição de entrada de metil oleato do trabalho de ZOU (1990).

Tabela 19 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 333,15K para $x_{2_0} = 0,35$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,050115	0,017675	0,032462	0,009282	0,003263	0,006019
SRKQ1	0,048505	0,018014	0,030491	0,007934	0,002759	0,005174
PRQ2	0,055272	0,020183	0,035089	0,006638	0,002369	0,004269
PRQ1	0,056813	0,020922	0,035891	0,007412	0,002576	0,004836

Tabela 20 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 333,15K para $x_{2_0} = 0,5$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,031663	0,015207	0,016457	0,006651	0,003117	0,003534
SRKQ1	0,025738	0,012494	0,013244	0,006193	0,003063	0,003130
PRQ2	0,023108	0,010929	0,012179	0,006180	0,003016	0,003164

PRQ1	0,034003	0,016627	0,017377	0,006687	0,003377	0,003311
------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Tabela 21 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato para a isoterma 333,15K para $x_{2_0} = 0,65$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,021565	0,013555	0,008010	0,006086	0,004010	0,002076
SRKQ1	0,033687	0,021434	0,012253	0,006027	0,003964	0,002063
PRQ2	0,026715	0,016902	0,009813	0,005809	0,003820	0,001989
PRQ1	0,039351	0,024591	0,014760	0,00597	0,003925	0,002045

Para os resultados obtidos para a isoterma 333,15K, obteve-se, em geral, erros médios absolutos menores que 5% para a fase líquida e erros menores que 1% para a fase vapor tanto para a equação de estado de PR quanto para a de SRK com 1 e 2 parâmetros de interação binária, sendo os melhores ajustes observados quando se aumenta a composição de entrada do metil oleato.

Levando-se em consideração as duas temperaturas analisadas, os valores que mais se aproximaram dos obtidos experimentalmente por ZOU (1990) podem ser observados para a temperatura de 313,15K para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com 1 parâmetro de interação binária. Já os ajustes obtidos para a isoterma 313,15K com composição de metil oleato igual a 0,35 apresentou os maiores erros médios absolutos para a EDE-SRK com a regra de mistura com 2 parâmetros de interação binária.

4.2.2 Sistema CO₂ (1) / Metil Miristato (2) / Metil Palmitato (3)

O sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato foi medido de forma experimental por LOCKEMANN (1994). Neste trabalho, o ELV do sistema multicomponente foi encontrado utilizando as equações de estado de SRK e PR com a regra de mistura quadrática com 2 e 1 parâmetros de interação binária através do programa EDEFflash. Nas Tabelas 12 e 13 é possível encontrar os parâmetros de interação binária que apresentaram os melhores ajustes para os sistemas binários que serão utilizados para o cálculo do ELV.

Nas Tabelas 22 a 25 se encontram os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor) para cada componente do sistema multicomponente, segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para isoterma 313,15K e pressão da pesquisa feita por LOCKEMANN (1994).

Tabela 22 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 70 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,028506	0,012331	0,017441	0,001058	0,000642	0,000415
SRKQ1	0,027384	0,014478	0,014960	0,001058	0,000643	0,000415
PRQ2	0,033448	0,017322	0,021503	0,001055	0,000640	0,000415
PRQ1	0,034677	0,016918	0,022189	0,001050	0,000638	0,000413

Tabela 23 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 80 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,021893	0,012614	0,014140	0,000863	0,000446	0,000274
SRKQ1	0,020603	0,012538	0,011496	0,000862	0,000448	0,000271
PRQ2	0,026321	0,014662	0,016540	0,000855	0,000437	0,000275
PRQ1	0,028888	0,015165	0,016041	0,000827	0,000425	0,000259

Tabela 24 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 90 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,012554	0,005678	0,006873	0,004142	0,002884	0,001258
SRKQ1	0,009640	0,005115	0,005780	0,004025	0,002888	0,001137
PRQ2	0,014956	0,00660	0,00952	0,004224	0,002890	0,001332
PRQ1	0,024444	0,012993	0,012086	0,00311	0,002354	0,000771

Tabela 25 - Desvios médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 313,15K e pressão 100 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,003406	0,001236	0,002170	0,001602	0,000383	0,001219
SRKQ1	0,000155	0,000653	0,000571	0,000972	0,000276	0,000696
PRQ2	0,005720	0,001649	0,004072	0,002109	0,000467	0,001642
PRQ1	0,003778	0,000394	0,003664	0,000402	0,000109	0,000293

Considerando-se os dados obtidos para a temperatura de 313,15K, nota-se que os desvios médios apresentam valores menores que 0,04 tanto para a fase líquida quanto para a gasosa e observa-se que conforme a pressão aumenta, o ajuste de cálculo do equilíbrio líquido-vapor se aproxima dos resultados obtidos experimentalmente. De modo geral, os resultados obtidos com 1 e 2 parâmetros de interação binária não são muito divergentes.

Nas Tabelas 26 a 32 se encontram os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor) para cada componente do sistema multicomponente, segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para isoterma 333,15K e cada pressão do sistema da pesquisa feita por LOCKEMANN (1994).

Tabela 26 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 70 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,095279	0,052115	0,043869	0,000959	0,000491	0,000468
SRKQ1	0,121990	0,068092	0,054306	0,000928	0,000529	0,000398
PRQ2	0,035327	0,021481	0,021041	0,000927	0,000530	0,000397
PRQ1	0,138364	0,075922	0,062440	0,000918	0,000526	0,000395

Tabela 27 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 80 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,099363	0,053323	0,046146	0,000770	0,000518	0,000252
SRKQ1	0,124595	0,064820	0,059775	0,000533	0,000337	0,000197
PRQ2	0,050462	0,024433	0,028146	0,000533	0,000339	0,000193
PRQ1	0,142695	0,073963	0,068732	0,000515	0,000324	0,000190

Tabela 28 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 90 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,104267	0,054313	0,049952	0,000884	0,000556	0,000341
SRKQ1	0,131736	0,068913	0,062822	0,000966	0,000610	0,000357
PRQ2	0,069116	0,033108	0,036568	0,000966	0,000617	0,000348
PRQ1	0,151447	0,078912	0,072533	0,000927	0,000585	0,000341

Tabela 29 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 100 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,099263	0,049348	0,049917	0,002123	0,001318	0,000804
SRKQ1	0,136578	0,073441	0,063139	0,002089	0,001283	0,000806
PRQ2	0,089950	0,044634	0,067218	0,001902	0,001145	0,000757
PRQ1	0,157803	0,084259	0,073545	0,002001	0,001233	0,000768

Tabela 30 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 110 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,106273	0,057010	0,049264	0,007219	0,005005	0,002214
SRKQ1	0,139213	0,078401	0,060813	0,007135	0,004918	0,002217
PRQ2	0,095297	0,052005	0,043294	0,007155	0,004978	0,002177
PRQ1	0,161878	0,090008	0,071871	0,006940	0,004815	0,002125

Tabela 31 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 120 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,051031	0,015970	0,035060	0,007635	0,004723	0,004340
SRKQ1	0,060066	0,019541	0,040524	0,007568	0,004654	0,004343
PRQ2	0,046218	0,014520	0,031696	0,007568	0,004708	0,004288
PRQ1	0,073271	0,023737	0,049533	0,007335	0,004585	0,004179

Tabela 32 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato para a isoterma 333,15K e pressão 130 bar

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,023526	0,004121	0,019406	0,005518	0,001317	0,004201
SRKQ1	0,025371	0,004529	0,020842	0,005482	0,001278	0,004204
PRQ2	0,021983	0,003833	0,018150	0,005472	0,001311	0,004161
PRQ1	0,032133	0,005806	0,026327	0,005259	0,001244	0,004015

Segundo os resultados obtidos para a temperatura de 333,15K, observa-se que os erros médios absolutos diminuem quando se aumenta a pressão do sistema. Ou seja, os menores desvios podem ser observados para uma pressão de 130 bar para as EDEs de SRK e PR com 2 parâmetros de interação binária.

Levando-se em consideração as duas temperaturas analisadas, a temperatura de 333,15K apresentaram os maiores erros médios em relação aos resultados obtidos experimentalmente por LOCKEMANN (1994), sendo a pressão de 110 bar com a EDE-PR com a regra de mistura quadrática com 1 parâmetro de interação binária a que apresentou os piores ajustes. Os resultados que mais se aproximaram dos experimentais podem ser notados para a isoterma de 313,15K para a EDE-SRK com 1 parâmetro de interação binária.

4.2.3 Sistema CO₂ (1) / Esqualeno (2) / Metil Oleato (3)

O sistema CO₂ / Esqualeno / Metil Oleato foi medido experimentalmente por RUIVO et al. (2004). No presente trabalho, o ELV do sistema multicomponente foi encontrado utilizando as equações de estado de SRK e PR com a regra de mistura quadrática com 2 e 1 parâmetros de interação binária através do programa EDEFflash. Nas Tabelas 12 a 15 é possível encontrar os parâmetros de interação binária que apresentaram os melhores ajustes para os sistemas binários que serão utilizados para o cálculo do ELV.

Nas Tabelas 33 a 36 se encontram os erros médios absolutos em cada fase do sistema (líquida e vapor) para cada componente do sistema multicomponente, segundo as equações de estado e a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária para a isoterma 313,15K para cada composição de esqualeno da pesquisa feita por RUIVO et al. (2004).

Tabela 33 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,1079$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,013576	0,007870	0,005706	0,004407	0,000112	0,004419
SRKQ1	0,014413	0,007961	0,006453	0,004385	0,000137	0,004422
PRQ2	0,015491	0,008077	0,007414	0,004669	0,000117	0,004685
PRQ1	0,003827	0,006818	0,002992	0,006433	0,000079	0,006332

Tabela 34 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,3350$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,026686	0,031988	0,005508	0,006151	0,000418	0,005759
SRKQ1	0,031169	0,033490	0,003896	0,006084	0,000321	0,005788
PRQ2	0,078040	0,049191	0,030379	0,005320	0,000413	0,005161
PRQ1	0,011172	0,026790	0,015644	0,006808	0,000517	0,006316

Tabela 35 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,6447$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,008653	0,019183	0,018977	0,003514	0,000623	0,002982
SRKQ1	0,014556	0,028435	0,013879	0,003438	0,000505	0,003047
PRQ2	0,039049	0,044225	0,005351	0,003327	0,000471	0,002925
PRQ1	0,014360	0,009793	0,024153	0,003551	0,000591	0,002960

Tabela 36 - Erros médios absolutos em fração molar para as fases líquida e vapor do sistema CO₂ / Esqualeno / Metil Oleato para a isoterma 313,15K para $x_{2_0} = 0,8779$

	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
SRKQ2	0,016314	0,010734	0,005530	0,000311	0,000231	0,000542
SRKQ1	0,010573	0,012870	0,002247	0,000246	0,000384	0,000570
PRQ2	0,048807	0,046435	0,002422	0,000314	0,000235	0,000549
PRQ1	0,022230	0,015928	0,006252	0,000706	0,000186	0,000520

Para os resultados obtidos para o sistema CO₂ / Esqualeno / Metil Oleato, observa-se, normalmente, erros médios absolutos menores que 5% para a fase líquida e menores que 1% para a fase vapor para as equações de estados de PR e SRK.

Os melhores ajustes em relação aos resultados obtidos por RUIVO et al. (2004) foram observados para a temperatura de 313,15K para uma composição de entrada de esqualeno de 0,1079 para a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática com 1 parâmetro de interação binária. Os piores ajustes podem ser observados para a composição de entrada de 0,335 de esqualeno para a equação de estado PR com 2 parâmetros de interação binária. De modo geral, os resultados obtidos com 1 e 2 parâmetros de interação binária não são muito divergentes.

4.3 ANÁLISE TERMODINÂMICA DE SEPARAÇÃO

Para calcular o coeficiente de distribuição de todos os compostos dos sistemas multicomponentes encontrados no item 4.2, primeiramente encontrou-se a composição desses componentes para a fase líquida e vapor em base livre de CO₂, através das equações 38 e 39. Depois de encontrar os componentes para ambas as fases em base livre de CO₂, calculou-se o coeficiente de distribuição utilizando a equação 40.

4.3.1 Sistema CO₂ (1) / Metil Oleato (2) / Metil Linoleato (3)

Nas Tabelas 37 e 38 calculou-se a composição de cada componente em fase líquida e vapor em base de livre de carbono para a isoterma 313,15K e 333,15K respectivamente.

Tabela 37 - Composição da Vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K para $x_2 = 0,35$; $x_2 = 0,5$ e $x_2 = 0,65$

	$x'_2 = 0,35$		$x'_2 = 0,5$		$x'_2 = 0,65$	
	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,438076	0,561924	0,599457	0,400543	0,746620	0,25338
SRKQ1	0,340596	0,659404	0,49456	0,505440	0,641096	0,358904
PRQ2	0,439620	0,56038	0,567243	0,432757	0,718388	0,281612
PRQ1	0,341209	0,658791	0,494623	0,505377	0,641611	0,358389

Tabela 38 - Composição da Vapor do sistema CO₂ / Metil Oleato / Metil Linoleato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K para $x_2 = 0,35$; $x_2 = 0,5$ e $x_2 = 0,65$

	$x'_2 = 0,35$		$x'_2 = 0,5$		$x'_2 = 0,65$	
	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,424829	0,575171	0,58647	0,413530	0,727146	0,272854
SRKQ1	0,347486	0,652514	0,49905	0,500950	0,647827	0,352173
PRQ2	0,306922	0,693078	0,453017	0,546983	0,599963	0,400037
PRQ1	0,347940	0,652060	0,499354	0,500646	0,648208	0,351792

As Tabelas 39 e 40 apresentam o coeficiente de distribuição, o que permite fazer a análise termodinâmica de separação em estágio único.

Tabela 39 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO₂ para a isoterma 313,15K

	$x_2 = 0,35$		$x_2 = 0,5$		$x_2 = 0,65$	
	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3
SRKQ2	1,251645	0,864499	1,198913	0,801087	1,148646	0,723943
SRKQ1	0,973132	1,014467	0,989120	1,010880	0,986301	1,025441
PRQ2	1,256058	0,862122	1,134487	0,865513	1,105213	0,804605
PRQ1	0,974884	1,013524	0,989246	1,010754	0,987094	1,023968

Tabela 40 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO₂ para a isoterma 333,15K

	$x_2 = 0,35$		$x_2 = 0,5$		$x_2 = 0,65$	
	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3
SRKQ2	1,213796	0,884879	1,172940	0,827060	1,118686	0,779584
SRKQ1	0,992816	1,003868	0,998101	1,001899	0,996657	1,006209
PRQ2	0,876919	1,066274	0,906034	1,093966	0,923020	1,142963
PRQ1	0,994114	1,003169	0,998708	1,001292	0,997243	1,005120

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 39, é possível observar que para as equações de estado com 2 parâmetros de interação binária o metil oleato tende a se concentrar

no extrato enquanto no refinado se concentra o metil linoleato. Para as EDE com 1 parâmetro de interação binária, o metil oleato se concentra no refinado enquanto o metil linoleato costuma se concentrar no extrato.

Para os resultados obtidos na Tabela 40, observa-se que para a equação de estado de SRK com 2 parâmetros de interação binária o metil oleato tende a se concentrar no extrato enquanto no refinado se concentra o metil linoleato. Para SRKQ1, PRQ1 e PRQ2, no extrato se concentra o metil linoleato enquanto o metil oleato se encontra no refinado.

4.3.2 Sistema CO₂ (1) / Metil Miristato (2) / Metil Palmitato (3)

Nas Tabelas 41 a 44 calculou-se a composição de cada componente em fase líquida e vapor em base de livre de carbono para a isoterma 313,15K para cada pressão analisada.

Tabela 41 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 70 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,502640	0,497360	0,774846	0,225154
SRKQ1	0,490666	0,509334	0,710579	0,289421
PRQ2	0,508886	0,491114	0,816166	0,183834
PRQ1	0,496577	0,503423	0,680005	0,319995

Tabela 42 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 80 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,495484	0,504516	0,733057	0,266943
SRKQ1	0,483384	0,516616	0,666230	0,333770
PRQ2	0,502634	0,497366	0,778004	0,221996
PRQ1	0,492656	0,507344	0,639260	0,360740

Tabela 43 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 90 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,449312	0,550688	0,614416	0,385584
SRKQ1	0,434534	0,565466	0,566137	0,433863
PRQ2	0,460429	0,539571	0,655823	0,344177
PRQ1	0,456188	0,543812	0,543240	0,456760

Tabela 44 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K e pressão 100 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,185136	0,814864	0,251772	0,748228
SRKQ1	0,183926	0,816074	0,232562	0,767438
PRQ2	0,185902	0,814098	0,278461	0,721539
PRQ1	0,185812	0,814188	0,216490	0,783510

Nas Tabelas 45 a 51 calculou-se a composição de cada componente em fase líquida e vapor em base de livre de carbono para a isoterma 333,15K para cada pressão estudada.

Tabela 45 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 70 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,469558	0,530442	0,586410	0,413590
SRKQ1	0,509648	0,490352	0,701604	0,298396
PRQ2	0,495246	0,504754	0,578760	0,421240
PRQ1	0,509415	0,490585	0,671397	0,328603

Tabela 46 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 80 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,451965	0,548035	0,565476	0,434524
SRKQ1	0,511733	0,488267	0,677756	0,322244
PRQ2	0,496838	0,503162	0,552977	0,447023
PRQ1	0,511434	0,488566	0,648069	0,351931

Tabela 47 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 90 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,494595	0,505405	0,536726	0,463274
SRKQ1	0,514153	0,485847	0,650557	0,349443
PRQ2	0,498720	0,501280	0,527852	0,472148
PRQ1	0,513771	0,486229	0,622061	0,377939

Tabela 48 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 100 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,498045	0,501955	0,517720	0,482280
SRKQ1	0,517006	0,482994	0,619590	0,380410
PRQ2	0,334469	0,665531	0,398285	0,601715
PRQ1	0,516509	0,483491	0,593200	0,406800

Tabela 49 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 110 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,501186	0,498814	0,492884	0,507116
SRKQ1	0,520414	0,479586	0,585693	0,414307
PRQ2	0,503547	0,496453	0,483031	0,516969
PRQ1	0,519733	0,480267	0,562349	0,437651

Tabela 50 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 120 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,314042	0,685958	0,287089	0,712911
SRKQ1	0,320260	0,679740	0,370553	0,629447
PRQ2	0,314635	0,685365	0,280890	0,719110
PRQ1	0,320007	0,679993	0,348403	0,651597

Tabela 51 - Composição Líquido e Vapor do sistema CO₂ / Metil Miristato / Metil Palmitato em base livre de carbono para a isoterma 333,15K e pressão 130 bar

	x'_2	x'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,188148	0,811852	0,160986	0,839014
SRKQ1	0,189422	0,810578	0,209842	0,790158
PRQ2	0,188208	0,811792	0,158506	0,841494
PRQ1	0,189351	0,810649	0,195677	0,804323

As Tabelas 52 a 54 apresentam o coeficiente de distribuição, o que permite fazer a análise termodinâmica de separação em estágio único.

Tabela 52 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO₂ para a isoterma 313,15K

	$P = 70 \text{ bar}$		$P = 80 \text{ bar}$		$P = 90 \text{ bar}$		$P = 100 \text{ bar}$	
	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3
SRKQ2	1,5497	0,4503	1,4661	0,5339	1,2823	0,7403	1,3428	0,9209
SRKQ1	1,4212	0,5788	1,3325	0,6675	1,1815	0,8330	1,2403	0,9445
PRQ2	1,6323	0,3677	1,5560	0,4440	1,3687	0,6608	1,4851	0,8880
PRQ1	1,3600	0,6340	1,2785	0,7215	1,1337	0,8770	1,1546	0,9643

Tabela 53 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO₂ para a isoterma 333,15K para as pressões 70 bar, 80 bar, 90 bar e 100 bar

	<i>P = 70 bar</i>		<i>P = 80 bar</i>		<i>P = 90 bar</i>		<i>P = 100 bar</i>	
	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>
SRKQ2	1,1728	0,8272	1,1310	0,8690	1,0735	0,9265	1,0354	0,9646
SRKQ1	1,4032	0,5968	1,3555	0,6445	1,3011	0,6989	1,2392	0,7608
PRQ2	1,1575	0,8425	1,1060	0,8940	1,0557	0,9443	1,0138	0,9911
PRQ1	1,3428	0,6572	1,2961	0,7039	1,2441	0,7559	1,1864	0,8136

Tabela 54 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO₂ para a isoterma 333,15K para as pressões 110 bar, 120 bar e 130 bar

	<i>P = 110 bar</i>		<i>P = 120 bar</i>		<i>P = 130 bar</i>	
	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>	<i>K₂</i>	<i>K₃</i>
SRKQ2	0,985768	1,014232	0,918683	1,036962	0,858592	1,032633
SRKQ1	1,171386	0,828614	1,185769	0,915559	1,119155	0,972503
PRQ2	0,985768	1,014232	0,898848	1,045978	0,845368	1,035684
PRQ1	1,124698	0,875302	1,114889	0,947778	1,043610	0,989936

Analisando os dados das tabelas, pode-se perceber que para pressões do sistema abaixo de 100 bar tanto para a isoterma 313,15K quanto para 333,15K para as EDE de SRK e PR para 1 e 2 parâmetros de interação binária, o metil miristato tende a se concentrar no extrato, enquanto no refinado se concentra o metil palmitato. Para pressão acima de 100 bar, o metil miristato tende a se concentrar no extrato e o metil palmitato no refinado quando se utiliza as EDE de SRK e PR para a regra de mistura com 1 parâmetro de interação binária. Quando se utiliza 2 parâmetros de interação binária tanto para EDE de Soave-Redlich-Kwong quanto para Peng-Robinson, no extrato tende a se concentrar o metil palmitato e no refinado se encontra o metil miristato.

4.3.3 Sistema CO₂ (1) / Esqualeno (2) / Metil Oleato (3)

Na Tabelas 55 calculou-se a composição de cada componente em fase líquida e vapor em base de livre de carbono para a isoterma 313,15K.

Tabela 55 - Composição da Vapor do sistema CO₂ / Esqualeno/ Metil Oleato em base livre de carbono para a isoterma 313,15K

	$x'_2 = 0,1079$		$x'_2 = 0,3350$		$x'_2 = 0,6447$		$x'_2 = 8779$	
	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3	y'_2	y'_3
SRKQ2	0,0303	0,9697	0,1087	0,8913	0,2277	0,7723	0,4399	0,5601
SRKQ1	0,0282	0,9718	0,1009	0,8991	0,2089	0,7911	0,4024	0,5976
PRQ2	0,0298	0,9702	0,1747	0,8253	0,2243	0,7757	0,4398	0,5602
PRQ1	0,0347	0,9653	0,1168	0,8832	0,2585	0,7415	0,5222	0,4778

A Tabelas 56 apresenta o coeficiente de distribuição, o que permite fazer a análise termodinâmica de separação em estágio único.

Tabela 56 - Coeficiente de distribuição do sistema multicomponente em base livre de CO₂ para a isoterma 313,15K

	$x_2 = 0,1079$		$x_2 = 0,3350$		$x_2 = 0,6447$		$x_2 = 8779$	
	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3
SRKQ2	0,2806	1,0870	0,3243	1,3404	0,3532	2,1736	0,5011	4,5870
SRKQ1	0,2613	1,0893	0,3011	1,3520	0,3240	2,2267	0,4584	4,8944
PRQ2	0,2757	1,0876	0,5214	1,2410	0,3479	2,1831	0,5010	4,5878
PRQ1	0,3212	1,0821	0,3487	1,3281	0,3532	2,1736	0,5011	4,5870

De acordo com os resultados para o coeficiente de partição observados nas tabelas, observa-se que para as equações de estado de SRK e PR, tanto para 1 quando para 2 parâmetros de interação binária, o esqualeno tende a se concentrar na fase líquida (refinado), enquanto o metil oleato se concentra na fase vapor (extrato).

5 CONCLUSÃO

A tecnologia de extração utilizando como solvente o dióxido de carbono supercrítico vem largamente sendo utilizada em processos de produtos naturais, como a separação e extração de óleos vegetais. A utilização da modelagem e simulação do fracionamento de correntes líquidas tem como objetivo obter bons rendimentos com menores custos de produção através do entendimento sobre a termodinâmica do equilíbrio de fases dos componentes de interesse, o que permitirá o emprego de processos mais corretos, obtendo, assim, o resultado desejado.

O presente trabalho fez a modelagem e simulação dos ésteres metílicos presentes em óleos vegetais, através da utilização de equações de estado cúbicas (SRK e PR) juntamente com a regra de mistura quadrática com 1 e 2 parâmetros de interação binária, onde concluiu-se:

- As equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson se mostraram como boas ferramentas para a correlação de dados de ELV de sistemas binários dos CO₂ supercrítico / Ésteres Metílicos;
- Para os sistemas binários de interesse neste trabalho, o ajuste dos dados experimentais juntamente com 2 parâmetros de interação binária obteve melhores resultados quando comparados com a regra de mistura com 1 parâmetro, o que está acordado com a teoria de ELV;
- Os sistemas multicomponentes apresentaram bons resultados quando se utiliza uma matriz de parâmetros de interação de sistemas binários;
- O cálculo dos coeficientes de distribuição se mostrou eficaz na hora de predizer quais componentes da mistura possuem maior possibilidade de se concentrar na fase líquida ou na fase vapor quando fracionados em um extrator em estado crítico.

REFERÊNCIAS

- AHANGARI, H; KING, J. W.; EHSANI, A.; YOUSEFI, M. Supercritical fluid extraction of seed oils: A short review of current trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 111, p. 249-260, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.02.066>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224421001734?via%3Dihub>>. Acesso em: 12 jun 2021.
- ANDREWS, H. E.; MÁRQUEZ, E. G.; HERNANDÉZ, E. G. **Los compuestos Bioactivos y Tecnologías de Extracción**. 1 ed. Guadalajara: CIATEJ, 2016.
- ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal/Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.
- ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Improving phase equilibrium calculation with the Peng-Robinson EOS for fats and oils related compounds/supercritical CO₂ system. **Fluid Phase Equilibria**, v. 169, p. 49-64, 2000.
- ARVELOS, S.; ROMANIELO, L.L. Predição de Propriedades Físicas de Ésteres Puros para a Modelagem da Combustão de Biodieséis. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, 2018. Disponível em: <<http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/ArvelosNoPrelo.pdf>>. Acesso em: 14 dez. 2021.
- BAIKER, A. Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 2, p. 453-473, 1999.
- BRUNNER, G.; SAURE, C.; BUSS, DIETER. Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, p. 1598-1609, 2009.
- CARMO, F. R. **Desenvolvimento de Ambiente Computacional para Cálculos Termodinâmicos de Substâncias Puras e Misturas e Modelagem de Equilíbrio Vapor-Líquido a Pressões Baixas e Moderadas Utilizando Equações de Estado Cúbicas**. 2009. Monografia (Bacharel em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.
- CARRILHO, E.; TAVARES, M.C.; LANÇAS, F.M. Fluidos Supercríticos em Química Analítica. I. Cromatografia com Fluido Supercrítico: Conceitos Termodinâmicos. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 509-515, 2001.
- CARVALHO, A.C.O. Características Físico-Químicas de Óleos Vegetais Comestíveis Puros e Adulterados. 2017. Monografia (Licenciatura em Química) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2017.
- CATALÁ, J. et al. Analysis and optimization of grape seed oil epoxidation in supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 168, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105070>. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844620303211>>. Acesso em: 18 jun. 2021.

CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P. Vapor-Liquid equilibria and densities of CO₂ with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 233, p.56-65, 2005.

COELHO, L. A. F. **Extração Supercrítica de Óleo Essencial de *Rosmarinus Officinalis* L.: Dados Experimentais, Modelagem do Processo e Predição de Solubilidade**. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

CUNHA, V. M. B. **Modelagem e Simulação de Processos de Separação a Altas Pressões: Aplicações com Aspen Hysys**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belem, 2014.

CUNHA, V. M. B. et al. Bacaba-de-leque (*Oenocarpus distichus* Mart.) oil extraction using supercritical. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 144, p. 81-90, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.10.010>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844618305163>>. Acesso em: 18 de jun. 2021.

FAVARETO, R. **Extração de Compostos Bioativos Utilizando CO₂ Supercrítico de Espécies do Cerrado**. 2016. Tese (Doutorado em Ciências Agrárias – Agronomia) – Instituto Federal Goiano, Rio Verde, 2016.

FANG, T. et al. Phase Equilibria for the Ternary System Methyl Oleate + Tocopherol + Supercritical CO₂. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 390-397.

FERNANDES, F. A. N.; PIZZO, S. M.; MORAES, D. **Termodinâmica Química**. Ceará, 2006. (Apostila). Disponível em: <http://www.eq.ufc.br/MD_Termodinamica.pdf>. Acesso em: 12 jul 2021.

GHADERI, R. **A Supercritical Fluids Extraction Process for the Production of Drug Loaded Biodegradable Microparticles**. 2000. Tese (Doutorado em Farmácia) – Faculty of Pharmacy, Uppsala University, Uppsala, 2000.

GHUDE, K. et al. Supercritical Fluid Extraction-A Green Paradigm in the Area of Separation Science. **Asian Journal of Biomedical and Pharmaceutical Science**, v. 3, n. 23, p. 1-7, 2013.

GOLÇALVES, A. L. **Simulação da Separação e Purificação do Biodiesel de Óleo de Palma com CO₂ Supercrítico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2016.

HERRERO, M.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E. Sub- and supercritical fluid extraction of functional ingredients from different natural sources: Plants, food-by-products, algae and microalgae. **Food Chemistry**, v. 98, p. 136-148, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.05.058>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814605004772>>. Acesso em: 15 jun. 2021.

IGARASHI, E. M. S. **Modelagem, consistência e simulação termodinâmica do comportamento da fases líquido-vapor de sistemas binários contendo componentes presentes na produção de biodiesel**. 2017. Dissertação (Mestre em Ciência – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

INOMATA, H et al. Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 46, n. 1, p. 41-52, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80273-0](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80273-0). Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381289802730>>. Acesso: 09 jun. 2021.

KORETSKY, M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 2 ed. Nova Jersey: Wiley, 2012.

KWAK, T.Y.; MANSOORI, G.A. Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State: Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1303, 1986.

LOCKEMANN, C.A. High-pressure phase equilibria and densities of the binary mixtures carbon dioxide-oleic acid, carbon dioxide-methyl miristate, and carbon dioxide-methyl palmitate and of the ternary mixture carbon dioxide-methyl myristate- methyl palmitate. **Chemical Engineering and Processing**, v. 33, p. 171-187, 1994.

PARK et al. Statistical Mechanical Description of Supercritical Fluid Extraction and Retrograde Condensation. **International Journal of Thermophysics**, v. 8, n. 4, p. 449-471, 1987.

PENEDO, P. L. M. **Estudo sobre a Potencialidade da Extração de Produtos Naturais Utilizando CO₂ Supercrítico**. 2007. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2007.

PEREIRA, N. R. **Estudos oleoquímicos e obtenção de ésteres metílicos e etílicos do óleo de *Dipteryx ala vog (baru)***. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

PETERSEN, H. S. **Projeto de Engenharia do Processo de Extração Supercrítica de Caféina a partir de Erva Mate**. 2017. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

PINHO, F. C. S. **Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Constituintes de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Supercrítico**. 2021. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola Superior de Tecnologia, Universidade do Estado do Amazonas, Manaus, 2021.

RACOSKI, J. C. **Tecnologia de fluido supercrítico como ferramenta para obtenção de extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis*)**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de Passo Fundo, 2019.

RAD, H. B.; SABET, J. K.; VARAMINIAN, F. Study of Solubility in Supercritical Fluids: Thermodynamic Concepts and Measurement Methods – A Review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 4, p. 1367-1392, 2019. DOI: [dx.doi.org/10.1590/0104-6632.20190364s20170493](https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190364s20170493). Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/bjce/a/Kw4JLYyvb5ZX8Xh8XJjmTx/?lang=en&format=pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2021.

REDA, S.Y.; CARNEIRO, P.I.B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60-67, 2007.

REHMAN, I. U.; DARR, J. A.; MOSHAVERINIA, A. Supercritical Fluid Processing. In: WNEK, G. E.; BOWLIN, G. L. (Eds). **Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering**. 2 ed. Flórida: CRC Press, 2008. p. 2522-2530.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4 ed. Nova York: McGraw-Hill, 1987.

RUIVO, M. R.; PAIVA, A.; SIMÕES, P. Phase Equilibria of the ternary system methyl oleate/squalene/carbon dioxide at high pressure conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v.29, p. 77-85, 2004.

SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical and engineering thermodynamics**. 4 ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2006.

SILVA, M. P. **Simulação do Fracionamento em Coluna em Contracorrente de Óleo de Peixe de Solução Aquosa com Dióxido de Carbono Supercrítico**. 2015. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2015.

SILVA, R. S. **Incorporação de Modelos Termodinâmicos na Modelagem Matemática de Processos de Extração Supercrítica**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SILVA, W. A. **Modelagem e Simulação de Sistemas Multicomponentes a Altas Pressões Aplicadas a Separação de Compostos Bioativos**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.

UWINEZA, P. A.; WASKIEWICZ, A. Recent Advances in Supercritical Fluid Extraction of Natural Bioactive Compounds from Natural Plant Materials. **Molecules**, v. 25, n. 17, p. 3847-3870, 2020. DOI: [10.3390/molecules25173847](https://doi.org/10.3390/molecules25173847). Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1420-3049/25/17/3847/pdf>>. Acesso em: 13 jun 2021.

VARGENS, H. S. **Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contracorrente Usando Dióxido de Carbono Supercrítico**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

ZOU, M. et al. Fluid-Liquid Equilibria of Ternary Systems of Fatty Acids and Fatty Acid Esters in Supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, n. 2, p. 85-90, 1990.

ZOU, M. et al. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, n. 1, p. 23-28, 1990.