



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

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMAS
ÓLEO VEGETAL/DIÓXIDO DE CARBONO
EMPREGANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON**

MARILENA EMMI ARAÚJO

Engenheira Química, 1979 (UFPA)
Ms. Engenharia Química, 1990 (UNICAMP)

Orientadora - Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

PARECER

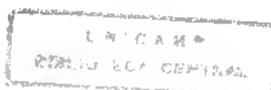
Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por MARILENA EMMI ARAÚJO e aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de junho de 1997.

Campinas, 06 de junho de 1997

Profa. Dra. MARIA ANGELA A. MEIRELES

Presidente da Banca

Campinas - SP - 1997





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

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA SISTEMAS
ÓLEO VEGETAL/DIÓXIDO DE CARBONO
EMPREGANDO A EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON**

MARILENA EMMI ARAÚJO

Engenheira Química, 1979 (UFPA)
Ms. Engenharia Química, 1990 (UNICAMP)

Orientadora - Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

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

Campinas - SP - 1997

UNIDADE	OC
N.º CHAMADA	1101
EX.	
BZ.	31589
	281197
	D X
	R\$ 11,00
	02109193
N.º CPU	

CM-00100170-1

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

Ar15e	<p>Araújo, Marilena Emmi Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal/dióxido de carbono empregando a equação de Peng-Robinson / Marilena Emmi Araújo. -- Campinas, SP: [s.n.], 1997.</p> <p>Orientador: Maria Ângela de Almeida Meireles Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.</p> <p>1.Dióxido de carbono. 2.Óleo vegetal. 3.Equações de estado. 4.Equilíbrio líquido-vapor. I.Meireles, Maria Ângela de Almeida. II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos. III.Título.</p>
-------	---

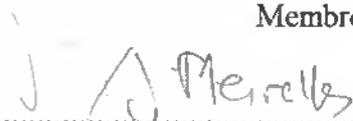
Membros da Banca Examinadora da Tese de Doutorado apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos, da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos.



Profª. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles
FEA/UNICAMP
Presidente

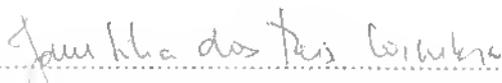


Prof. Dr. Rahoma S. Mohamed
FEQ/UNICAMP
Membro

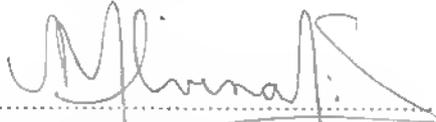


Prof. Dr. Antonio José de Almeida Meireles
FEA/UNICAMP
Membro

Profª. Dra. Marisa Regitano-D'Arce
Depto. Ciênc. Tecnol. Agroind./ESALQ
Membro



Profª. Dra. Jane Sélia dos Reis Coimbra
Depto. Tecnol. de Alim./UFV
Membro



Profª. Dra. Maria Alvina Krahenbuhl
FEQ/UNICAMP
Membro Suplente

Profª. Dra. Márcia O. M. Marques
Lab. Fitoquímica/IAC
Membro Suplente

AGRADECIMENTOS

A Profa. *Dra. Maria Angela de Almeida Meireles* pelo incentivo e por sua dedicada e valiosa orientação.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA) pelo apoio e oportunidade.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

A amiga *Profa. Airle Miranda de Souza* (UNAMA) pelas correções do texto e por seu apoio nos momentos difíceis durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos *Prof. Luiz Ferreira de França* e *Profa. Nádia Cristina Fernandes Corrêa* pela colaboração nos experimentos realizados na Unidade de Extração Supercrítica do Laboratório de Engenharia Química da UFPA.

Ao Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP em nome do *Prof. Dr. Walter Esteves* e dos técnicos *Rosana, Renato e Roseli* pelo apoio na execução das análises químicas.

A Empresa Júnior de Consultoria, Projetos e Estudos em Computação (CONPEC) da UNICAMP em nome dos estagiários *Carlos Henrique Q. Foster* e *Tarcísio Teixeira Fernandes* pela dedicação e interesse o que resultou na harmonia entre as “linguagens” Termodinâmica e Delphi para o desenvolvimento do programa EDEFFLASH.

Aos membros da Banca Examinadora pela leitura, comentários e participação no julgamento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Separações Físicas (LASEFI) da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP pela convivência e troca de experiências.

A minha família pela compreensão.

*"Só se pode estudar o que foi anteriormente sonhado.
A ciência se constitui mais sobre um devaneio do que sobre um experimento,
são precisos muitos experimentos para dispersar as brumas do sonho".*

Gaston Bachelard

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>v</i>
NOMENCLATURA.....	<i>xi</i>
RESUMO.....	<i>xiv</i>
ABSTRACT.....	<i>xv</i>
1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - OBJETIVOS.....	06
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	08
3.1 - Refino de Óleos Vegetais.....	08
3.2 - Extração com Fluido Supercrítico.....	09
3.3 - Extração de Óleos e Gorduras com Fluido Supercrítico.....	12
3.4 - Separação e Fracionamento com CO ₂ Supercrítico.....	16
3.5 - Solubilidade de Óleos Vegetais em CO ₂ Supercrítico.....	18
3.6 - Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Componentes de Óleos e Gorduras.....	19
4 - EQUILÍBRIO DE FASES.....	21
4.1 - Equações de Estado (EDE).....	22
4.2 - Regras de Mistura.....	28
4.2.1- Regras de Mistura de van der Waals.....	29
4.2.2- Regras de Mistura para Equação de Estado Geradas por Incorporação de Modelos do Excesso da Energia Livre de Gibbs, os chamados Modelos EDE/G ^E	30
4.2.3- Regras de Mistura com Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Composição.....	45
4.2.4 - Regras de Mistura de van der Waals com Novas Regras Combinadas.....	46
4.3 - Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões com Equações de Estado.....	55

4.4 - Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes.....	58
4.4.1- Redução de Sistemas Multicomponentes a Misturas Equivalentes.....	61
4.4.2 - Tratamento Teórico do Equilíbrio de Fases Aplicado na Literatura a Sistemas Multicomponentes em CO ₂ Supercrítico.....	62
5 - PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS.....	69
5.1 - Ácidos Graxos, Ésteres de Ácidos Graxos e Triglicerídios.....	71
5.2 - Propriedades Físicas.....	73
5.3 - Métodos de Predição de Temperatura Normal de Ebulição (<i>T_b</i>) e Propriedades Críticas (<i>T_c</i> , <i>P_c</i>).....	76
5.4 - Métodos de Correlação e/ou Predição da Pressão de Vapor e Métodos de Predição do Fator Acêntrico.....	83
6 - MÉTODOS E PROCEDIMENTOS.....	88
6.1 - Avaliação dos Métodos de Predição de Propriedades dos Componentes Puros.....	88
6.1.1 - Temperatura de Ebulição e Propriedades Críticas (<i>T_c</i> , <i>P_c</i>).....	88
6.1.2 - Pressão de Vapor e Fator Acêntrico.....	89
6.1.3 - Critérios de Análise.....	91
6.2 - Cálculo da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson.....	93
6.3 - Correlação e Predição do Equilíbrio de Fases.....	95
6.3.1- Regras de Mistura e Regras Combinadas.....	95
6.3.2 - Determinação dos Parâmetros de Interação Binária	96
6.3.3 - O Programa EDEFLASH.....	100
6.3.4 - Sistemas a Serem Analisados.....	103
6.4 - Extração de Óleos de Sementes da Amazônia.....	103
6.4.1 - Materiais.....	104
6.4.2 - Preparo da Matéria-Prima.....	104
6.4.3 - Operação de Extração.....	105
6.4.4 - Condições de Operação.....	105

6.4.5 - Análise Cromatográfica dos Óleos.....	106
6.4.5.1 - Composição em Ácidos Graxos.....	106
a) Preparação dos ésteres metílicos.....	106
b) Cromatografia Gasosa.....	107
c) Cálculo da Composição em Ácidos Graxos.....	107
6.4.5.2 - Composição Triglicéridica dos Óleos Vegetais.....	109
a) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	109
b) Cálculo Estatístico.....	110
c) Associação entre CLAE e Cálculo Estatístico.....	112
7- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	114
7.1 - Avaliação dos Métodos de Predição de Propriedades de Componentes Puros.....	114
7.1.1 - Temperatura de Ebulição e Propriedades Críticas.....	114
7.1.1.1 - Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	114
7.1.1.2 - Ésteres.....	124
7.1.2 - Determinação do Fator Acêntrico	125
7.1.2.1 - Cálculo do Fator Acêntrico utilizando Dados Experimentais de Pressão de Vapor.....	125
7.1.2.2 - Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico.....	127
7.2 - Cálculo da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson para o CO ₂ , Ácidos Graxos e Ésteres de Ácidos Graxos.....	133
7.3 - Correlação e Predição do Equilíbrio de Fases.....	139
7.3.1 - Avaliação do Programa EDEFFLASH.....	139
7.3.2 - Sistemas Binários de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂	146
7.3.3 - Sistemas Ternários de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂	179
7.3.4 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Complexos CO ₂ /Óleos Vegetais.....	196
7.4 - Extração e Predição da Solubilidade de Óleos de Sementes da Amazônia com CO ₂	204

8- CONCLUSÕES.....	211
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	215
ANEXO A - Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais em CO₂ Supercrítico.....	243
ANEXO B - Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ Supercrítico.....	244
ANEXO C - Nomenclatura dos Ácidos Graxos.....	254
ANEXO D - Equação para o Coeficiente de Fugacidade de Mistura.....	256
ANEXO E - Método Simplex Modificado.....	259
ANEXO F - Guia do Usuário do Programa EDEFLASH.....	261
ANEXO G - Relatórios do Programa EDEFLASH.....	269
ANEXO H - Propriedades Físicas de Ésteres de Ácidos Graxos e Parâmetros dos Métodos de Predição da Pressão de Vapor.....	284
ANEXO J - Composição em Triglicerídios dos Óleos de Sementes da Amazônia extraídos com CO₂ Supercrítico.....	296

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Extração com Fluido Supercrítico em Único Estágio.....	10
Figura 3.2	Extração com Fluido Supercrítico em Múltiplos Estágios.....	11
Figura 3.3	Extração com Fluido Supercrítico em Contra-Corrente.....	12
Figura 5.1	Estrutura Química dos Ácidos Graxos.....	71
Figura 5.2	Estrutura Química dos Triglicerídios.....	72
Figura 5.3	Estrutura Química dos Ésteres de Ácidos Graxos.....	72
Figura 5.4	Correlação de Dohrn (1994) para Predição de Propriedades Críticas.....	82
Figura 6.1	Cálculo da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson.....	94
Figura 6.2	Cálculo do Eq. Líquido-Vapor com Equações de Estado (EDEFFLASH)..	101
Figura 6.3	Ajuste de Parâmetros pelo Método Simplex (EDEFFLASH).....	102
Figura 7.1	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Temperatura Crítica dos Ácidos Carboxílicos/Graxos (Calculado utilizando T_b experimental).....	118
Figura 7.2	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Pressão Crítica dos Ácidos Carboxílicos/Graxos (Calculado utilizando T_b experimental).....	118
Figura 7.3	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Temperatura Normal de Ebulição de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	119
Figura 7.4	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Temperatura Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	119
Figura 7.5	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Pressão Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos	120
Figura 7.6	Teste de Consistência para a Temperatura Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos em Função do Número de Carbonos.....	120
Figura 7.7	Teste de Consistência para a Temperatura de Ebulição de Ácidos Carboxílicos/Graxos em Função do Número de Carbonos.....	121
Figura 7.8	Teste de Consistência para a Pressão Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos em Função do Número de Carbonos.....	121
Figura 7.9	Distribuição dos Valores Preditos para a Temperatura Crítica de Ácidos Graxos de acordo com o Número de Insaturações.....	122
Figura 7.10	Pressão de Vapor de Ácidos Graxos Experimental e Calculada pela Equação de Wagner.....	126

Figura 7.11	Pressão de Vapor de Esteres de Ácidos Graxos Experimental e Calculada pela Equação de Wagner.....	126
Figura 7.12	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição do Fator Acêntrico de Ácidos Carboxílicos.....	131
Figura 7.13	Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição do Fator Acêntrico de Ácidos Graxos.....	131
Figura 7.14	Teste de Consistência para o Fator Acêntrico de Ácidos Graxos em Função do Número de Carbonos.....	132
Figura 7.15	Distribuição dos Valores Preditos para o Fator Acêntrico de Ácidos Graxos de acordo com o Número de Insaturações.....	132
Figura 7.16	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do CO ₂ pela EDE de Peng-Robinson.....	134
Figura 7.17	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Capróico (C-6) pela EDE de Peng-Robinson.....	134
Figura 7.18	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Cáprico (C-10) pela EDE de Peng-Robinson.....	135
Figura 7.19	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Palmítico (C-16) pela EDE de Peng-Robinson.....	135
Figura 7.20	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Cáprico (C-10) pela EDE de Peng-Robinson em função da Temperatura.....	136
Figura 7.21	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Palmítico (C-16) pela EDE de Peng-Robinson em função da Temperatura.....	136
Figura 7.22	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Estearico (C-18: 0) pela EDE de Peng-Robinson.....	137
Figura 7.23	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ester Metil Laurato (mC-12) pela EDE de Peng-Robinson.....	137
Figura 7.24	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ester Metil Miristato (mC-16) pela EDE de Peng-Robinson.....	138
Figura 7.25	Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ester Propil Caprilato (pC-8) pela EDE de Peng-Robinson.....	138
Figura 7.26	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Capróico (C-6) (2) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 353,15 K.....	162
Figura 7.27	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Capróico (C-16) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 353,15 K.....	163

Figura 7.28	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/ Ac. Capróico (C-6) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. por isotermas) a 353,15 K.....	164
Figura 7.29	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Láurico (C-12) (2) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	165
Figura 7.30	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Láurico (C-12) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas as isotermas) a 333,15 K.....	166
Figura 7.31	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Láurico (C-12) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 353,15 K.....	167
Figura 7.32	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 313,15 K.....	168
Figura 7.33	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 313,15 K.....	169
Figura 7.34	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. por isotermas) a 333,15 K.....	170
Figura 7.35	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Linoleico (C-18:2) (2) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	171
Figura 7.36	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Linoleico (C-18:2) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	172
Figura 7.37	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Linoleico (C-18:2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. por isotermas) a 333,15 K.....	173
Figura 7.38	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Oleato (mC-18:1) (2) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	174
Figura 7.39	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Oleato (mC-18:1) (2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	175
Figura 7.40	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Linoleato (mC-18:2) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	176
Figura 7.41	Cálculo do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Linoleato (mC-18:2) com <i>km</i> do 3º grau (Param. por isotermas) a 333,15 K.....	177
Figura 7.42	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 313,15 K.....	183
Figura 7.43	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 313,15 K.....	184
Figura 7.44	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	185

Figura 7.45	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	186
Figura 7.46	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1)(2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 313,15 K.....	187
Figura 7.47	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 313,15 K.....	188
Figura 7.48	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	189
Figura 7.49	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Ac. Oleico (C-18:1) (2)/Ac. Linoleico (C-18:2) (3) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	190
Figura 7.50	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Oleato (mC-18:1) (2)/Ac. Oleico (C-18:1) (3) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	191
Figura 7.51	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Oleato (mC-18:1) (2)/Ac. Oleico (C-18:1) (3) com <i>km</i> Original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	192
Figura 7.52	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Oleato (mC-18: 1) (2)/Ac. Oleico (C-18:1) (3) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	193
Figura 7.53	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Metil Oleato (mC-18:1) (2)/Ac. Oleico (C-18:1) (3) com <i>km</i> do 3º grau (Param. todas isotermas) a 333,15 K.....	194
Figura 7.54	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Óleo de Palmiste(2) a 333,15 K.....	200
Figura 7.55	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Óleo de Palmiste (2) a 353,15 K.....	200
Figura 7.56	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Óleo de Gergelim (2) a 333,15 K.....	201
Figura 7.57	Predição do ELV para o Sistema CO ₂ (1)/Óleo de Gergelim (2) a 353,15 K.....	201
Figura 7.58	Predição da Solubilidade do Óleo de Palmiste em CO ₂ a 313,15 K, usando diferentes composições iniciais.....	210

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Pressão de Vapor de Alguns Constituintes de Óleos e Gorduras.....	69
Tabela 5.2	Propriedades Críticas de Ácidos Graxos e Triglicerídios Determinados por Diferentes Métodos de Predição.....	70
Tabela 5.3	Referências dos Dados Experimentais de Temperatura de Ebulição e Propriedades Críticas de Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	73
Tabela 5.4	Dados Experimentais de Pressão de Vapor de Ácidos Graxos, Ésteres de Ácidos Graxos e Triglicerídios.....	74
Tabela 5.5	Melhores Métodos Seleccionados por MELO (1994) para a Estimativa de Propriedades Físicas para Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres.....	78
Tabela 6.1	Métodos Utilizados na Avaliação da Predição do Fator Acêntrico.....	90
Tabela 7.1	Dados Experimentais de Propriedades Físicas de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	115
Tabela 7.2	Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura Crítica (T_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos utilizando T_b experimental.....	116
Tabela 7.3	Avaliação dos Métodos de Predição para a Pressão Crítica (P_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos utilizando T_b experimental.....	116
Tabela 7.4	Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura de Ebulição (T_b) de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	117
Tabela 7.5	Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura Crítica (T_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	117
Tabela 7.6	Avaliação dos Métodos de Predição para a Pressão Crítica (P_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	117
Tabela 7.7	Propriedades Físicas de Ácidos Graxos Experimentais e Preditas pelos Métodos Seleccionados.....	123
Tabela 7.8	Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura de Ebulição (T_b) de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.....	124
Tabela 7.9	Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura Crítica (T_c) de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.....	124
Tabela 7.10	Avaliação dos Métodos de Predição para a Pressão Crítica (P_c) de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.....	125
Tabela 7.11	Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ácidos Carboxílicos/Graxos	129

Tabela 7.12	Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ácidos Carboxílicos/Graxos (C-6 a C-18).....	129
Tabela 7.13	Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.....	129
Tabela 7.14	Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ésteres Metílicos de Ácidos Carboxílicos (C-2 a C-16).....	130
Tabela 7.15	Média do Erro Absoluto (X_p), Desvio Padrão (S) e Erro Padrão (E_p) para a Estimativa da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson	133
Tabela 7.16	Parâmetros de Interação Binária, Funções Objetivo e Médias dos Erros Relativos para o Sistema CO ₂ /Etanol.....	140
Tabela 7.17	Solubilidade do Sistema Metano/Decano Experimental e Calculada pela EDE de Peng-Robinson “modificada”.....	141
Tabela 7.18	Parâmetros de Interação Binária Determinados para o Sistema Metano/Decano.....	141
Tabela 7.19	Parâmetros de Interação Binária Determinados para o Sistema CO ₂ /2,3 dimetilnaftaleno.....	142
Tabela 7.20	Solubilidade do Sistema CO ₂ /2,3 dimetilnaftaleno Experimental e Calculada pela EDE de Peng-Robinson “modificada”.....	143
Tabela 7.21	Parâmetros de Interação Binária Determinados para as Três Regras Combinadas de Diferentes Sistemas.....	144
Tabela 7.22	Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o Ajuste de Parâmetros de Diferentes Sistemas	145
Tabela 7.23	Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Diferentes Sistemas.....	145
Tabela 7.24	Referências dos Dados Experimentais dos Sistemas usados para a Estimativa de Parâmetros de Interação Binária.....	148
Tabela 7.25	Parâmetros de Interação Binária (todas as isotermas) Determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> Original.....	149
Tabela 7.26	Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o Ajuste de Parâmetros (todas as isotermas) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> Original.....	149
Tabela 7.27	Parâmetros de Interação Binária (todas as isotermas) Determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> do 3º grau.....	150

Tabela 7.28	Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o ajuste de Parâmetros (todas as isothermas) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> do 3º grau.....	150
Tabela 7.29	Parâmetros de Interação Binária (cada isoterma) Determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> Original.....	151
Tabela 7.30	Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o Ajuste de Parâmetros (cada isoterma) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> Original.....	152
Tabela 7.31	Parâmetros de Interação Binária (cada isoterma) Determinadas para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> do 3º grau.....	153
Tabela 7.32	Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de Todas as Frações Molares para o Ajuste de Parâmetros (cada isoterma) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> do 3º grau.....	154
Tabela 7.33	Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor (Parâmetros para todas as isothermas) de Sistemas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> Original.....	155
Tabela 7.34	Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor (Parâmetros para todas as isothermas) de Sistemas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> do 3º grau.....	155
Tabela 7.35	Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor (Parâmetros para cada isoterma) de Sistemas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ com <i>km</i> do 3º grau.....	156
Tabela 7.36	Parâmetros de Interação Binária e Valores das Funções Objetivo e Médias dos Erros Relativos para os Sistemas CO ₂ /Triglicerídios com <i>km</i> Original.....	157
Tabela 7.37	Parâmetros de Interação Binária e Valores das Funções Objetivo e Médias dos Erros Relativos para os Sistemas CO ₂ /Triglicerídios com <i>km</i> do 3º grau.....	157
Tabela 7.38	Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas CO ₂ /Triglicerídios.....	157
Tabela 7.39	Desvios Médios Absolutos Determinados no Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com diversas Regras de Mistura para Sistemas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂	178
Tabela 7.40	Condições para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Ternários.....	180
Tabela 7.41	Desvios Médios Absolutos para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (Parâmetros todas isothermas) dos Sistemas Ternários com <i>km</i> Original...	180

Tabela 7.42	Desvios Médios Absolutos para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (Parâmetros todas isotermas) dos Sistemas Ternários com <i>km</i> do 3º grau	181
Tabela 7.43	Desvios Médios Absolutos Determinados para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor com diversas Regras de mistura para Sistemas Ternários de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂	195
Tabela 7.44	Composições dos Óleos Vegetais utilizados para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Multicomponentes em CO ₂	197
Tabela 7.45	Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (fração em massa de CO ₂) para o Sistema CO ₂ /Óleo de Palma com diversas Regras de Mistura.....	202
Tabela 7.46	Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (fração em massa de CO ₂) para o Sistema CO ₂ /Óleo de Palma com diversas Regras de Mistura.....	203
Tabela 7.47	Parâmetros de Extração para as diferentes condições de Operação do Óleo de Cupuaçu.....	204
Tabela 7.48	Parâmetros de Extração para as diferentes condições de Operação do Óleo de Bacuri.....	204
Tabela 7.49	Parâmetros de Extração do Óleo de Maracujá.....	205
Tabela 7.50	Parâmetros de Extração para as diferentes condições de Operação do Óleo de Palmiste.....	205
Tabela 7.51	Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Cupuaçu.....	205
Tabela 7.52	Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Palmiste.....	206
Tabela 7.53	Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Maracujá.....	206
Tabela 7.54	Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Bacuri.....	207
Tabela 7.55	Composição em Ácidos Graxos de Óleos de Sementes da Amazônia e de Óleos de Alto Valor Comercial.....	207
Tabela A.1	Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais em CO ₂ Supercrítico.....	243
Tabela B.1	Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO ₂ Supercrítico.....	244
Tabela C.1	Nomenclatura dos Ácidos Graxos Saturados.....	254
Tabela C.2	Nomenclatura dos Ácidos Graxos Monoinsaturados ou Monoenóicos.....	255
Tabela C.3	Nomenclatura dos Ácidos Graxos Diinsaturados ou Dienóicos.....	255

Tabela C.4	Nomenclatura dos Ácidos Graxos Triinsaturados ou Trienóicos.....	255
Tabela H.1	Banco de Dados Experimentais de Pressão de Vapor de Ácidos Graxos e Ésteres de Ácidos Graxos Utilizado para Avaliação dos Métodos de Predição de Pressão de Vapor e do Fator Acêntrico.....	284
Tabela H.2	Dados Experimentais de Propriedades Físicas de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	285
Tabela H.3	Parâmetros da Equação de Wagner para Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	286
Tabela H.4	Parâmetros Estatísticos da Regressão não Linear de Dados de Pressão de Vapor de Ácidos Carboxílicos/Graxos para a Equação de Wagner.....	287
Tabela H.5	Parâmetros da Equação de Wagner para os Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	288
Tabela H.6	Parâmetros Estatísticos da Regressão não Linear de Dados de Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos para a Equação de Wagner.....	289
Tabela H.7	Parâmetros da Correlação de Vetere (1991) para os Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	290
Tabela H.8	Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ácidos Carboxílicos/Graxos pela Correlação de Vetere (1991).....	291
Tabela H.9	Parâmetros da Correlação de Vetere (1991) para os Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.....	292
Tabela H.10	Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos pela Correlação de Vetere (1991).....	292
Tabela H.11	Parâmetros do Método de Tu (1994) para os Ácidos Carboxílicos/Graxos (Pressão em kPa).....	293
Tabela H.12	Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ácidos Carboxílicos/Graxos pelo Método de Tu (1994).....	294
Tabela H.13	Parâmetros do Método de Tu (1994) para os Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos (Pressão em kPa).....	295
Tabela H.14	Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos pelo método de Tu (1994).....	295
Tabela J.1	Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO ₂ Supercrítico a 200 bar e 50°C.....	296
Tabela J.2	Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO ₂ Supercrítico a 250 bar e 50°C.....	297

Tabela J.3	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO ₂ Supercrítico a 260 bar e 50°C.....	298
Tabela J.4	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO ₂ Supercrítico a 300 bar e 50°C.....	299
Tabela J.5	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Bacuri extraído com CO ₂ Supercrítico a 200 bar e 50°C.....	300
Tabela J.6	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Bacuri extraído com CO ₂ Supercrítico a 250 bar e 50°C.....	302
Tabela J.7	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Bacuri extraído com CO ₂ Supercrítico a 260 bar e 50°C.....	304
Tabela J.8	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Bacuri extraído com CO ₂ Supercrítico a 300 bar e 50°C.....	306
Tabela J.9	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Palmiste extraído com CO ₂ Supercrítico a 150 bar e 50°C.....	308
Tabela J.10	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Palmiste extraído com CO ₂ Supercrítico a 200 bar e 50° C.....	310
Tabela J.11	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Palmiste extraído com CO ₂ Supercrítico a 250 bar e 50°C.....	312
Tabela J.12	Composição em Triglicerídios (% <i>molar</i>) do Óleo de Maracujá extraído com CO ₂ Supercrítico a 260 bar e 60°C.....	314

NOMENCLATURA

$a = a_{ii} = a_{ij}$	- parâmetros do termo atrativo da EDE ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g}\cdot\text{mol}^2$)
\bar{a}_i	- parâmetro parcial molar (Eq. 4.37)
a_m	- parâmetro de misturas da EDE ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g}\cdot\text{mol}^2$)
A	- parâmetro das equações para pressão de vapor (Eq. 5.28), (Eq. 5.32), (Eq. 5.38)
$A^* = (aP)/(RT)^2$	- (Eq. 4.22), adimensional
A^E	- excesso da energia livre de Helmholtz
$b = b_{ii} = b_{ij}$	- parâmetros do termo repulsivo da EDE ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$)
\bar{b}_i	- parâmetro parcial molar (Eq. 4.38)
b_m	- parâmetro de mistura da EDE ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$)
B	- parâmetro das equações para pressão de vapor (Eq. 5.28), (Eq. 5.32), (Eq. 5.38)
$B^* = bP/RT$	- (Eq. 4.23), adimensional
B_m	- segundo coeficiente virial de mistura (Eq. 4.68)
C	- parâmetro das equações para pressão de vapor (Eq. 5.28), (Eq. 5.32), (Eq. 5.38)
ΔC_p^0	- calor específico
D	- parâmetro das equações para pressão de vapor (Eq. 5.28), (Eq. 5.38)
d_m	- parâmetro de mistura da EDE
e	- erro absoluto (Eq. H.1)
E_j	- erro relativo percentual (em módulo) (Eq. 6.4)
E_m	- média do erro relativo percentual (em módulo) (Eq. 6.5)
E_p	- erro padrão (Eq. H.4)
f_i^L, f_i^V	- fugacidades das fases líquida e vapor do componente i
$F.O$	- função objetivo (Eq. 6.28), (Eq. 6.29)
G^E	- excesso da energia livre de Gibbs
G_∞^E	- excesso da energia livre de Gibbs a pressão infinita
ΔG^0	- energia livre de Gibbs de vaporização
ΔH^0	- entalpia de vaporização
I_i	- potencial de ionização

$\sum I$	- soma dos percentuais dos ácidos graxos insaturados
K_i	- coeficiente de partição ou distribuição
$Ka_{ij}, Kb_{ij}, Kd_{ij}$	- parâmetros de interação binária da EDE
K_{ij}	- parâmetro de interação binária do segundo coeficiente virial
km	- função para cada EDE (Eq.4.16), (Eq. 4.25)
M	- massa molar ($g/gmol$)
NC	- número de carbonos
ND	- número de duplas ligações
NP	- número de partição
P	- pressão (bar)
P_c	- pressão crítica (bar)
P^s	- pressão de saturação
S	- desvio padrão (Eq.6.3), Eq. (H.3)
$\sum S$	- soma dos percentuais dos ácidos graxos saturados
% SSS	- teor de triessaturados
T	- temperatura (K)
T_b	- temperatura normal de ebulição (K)
T_c	- temperatura crítica (K)
u_i	- densidade reduzida para componentes puros
u	- densidade reduzida de mistura
u_c	- densidade combinada (Eq. 4.49)
V_c	- volume específico crítico (cm^3/g)
V^d	- volume molar do gás ideal ($cm^3/g-mol$)
V_m	- volume molar de mistura ($cm^3/g-mol$)
x_i, x_j	- fração molar da fase líquida de um componente
X_j	- erro relativo percentual (Eq. 6.1)
X_m	- média do erro relativo da estimativa de todas as frações molares (Eq. 6.30)
X_p	- média do erro absoluto (Eq. H.2)
X_{rm}	- média do erro relativo percentual (Eq. 6.2)
ΔX	- desvio médio absoluto da estimativa das frações molares da fase líquida
y_i, y_j	- fração molar da fase vapor de um componente

ΔY	- desvio médio absoluto da estimativa das frações molares da fase vapor
Z	- fator de compressibilidade
z_i	- fração molar do componente i em qualquer das duas fases, líquida ou vapor
CLDD	- modelo de composição local dependente da densidade
EDE	- equação de estado
HVM1	- regra de mistura de Huron & Vidal modificada do 1 ^o grau
HVM2	- regra de mistura de Huron & Vidal do 2 ^o grau
KM1	- regra combinada de Kwak & Mansoori
LCVM	- modelo baseado na combinação linear da regra de mistura de Huron & Vidal e Michelsen
Park	- regra combinada de Park <i>et alii</i>
PRSV	- equação de estado de Peng-Robinson modificada por Stryjeke & Vera
PSRK	- modelo Soave-Redlich-Kwong preditivo

LETRAS GREGAS

$\alpha_{i,j}$	- seletividade ou fator de separação
β	- parâmetro da Eq. (4.51)
ϵ_{ij}	- parâmetro da energia de interação entre as moléculas i e j
ϕ_i	- coeficiente de fugacidade do componente i puro
$\hat{\phi}_i$	- coeficiente de fugacidade do componente i na mistura
ϕ_m	- coeficiente de fugacidade de mistura
γ_i	- coeficiente de atividade do componente i
δ_{ij}	- distância intermolecular de interação entre duas moléculas
I_{ij}	- função potencial das interações entre as moléculas i e j
ω	- fator acêntrico

TESE DE DOUTORADO

AUTOR: Marilena Emmi Araújo

TÍTULO: Estudo do equilíbrio de fases para sistemas óleo vegetal /dióxido de carbono empregando a equação de Peng-Robinson

ORIENTADOR: Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

Depto. de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - Junho/1997

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o equilíbrio líquido-vapor de sistemas do tipo: constituintes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico usando a EDE de Peng-Robinson. Foram empregadas as regras de mistura de van der Waals e as regras combinadas: com dois parâmetros de interação binária e as com três parâmetros de interação binária de Kwak & Mansoori e de Park, Kwak & Mansoori. Foram também determinadas as variações das composições dos óleos de sementes oleaginosas da Amazônia com as condições de operação para a extração com CO₂ supercrítico entre 150 a 300 bar e 50°C e 60°C.

Foi desenvolvido um programa computacional em Delphi 1.0 (para Windows 3.11 ou superior) denominado EDEFLASH que possibilita o ajuste de dados experimentais e a predição do equilíbrio líquido-vapor na forma P-T flash.

Os dados publicados das propriedades físicas (*T_b*, *T_c*, *P_c*, pressão de vapor) dos ácidos carboxílicos/graxos e dos ésteres de ácidos carboxílicos/graxos foram utilizados para avaliar os diversos métodos preditivos. O método selecionado para a predição de *T_c* e *P_c* para os ácidos carboxílicos/graxos que possuem *T_b* experimental foi o de Constantinou & Gani e o de Somayajulu respectivamente; para a predição de *T_b*, *T_c*, *P_c* foi selecionado o método de Constantinou & Gani; e, para a predição do fator acêntrico (ω) foi o método indireto de Tu. Para os ésteres foi selecionado o método de Joback & Reid para *T_b* e *T_c* e para *P_c* o método de Constantinou & Gani. A correlação de Vetere foi selecionada para a predição de ω de ésteres de baixa massa molar e o método indireto de Tu para a predição de ω para a família de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Os resultados indicam que a equação de Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals e com as três diferentes regras combinadas, descrevem qualitativamente o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas estudados e que não há diferenças significativas entre as três regras combinadas.

Em geral, os teores dos ácidos graxos e dos triglicerídios que compoem os óleos de Cupuaçu, Bacuri, Palmiste e Maracujá extraídos com CO₂ supercrítico, apresentaram pequenas variações para a faixa de pressão estudada.

Palavras-chave: equações de estado, dióxido de carbono, equilíbrio líquido-vapor, óleo vegetal, ácidos graxos, maracujá, bacuri, cupuaçu, palmiste

DOCTORATE THESIS

AUTHOR: Marilena Emmi Araújo

TITLE: Phase equilibria study using the Peng-Robinson equation of state for systems: vegetable oil/carbon dioxide

MAJOR PROFESSOR: Maria Angela de Almeida Meireles

Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP - June/1997

ABSTRACT

This work is concerned with the prediction of the vapor-liquid equilibria using the Peng-Robinson EOS for systems: fat and oils related compounds/supercritical CO₂. The van der Waals mixing rules were employed with two binary interaction parameters. The combining rules proposed by Kwak & Mansoori and Park, Kwak & Mansoori that involve three binary interaction parameters were also used. It has also been studied the extraction of Amazon seed oils with carbon dioxide (pressures of 150-300 bar; temperatures of 50°C-60°C). The effects of the operational conditions on the fatty acids and triglycerides composition of the oils were investigated.

A software was developed using Delphi 1.0 for Windows to obtain the binary interaction parameters and for the vapor-liquid equilibria P-T flash calculation.

The published pure components' data (T_b , T_c , P_c and vapor pressure) of fatty acids and fatty acid esters were employed to evaluate the methods available for predictions of T_b , T_c and P_c . The Constantinou & Gani and the Somayajulu methods, using experimental values of T_b , were selected for the prediction of T_c and P_c , respectively. The Constantinou & Gani method was selected for the prediction of T_b , T_c and P_c , and the Tu method was selected for the prediction of the acentric factor of fatty acids. The Joback & Reid method was selected for the prediction of T_b and T_c , and the Constantinou & Gani for the prediction of P_c of fatty acid esters. The Vetere correlation was selected for the calculation of the acentric factor for low molecular weight fatty acid esters, and the Tu method for the fatty acid methyl esters' family.

The results show that the Peng-Robinson EOS with the van der Waals mixing rules with three combining rules were able to describe qualitatively the vapor-liquid equilibria of the systems studied. There were no significant differences among the three combining rules.

The composition in fatty acids and triglycerides of the oils of Cupuaçu, Bacuri, Palm Kernel and Passion fruit, extracted with CO₂ showed a slight variation for the pressure and temperature ranges studied.

Keywords: equation of state, carbon dioxide, vapor-liquid equilibria, vegetable oil, fatty acid, passion fruit, bacuri, cupuaçu, palm kernel

1 - INTRODUÇÃO

Nos dias atuais óleos e gorduras são reconhecidos por suas propriedades nutricionais, funcionais e organolépticas. São constituídos predominantemente de uma cadeia de triglicerídios e como constituintes em menores proporções, ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e outra pequena quantidade de outros constituintes não glicerídicos (tocoferóis, carotenóides, esteróis, etc..) e impurezas (BAILEY, 1979; DZIEZAK, 1989; AUGUSTO, 1988).

A produção mundial de óleos e gorduras em 1990 foi estimada em 80,6 Mton e está projetada para atingir no ano 2000, 105 Mton; e a produção mundial de ácidos graxos naturais em 1988 foi de 2,23 Mton e está projetada para atingir 2,86 Mton no ano 2000 (ALY & ASHOUR, 1992).

A extração de óleos vegetais convencional utiliza solvente orgânico (hexano) e consiste basicamente nas seguintes etapas: desintegração mecânica, prensagem e extração com solvente a altas temperaturas. Para se transformar estes óleos brutos em óleos comestíveis são necessário um conjunto de processos denominados de Refinação que engloba remoção de ácidos graxos livres, proteínas, fosfolipídios, substâncias coloidais, pigmentos, produtos de oxidação e substâncias voláteis.

Os resíduos de solvente inerentes a extração convencional tem se tornado cada vez mais inaceitáveis para produtos básicos usados para o consumo humano. Em virtude dessa demanda por produtos naturais verifica-se um considerável interesse na tecnologia do fluido supercrítico.

A extração com fluido supercrítico está baseado na volatilidade dos componentes (um efeito da destilação) com a interação molecular entre o soluto e o fluido supercrítico (um efeito da extração líquido-líquido). A facilidade de separação soluto-solvente, a baixa toxicidade, e a habilidade de variar o poder de solubilização,

fazem o uso do fluido supercrítico ser extremamente atrativo para as Indústrias de Alimentos e Farmacêutica.

O dióxido de carbono (CO₂) é o fluido supercrítico mais investigado como solvente, por ser de baixo custo, atóxico, não inflamável, obtido com abundância e com alta pureza. Possui uma temperatura crítica (31,05°C) baixa, sendo portanto o solvente ideal para a área de extração, refino e fracionamento de óleos e gorduras.

Nos anos 80 as pesquisas sobre a extração com CO₂ supercrítico de óleos e gorduras se concentravam em estudos sobre óleos vegetais quanto a composição do óleo, propriedades organolépticas e estabilidade oxidativa, principalmente de óleos de alto valor comercial (comestíveis). Basicamente estes estudos fazem comparação entre a extração com CO₂ supercrítico e o processo convencional com hexano. Paralelamente alguns estudos apresentavam dados de solubilidade dos óleos em CO₂ supercrítico (FRIEDRICH *et alii*, 1982; FRIEDRICH & PRYDE, 1984; LIST *et alii*, 1984a,b; ZHAO *et alii*, 1987).

Estudos mais recentes apresentam a extração supercrítica com aplicações para o refino (desodorização e deacidificação) de óleos comestíveis (ZIEGLER & LIAW, 1993); separação e fracionamento de ácidos graxos (BHARATH *et alii*, 1993); extração seletiva de triglicerídios (WELLS, 1990; NILSSON & HUDSON, 1993); como também o uso do CO₂ supercrítico associado a reações com enzimas para modificar triglicerídios e ésteres (ADSCHIRI *et alii*, 1992; SHISHIKURA *et alii*, 1994).

A Amazônia com sua riqueza de espécies, possui um enorme potencial como fonte de óleos vegetais. As fruteiras nativas, como o Cupuaçu e o Bacuri, de grande consumo na região pelo sabor inigualável de suas polpas; ao lado do Maracujá que foi introduzida e encontra na região plenas condições de cultivo, produzem grandes quantidades de sementes que são consideradas rejeitos das indústrias de suco concentrado, sorvetes e doces. Rejeitos estes que representam para o Cupuaçu, Bacuri e Maracujá 16%, 18% e 20% dos frutos, respectivamente; e que apresentam

rendimentos em óleos e gorduras vegetais em torno de 50%, 60% e 27% respectivamente.

Devido às características da extração supercrítica, dentre elas, a de proporcionar a obtenção de produtos isentos de solvente, é um processo que tem despertado o interesse para pesquisas visando a obtenção de produtos naturais de sementes oleaginosas da Amazônia.

Para o projeto da extração com fluido supercrítico são necessárias informações sobre: propriedades da matéria prima (sólido ou líquido), concentração do soluto na alimentação, taxa de produção desejada e as relações termodinâmicas e de transferência de massa entre o soluto e o solvente. Dentre as relações termodinâmicas, é de fundamental importância o conhecimento do equilíbrio de fases, nas condições de operação, que fornecem dados sobre a solubilidade e a seletividade dos solutos no solvente supercrítico.

Muitos trabalhos envolvendo o equilíbrio de fases estavam inicialmente relacionados às medidas de solubilidade de triglicerídios e ácidos graxos, ou seja, à composição da fase vapor (CHRASTILL, 1982; BAMBERGER *et alii*, 1988). No entanto, tem sido verificado por medidas experimentais, que uma grande quantidade de CO₂ se dissolve na fase líquida causando uma mudança em suas propriedades termodinâmicas (BHARATH *et alii*, 1992; KLEIN & SCHULZ, 1989). Portanto informações de ambas as fases são essenciais para o projeto do processo de separação e fracionamento com CO₂ supercrítico. Além dos dados de equilíbrio de fases de triglicerídios e ácidos graxos em CO₂ supercrítico, os dados de equilíbrio de ésteres de ácidos graxos também são importantes, visto que durante o fracionamento de um óleo, componentes graxos são obtidos para processamento futuro. Esses compostos são comumente separados como ésteres, não como ácidos ou glicerídios, devido a sua alta estabilidade e volatilidade. Portanto, ésteres metílicos e etílicos são compostos intermediários importantes para a produção de detergentes e produtos graxos com propriedades específicas, como são por exemplo os ácidos graxos chamados “essenciais” (ω -3).

O equilíbrio de fases em condições supercríticas pode ser determinado tanto através de experimentos, que são de custo elevado e requerem tempo, quanto por cálculos termodinâmicos. Os métodos de cálculo são úteis tanto para a correlação de dados experimentais quanto para a predição, reduzindo portanto o número de experimentos necessários.

Para o cálculo de propriedades de equilíbrio para a extração com fluido supercrítico dois tratamentos tem sido utilizados. O primeiro consiste no uso de uma expressão que relaciona a concentração do soluto na fase supercrítica com o parâmetro de solubilidade ou com a densidade do solvente, as chamadas equações empíricas. No segundo caso uma relação PVT, também chamada de equação de estado (EDE), é usada para o cálculo de todas as propriedades termodinâmicas do equilíbrio de fases, sendo a EDE do tipo cúbica de PENG & ROBINSON (1976), a mais utilizada.

Neste trabalho foi estudado o equilíbrio líquido-vapor de sistemas do tipo: constituintes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico usando a equação de estado de PENG-ROBINSON. Foram empregadas as regras de mistura de van der WAALS e três diferentes regras combinadas. Foram também determinadas as variações das composições dos óleos de sementes oleaginosas da Amazônia com as condições de operação (P,T) para a extração com CO₂ supercrítico.

No capítulo 2 são apresentados os objetivos específicos deste trabalho os quais descrevem as várias etapas de seu desenvolvimento.

No capítulo 3 é feita uma revisão bibliográfica das diversas aplicações da extração supercrítica para a produção e refino de óleos comestíveis e uma revisão bibliográfica sobre os dados experimentais de equilíbrio de fases de óleos vegetais e constituintes individuais de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico.

O capítulo 4 trata do desenvolvimento teórico e das aplicações das equações de estado cúbicas com diversas regras de mistura para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor incluindo revisão da literatura sobre o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes.

No capítulo 5 é feita uma revisão bibliográfica dos diversos métodos de predição e correlação de propriedades de substâncias puras.

No capítulo 6 são descritos os métodos e procedimentos para a avaliação dos métodos de estimativa de propriedades de componentes puros; e para a estimativa dos parâmetros de interação binária para as regras de mistura e regras combinadas utilizadas para os sistemas de constituintes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico. São descritos também os materiais e métodos utilizados para extração e análise cromatográfica dos óleos de sementes da Amazônia.

O capítulo 7 trata da apresentação e discussão dos resultados, divididos nas seguintes etapas: testes de confiabilidade e reprodutibilidade do programa desenvolvido; correlação dos dados experimentais dos sistemas binários pela EDE de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS e com três regras combinadas para a determinação dos parâmetros de interação binária; predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes com a equação de PENG-ROBINSON; e finalmente a determinação das composições em ácidos graxos e triglicerídios de óleos de sementes oleaginosas da Amazônia extraídos com CO₂ supercrítico.

O capítulo 8 trata das conclusões, ou melhor, das considerações finais quanto à aplicação da equação de estado de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS e com as regras combinadas com dois e três parâmetros de interação para sistemas de constituintes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico e de suas limitações.

2 - OBJETIVOS

2.1 - Objetivo Principal

- Estudo do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico com o uso da equação de estado cúbica de PENG-ROBINSON.

2.2 - Objetivos Específicos

- Avaliação dos métodos de predição de propriedades físicas de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos;
- Cálculo da pressão de vapor de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos pela equação de PENG-ROBINSON com diferentes funções de k_m , $k_m = f(\omega)$;
- Desenvolvimento de um programa computacional para determinação dos parâmetros de interação binária usando diferentes regras de mistura para a equação de estado de PENG-ROBINSON e para o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes;
- Avaliação das regras de mistura de van der WAALS com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária e com as regras combinadas com três parâmetros de interação binária de KWAK & MANSOORI (1986) e PARK *et alii* (1987) para o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas de constituintes de óleos e gorduras e CO₂ com a equação de PENG-ROBINSON;

- Extração com CO₂ supercrítico de óleos vegetais de sementes de frutos com ocorrência na Amazônia, para a determinação das seguintes variáveis:

- a) rendimento,
- b) vazão de CO₂,
- c) composição em ácidos graxos (por cromatografia gasosa),
- d) efeito das condições de operação (P,T) na composição em ácidos graxos,
- e) composição em triglicerídios através da associação da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com cálculo estatístico.
- f) efeito das condições de operação (P,T) na composição em triglicerídios.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Refino de Óleos Vegetais

Para transformar óleos brutos extraídos com hexano em óleos comestíveis é necessário um conjunto de processos denominados de Refinação, que pode ser química ou física. A refinação química do óleo consiste na degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização. Na refinação física a neutralização é substituída por destilação que se realiza simultaneamente com a desodorização (ANDERSEN, 1965; BERNARDINI, 1981).

Os óleos vegetais não refinados contém em média 5% de material não glicérico, sendo constituído principalmente por (AUGUSTO, 1988):

- fosfatídios: como lecitinas;
- esteróis: dentre eles estigmasterol e campesterol;
- álcoois graxos: encontram-se combinados com ácidos graxos como ceras;
- hidrocarbonetos: esqualeno;
- carotenos: principalmente β -caroteno;
- clorofilas;
- tocoferóis: alfa, beta, gama e delta-tocoferóis
- compostos odoríferos: cetonas, aldeídos, etc...;
- vitaminas lipossolúveis: pró-vitamina A, E e D;
- minerais: P, Na, Cu

A degomagem e a neutralização têm por finalidade a remoção de gomas, mucilagens e proteínas, hidratação de fosfatídios e a transformação de ácidos graxos livres em sabões. Na neutralização geralmente se usa soda cáustica, e outras operações físicas como centrifugação, obtendo-se óleo neutralizado e a borra (JAWAD *et alii*, 1983).

A etapa de branqueamento consiste em aquecimento do óleo neutralizado, adição de terra clarificante e agitação, em seguida resfriamento e filtração. Neste processo se eliminam as substâncias que dão cor e alguns pesticidas (BERNARDINI, 1981).

A desodorização tem por objetivo a remoção dos compostos odoríferos que conferem sabor e odor indesejáveis ao óleo, entre eles estão aldeídos, cetonas, ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, peróxidos e outros (LANDERS & RATHMANN, 1981). Isto é possível devido à grande diferença de volatilidade entre os triglicerídios e as substâncias odoríferas. A desodorização consiste na destilação por arraste a vapor a temperaturas acima de 200°C e vácuo em torno de 10 mmHg, sendo este vácuo para evitar a oxidação com oxigênio do ar e a hidrólise dos triglicerídios pela ação do vapor (MATTIL, 1964; DUDROW, 1983).

No processo de refino de óleos comestíveis acontecem perdas inevitáveis de alguns componentes. Por exemplo, para os tocoferóis, a perda no branqueamento está entre 14 a 48%; na desodorização entre 14 a 35%, na neutralização entre 5 a 20% e na hidrogenação entre 5 até 70% (BAUERNFEIND, 1980).

3.2 - Extração com Fluido Supercrítico

A aplicação da extração supercrítica, empregando o CO₂ como solvente, pode suprir várias dessas etapas do processo convencional de produção de óleos comestíveis, resultando através de um único processo em óleo e torta industrial totalmente livres de solvente, por simples descompressão; além do que devido às baixas temperaturas de operação não induzem a degradação térmica dos produtos.

Os princípios básicos e aplicações da tecnologia com fluido supercrítico tem sido descritos em algumas importantes publicações (Mc HUGH & KRUKONIS, 1986; KING & BOTT, 1993; BRUNNER, 1994).

Em geral a extração com fluido supercrítico de sementes oleaginosas (sólidos) consiste em duas etapas: a extração e a separação do extrato do solvente, conforme a Figura 3.1.

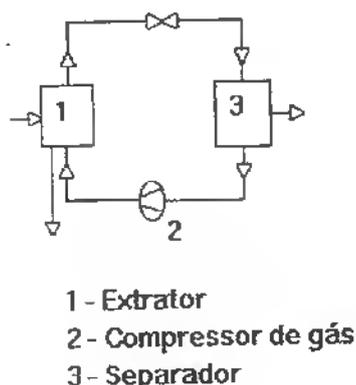


Figura 3.1 - Extração com Fluido Supercrítico em Único Estágio

Na extração o solvente supercrítico flui através de um leito fixo de partículas sólidas e dissolve os componentes extraíveis do sólido. O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente na entrada do leito fixo. O solvente e os componentes solúveis saem do extrator e alimentam o separador ou precipitador onde se separam os produtos do solvente supercrítico. O mais simples método para regeneração do solvente, consiste na redução da densidade por expansão (abaixamento da pressão), visto que a baixas densidades o poder de solubilização do solvente diminui e os produtos precipitam. Dentre as variáveis determinantes do processo estão as propriedades cinéticas (vazão do solvente, etc..) e poder de solubilização do solvente que dependem das condições de operação (P,T), do material sólido e do tipo de solvente (BRUNNER, 1994).

No processo de extração supercrítica em um único estágio (Figura 3.1) um ou mais compostos são separados da mistura. A extração de óleos vegetais de sementes oleaginosas pertence a este tipo de processo.

Para extração de diferentes componentes de uma mistura, a extração em vários estágios, para fatores de separação (Eq. 4.119) não muito altos pode produzir diferentes produtos. Na extração em múltiplos estágios (Figura 3.2), tanto as condições de extração (P,T) quanto as condições de separação (P,T) podem variar em cada estágio, então diferentes componentes da mistura são extraídos ou depositados um após o outro. Através de sucessivas reduções na pressão e aumento de temperatura, diferentes frações são separadas de acordo com suas volatilidades ou suas solubilidades no solvente supercrítico. Exemplos de aplicação deste tipo de processo são o refino e o fracionamento de óleos comestíveis (BRUNNER, 1994).

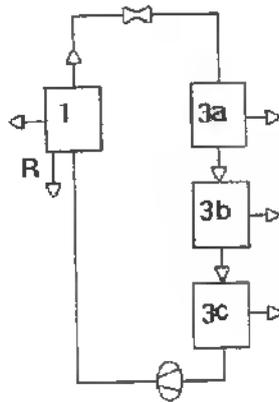


Figura 3.2 - Extração com Fluido Supercrítico em Múltiplos Estágios

Com baixos fatores de separação, a extração com fluido supercrítico pode ser eficiente para operação contínua de separação em contra-corrente (Figura 3.3). Nesta forma, a extração supercrítica é comparável ao processo de extração líquido-líquido. Exemplos deste tipo de separação incluem a separação de mono e diglicerídios, separação de ácidos graxos e separação de tocoferóis (PETER, 1984; BRUNNER, 1994).

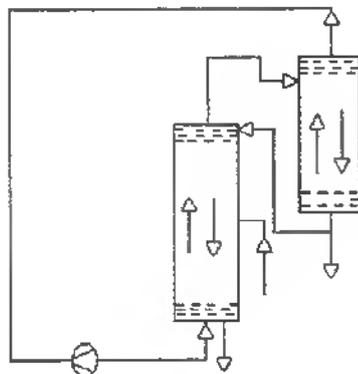


Figura 3.3 - Extração com Fluido Supercrítico em Contra-Corrente

Dentre as vantagens da operação em contra-corrente para uma separação estão: redução da quantidade de solvente necessária e possibilidade da obtenção de altas concentrações de extrato no solvente e baixa concentração residual no refinado em comparação com o processo em um único estágio ou em múltiplos estágios. A extração em contra-corrente é portanto útil para separações com alto fator de separação. Porém, a operação em contra-corrente é absolutamente necessária para atingir uma razoável separação entre duas substâncias com um fator de separação relativamente baixo.

3.3 - Extração de Óleos e Gorduras com Fluido Supercrítico

O considerável interesse no desenvolvimento da extração com CO_2 supercrítico pela indústria de óleos e gorduras tem sido demonstrado através de inúmeras publicações que envolvem o assunto. Nas pesquisas iniciais sobre a aplicação da extração supercrítica de sementes oleaginosas utilizando o CO_2 como solvente, foram estudados o impacto das condições de operação do processo (T,P) e do estado da matéria prima (moída, flocos) em relação à qualidade do produto final (sabor, aparência e cor), quando comparados ao processo convencional.

Foi verificado para os óleos de soja, girassol e colza que o rendimento, cor, sabor e odor dos óleos extraídos com CO₂ supercrítico são dependentes da pressão e da temperatura de extração bem como do tamanho e da forma das partículas das sementes (STAHL *et alii*, 1980). Em estudos com a soja em CO₂ supercrítico a pressões entre 200 e 600 bar e 50°C, foram obtidos óleos mais claros com menor conteúdo em ferro e com 1/10 de fósforo quando comparados com o óleo extraído com hexano. O óleo refinado obtido por processo convencional e o óleo extraído com CO₂ supercrítico apresentaram inicialmente odor e aroma equivalentes que se mantiveram após 4 dias de armazenamento a 60°C (FRIEDRICH *et alii*, 1982; FRIEDRICH & PRYDE, 1984).

Os óleos de germe e farelo de trigo e algodão foram comparados com o óleo obtido pelo processo convencional, os primeiros apresentaram óleos mais claros e com maior teor de tocoferol e o óleo de algodão apresentou baixo teor de gossipol quando extraídos com CO₂ supercrítico.

A extração com CO₂ supercrítico do óleo de colza foi estudada por diversos autores. BULLEY *et alii* (1984) e EGGERS (1985) desenvolveram um modelo para determinar a concentração do óleo nas fases sólido e solvente. FATTORI *et alii* (1988) estudaram diversas condições de pré-tratamento das sementes de canola, obtendo altos rendimentos em triglicerídios porém os fosfolipídios não foram extraídos. Resultados similares foram descritos por FRIEDRICH & PRYDE (1984), CHRISTIANSON *et alii* (1984) e LIST *et alii* (1984) quando extraíram os óleos de soja, trigo e algodão com CO₂ supercrítico, sugerindo a eliminação da etapa de degomagem do processo convencional de refino de óleos crus.

Resultados de outros estudos descrevem que o óleo cru de soja extraído com CO₂ supercrítico alimentado a um desodorizador contínuo de laboratório resultou em um óleo de boa qualidade, sabor estável e cor clara, podendo portanto eliminar as etapas de degomagem, refino cáustico e branqueamento (BITNER *et alii*, 1986).

DAKOVIC *et alii* (1989) extraíram os óleos de colza, soja e girassol com CO₂ supercrítico em uma planta piloto com condições de operação de 500 bar e 60°C e de separação a 60 bar e 22°C, e compararam a qualidade dos óleos com o obtido pelo processo convencional. Obtiveram óleos mais claros e concluíram que os pigmentos ficaram na torta. A cor do óleo cru de girassol obtida com CO₂ supercrítico foi próxima a de um óleo refinado. A quantidade de carotenóides no óleo cru de soja foi consideravelmente menor que no processo convencional, demonstrando a seletividade do CO₂ como solvente, visto que em grande parte os pigmentos não foram extraídos, não sendo também verificada a presença de fosfatídios no óleo cru. Em geral a matéria insaponificável nestas amostras foi consideravelmente menor que nos óleos obtidos pelo processo convencional.

A recuperação dos fosfatídios do resíduo da degomagem do óleo de soja, tem sido estudada devido a importante aplicação destes compostos como agentes emulsificantes. HEIGEL & HUESCHENS (1983) patentearam a extração com CO₂ supercrítico para produção de lecitina crua de soja, que contém 30% de óleo. A 400 bar e 60°C por 4 horas, obtiveram a lecitina sólida de cor amarelo claro. Sendo totalmente isento de solvente, este produto pode ser usado diretamente para aplicações comerciais, e suas propriedades físicas, como aroma e cor são melhores do que quando produzidos por processo convencional. PETER *et alii* (1985) desenvolveram um processo de extração com CO₂ supercrítico para remover o óleo da lecitina crua de soja obtendo um produto amarelo claro (citado por DUNFORT & TEMELLI, 1995).

A adição de cosolvente tem sido sugerida para a extração de fosfatídios com CO₂ supercrítico de sementes oleaginosas. TEMELLI (1992) e DUNFORT & TEMELLI (1995) extraíram óleo e fosfatídios das sementes de canola (variedade de colza com baixo teor de ácido erúico) em um processo em duas etapas com adição de 5% de etanol, obtendo a máxima solubilidade a 620 bar e 70°C.

A baixa estabilidade oxidativa dos óleos extraídos com CO₂ supercrítico foi atribuída aos baixos teores de fosfatídios (FRIEDRICH *et alii*, 1982 ; LIST & FRIEDRICH, 1985). Porém, CALVO *et alii* (1994) sugeriram que a baixa estabilidade

oxidativa pode estar associada com etapas do processo de extração. Estudaram o comportamento do óleo de girassol com adição de antioxidantes como lecitina e tocoferol quando submetido a extração com CO₂ supercrítico. O óleo extraído também apresentou baixa estabilidade oxidativa; os autores concluíram que o responsável foi a presença de traços de oxigênio no solvente (CO₂), possibilitando a oxidação dos triglicerídios do óleo durante o processo de extração.

A desacidificação e desodorização do óleo cru de amendoim com CO₂ supercrítico foi estudada experimentalmente em escala piloto obtendo os melhores resultados a 200 bar e 47°C. Os parâmetros determinados para o processo foram os coeficientes de distribuição dos ácidos graxos livres e dos componentes responsáveis pelo aroma do óleo de amendoim (pirazinas). Para os componentes do aroma o coeficiente de distribuição diminuiu com o aumento da pressão e temperatura, enquanto que para os ácidos graxos livres aumentou com o aumento de P e T (ZIEGLER & LIAW, 1993).

NIKOLOV *et alii* (1992) estudaram a possibilidade de aplicar o processo de extração com CO₂ supercrítico para desacidificação de óleo de soja cru e remoção de sabores indesejáveis da farinha de soja. Comparando as isotermas de solubilidade dos ácidos graxos e do óleo vegetal, os autores concluíram ser possível desacidificar o óleo vegetal, ou seja, separar os ácidos graxos livres, a pressões entre 150 - 200 bar e temperaturas acima de 50°C podendo resultar em maior seletividade para os ácidos graxos do que para o óleo vegetal.

Em 1995, MAHESHWARI *et alii* estudaram a eficiência da remoção dos sabores indesejáveis da proteína de soja utilizando CO₂ líquido (subcrítico), CO₂ supercrítico e CO₂ supercrítico com 5 % de etanol como cosolvente. Em geral, o CO₂ líquido foi o menos eficiente na remoção de compostos indesejáveis ao sabor (aldeídos, cetonas e alcóois). A adição de etanol como cosolvente não aumentou a eficiência na remoção dos sabores indesejáveis e o CO₂ supercrítico foi o fluido mais eficiente.

Embora esteja comprovada a obtenção de produtos de melhor qualidade e a substituição de várias etapas do processo de refino de óleos comestíveis, o processo de extração com CO₂ supercrítico não é ainda largamente usado industrialmente, devido ao fato da operação exigir alto investimento e alto custo de operação, além de apresentar dificuldades para operação em processo contínuo. Recentemente tem-se notícias de duas aplicações industriais no processamento de óleos e gorduras: a extração de óleo de milho por uma indústria do Japão e a extração de ácidos graxos da cevada por uma indústria na Alemanha, ambas de capacidade não divulgada (SUTTER *et alii*, 1994).

3.4 - Separação e Fracionamento com CO₂ Supercrítico

O poder de fracionamento do CO₂ supercrítico foi demonstrado também em vários casos como a separação de alquil esterés derivados de óleo de peixe (KRUKONIS, 1988; NILSSON *et alii*, 1986; NILSSON *et alii*, 1988; RIZVI *et alii*, 1988) e a remoção de mono e diglicerídios de triglicerídios (NILSSON *et alii*, 1991). Também podemos citar a separação de tocoferóis de subprodutos da produção de óleo de soja refinado (BRUNNER *et alii*, 1991).

Recentemente os óleos de peixe têm atraído o interesse comercial e acadêmico como uma fonte de ácidos graxos polinsaturados, particularmente o ácido eicosapentaenóico, EPA (C20:5 ω3)¹ e ácido docosahexaenóico, DHA (C22:6 ω3)¹, os quais são reportados na literatura como apresentando potencial vantagens terapêuticas e nutricionais (KINSELLA, 1986; KINSELLA *et alii*, 1990; BELDA & POURCHET-CAMPOS, 1991). Esses ácidos ocorrem naturalmente, mas suas concentrações são

¹ - primeiro número representa o número de carbonos na cadeia
- segundo número representa o número de ligações duplas
- ω-3 - a primeira ligação dupla se localiza no terceiro carbono a contar da extremidade metílica da cadeia

geralmente muito baixas (em torno de 25%), além do que os óleos de peixe contém numerosos outros ácidos graxos. A separação de ácidos graxos usando a destilação a vácuo convencional necessita de temperaturas relativamente altas onde alguma decomposição ou degradação pode ocorrer. Todos esses estudos têm estimulado considerável interesse no desenvolvimento de métodos mais eficientes para concentrar ácidos graxos polinsaturados w-3 dos óleos marinhos. A extração com CO₂ supercrítico oferece grandes possibilidades de concentrar seletivamente estes ácidos graxos, quando o óleo é esterificado e o processo de fracionamento é empregado para separar os ésteres etílico ou metílico do óleo de peixe.

NILSSON *et alii* (1988) utilizaram o CO₂ supercrítico para fracionar ésteres etílicos derivados de óleo de peixe a pressões de 150 e 170 bar em uma coluna de extração separada em zonas de temperaturas (em ordem crescente), entre 313,15 a 373,15 K. A introdução de um perfil de temperatura na coluna resultou em operação análoga a uma coluna de retificação para destilação fracionada convencional. A cada temperatura foram retiradas frações de ésteres de ácidos graxos e determinada a composição, obtendo-se assim um perfil de concentração. Os autores verificaram que a separação dos ésteres etílicos ocorreu primeiramente pelo número de carbonos, desta maneira limitando o grau em que os ésteres etílicos de EPA e DHA possam ser concentrados, ou seja, não foi possível efetuar uma clara separação de ésteres de ácidos graxos diferindo somente no grau de insaturação. Vale ressaltar que resultados similares foram obtidos por EISENBACH (1984) com ésteres etílicos de óleo de peixe em um processo em batelada com CO₂ supercrítico. NILSSON *et alii* (1988) finalmente sugerem que um processo contínuo em contracorrente como o utilizado por KRUKONIS (1988) em vez de um processo em batelada possa ser capaz de separar ésteres de igual comprimento de cadeia.

KRUKONIS (1988) desenvolveu um processo em escala piloto de extração em contracorrente com CO₂ supercrítico para separar e concentrar os ésteres etílicos w-3 de óleo de peixe. Uma corrente de ésteres etílicos de ácidos graxos é alimentada na

primeira coluna de extração de um sistema composto por duas colunas, onde a separação entre os componentes mais leves que o C-20 e a combinação C-20/C-22 é feita. A corrente C-20/C-22 saindo do fundo da coluna 1 é bombeada para a coluna 2 onde os C-20 e C-22 são separados. O autor apresenta um fluxograma do processo mas, infelizmente, não cita as condições de pressão e temperatura para a separação, somente descreve “que dependendo das condições de operação (P, T, vazão de solvente, refluxo dos ésteres condensados que retornam a cada coluna) e outros fatores, a concentração e rendimento de EPA e DHA podem ser obtidos tão alto quanto desejado nas respectivas correntes”.

BONDIOLI *et alii* (1992) estudaram o refino do óleo de oliva em uma planta piloto de extração contínua em contracorrente com CO₂ supercrítico. A coluna de extração foi dividida em três seções com diferentes temperaturas. O fluxo de CO₂ foi direcionado do fundo para o topo da coluna de extração e o óleo cru de oliva foi alimentado no meio da coluna. O produto de topo foi separado do CO₂ em um separador a 50 bar e 313,15 K. O objetivo do trabalho foi definir as condições ótimas de pressão, temperatura e vazão de solvente para que pudessem maximizar a separação dos ácidos graxos livres do óleo de oliva, produzindo portanto óleo refinado. O gradiente de temperatura mais favorável à separação foi 323,15/313,15/303,15 K a 130 bar a uma razão de 100 kg de CO₂/kg óleo.

3.5- Solubilidade de Óleos Vegetais em CO₂ Supercrítico

Para os sistemas do tipo CO₂/óleo vegetal, as informações experimentais encontradas na literatura são dados de solubilidade e/ou de equilíbrio líquido/vapor, considerando o sistema como pseudobinário, ou seja, a composição de equilíbrio do soluto (óleo vegetal) no solvente e não a composição de equilíbrio dos constituintes do óleo. Vale ressaltar que alguns desses dados de solubilidade foram determinados através da etapa constante das curvas de extração (FRIEDRICH *et alii*, 1984;

CHRISTIANSON *et alii*, 1984; QUIRIN, 1982). No Anexo A estão listadas as referências dos dados encontrados na literatura, incluindo faixa de pressão e temperatura.

3.6 - Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Componentes de Óleos e Gorduras

Devido ao interesse pelo processo de extração com fluido supercrítico algumas importantes revisões surgiram na literatura. FORNARI *et alii* (1990) descreveram métodos de medidas experimentais de equilíbrio de fases a altas pressões e sobre dados de equilíbrio em diversos solventes em condições supercríticas no período entre 1978 e 1987. DOHRN & BRUNNER (1995) apresentaram revisão sobre dados de equilíbrio de fases a altas pressões durante o período de 1988 e 1993.

Em recente publicação, STABY & MOLLERUP (1993a) apresentaram uma revisão sobre dados experimentais de solubilidade e equilíbrio de fases de componentes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico. Pode-se verificar que, apesar de inúmeras pesquisas desenvolvidas para estudar o comportamento do equilíbrio de fases de componentes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico, muitas das informações estão restritas a dados de solubilidade, ou seja, somente a composição da fase vapor dos sistemas binários CO₂ /ác. graxos, CO₂/triglicerídeos e CO₂/ésteres de ác. graxos (CHRASTILL, 1982; BAMBERGER *et alii*,1988; IWAI *et alii*, 1991; NILSSON *et alii*,1991; MAHESHWARI *et alii*,1992). Especificamente sobre dados de equilíbrio líquido/vapor para esses sistemas pode-se citar as publicações de BHARATH *et alii* (1992), YAU *et alii* (1993) e BHARATH *et alii* (1993).

Raros diagramas de fases ou solubilidade de sistemas multicomponentes em CO₂ supercrítico têm sido publicados na literatura, principalmente envolvendo componentes de óleos e gorduras. Dentre eles constam dados de solubilidade de

mistura de ácidos graxos (ZOU *et alii*, 1990; BRUNETTI *et alii*, 1989) e dados de solubilidade de mistura de triglicerídeos (BAMBERGER *et alii*, 1988; NILSSON & HUDSON, 1993). STABY *et alii* (1993) mediram dados de equilíbrio de fases de ésteres etílicos de óleo de peixe em CO₂ supercrítico e apresentaram tanto dados do sistema CO₂/mistura de ésteres etílicos como também da composição dos componentes individuais a pressões entre 20 e 220 bar e temperaturas entre 283,2 K e 343,2 K.

No Anexo B estão listadas as referências para os dados experimentais de equilíbrio de fases e/ou solubilidade em CO₂ supercrítico de ácidos graxos, triglicerídios e ésteres de ácidos graxos, incluindo dados ternários e quaternários, com as respectivas faixas de pressão e temperatura.

4 - EQUILÍBRIO DE FASES

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

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

$$f_i^V = f_i^L \quad (4.1)$$

O tratamento $\gamma - \phi$ (VAN NESS & ABBOTT, 1982) utiliza para a fugacidade da fase vapor o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) calculado através de uma equação de estado e para a fase líquida, a fugacidade é calculada através de um modelo para o coeficiente de atividade (γ_i).

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

A condição para o equilíbrio líquido-vapor aplicando uma equação de estado (EDE) para ambas as fases e dada por:

$$y_i \phi_i^V = x_i \phi_i^L \quad (4.2)$$

“Apesar de aparentemente, as equações de estado cúbicas, não poderem representar simultaneamente todas as funções termodinâmicas com a desejada precisão, a simplicidade e praticidade dessas equações, são um estímulo para pesquisas objetivando o refinamento do cálculo do equilíbrio de fases e, podem ser tratadas como uma conveniente ferramenta de engenharia devido a capacidade de representar com confiabilidade o comportamento de ambas as fases líquida e vapor”. (ANDERKO, 1990)

4.1 - Equações de Estado (EDE)

Genericamente as equações de estado cúbicas derivam da equação de van der WAALS

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (4.3)$$

onde

$$\frac{RT}{V-b} \Rightarrow \text{termo repulsivo}$$

$$\frac{a}{V^2} \Rightarrow \text{termo atrativo}$$

A maioria dos estudos para melhorar a representação das propriedades termodinâmicas pelas equações de estado cúbicas estão baseados nas seguintes modificações :

- forma funcional (termo atrativo ou repulsivo);
- dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo;
- regras de mistura.

As equações de estado cúbicas mais utilizadas são as de REDLICH & KWONG (1949), SOAVE (1972) e de PENG & ROBINSON (1976), que derivam da teoria de van der WAALS por modificações propostas no termo atrativo, descritas a seguir

Redlich-Kwong (RK)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/T^{0,5}}{V(V+b)} \quad (4.4)$$

Soave -Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (4.5)$$

Peng-Robinson (PR)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.6)$$

A forma da dependência do parâmetro a do termo atrativo com a temperatura proposta por SOAVE proporcionou uma descrição mais adequada do comportamento da fase líquida e da pressão de vapor e a modificação proposta por PENG-ROBINSON proporciona a predição de melhores valores de densidade de líquidos.

Os parâmetros a e b para as substâncias puras são determinados a partir do critério de estabilidade no ponto crítico dados por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (4.8)$$

Aplicando as condições (Eqs. 4.7 e 4.8) para as equações de estado de SOAVE e PENG-ROBINSON obtém-se as seguintes equações:

Soave

$$a(T_c) = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.9)$$

$$b = \frac{0,08664 R T_c}{P_c} \quad (4.10)$$

Peng-Robinson

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4.11)$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (4.12)$$

A dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo é fundamental para a reprodução da pressão de vapor. A forma de dependência do parâmetro a para a equação de PENG-ROBINSON é a mesma proposta por SOAVE (1972) e dada por:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (4.13)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left\{ 1 + km \left[1 - (T_r)^{1/2} \right] \right\}^2 \quad (4.14)$$

Soave (1972)

$$km = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (4.15)$$

Peng- Robinson (1976)

$$km = 0,37464 + 1,54226.\omega - 0,26992.\omega^2 \quad (4.16)$$

As constantes das Eqs. (4.15) e (4.16) são obtidas através de dados de pressão de vapor usando a condição de equilíbrio de fases para uma substância pura, ou seja, a igualdade das fugacidades em ambas as fases, Eq. (4.2), aplicada à equação de estado. Os coeficientes de fugacidades são calculados através da seguinte relação termodinâmica (PRAUSNITZ *et alii*, 1986)

$$\ln\phi_i = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - N \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{T, N_j} \right] dV - \ln Z \quad (4.17)$$

Substituindo as Eqs. (4.5) e (4.6) na Eq. (4.17), obtém-se as equações para os coeficientes de fugacidades das equações de estado de SOAVE (Eq. 4.18) e de PENG-ROBINSON (Eq. 4.20) descritas a seguir

Soave

$$\ln\left(\frac{f_i}{P}\right) = \ln\phi_i = Z - 1 - \ln(Z - \hat{B}) - \frac{A^*}{B^*} \ln\left(\frac{Z + B^*}{Z}\right) \quad (4.18)$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A^* - B^* - \hat{B}^2) - \hat{A}\hat{B} = 0 \quad (4.19)$$

Peng- Robinson

$$\ln\left(\frac{f_i}{P}\right) = \ln\phi_i = Z - 1 - \ln(Z - \hat{B}) + \ln\left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})\hat{B}^*}{Z + (1 - \sqrt{2})\hat{B}^*}\right] \quad (4.20)$$

$$Z^3 + Z^2(B^* - 1) + Z(A^* - 3\hat{B}^2 - 2\hat{B}) + (\hat{B}^3 + \hat{B}^2 - \hat{A}\hat{B}) = 0 \quad (4.21)$$

$$\hat{A}^* = \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \quad (4.22)$$

$$\hat{B}^* = \frac{bP}{RT} \quad (4.23)$$

As Eqs. (4.19) e (4.21) são as soluções das equações de estado cúbicas (Eqs. 4.5 e 4.6) em função do fator de compressibilidade ($Z = PV/RT$).

SOAVE (1972) determinou as constantes da Eq. (4.15) através de dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos gerados pela equação de Antoine a pressão reduzida (P_r) correspondente e a temperatura reduzida (T_r) igual a 0,7. A determinação das constantes da Eq. (4.16) por PENG & ROBINSON (1976) foi realizada através de dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos de baixa massa molar e gases (N_2 , CO_2 , H_2S) do ponto normal de ebulição até o ponto crítico cobrindo uma faixa de fator acêntrico (ω) entre $0 < \omega < 0,5$.

GRABOSKI & DAUBERT (1978) reavaliaram as constantes da equação de km de SOAVE (Eq. 4.15), baseado em um banco de dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos mais amplo, obtendo:

$$km = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,1561\omega^2 \quad (4.24)$$

Em 1978, ROBINSON & PENG (citado por DANESH *et alii*, 1995) determinaram outra equação para km , para a equação de PENG-ROBINSON, baseado em dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos de alta massa molar cobrindo a faixa de fator acêntrico entre $0,2 < \omega < 2$ obtendo:

$$km = 0,3796 + 1,485\omega - 0,1644\omega^2 + 0,01667\omega^3 \quad (4.25)$$

Segundo ROBINSON *et alii* (1985) a Eq. (4.25) apresenta os mesmos valores para km quando calculados pela equação original (4.16) para $0 < \omega < 0,5$.

SOAVE (1993) propôs uma nova forma para expressão $\alpha(T)$, a qual foi aplicada à equação de SOAVE para correlacionar dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos de alta massa molar, gerados pela equação de LEE & KESLER (1975):

$$\alpha(Tr) = 1 + m(1 - Tr) + n(1 - \sqrt{Tr})^2 \quad (4.26)$$

$$m = 0.484 + 1.515\omega - 0.044\omega^2 \quad (4.27)$$

$$n = 2.756m - 0.700 \quad (4.28)$$

DARIDON *et alii* (1993) utilizaram a forma de $\alpha(Tr, \omega)$ proposta por TREBBLE & BISHNOI (1987) (Eq. 4.29) para melhorar a predição da pressão de vapor da equação de PENG-ROBINSON para alcanos de baixa e alta massa molar, água e CO₂, resultando em:

$$\alpha(Tr, \omega) = \exp[km(1 - Tr)] \quad (4.29)$$

$$km = 0,418 + 1,58\omega - 0,580\omega^2 \quad \text{quando } \omega \leq 0,4 \quad (4.30)$$

$$km = 0,212 + 2,20\omega - 0,831\omega^2 \quad \text{quando } \omega \geq 0,4 \quad (4.31)$$

Diversas modificações têm sido propostas na literatura para a dependência do parâmetro a com a temperatura, ou seja $\alpha(T)$, com o objetivo de melhorar a estimativa da pressão de vapor, às custas do aparecimento de parâmetros (adicionais) na equação de estado. Os novos parâmetros são ajustados a dados de pressão de vapor, sendo específicos para cada substância e para cada EDE. As modificações mais utilizadas são de MATHIAS & COPERMAN (1983) com três parâmetros (Eq.4.32) e STRYJEK & VERA (1986a, 1986b) com um parâmetro (Eqs.4.33 a 4.35). ANDERKO (1990) apresenta uma revisão e análise sobre estas modificações.

Mathias e Coperman

$$\alpha(T) = \left[1 + C1(1 - \sqrt{Tr}) + C2(1 - \sqrt{Tr})^2 + C3(1 - \sqrt{Tr})^3 \right] \quad (4.32)$$

Stryjek e Vera

$$\alpha(T) = \left[1 + k(1 - \sqrt{Tr}) \right]^2 \quad (4.33)$$

$$k = k_0 + k_1(1 + \sqrt{Tr})(0,7 - Tr) \quad (4.34)$$

$$k_0 = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,1713184\omega^2 + 0,0196557\omega^3 \quad (4.35)$$

4.2 - Regras de Mistura

O cálculo do equilíbrio de fases de misturas com equações de estado é realizado através de regras de mistura, que são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b da equação de estado. Existem diversas regras de mistura cuja complexidade aumenta com o caráter não-ideal do sistema estudado.

A equação para o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura de duas ou mais substâncias, é obtida aplicando a Eq. (4.17) na equação de estado, e para a equação de PENG-ROBINSON é dada por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{\bar{b}_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - \hat{B}) + \frac{A^*}{2\sqrt{2}B^*} \left(\frac{\bar{a}_i}{a_m} - \frac{\bar{b}_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B^*}{Z + (1 - \sqrt{2})B^*} \right) \quad (4.36)$$

onde: a_m e b_m são os parâmetros de mistura e \bar{a}_i e \bar{b}_i são quantidades parciais molares que dependem da regra de mistura utilizada e calculadas por:

$$\bar{a}_i = \left[\frac{\partial n a_m}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (4.37)$$

$$\bar{b}_i = \left[\frac{\partial nb_m}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (4.38)$$

4.2.1 - Regras de Mistura de van der WAALS

As regras de mistura de van der WAALS são quadráticas na composição e tem a seguinte forma:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4.39)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (4.40)$$

As regras combinadas para os parâmetros cruzados a_{ij} e b_{ij} , utilizadas na literatura, são obtidas a partir das regras combinadas de Lorentz-Berthelot, onde:

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - K a_{ij}) \quad (4.41)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} \quad (4.42)$$

O desenvolvimento teórico para a obtenção das regras de mistura de van der WAALS (Eqs. 4.39 e 4.40), e das regras combinadas para os parâmetros cruzados (Eqs. 4.41 e 4.42), está descrito no item 4.2.4.

Substituindo a Eq. (4.42) na Eq. (4.40) a equação de b_m se transforma na regra de mistura linear $b_m = \sum x_i b_{ii}$ (ABBOT & VAN NESS, 1982).

A modificação mais simples que pode ser aplicada à regra de mistura de van der WAALS é a utilização de dois parâmetros de interação binária nas regras combinadas apresentadas a seguir

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{1/2}(1 - Ka_{ij}) \quad (4.43)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2}(1 - Kb_{ij}) \quad (4.44)$$

onde:

Ka_{ij} e Kb_{ij} são parâmetros de interação binária, obtidos através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases.

Para o cálculo do equilíbrio de fases de sistemas contendo somente componentes apolares, as regras de mistura quadráticas de van der WAALS com um parâmetro de interação binária ajustam adequadamente.

4.2.2 - Regras de Mistura para Equação de Estado Geradas por Incorporação de Modelos do Excesso da Energia Livre de Gibbs, os chamados Modelos EDE/ G^E

Os métodos combinando modelos de G^E e parâmetros das equações de estado são equivalentes a expressar o parâmetro cruzado a_{ij} de uma equação de estado por uma adequada função da composição.

Uma alternativa para desenvolver regras de mistura está em combinar modelos de energia livre com equações de estado como foi sugerido pela primeira vez por HURON & VIDAL (1979). O desenvolvimento da regra de mistura está baseado no fato de que se uma EDE pode descrever as propriedades dos componentes puros e de mistura em um mesmo estado físico (ex. líquido) a uma dada temperatura e pressão,

por outro lado, o excesso da energia livre de Gibbs (G^E) pode ser calculado através da equação que relaciona (G^E) com o coeficiente de fugacidade (ϕ) que por sua vez pode ser calculado por uma EDE, ou seja (PRAUSNITZ *et alii*, 1986):

$$G^E = RT(\ln\phi_m - \sum x_i \ln\phi_i) \quad (4.45)$$

ϕ_m = coeficiente de fugacidade da mistura

ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente i puro

HURON & VIDAL utilizaram a EDE de SOAVE-REDLICH-KWONG (SRK) para relacionar o coeficiente de fugacidade com G^E usando a Eq. (4.45). Para a determinação de uma relação explícita entre os parâmetros a e b da EDE em relação aos parâmetros do modelo de G^E os autores consideraram o valor de G^E a pressão infinita onde $V=b$ obtendo:

$$\frac{a}{b} = \sum \frac{x_i a_{ij}}{b_{ij}} - \frac{G_\infty^E}{\ln 2} \quad (4.46)$$

O termo $\ln 2$ é característico da equação de SRK. Para o parâmetro b , utilizaram a regra de mistura linear ($b = \sum b_{ij} x_i$). HURON & VIDAL utilizaram o modelo NRTL para G^E (RENON & PRAUSNITZ, 1968) na regra de mistura para o parâmetro a . Ou seja, a consideração do desenvolvimento de HURON & VIDAL é de que o excesso da energia livre de Gibbs (G^E) obtido através de uma EDE a pressão infinita é igual àquele calculado através de um modelo de G^E ou modelo para o coeficiente de atividade.

No entanto a regra de mistura de HURON & VIDAL apresenta algumas dificuldades. Por exemplo, esta regra de mistura não teve sucesso em descrever misturas de hidrocarbonetos apolares, sistemas estes tradicionalmente representados com EDE e regras de mistura de van der WAALS. Isto torna-se um problema quando

uma mistura multicomponente contém tanto componentes polares quanto apolares, visto que todas as espécies devem ser representadas pela mesma regra de mistura. A regra de mistura de HURON & VIDAL também apresenta algumas inconsistências. Não satisfaz a dependência quadrática da composição requerida para o segundo coeficiente virial. Além do que usa o modelo de G^E a pressão infinita, apesar desses modelos serem desenvolvidos a baixas pressões e portanto impossibilita o uso dos parâmetros de modelos de G^E já existentes que são baseados em informações do equilíbrio líquido vapor a baixas pressões.

Alguns estudos foram desenvolvidos para modificar o limite da pressão infinita da regra de mistura de HURON & VIDAL (MOLLERUP, 1986; SCHWARTZENTRUBER *et alii*, 1986; MICHELSEN, 1990a,b; HEIDEMANN & KOKAL, 1990; DAHL & MICHELSEN, 1990). Nestes casos o volume líquido aparece nas regras de mistura, mas é calculado no limite de pressão zero onde a EDE torna-se quadrática, e uma solução simples é obtida.

MOLLERUP (1986) obteve uma relação explícita entre os parâmetros da EDE com G^E , considerando o valor de G^E a pressão no limite zero e $b \neq V$. Aplicando a condição $P=0$ a equação de van der WAALS tem a seguinte forma:

$$\frac{b}{V} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 - 4RTb/a} \right] \quad (4.47)$$

Aplicando a Eq. (4.45) para EDE de van der WAALS a $P=0$ (Eq. 4.47), obtém-se a equação que relaciona G^E com os parâmetros a e b da equação de estado:

$$\frac{G^E}{RT} = -\ln\left(1 - \frac{b}{V}\right) - \frac{a}{RTV} + \sum x_i \ln\left(1 - \frac{b_i}{V_i}\right) + \sum \frac{x_i a_i}{RTV_i} + \sum x_i \ln \frac{V_i}{V} + \frac{PV^E}{RT} \quad (4.48)$$

Substituindo as equações de definição de densidade reduzida para espécies puras ($u_i = b_i/V_i$), de densidade reduzida para mistura ($u = b/V$) e de densidade combinada (Eq. 4.49) na Eq. (4.48), a regra de mistura tem a seguinte forma:

$$u_c = \frac{(V_i/b_i - 1)}{(V/b - 1)} \quad (4.49)$$

$$\frac{a}{b} = \sum x_i \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii}} \right) \left(\frac{u_i}{u} \right) - \frac{G^E}{u} + \left(\frac{RT}{u} \right) \sum x_i \ln \left(\frac{u_c b_i}{b} \right) \quad (4.50)$$

A regra de mistura acima (Eq. 4.50), depende tanto do volume da mistura na fase líquida como dos componentes individuais. Deve-se notar que este procedimento só pode ser aplicado se a equação puder ser resolvida para o limite de pressão zero, por exemplo: a raiz a pressão zero da EDE de van der WAALS existe se $\alpha^* = a/bRT \geq 4$ (Eq. 4.47). Outra restrição é que a regra de mistura nestas condições não pode ser aplicada a substâncias no estado supercrítico.

HEIDEMANN & KOKAL (1990) também aplicaram a condição $P = 0$ para obter uma relação entre os parâmetros da EDE com um modelo de G^E e apresentaram um procedimento empírico de extrapolação para temperaturas reduzidas altas, para determinar a raiz (volume) a pressão zero para valores abaixo do limite a/bRT (α_{lim}^*).

A proposta dos autores consiste em três partes:

- o estado padrão a pressão zero é usada para os componentes puros acima do valor limite de a/bRT ;

- abaixo do valor limite a/bRT a densidade reduzida é extrapolada como

$$u_i = 1 + \beta \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii}RT} \right)^2 + \delta \left(\frac{a_{ii}}{b_{ii}RT} \right)^3 \quad (4.51)$$

onde os coeficientes β e δ dependem da equação de estado utilizada.

- o estado padrão de pressão ($P = 0$) para a mistura é determinado com a restrição

$$z - \sum x_i z_i = 0 \quad (4.52)$$

z_i é a fração molar do componente i em qualquer das duas fases, líquida ou vapor.

Para determinar os parâmetros u e a/bRT de mistura, a Eq. (4.51) é resolvida com a condição de igualdade do valor de G^E calculado através de um modelo de $G^E(\gamma_i)$ com o calculado através da EDE. Para solução dessas equações é necessário um procedimento iterativo.

HEIDEMANN & KOKAL (1990) utilizaram o modelo NRTL para G^E e a equação de estado de PENG-ROBINSON para diversos sistemas binários envolvendo componentes polares como a água que, quando comparados com a regra de mistura de HURON & VIDAL apresentaram um melhor desempenho.

O trabalho de MICHELSEN (1990a) é similar ao proposto por HEIDEMANN & KOKAL (1990), combinando a sugestão de MOLLERUP, ou seja, usando a pressão zero como estado de referência, porém com um procedimento diferente de extrapolação para altas temperaturas. Foi utilizada a EDE de SOAVE para o desenvolvimento da regra de mistura e, para o parâmetro b foi usada a regra de mistura linear e a regra de mistura obtida é do tipo implícita.

Reescrevendo a equação de SOAVE (Eq. 4.5) em função dos parâmetros α^* e u definidos anteriormente obtém-se:

$$\frac{Pb}{RT} = \frac{1}{u-1} - \frac{\alpha^*}{u(u+1)} \quad (4.53)$$

A fugacidade da mistura para a EDE de SOAVE é dada por:

$$\ln \frac{fm}{RT} = \frac{Pub}{RT} - \ln b - 1 - \ln(u-1) - \alpha^* \ln \frac{u+1}{u} \quad (4.54)$$

Na condição $P = 0$ a equação de SOAVE (Eq.4.53) é dada por:

$$u = \frac{1}{2} \left[\alpha^* - 1 - \sqrt{\alpha^{*2} - 6\alpha^* + 1} \right] \quad (4.55)$$

Através da Eq. (4.55) determina-se a menor raiz possível para a EDE de SOAVE, ou seja, para $\alpha^* > 3 + 2\sqrt{2}$

Substituindo a Eq. (4.55) na Eq. (4.54) a fugacidade da mistura para $P = 0$ é igual a:

$$\ln \frac{f_{m0}}{RT} + \ln b = -1 - \ln(u-1) - \alpha^* \ln \frac{u+1}{u} \quad (4.56)$$

e para o componente i a fugacidade é dada por:

$$\ln \frac{f_{i0}}{RT} + \ln b_i = -1 - \ln(u_i-1) - \alpha_i^* \ln \frac{u_i+1}{u_i} \quad (4.57)$$

Definindo-se

$$q(\alpha_i^*) = \ln \left(\frac{b_i f_{i0}}{RT} \right) \quad (4.58)$$

$$q(\alpha^*) = \ln \left(\frac{b f_o}{RT} \right) \quad (4.59)$$

Substituindo as Eqs. (4.58) e (4.59) nas equações dos coeficientes de fugacidades (Eqs. 4.56 e 4.57) obtém-se:

Para a mistura:

$$q(\alpha^*) = -1 - \ln(u-1) - \alpha^* \ln \frac{u+1}{u} \quad (4.60)$$

Para o componente i puro:

$$q(\alpha_i^*) = -1 - \ln(u_i - 1) - \alpha_i^* \ln \frac{u_i + 1}{u_i} \quad (4.61)$$

Considerando que o excesso da energia livre de Gibbs (G^E) está relacionado com as fugacidades através da Eq. (4.45) obtém-se:

$$G_{SRK}^E = \ln \frac{f_0}{RT} - \sum z_i \ln \frac{f_{i0}}{RT} \quad (4.62)$$

A Eq. (4.55) pode ser resolvida substituindo-se as Eqs. (4.58) e (4.59) na Eq. (4.62) e rearranjando, obtém-se uma regra de mistura implícita para α^* , dada por:

$$q(\alpha^*) = \frac{G^E}{RT} + \sum z_i q(\alpha_i^*) + \sum z_i \ln \frac{b}{b_i} \quad (4.63)$$

MICHELSEN (1990a) verificou graficamente que $q(\alpha^*)$ é uma função quase linear de α^* e determinou os valores para $q(\alpha^*)$ limite e α^* mínimo para a EDE de SOAVE ter solução para a fase líquida e, em outra publicação (MICHELSEN, 1990b) propôs uma aproximação linear para $q(\alpha^*)$ dada por:

$$q(\alpha^*) = q_0 + q_1 \alpha^* \quad (4.64)$$

As constantes q_0 e q_1 foram obtidas para o intervalo ($10 < \alpha < 13$) ou seja para $\alpha > 3 + 2\sqrt{2}$. Substituindo a Eq. (4.64) na Eq. (4.63) obtém-se a seguinte regra de mistura igual a:

$$\alpha^* = \sum z_i \alpha_i^* + \frac{1}{q_1} \left[\frac{G^E}{RT} + \sum z_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (4.65)$$

A aproximação linear (Eq. 4.64) além de transformar a regra de mistura na forma explícita foi utilizada por MICHELSEN (1990b) para extrapolação para a região onde a solução da EDE para fase líquida pode não existir. Por ser similar à regra de mistura de HURON & VIDAL a Eq. (4.65) passou a ser chamada de regra de Mistura de HURON & VIDAL modificada de primeiro grau (HVM1).

DAHL & MICHELSEN (1990) utilizaram para $q(\alpha^*)$ uma aproximação quadrática, transformando a regra de mistura proposta por MICHELSEN (1990a) também em uma regra de mistura explícita onde:

$$q(\alpha^*) = q_0 + q_1\alpha^* + q_2\alpha^{*2} \quad (4.66)$$

As constante q_0 , q_1 e q_2 foram também obtidas no intervalo $10 < \alpha < 13$ para a região onde a EDE de SOAVE é válida para a representação da fase líquida e a Eq. (4.66) também foi utilizada para extrapolação. Substituindo-se a Eq.(4.66) na Eq. (4.63) obtém-se:

$$q_1(\alpha^* - \sum x_i\alpha_i^*) + q_2(\alpha^{*2} - \sum x_i\alpha_i^{*2}) + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} = \frac{G^E}{RT} \quad (4.67)$$

A regra de mistura modificada (Eq. 4.67) por DAHL & MICHELSEN (1990), tornou-se conhecida na literatura como Regra de Mistura de HURON & VIDAL modificada de segundo grau (HVM2), é portanto, uma regra de mistura que relaciona o parâmetro a da EDE com um modelo de $G^E(\gamma_i)$ a baixas pressões, e que possibilita o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões por extrapolação quadrática da função $q(\alpha^*)$. Para tornar o modelo totalmente preditivo os autores utilizaram para $G^E(\gamma_i)$ o método UNIFAC modificada por LARSEN *et alii*, (1987). Verificaram que a regra de mistura HVM2 reproduz bem os dados de ELV a baixas pressões quando comparados com os resultados obtidos diretamente pela UNIFAC modificada e concluíram que as tabelas de parâmetros da UNIFAC modificada podem

ser usadas diretamente para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor a altas pressões através do modelo HVM2.

AZNAR (1991) aplicou a regra de mistura HVM2 com o modelo de WILSON (1964) para G^E , para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de hidrocarbonetos a baixas pressões. Segundo o autor, a melhora da predição do equilíbrio fazendo-se uso da regra de mistura HVM2 em relação à de van der WAALS com um parâmetro ajustável não foi pronunciada devido ao tipo de sistemas analisados, pois estes costumam ser bem representados pela regra de mistura de van der WAALS.

DAHL *et alii* (1991) determinaram novos parâmetros de interação entre grupos estruturais para a UNIFAC modificada incluindo 13 gases, inclusive o CO_2 , possibilitando assim que a regra de mistura HVM2 possa ser usada para predição do equilíbrio líquido-vapor e da solubilidade de gases a baixas e altas pressões. Os novos parâmetros de interação gás/solvente, juntamente com os parâmetros da UNIFAC modificada, foram utilizados com a regra de mistura HVM2 para predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, obtendo melhores resultados quando comparado com os modelos de composição local dependente da densidade (CLDD) de MOLLERUP & CLARK (1989) e a EDE de contribuição de grupos de SKOJOLD & JORGENSEN (1988).

Um dos problemas com as regras de mistura descritas anteriormente (EDE/ G^E) e algumas outras que aparecerão nos próximos itens, é que elas não satisfazem a condição limite a baixa densidade (baixa pressão) que estabelece através da Mecânica Estatística que a dependência do segundo coeficiente virial com a composição deve ser quadrática:

$$Bm(T) = \sum \sum x_i x_j B_{ij}(T) \quad (4.68)$$

A importância desta dependência foi discutida por ORBEY *et alii* (1993) considerando a expressão para o cálculo da fugacidade (Eq. 4.17). Segundo os autores este é um ponto que tem sido às vezes ignorado devido à relativa bem sucedida predição do comportamento volumétrico (PVT) dos fluidos pelas EDE a baixas pressões, e também porque o segundo coeficiente virial é predito com pouca precisão pelas EDEs nesta região. Porém, considerando a Eq (4.17) o cálculo do coeficiente de fugacidade envolve a integral a pressão zero ($V = \infty$) a pressão de interesse de um termo que inclui a derivada parcial da pressão em relação à composição obtida através de uma EDE. Portanto conforme advertem os autores, um erro na dependência da composição desta derivada a qualquer pressão afeta o cálculo do coeficiente de fugacidade não somente a baixa pressão, mas também a alta pressão. Finalizando, ORBEY *et alii* (1993) concluíram que a dependência correta com a composição do segundo coeficiente virial e seu valor numérico calculado através de uma EDE são duas questões diferente, mas erros em ambos afetarão o valor do coeficiente de fugacidade, e, portanto o uso de modelos que obedecem a dependência quadrática do segundo coeficiente virial com a composição elimina uma das fontes de erro.

WONG & SANDLER (1992) desenvolveram uma nova regra de mistura do tipo EDE/ G^E de uma forma que satisfaz a condição limite a baixa pressão. Esta regra de mistura, segundo os autores, está baseada nas seguintes observações:

1- Enquanto as regras de mistura de van der WAALS são condições suficientes para obter a dependência da composição do segundo coeficiente virial, elas não são condições necessárias. Na realidade as regras de mistura de van der WAALS, segundo os autores, impoem que as duas expressões dos parâmetros a e b satisfaçam a relação:

$$B(x_i, T) = \sum \sum x_i x_j B_{ij}(T) = \sum \sum x_i x_j \left(b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) = b_m - \frac{a_m}{RT} \quad (4.69)$$

WONG & SANDLER utilizaram a igualdade (Eq. 4.69) como uma das restrições para os parâmetros a e b da EDE, e propuseram a regra combinada

representada pela média aritmética, onde introduziram o parâmetro de interação binária do segundo coeficiente virial (K_{ij}), descrita a seguir:

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{b_{ii} - a_{ii}}{RT} \right) + \left(\frac{b_{jj} - a_{jj}}{RT} \right) \right] (1 - K_{ij}) \quad (4.70)$$

2- O excesso da energia livre de Helmholtz (A^E) é menos dependente da pressão do que G^E . De acordo com a relação termodinâmica $G^E = A^E + PV^E$ e, sabendo-se que PV^E é muito pequeno a baixas pressões, então, a pressão de 1 bar é válido a seguinte relação:

$$G^E(T, P = 1bar, x_i) = A^E(T, P = 1bar, x_i) \quad (4.71)$$

Os autores consideraram A^E independente da pressão, então:

$$G^E(T, P = 1bar, x_i) = A^E(T, P = 1bar, x_i) = A^E(T, altaP, x_i) \quad (4.72)$$

A segunda equação do modelo para determinar os parâmetros a e b da equação de estado provém da condição de igualdade de A^E calculada pela EDE e calculada por um modelo de G^E , então:

$$\begin{aligned} A_{EDE}^E(T, P = \infty, x_i) &= A^E(T, P = \infty, x_i) \\ &= A^E(T, baixaP, x_i) \\ &= G^E(T, baixaP, x_i) \end{aligned} \quad (4.73)$$

A_{EDE}^E é obtida a partir de uma EDE e A^E e G^E são obtidos através de modelos para o coeficiente de atividade. Combinando as Eqs. (4.70) a (4.73) completa-se a regra de mistura (WS) proposta por WONG & SANDLER (1992) da seguinte forma:

$$\frac{a_m}{RT} = Q - \frac{D}{1-D} \quad (4.74)$$

$$b_m = \frac{Q}{1-D} \quad (4.75)$$

$$Q = \sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (4.76)$$

$$D = \sum x_i \frac{a_i}{RT} + \frac{G^E(x_i)}{\sigma RT} \quad (4.77)$$

Onde σ é uma constante que depende da EDE, por exemplo para a EDE de PENG-ROBINSON é igual a $\left[\ln(\sqrt{2} - 1) / \sqrt{2} \right]$.

Esta regra de mistura (WS) permite o uso de qualquer modelo para G^E e de seus parâmetros já existentes determinados a baixa pressão, permitindo também a extrapolação para uma grande faixa de P e T. Foi aplicada para descrever misturas fortemente não ideais com a EDE de PENG-ROBINSON modificada por STRYJEK & VERA (PRSV) (1986b) com alguns modelos para G^E como a NRTL proporcionando bons resultados (WONG *et alii*, 1992).

ORBEY *et alii* (1993) utilizaram a regra de mistura de WONG-SANDLER para desenvolver um modelo preditivo baseado na UNIFAC original (5ª revisão de parâmetros) (HANSEN *et alii*, 1991), que combina a EDE PRSV com o modelo UNIQUAC (ABRAMS & PRAUSNITZ, 1975) para G^E . Para o modelo ser totalmente preditivo os parâmetros de interação da UNIQUAC foram estimados através do coeficiente de atividade a diluição infinita, preditos pela UNIFAC original.

Mais recentemente ORBEY & SANDLER (1995) reformularam a regra de mistura de WONG-SANDLER com objetivo de eliminar um de seus parâmetros de interação e para que a nova regra de mistura apresentasse um comportamento do tipo regras de mistura de van der Waals com um parâmetro ajustável. Segundo os autores isto é útil porque, quando se estuda o equilíbrio de fases de misturas

multicomponentes, frequentemente ocorre que somente alguns dos binários formam misturas altamente não ideais requerendo regras de mistura do tipo WS, enquanto que, outros binários na mesma mistura podem ser descritos adequadamente pelas regras de mistura de van der WAALS.

Na regra de mistura de WONG-SANDLER reformulada por ORBEY & SANDLER (1995) as Eqs. (4.74) a (4.77) foram mantidas mas a Eq. (4.70) da regra de mistura combinada foi reescrita

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} - \frac{\sqrt{a_{ii}a_{jj}}}{RT} (1 - K_{ij}) \quad (4.78)$$

Para aplicar um modelo de G^E (A^E) com a regra de mistura de WONG-SANDLER reformulada é necessário que o modelo de G^E possa ser expresso com as regras de mistura de van der WAALS na seguinte forma

$$A^E = \frac{C x_1 x_2}{(x_1 b_1 + x_2 b_2)} \left(2a_{12} - a_1 \frac{b_2}{b_1} - a_2 \frac{b_1}{b_2} \right) = \frac{\sigma x_1 x_2}{x_1 b_1 + x_2 b_2} \quad (4.79)$$

Somente o modelo NRTL pode ser transformado analiticamente na Eq. (4.79), porém os modelos UNIQUAC e WILSON podem ser usados indiretamente (inclusive a UNIFAC), através do cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita. Os autores conferem a superioridade dessa nova forma da regra de mistura de WONG-SANDLER ao fato de que os parâmetros da regra de mistura (WS) original são independentes da temperatura e pressão enquanto que o parâmetro de interação binária das regras de mistura de van der WAALS depende fortemente da temperatura para sistemas não ideais.

Existem na literatura outros modelos do tipo EDE/ G^E que tem como objetivo a transformação em métodos totalmente preditivos. HOLDERBAUM & GMEHLING (1991) desenvolveram o modelo PSRK (Soave-Redlich-Kwong preditivo), baseado na aproximação de primeira ordem da regra de mistura modificada

de HURON & VIDAL (Eq. 4.64) que combina a UNIFAC original para $G^E(\gamma_i)$, com a quinta revisão de parâmetros (HANSEN *et alii*, 1991) com a EDE de SOAVE.

BOUKOUVALAS *et alii* (1994) desenvolveram o modelo LCVM que está baseado na combinação linear da regra de mistura de HURON & VIDAL e MICHELSEN (1990b). Esta regra de mistura combina a EDE de PENG-ROBINSON modificada por MAGOULAS & TASSIOS (1990) chamada de t-mPR, com a UNIFAC original, 5ª revisão de parâmetros. Foram determinados para este modelo, novos parâmetros de interação, entre grupos estruturais da UNIFAC original com gases (ex. CO₂-CH₂). O modelo LCVM foi aplicado para predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas apolares e polares a baixas e a altas pressões. Foi também aplicado a sistemas com componentes de tamanhos diferentes, como as misturas de gases/n-alcanos, apresentando melhores resultados que os modelos HVM2 (DAHL & MICHELSEN, 1990) e PSRK (HOLDERBAUM & GMEHLING, 1991).

SPILIOTIS *et alii* (1994), estenderam a aplicação do modelo LCVM para sistemas CO₂/hidrocarbonetos aromáticos. Foram determinados novos parâmetros de interação entre grupos estruturais da UNIFAC original com CO₂ (ex. CO₂-ACH). Os autores obtiveram melhores resultados para este modelo em relação ao HVM2 (DAHL & MICHELSEN, 1990). Resultados já esperados, pois conforme foi verificado por BOUKOUVALAS *et alii* (1994) o modelo HVM2 produz grandes erros na predição do equilíbrio de fases para sistemas com grandes diferenças de tamanho entre as substâncias. SPILIOTIS *et alii* (1994), também compararam os modelos LCVM e HVM2 com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros com a EDE de t-mPR (MAGOULAS & TASSIOS, 1990), para o sistema CO₂/naftaleno, a qual apresentou os menores desvios para os cálculos das frações molares.

A falha na representação do equilíbrio de fases de alguns modelos do tipo EDE/ G^E , para sistemas com grandes diferenças de tamanho, foi analisada por KALOSPIROS *et alii* (1995). Segundo os autores modelos como HVM2 e PSRK não reproduzem o valor de G^E (modelos do coeficiente de atividade) aos quais eles foram

combinados. Esta falha é devido ao uso de expressões aproximadas para a função $q(\alpha^*)$ (Eqs. 4.63 e 4.65).

Em 1995, FISCHER & GMEHLING estenderam a aplicabilidade do modelo PSRK, através da determinação dos parâmetros de interação entre alguns gases (CH_4 , CO_2 , NH_3 , etc..) e os grupos estruturais da UNIFAC original. O modelo PSRK com os novos parâmetros de interação foram comparados com os modelos HVM2, LCVM e WONG-SANDLER para sistemas a baixas pressões. Foram obtidos resultados similares aos modelos HVM2 e WONG-SANDLER para sistemas do tipo acetona/água. Porém os autores restringem o uso do modelo PSRK, para sistemas com pequenas diferenças de tamanho molecular entre os componentes.

VOUTSAS *et alii* (1995) sugeriram uma modificação para a aplicação da regra de mistura de WONG-SANDLER, não usar o modelo UNIFAC para $G^E(\gamma_i)$ e sim usar diretamente a UNIFAC original, sendo o parâmetro de interação binária do segundo coeficiente virial obtido diretamente pela relação $(G^E)_{UNIFAC}(T, x_i) = (G^E)_{EDE}(T, x_i, K_{ij})$ a $x_i = 0,5$ e temperatura de 25°C . Os autores compararam esta nova aplicação da regra de mistura de WONG-SANDLER com os modelos HVM2 (DAHL & MICHELSEN, 1990b; DAHL *et alii*, 1991), PSRK, LCVM e com a regra de mistura de WONG-SANDLER aplicada por ORBEY *et alii* (1993). Todos esses modelos foram comparados para predição do equilíbrio líquido-vapor a baixas e a altas pressões de sistemas metanol/água, acetona/água, n-propano/n-pentano, metano/n-eicosano, etc... Nenhuma diferença significativa foi observada no cálculo do equilíbrio através desses modelos, quando foram aplicados a sistemas com componentes com tamanho similar. Quando foram aplicados a sistemas contendo componentes com significativa diferença de tamanho, somente o modelo LCVM proporcionou predições satisfatórias.

4.2.3.- Regras de Mistura com Parâmetros de Interação Binária Dependentes da Composição

Outros estudos apresentam regras de mistura empíricas combinadas, onde os parâmetros de interação binária são dependentes da composição, dentre elas estão PANAGIOTOPOULOS & REID (1987); ADACHI & SUGIE (1986); SANDOVAL *et alii* (1989) e SCHWARTZENTRUBER *et alii* (1989). A modificação proposta por PANAGIOTOPOULOS & REID (1987) tem a seguinte forma :

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}} \left[1 - K_{ij} + (K_{ij} - K_{ji})x_{ij} \right] \quad (4.80)$$

Apesar do sucesso, essas regras de mistura apresentam duas dificuldades: a primeira conceitual, discutida por MICHELSEN & KISTENMACKER (1990) e a segunda teórica. MICHELSEN & KISTENMACKER (1990), comentam que o somatório do termo dependente da composição está explícito em fração molar e não em relação molar; conseqüentemente, a soma dos termos se torna menos importante a medida que o número de componentes na mistura aumenta, isto é, a contribuição de cada componente no cálculo de a_m será menor em função das baixas frações molares. SANDLER *et alii* (1994) dá como exemplo, que o valor do parâmetro cruzado a_{12} , vai ser diferente em uma mistura binária e em uma mistura multicomponente com a mesma relação molar entre os componentes 1 e 2.

A dificuldade teórica dessas regras de mistura com parâmetros de interação binária dependentes da composição, reside no fato do segundo coeficiente virial não apresentar dependência quadrática com a composição, como apresentam as regras de mistura de van der WAALS Eqs. (4.39) e (4.40). Portanto, a aplicação dessas regras de mistura para o cálculo do parâmetro de mistura a_m , resulta em uma expressão cúbica para a dependência da fração molar.

“Apesar dessas regras de mistura terem revelado alguns problemas do tipo “Síndrome Michelsen-Kitenmacher”, elas tem sido aplicadas com sucesso a misturas ternárias extremamente não ideais, como por exemplo CO_2 /água/etanol. Porém se comportam de maneira diferente quando aplicadas a sistemas multicomponentes.” (YOON *et alii*, 1993)

4.2.4 - Regras de Mistura de van der WAALS Com Novas Regras Combinadas

É possível aumentar a flexibilidade das regras de mistura sem mudar sua simples dependência quadrática com a composição (KWAK & MANSOORI, 1986; PARK *et alii*, 1987; BENMEKKI & MANSOORI, 1987).

Os métodos, descritos acima, para estender a aplicação das equações de estado para misturas fortemente não ideais, substituem as regras de mistura de van der WAALS pelas mais complexas com os parâmetros de interação binária dependentes da composição. É possível no entanto, aumentar a flexibilidade das regras de mistura sem mudar sua simples dependência quadrática com a composição.

KWAK & MANSOORI (1986) e PARK *et alii* (1987), basearam-se na solução teórica de REID & LELAND (1965) e LELAND *et alii* (1968a,b; 1969), que determinaram a forma quadrática com a composição das regras de mistura de van der WAALS, desenvolvida através do uso não rigoroso da Teoria da Mecânica Estatística, baseada na teoria de soluções do tipo “conformal” (HARISMIADIS *et alii*, 1991; MANSOORI, 1993) descrita a seguir.

O procedimento para obter estas relações se inicia pela expansão da energia de Helmholtz (A) em uma série de Taylor para uma solução de referência. Esta solução de referência consiste em um fluido puro hipotético onde o potencial intermolecular tem a seguinte forma:

$$\Gamma_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} \cdot f\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right) \quad (4.81)$$

onde:

Γ_{ij} função potencial das interações entre as moléculas i e j ;

ε_{ij} é o parâmetro da energia de interação entre as moléculas i e j ;

σ_{ij} é a distância intermolecular de interação entre as duas moléculas;

r distância intermolecular.

São chamadas soluções do tipo “conformal”, as misturas onde o potencial de energia intermolecular para qualquer par de moléculas i e j depende somente da distância entre os centros das moléculas (Eq .4.81), e a forma funcional (função de distribuição radial), é a mesma para todos os pares de interação, esquecida a natureza de i e j (PRAUSNITZ *et alii*, 1986).

O tratamento teórico resulta nas equações para os parâmetros de mistura de energia e co-volume dados por :

$$\sigma^3 = \sum \sum x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (4.82)$$

$$\varepsilon \sigma^3 = \sum \sum x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (4.83)$$

Verifica-se portanto, que as equações acima são equivalentes às equações para as regras de mistura de van der WAALS (Eqs. 4.39 e 4.40). Estas equações sugerem a dependência quadrática com a composição dos parâmetros a_m e b_m . Onde as dimensões dos parâmetros da equação de estado de van der WAALS são:

$$a \propto \varepsilon \sigma^3 \quad a \propto [\text{energia molecular}][\text{volume molecular}] \quad (4.84)$$

$$b \propto \sigma^3 \quad b \propto [\text{volume molecular}] \quad (4.85)$$

Para se obter propriedades termodinâmicas macroscópicas através da Mecânica Estatística é útil calcular a função de partição canônica para um sistema, dependente da temperatura, volume e número de moléculas, ou seja:

$$\tilde{P} = F^*(\tilde{T}, \tilde{V}) \quad (4.86)$$

A ligação entre as teorias macroscópica e microscópica dos estados correspondentes pode ser estabelecida substituindo-se a Eq. (4.86) nas Eqs. (4.7) e (4.8) onde F^* é uma função universal, cuja natureza depende somente da natureza da função potencial Γ_{ij} (PRAUSNITZ *et alii*, 1986), obtendo:

$$\tilde{T} = \frac{kT}{\varepsilon} \quad \tilde{V} = \frac{V}{N\sigma^3} \quad \tilde{P} = \frac{P\sigma^3}{\varepsilon} \quad (4.87)$$

As propriedades críticas macroscópicas são então relacionadas aos parâmetros moleculares de energia e distância:

$$\frac{\varepsilon}{k} = c_1 T_c \quad \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 = c_2 V_c \quad \frac{\varepsilon}{\sigma^3} = c_3 P_c \quad (4.88)$$

Segundo PRAUSNITZ *et alii* (1986) as relações acima são coerentes, visto que, ($T_c \propto$ parâmetro de energia) onde T_c é a medida da energia cinética de um fluido em um estado característico (onde não há distinção entre os estados líquido e gasoso); ($V_c \propto$ parâmetro de distância) onde V_c reflete o tamanho da molécula e a última relação é obtida considerando o fator de compressibilidade ($Z_c = P_c V_c / R T_c$), que é o mesmo para todos os fluidos, de acordo com a teoria macroscópica dos estados correspondentes.

Considerando as proporcionalidades dos parâmetros das equações de estado cúbicas com os parâmetros moleculares de energia e distância, obtém-se:

$$\frac{a}{b} \propto T_c \quad \frac{a}{b} \propto \varepsilon \quad (4.89)$$

Considerando as Eqs. (4.88) as constantes da equação de van der WAALS são determinadas pelas seguintes equações:

$$a = 1,1250RTcVc \quad (4.90)$$

$$b = 0,3333Vc \quad (4.91)$$

Da mesma forma os parâmetros da equação de REDLICH-KWONG são dados por:

$$a = 1,2828RTc^{1,5}Vc \quad (4.92)$$

$$b = 0,26Vc \quad (4.93)$$

Baseados nesta teoria, KWAK & MANSOORI (1986) concluíram que os parâmetros das equações de estado (a, b), têm diferentes dimensões, dependendo das suas formas funcionais. Os autores postularam que as equações de estado devem ser reformuladas para corrigir a dimensão de seus parâmetros e também determinaram novas regras combinadas para as equações de estado, consistentes com as bases da mecânica estatística para as regras de mistura de van der WAALS.

Para aplicar esta teoria os autores escreveram a equação de PENG-ROBINSON de outra forma, a fim de separar as variáveis termodinâmicas das constantes. Esta forma da equação de PENG-ROBINSON, que foi denominada neste trabalho de PENG-ROBINSON “modificada”, sugere, segundo os autores, que existem três constantes independentes na equação de estado cúbica (a, b, d):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.94)$$

b e $d \propto$ [volume molecular] e $a \propto$ [volume molecular][energia molecular]
onde:

$$a = a(Tc)(1 + km)^2 \quad (4.95)$$

$$d = \frac{a(T_c)km^2}{RT_c} \quad (4.96)$$

$$a(T_c) = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c} \quad (4.97)$$

Os novos parâmetros da equação de PENG-ROBINSON “modificada” (a , d) originam-se de uma expansão do termo $a(T)$ da equação de PENG-ROBINSON original, conforme está apresentado no Anexo D.

De acordo com as Eqs. (4.82) e (4.83) os parâmetros a, b, d de mistura são dados por:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (4.98)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (4.99)$$

$$d_m = \sum \sum x_i x_j d_{ij} \quad (4.100)$$

KWAK & MANSOORI (1986) só apresentaram a forma final das regras combinadas (Eqs. 4.108 a 4.110). Utilizaremos neste trabalho o desenvolvimento teórico para as regras combinadas apresentado por COUTINHO *et alii* (1994), baseado na teoria de London das forças de dispersão e na função potencial de Mie, conforme descrito a seguir:

A teoria de London das forças de dispersão apresenta uma equação para o potencial de atração (Γ_{ij}) entre um par de moléculas

$$\Gamma_{ij} = \sqrt{\Gamma_i \Gamma_j} \left(\frac{2\sqrt{I_i I_j}}{I_i I_j} \right) \quad (4.101)$$

I_i potencial de ionização do componente i

A função potencial de Mie pode ser usada para descrever o potencial intermolecular total como uma função da energia molecular cruzada e dos parâmetros de tamanho ε_{ij} e σ_{ij}

$$\Gamma_{ij}^{Mie} = \frac{m}{m-n} \left(\frac{m}{n}\right)^{\frac{n}{m-n}} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^m - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^n \right] \quad (4.102)$$

As variáveis m e n têm valores 12 e 6, respectivamente, para função potencial de Lennard-Jones. As forças de dispersão são devido somente a parte atrativa do potencial. Substituindo a parte atrativa da Eq. (4.102) na Eq (4.101), determina-se uma expressão para o parâmetro de energia molecular cruzado

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\sigma_{ij}} \right)^n \left(\frac{2\sqrt{I_i I_j}}{I_i I_j} \right) \quad (4.103)$$

A média geométrica para o parâmetro de energia molecular cruzado ($\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$) da Eq. (4.103) é conhecida como regra de Berthelot (BERTHELOT, 1898), e os outros dois termos do lado direito da Eq. (4.103) representam os desvios da regra combinada de Berthelot.

Substituindo as relações de proporcionalidade $\sigma^3 \propto Vc$ e $\varepsilon \propto Tc$ na Eq. (4.103) obtém-se:

$$Tc_{ij} = \sqrt{Tc_i Tc_j} \left(\frac{\sqrt{Vc_i Vc_j}}{Vc_{ij}} \right)^{\frac{n}{3}} \left(\frac{2\sqrt{I_i I_j}}{I_i + I_j} \right) \quad (4.104)$$

Desprezando o termo do potencial de ionização e fazendo $n=3$ como sugerido por PRAUSNITZ & GUNN (1968)

$$Tc_i = \sqrt{Tc_i Tc_j} \left(\frac{\sqrt{Vc_i Vc_j}}{Vc_{ij}} \right) \quad (4.105)$$

Desde que $a \propto \epsilon \sigma^3 \propto T_c V_c$, a Eq. (4.105) é equivalente à regra combinada de van der WAALS (Eq. 4.41) para o parâmetro de energia cruzado ($a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}$).

Para o parâmetro cruzado σ_{ij} , é aplicada a regra combinada de Lorentz (LORENTZ, 1881) para a aditividade dos diâmetros de misturas de esferas rígidas dada por:

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (4.106)$$

Substituindo a relação de proporcionalidade (Eq. 4.85) na Eq. (4.106) obtém-se:

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/3} + b_j^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.107)$$

As regras de mistura de van der Waals (Eqs. 4.39 e 4.40) são comumente utilizadas na literatura com as regras combinadas: da média geométrica para a_{ij} (Eq. 4.41), equivalente à regra de Berthelot (Eq. 4.113), e da média aritmética para b_{ij} (Eq. 4.44), equivalente à regra de Lorentz (Eq. 4.106).

KWAK & MANSOORI (1986), aplicaram a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS (Eqs. 4.98 a 4.100) e as seguintes regras combinadas (Eqs. 4.108 a 4.110) considerando os respectivos parâmetros de interação binária ajustáveis a dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor:

$$a_{ij} = (1 - K a_{ij}) (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (4.108)$$

$$b_{ij} = (1 - K b_{ij}) \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.109)$$

$$d_{ij} = (1 - Kd_{ij}) \left(\frac{d_{ii}^{1/3} + d_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.110)$$

Os autores aplicaram essas regras de mistura para correlacionar a solubilidade de sólidos (hidrocarbonetos) de alta massa molar em CO₂ supercrítico. Os autores verificaram que, as regras de mistura de van der WAALS com as regras combinadas Eqs. (4.108) a (4.110), podem estimar a solubilidade de sólidos em CO₂ supercrítico com maior precisão para as equações de REDLICH-KWONG e PENG-ROBINSON, do que as regras combinadas com dois parâmetros (Lorentz-Berthelot).

PARK *et alii* (1987) utilizaram outra forma para obter a regra combinada para o parâmetro cruzado a_{ij} .

A nova forma para o parâmetro cruzado a_{ij} , pode ser obtida considerando as proporcionalidades $\sigma^3 \propto b, \epsilon \propto a/b$ e a equação da média geométrica para o parâmetro de energia molecular cruzado, isto é, a regra de Berthelot dada por:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (4.111)$$

onde:

$$a_{ij} = \left(\frac{a_i a_j}{b_i b_j} \right)^{1/2} b_{ij} \quad (4.112)$$

As regras combinadas propostas por PARK *et alii* (1987) são dadas por:

$$a_{ij} = (1 - Ka_{ij}) \left(\frac{a_{ii} a_{jj}}{b_{ii} b_{jj}} \right)^{1/2} b_{ij} \quad (4.113)$$

$$b_{ij} = (1 - Kb_{ij}) \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.114)$$

$$d_{ij} = (1 - Kd_{ij}) \left(\frac{d_{ii}^{1/3} + d_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.115)$$

BENMEKKI & MANSOORI (1987) sugeriram uma correção para as regras combinadas de KWAK & MANSOORI (1987) e de PARK *et alii* (1987) considerando que as dimensões dos parâmetros b e d podem ser expressas como [distância molecular]³. As regras combinadas sugeridas para b e d são dadas por :

$$b_{ij} = (1 - Kb_{ij})^3 \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + b_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.116)$$

$$d_{ij} = (1 - Kd_{ij})^3 \left(\frac{d_{ii}^{1/3} + d_{jj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.117)$$

BENMEKKI & MANSOORI (1987) aplicaram estas regras combinadas com a equação de PENG-ROBINSON “modificada” para o sistema acetona/água entre 5 e 15 bar obtendo bons resultados. Observaram que a nova forma para o parâmetro a_{ij} (Eq. 4.113) apresentou melhores resultados em relação à forma inicialmente utilizada por KWAK & MANSOORI (1986). PARK *et alii* (1987) aplicaram as regras combinadas, Eq. (4.113 a 4.115), com outras equações de estado para diversos sistemas, como por exemplo, o sistema metano/decano e, verificaram que a equação de PENG-ROBINSON “modificada”, com estas regras combinadas podem correlacionar o equilíbrio de fases desses sistemas com maior precisão do que as regras combinadas com dois parâmetros.

4.3 - Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões com Equações de Estado

O uso de equações de estado do tipo cúbicas para determinar coeficientes de fugacidade e, subsequentemente as solubilidades de sólidos e líquidos em fluidos supercríticos, tem sido considerada satisfatória por diversos pesquisadores.

Tem sido observado que a equação de PENG-ROBINSON, com as regras de mistura de van der WAALS com um parâmetro ajustável ($K_{a_{ij}}$), apresenta bons resultados quando o sistema é composto de moléculas simples e apolares. Para o estudo de misturas complexas, como os sistemas CO₂/ác. graxos e CO₂/triglicerídeos, existem indicações que, com a introdução de mais um parâmetro de interação binária nas regras de mistura, e fazendo o ajuste simultâneo desses parâmetros, melhores resultados são alcançados (INOMATA *et alii*, 1989; BHARATH *et alii*, 1989).

ZOU *et alii* (1989), aplicaram as equações de REDLICH-KWONG, SOAVE e PENG-ROBINSON para descrever o comportamento do equilíbrio de fases de misturas contendo componentes de alta massa molecular (ésteres de ácidos graxos) em CO₂ supercrítico. Na primeira parte do trabalho compararam os resultados aplicando as três equações com as regras de mistura de van der WAALS e um parâmetro ajustável. Obtiveram menores desvios para fase líquida com a equação de REDLICH-KWONG; e menores desvios para fase vapor com a equação de SOAVE. Na segunda etapa do trabalho os autores compararam as equações de REDLICH-KWONG e PENG-ROBINSON utilizando as regras de mistura propostas por KWAK & MANSOORI (1986), por PANAGIOTOPOULOS & REID (1987) e com as regras de mistura de van der WAALS com um parâmetro ajustável. Os melhores resultados foram obtidos com as regras de mistura de KWAK & MANSOORI e de PANAGIOTOPOULOS & REID.

BHARATH *et alii* (1989) correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ésteres etílicos e INOMATA *et alii* (1989) de ésteres metílicos com a

equação de PENG-ROBINSON e as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros de interação binária obtendo bons ajustes.

ZOU *et alii* (1990) mediram e correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de alguns ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos com a equação de REDLICH-KWONG e as regras de mistura de PANAGIOTOPOULOS & REID.

CARDOZO-FILHO *et alii* (1992) correlacionaram dados de solubilidade de ácidos graxos comparando as equações de van der WAALS, REDLICH-KWONG, SOAVE e PENG-ROBINSON utilizando as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros de interação binária; obtiveram melhores resultados com a equação de PENG-ROBINSON.

YAU *et alii* (1992) mediram e correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor dos ácidos láurico, palmítico e araquídico em CO₂ supercrítico com a equação de SOAVE e as regras de mistura de van der WAALS com um parâmetro ajustável.

YU *et alii* (1992) mediram e correlacionaram dados de equilíbrio de fases dos sistemas CO₂/metil oleato e CO₂/ ac. oleico com a equação de PENG-ROBINSON e a regra de mistura de PANAGIOTOPOULOS & REID.

WENG *et alii* (1994) correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de diversos sistemas binários com CO₂ supercrítico, utilizando as equações de PENG-ROBINSON e PATEL & TEJA (1982) com várias regras de mistura. Em geral a equação de PENG-ROBINSON com a regra de mistura dependente da composição de PANAGIOTOPOULOS & REID apresentou os menores desvios.

YU *et alii* (1994) correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ésteres metílicos e etílicos com a equação de PENG-ROBINSON e as regras de mistura de van der WAALS com um parâmetro ajustável, e a de PANAGIOTOPOULOS & REID. Obtiveram os menores desvios nas duas fases com a regra de mistura de PANAGIOTOPOULOS & REID.

Como já citado anteriormente, poucos diagramas de fase de sistemas CO₂/óleo vegetal têm sido avaliados. Mais raros ainda são publicações sobre a modelagem do equilíbrio de fases de misturas de componentes de óleos vegetais em CO₂ supercrítico.

MATHIAS *et alii* (1986) correlacionaram os dados de equilíbrio líquido/vapor do óleo de palma em CO₂ supercrítico medidos por KARLA *et alii* (1987), considerando o sistema como uma mistura de triglicerídeos, usando a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com um parâmetro de interação binária, e compararam os resultados com os estimados pelo modelo PYRK, que usa a equação de compressibilidade de Percus-Yevik para o termo repulsivo, e o termo atrativo da equação de REDLICH-KWONG. Os autores estavam interessados em verificar até que ponto o termo teórico repulsivo representa para misturas uma vantagem ou não para correlacionar o equilíbrio de fases para misturas cujos componentes tem tamanhos muito diferentes. Verificaram que os resultados obtidos através da equação de PENG-ROBINSON são comparáveis com os obtidos através da equação de estado baseado no termo repulsivo de Percus-Yevick, e concluíram que ambos os modelos são úteis para cálculos de projeto do processo de extração supercrítica.

KLEIN & SCHULZ (1989) estudaram o sistema CO₂/óleo de colza utilizando uma equação de estado baseada na teoria do retículo de KUMAR *et alii* (1986,1987); sendo o mesmo modelo utilizado por BAMBERGER *et alii* (1988) para modelar misturas ternárias de CO₂/triglicerídeos.

ARAÚJO *et alii* (1993) aplicaram a equação de PENG-ROBINSON, com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros de interação binária para predição do equilíbrio líquido/vapor do sistema multicomponente CO₂/mistura de ácidos graxos, baseado na composição do óleo de semente de Tucumã. Obtiveram desvios na ordem de 10⁻³ (fração molar) na predição da composição da fase vapor quando comparados a dados experimentais de solubilidade do óleo de tucumã em CO₂ supercrítico.

4.4 - Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes

Apesar das inúmeras pesquisas desenvolvidas sobre o comportamento do equilíbrio de fases de componentes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico, a maioria das informações estão restritas a sistemas binários. Quando se deseja estudar o comportamento das fases em equilíbrio, para sistemas multicomponentes, diversos fatores devem ser considerados. O complexo comportamento de fases existente depende do tipo do componente no substrato; suas volatilidades; a densidade da fase supercrítica e das interações binárias características dos compostos envolvidos (BRUNNER & PETER, 1982; KONINGSVELD & DIEPEN, 1983).

Alguns parâmetros importantes são utilizados para o estudo do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes com fluido supercrítico:

- coeficiente de partição ou distribuição (K_i) - relação entre a fração molar da fase vapor e a fração molar da fase líquida

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.118)$$

- seletividade ou fator de separação ($\alpha_{i,j}$) - habilidade do solvente de dissolver seletivamente um ou mais componentes

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (4.119)$$

Os coeficientes de partição dos componentes dependem fortemente, além das condições de temperatura e pressão, da massa molar e também da composição inicial (alimentação), sendo esta, outra variável a ser considerada na predição do equilíbrio de fases (JENSEN *et alii*, 1994; BRUNNER, 1994).

Sabe-se que, no processo de extração supercrítica a variação da densidade do solvente (P,T), altera a seletividade do mesmo em relação a alguns componentes da

mistura. Portanto, se estivermos considerando o equilíbrio de fases para a extração supercrítica de uma matriz sólida, teremos extratos com composição diferentes em função das condições de pressão e temperatura do processo. FRANÇA *et alii* (1992) e CORRÊA (1994) determinaram as diferentes composições em ácidos graxos de alguns óleos vegetais extraídos de sementes em várias condições de pressão e temperatura. A situação pode ser contornada se estudarmos a predição do equilíbrio de fases desses sistemas multicomponentes a partir da composição dos extratos obtidos.

TILLY *et alii* (1990) mediram a solubilidade de uma mistura contendo 50% óleo de palma, 25% óleo de linhaça e 25 % óleo de açafrão em CO₂ supercrítico, entre 265 e 290 bar e para temperaturas entre 313,15 K e 343,15 K. Os dados de solubilidade foram apresentados graficamente. Os extratos obtidos foram esterificados e analisados por cromatografia gasosa com o objetivo de determinar a seletividade dos diferentes triglicerídios do óleo, expressa pela composição em ácidos graxos. Foi verificada a variação da composição em ácidos graxos para as diferentes condições de pressão e temperatura. O comportamento da solubilidade do pseudo óleo com a pressão e a temperatura foi similar às variações da solubilidade obtida nas extrações de sementes oleaginosas, ou seja, aumenta com o aumento da densidade do CO₂ e, para densidades constantes, a maior solubilidade foi obtida à temperatura mais alta.

NILSSON *et alii* (1991) estudaram o comportamento do sistema quaternário (monooleína + dioleína + trioleína) em CO₂ supercrítico através de medidas dos coeficientes de partição. Foram também medidos dados de solubilidade dos sistemas binários formados por esses compostos e o CO₂. Através dos dados de coeficiente de partição foi verificado pelos autores uma maior seletividade do CO₂ na seguinte ordem monooleína>dioleína>trioleína.

A complexa natureza dos óleos de peixe foi explorada para estudar a dependência dos fatores estruturais na solubilidade de ésteres de ácidos graxos em CO₂ supercrítico. NILSSON *et alii* (1992) mediram dados de equilíbrio de fases expressos como coeficiente de partição para misturas de ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe em CO₂ supercrítico a 125 bar e 333,15 K. Foram também desenvolvidas

medidas nas mesmas condições de pressão e temperatura com adição de 5% em peso de etanol como cosolvente. Foi estudada a influência da adição do cosolvente no coeficiente de partição e na seletividade do CO₂ para cada componente em relação ao éster de menor massa molar (C-14). Além do comprimento da cadeia dos compostos, tanto o grau quanto a posição das insaturações foram considerados como fatores estruturais que afetam o valor do coeficiente de partição. A adição de etanol, foi observado pelos autores, aumenta o coeficiente de partição de todas as espécies, mas resulta em um decréscimo da seletividade do CO₂.

STABY & MOLLERUP (1993b) realizaram uma análise dos dados de equilíbrio de fases para uma mistura de ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe em CO₂ supercrítico medidos por STABY *et alii* (1993), através dos coeficientes de partição de cada componente da mistura. Concluíram que a separação da mistura de ésteres de ácidos graxos em CO₂ supercrítico ocorre mais facilmente através do número de carbonos do que pelo grau de insaturação.

NILSSON & HUDSON (1993) mediram experimentalmente os coeficientes de partição de uma mistura de triglicerídios constituídos de trioleína (OOO), tripalmitina (PPP), 1-palmitil-dioleína (POO) e 3-oleil-dipalmitina (PPO) em CO₂ supercrítico a pressões entre 172 a 310 bar e temperaturas entre 313,15 e 333,15 K. Através da comparação dos coeficientes de partição para as duas temperaturas foi observado que todos os triglicerídios da mistura apresentaram região de retrogradação na faixa de pressão estudada, sendo o coeficiente de partição da tripalmitina o mais afetado pelo aumento da temperatura e que, para esta mistura de triglicerídios, os componentes de baixa massa molar apresentaram os maiores coeficientes de partição.

4.4.1- Redução de Sistemas Multicomponentes a Misturas Equivalentes

Visto que dados experimentais de equilíbrio de fases para sistemas multicomponentes são raros, a redução de misturas de multicomponentes a misturas equivalentes contendo menos componentes deve ser avaliada.

BRUNNER (1994), apresentou definições para diferenciar sistemas multicomponentes de sistemas complexos, as quais serão usadas no decorrer deste trabalho. Para o estudo do equilíbrio de fases em solvente supercrítico, uma mistura multicomponente pode ser considerada uma mistura de mais de três componentes onde todos os componentes são identificados; e uma mistura complexa aquela mistura onde o número de compostos total é desconhecido e muitos compostos não são identificados. Exemplos de misturas complexas são os óleos vegetais, óleos marinhos, óleos essenciais, etc...

O tratamento do equilíbrio de fases do processo de extração com fluido supercrítico de sistemas complexos pode ser simplificado, considerando a mistura complexa como um pseudo-componente, e um sistema pseudo-binário é formado com o solvente supercrítico. Uma outra forma é transformar o sistema complexo em um sistema com tão poucos componentes quanto possível para caracterizar o processo. Para isto é necessário a seleção de componentes para os quais ocorra separação entre eles e/ou representem o maior percentual na composição da mistura complexa, são estes os chamados componentes chaves.

O ideal para determinação correta dos componentes chaves, é o conhecimento dos coeficientes de distribuição dos componentes, pois através destes parâmetros a sequência de separação pode ser diretamente conhecida (BRUNNER, 1994). Usualmente os coeficientes de distribuição são determinados experimentalmente por medidas de equilíbrio de fases, sendo estas medidas muito difíceis, tediosas e caras, com o agravante de para misturas complexas não se conhecer todos os componentes.

A literatura tem apresentado o estudo do equilíbrio de fases de sistemas complexos em CO₂ supercrítico através do cálculo do equilíbrio utilizando uma equação de estado e definindo os componentes chaves por grupos de funções orgânicas presentes, levando em conta os percentualmente mais representativos (JENSEN *et alii*, 1994; TEMELLI *et alii*, 1990; ARAÚJO *et alii*, 1994; FERREIRA, 1996).

4.4.2 - Tratamento Teórico do Equilíbrio de Fases Aplicado na Literatura a Sistemas Multicomponentes em CO₂ Supercrítico

Os sistemas multicomponentes discutidos neste item referem-se a misturas líquidas que são submetidas a extração com CO₂ para separação ou fracionamento entre seus componentes. O equilíbrio de fases para esses sistemas são do tipo fluido (gás supercrítico)(1)/líquido(2) ou líquido/líquido.

Teoricamente, no equilíbrio fluido/líquido, o interesse está no conhecimento da solubilidade do líquido (fase pesada) na fase vapor, a qual contém o componente leve (solvente supercrítico) em excesso (PRAUSNITZ *et alii*, 1986).

HIROHAMA *et alii* (1993) mediram dados de equilíbrio fluido/líquido de um sistema multicomponente em CO₂ a altas pressões. O sistema multicomponente consistiu em uma mistura (7 componentes) de água, etanol e traços de componentes voláteis dentre eles etil acetato. Para interpretação dos resultados experimentais os autores utilizaram o coeficiente de partição experimental e aplicaram o tratamento $\gamma\text{-}\phi$ para obter uma equação para representar o fator de separação descrito a seguir

$$f_i^V = y_i P \hat{\phi}_i \quad (4.120)$$

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{ref} \quad (4.121)$$

Para determinação da fugacidade de referência deve-se avaliar a variação na fugacidade do líquido com o aumento na pressão acima da pressão de saturação e então a integração é desenvolvida do estado de líquido saturado até o estado de líquido comprimido (SMITH & VAN NESS, 1987)

$$f_i^{ref} = \phi_i^s P_i^s \exp \left[\int_{P_i^s}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right] \quad (4.122)$$

Substituindo-se as Eqs. (4.120 a 4.122) na condição de igualdade de fugacidades (Eq. 4.1) obtém-se:

$$y_i P \hat{\phi}_i = \gamma_i x_i \phi_i^s P_i^s \exp \left[\int_{P_i^s}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right] \quad (4.123)$$

Os autores aplicaram as seguintes considerações simplificadoras na Eq. (4.123):

- as pressões de saturação de cada componente da mistura são bastantes pequenas nas temperaturas em estudo (293,2 K a 334 K), portanto $\phi_i^s = 1$;

- o volume molar do líquido independe da pressão;

A expressão para o coeficiente de partição foi, então, obtida:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^s}{P \hat{\phi}_i} \exp \left[\frac{V_i^L (P - P^s)}{RT} \right] \quad (4.124)$$

A outra consideração feita pelos autores é que se a pressão de operação for muito maior que a pressão de saturação dos componentes da mistura, pode-se considerar que:

$$(P - P_i^s) \approx P \quad (4.125)$$

Substituindo as Eqs. (4.124 e 4.125) na definição de fator de separação (Eq. 4.119) obtém-se:

$$\ln(\alpha_{i,j}) = \ln\left(\frac{P_i^s}{P_j^s}\right) + \frac{P(V_i^L - V_j^L)}{RT} + \ln\left(\frac{\gamma_i}{\gamma_j}\right) - \ln\left(\frac{\hat{\phi}_i}{\hat{\phi}_j}\right) \quad (4.126)$$

Os autores utilizaram a Eq. (4.126) para descrever as contribuições importantes para o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes em solventes a altas pressões. O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.126) representa os efeitos da pressão de vapor (saturação) no fator de separação. O segundo termo tem pouca influência no fator de separação visto que na faixa de temperatura estudada quase não varia e foi considerado independente da pressão. O terceiro termo representa os efeitos dos coeficientes de atividade na fase líquida, e os autores propuseram uma relação empírica linear baseados nos dados obtidos através do gráfico de $\ln(\alpha_{i,j})$ experimental versus fração molar do componente i (base livre de CO_2). Finalmente o quarto termo representa a contribuição dos efeitos das interações moleculares na fase gasosa. Segundo os autores os grandes efeitos da densidade do solvente no fator de separação observada nos experimentos foram atribuídos principalmente a este termo e utilizaram a equação de estado de van der WAALS para descrever os coeficientes de fugacidade. Porém tiveram dificuldades no modelo proposto, pois os ajustes não foram satisfatórios.

TEMELLI *et alii* (1990) discutiram e apresentaram uma análise termodinâmica para o sistema complexo CO_2 / óleo essencial de laranja, considerando o sistema representado por dois componentes chaves formando um sistema ternário com o CO_2 (d-limoneno+linalol).

A partir da condição de igualdade de fugacidade (Eq. 4.1), o tratamento $\gamma - \phi$ (Eqs. 4.120 e 4.121) foi aplicado diretamente na definição de fator de separação (Eq. 4.119) para os dois componentes do óleo:

$$\alpha_{2,3} = \frac{\gamma_2 \hat{\phi}_3 f_2^{ref}}{\gamma_3 \hat{\phi}_2 f_3^{ref}} \quad (4.127)$$

Inicialmente os autores consideram a fase líquida na ausência do CO₂, podendo portanto fazer as seguintes considerações simplificadoras:

$$f_i^{ref} = f_i^s = P_i^s \phi_i^s \quad (4.128)$$

ou seja, a fugacidade de referência é igual à fugacidade do componente puro na saturação na temperatura do sistema, desprezando o termo exponencial da Eq.(4.122) (fator de correção de Poynting);

- na ausência do CO₂ o equilíbrio entre os componentes da mistura ocorre a baixas pressões, neste caso, os autores, consideraram tanto a idealidade da fase vapor quanto da fase líquida (lei de Raoult), e a Eq.(4.127) reduz-se a:

$$\alpha_{2,3} \equiv \frac{P_2^s}{P_3^s} \quad (4.129)$$

Os autores utilizaram a Eq. (4.129) para descrever a seletividade entre os componentes na ausência do solvente (CO₂) e consideraram a Eq. (4.127) para interpretar o comportamento da seletividade entre os dois componentes chaves da mistura na presença do CO₂, utilizando a lei de Henry para descrever a fugacidade de referência, uma relação empírica para o coeficiente de atividade e a EDE de contribuição de grupos de SKOJOLD & JORGENSEN (1984) para os coeficientes de fugacidade, obtendo ajustes razoáveis em relação aos dados experimentais de solubilidade do óleo essencial de laranja.

PRANGE & RIEPE (1987) desenvolveram um interessante tratamento para analisar sistemas multicomponentes e complexos. Como os produtos naturais normalmente possuem algumas dezenas de componentes diferentes, utilizaram um método de caracterização em classes de componentes (funções orgânicas), para estudar

a separação de misturas complexas. Através do coeficiente de partição dos componentes individuais da mistura pode-se determinar o fator de separação para diferentes classes de componentes. Os autores mediram dados de equilíbrio de fases para um sistema multicomponente modelo de 12 componentes, que representa um produto destilado da liquefação de carvão vegetal, em CO₂ supercrítico entre 60 a 300 bar e 308 a 338 K.

Os coeficientes de partição foram determinados para os componentes individuais da mistura por análise cromatográfica das fases em equilíbrio. A mistura modelo foi representada através das seguintes classes: alcanos, aromáticos e fenóis. Os autores partiram do pressuposto, conforme as informações experimentais, que tanto as diferenças na pressão de vapor quanto as diferenças na estrutura molecular proporcionam mudanças na solubilidade ou seja, nos coeficientes de partição.

Para poder separar a influência da pressão de vapor da influência da estrutura molecular, os coeficientes de partição dos componentes de cada classe foram correlacionados com a pressão de vapor de cada componente a cada temperatura. Segundo os autores, conforme os dados experimentais, a dependência do coeficiente de partição com a pressão de vapor pode ser representada para cada classe de compostos por uma função linear da seguinte forma

$$\ln K_i = \ln K_{ref} + b^* \ln \left(\frac{P_i^s}{P_{ref}} \right) \quad (4.130)$$

K_i → coeficiente de partição do componente i

K_{ref} → coeficiente de partição do componente de referência.

O componente de referência de cada classe foi definido como um componente hipotético tendo a pressão de vapor de referência igual a 10⁻³ kPa, e o coeficiente b^* é um parâmetro característico para cada composto da classe e depende

da pressão e da temperatura. Substituindo a Eq. (4.130) na definição de fator de separação (Eq. 4.119) obtém-se:

$$\ln \alpha_{i,j} = \ln K_{ref,i} + \ln K_{ref,j} + b_i^* \ln \left(\frac{P_i^s}{P_{ref}} \right) - b_j^* \ln \left(\frac{P_j^s}{P_{ref}} \right) \quad (4.131)$$

Para dois componentes da mesma classe, o fator de separação dependerá somente da relação entre as pressões de vapor:

$$\ln \alpha_{i,j} = b^* (\ln P_i^s - \ln P_j^s) \quad (4.132)$$

Para dois componentes que têm a mesma pressão de vapor, mas que pertencem a classes diferentes o fator de separação será dado por:

$$\ln \alpha_{i,j} = \ln K_{ref,i} - \ln K_{ref,j} + (b_i^* - b_j^*) \ln \left(\frac{P^s}{P_{ref}} \right) \quad (4.133)$$

Os dados experimentais foram plotados como $\ln K_i$ versus $\ln(P^s/P_{ref})$ para cada classe de compostos, onde os autores verificaram que os coeficientes angulares (b^*) das funções foram muito próximos para as várias classes, sugerindo que a influência da pressão de vapor nos valores de K_i a uma dada pressão e temperatura é quase a mesma para cada classe. Os diferentes valores obtidos para os coeficientes lineares das retas ($\ln K_{ref,i}$), foram atribuídos pelos autores como resultantes de diferenças de solubilidade devido às diferenças das propriedades estruturais.

Para quantificar os efeitos da pressão de vapor e das propriedades estruturais no coeficiente de partição e na seletividade, PRANGE & RIEPE (1987) definiram:

Seletividade da pressão de vapor definida como o coeficiente angular da Eq. (4.132) (b^*);

Seletividade estrutural definida como a razão entre os coeficientes de partição de dois componentes de duas classes $(K_{ref,i} / K_{ref,j})$

Baseados nesta metodologia os autores concluíram que, para o sistema multicomponente modelo em CO₂ supercrítico, foi verificada uma forte dependência com a pressão da seletividade da pressão de vapor, e as diferentes formas das curvas obtidas correspondem à relação entre a pressão e a densidade do solvente nas temperaturas estudadas. Para todas as temperaturas o valor da seletividade estrutural atinge um máximo com o aumento da pressão. A baixas pressões (baixas densidades do solvente), a concentração dos componentes da mistura modelo na fase gasosa é muito baixa, então somente as interações dos componentes da mistura modelo com as moléculas do gás contribui para as diferenças na solubilidade. Estas diferenças aumentam com a pressão até que a concentração na fase gasosa seja tão alta que os componentes da mistura modelo comecem a interagir entre eles, então levando a um decréscimo na seletividade.

5 - PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS

Os parâmetros a_{ij}, b_{ij} das equações de estado são calculados através de relações específicas para cada equação de estado que, por sua vez, são funções da temperatura crítica (T_c), Pressão crítica (P_c) e do fator acêntrico (ω). A necessidade das propriedades dos componentes puros representa uma das limitações do uso das equações de estado para descrever o comportamento do equilíbrio de fases de substâncias naturais a altas pressões como por exemplo: ácidos graxos, triglicerídeos e ésteres de ácidos graxos, pois para estas substâncias estas propriedades são consideradas hipotéticas; isto porque, estas substâncias se decompõe abaixo de suas temperaturas críticas e às vezes abaixo da temperatura de ebulição como é o caso dos triglicerídeos. Uma solução de engenharia para este problema é o emprego de métodos preditivos para as propriedades críticas que se dividem em duas categorias: as correlações que usam alguma informação mensurável da substância como densidade e temperatura de ebulição e outros métodos preditivos do tipo contribuição de grupos. A Tabela 5.1 apresenta um exemplo da ordem de grandeza de dados experimentais de pressão de vapor de alguns constituintes principais de óleos e gorduras.

Tabela 5.1 - Pressão de Vapor de Alguns Constituintes de Óleos e Gorduras.

Substância	Pressão de Vapor (T)
Ac. Oleico	1,01 bar (360°C)
Etil Linoleato	0,24 bar (273°C)
Triestearina	$6,7 \cdot 10^{-5}$ bar (313°C)

Na literatura, o estudo do equilíbrio de fases de sistemas que envolvem estas substâncias utilizam diferentes métodos de predição para as propriedades críticas. A Tabela 5.2 apresenta alguns valores de propriedades críticas de ácidos graxos e triglicerídios calculadas por diferentes métodos de predição. Estas propriedades foram utilizadas pelos autores no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários em CO_2 supercrítico.

Tabela 5.2 - Propriedades Críticas de Ácidos Graxos e Triglicerídios Determinadas por Diferentes Métodos de Predição.

Substâncias	Bharath <i>et alii</i> (1993)		Cardozo-F ^o <i>et alii</i> (1993)		Yu <i>et alii</i> (1994)	
	Tc (K)	Pc (bar)	Tc (K)	Pc (bar)	Tc (K)	Pc (bar)
Ac. Capróico	666,7	33,9	—	—	—	—
Ac. Láurico	736,5	18,9	754,2	19,22	743,4	18,88
Ac. Mirístico	—	—	780,1	16,35	765,2	16,62
Ac. Palmítico	777,1	14,9	803,9	14,08	785,2	14,84
Ac. Estearico	—	—	826,0	12,25	805,1	13,40
Ac. Oleico	—	—	693,3	13,65	804,8	14,01
Trilaurina	1000,6	6,5	—	—	859,7	8,22
Trimiristina	—	—	—	—	892,1	7,21
Tripalmitina	1028	5,82	—	—	903,1	6,43

Bharath *et alii* (1993) - T_c e P_c pelo método Lydersen (1955) e T_b por Meissner (1949);

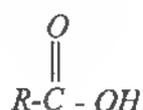
Cardozo-F^o *et alii* (1993) - T_c e P_c pelo método de Fisher (1989) e T_b por Barton (1985)

Yu *et alii* (1994) - T_c e P_c pelo método de Ambrose (1979) e T_b extrapolados de dados de pressão de vapor

SPILOTIS *et alii* (1994) verificaram que uma das maiores fontes de erro na predição do equilíbrio de fases utilizando equações de estado está relacionada as propriedades dos componentes puros; obtiveram uma diferença substancial para as solubilidades do naftaleno e do felantreno em CO₂ supercrítico quando utilizaram diferentes fontes de dados para T_c , P_c , ω .

5.1 - Ácidos Graxos, Ésteres de Ácidos Graxos e Triglicerídios

Originalmente o termo ácido graxo era aplicado somente a ácidos carboxílicos separados de gorduras animais e óleos e gorduras vegetais. Nos dias atuais ácidos graxos incluem todos os ácidos carboxílicos alifáticos saturados ou insaturados de cadeia normal entre C-6 a C-24 (BROCKMANN *et alii*, 1987). A estrutura química dos ácidos graxos está representada na Figura 5.1.



R - cadeia de hidrocarboneto

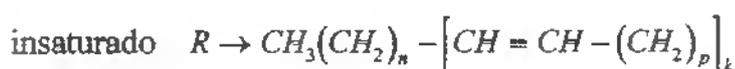
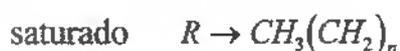
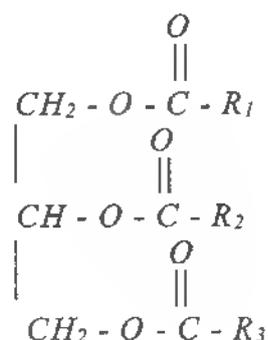


Figura 5.1 - Estrutura Química de Ácidos Graxos

As propriedades químicas, físicas e biológicas de óleos e gorduras são determinadas pelo tipo de ácido graxo (Figura 5.1) e sua distribuição na molécula do triglicerídio. Por exemplo, os óleos vegetais são líquidos à temperatura ambiente porque contém uma alta percentagem de ácidos graxos insaturados. No Anexo C encontra-se a nomenclatura dos ácidos graxos.

O termo glicerolípido é aplicado a qualquer lipídio o qual contém glicerol (propano-1,2,3-triol) dentre os seus produtos hidrolisados. Os lipídios mais familiares são os acil ésteres de glicerol, conhecidos como monoacilgliceróis (monoglicerídios), diacilgliceróis (diglicerídios) e triacilgliceróis (triglicerídios). Os triglicerídios são os mais comuns desses ésteres e são usualmente descritos como gorduras quando sólidos e como óleos quando líquidos à temperatura ambiente (GUNSTONE & NORRIS, 1983). Na Figura 5.2 encontra-se a estrutura química dos triglicerídios.

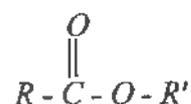


$R_1=R_2=R_3$ triglicerídio simples

$R_1 \neq R_2 \neq R_3$ triglicerídio misto

Figura 5.2 - Estrutura Química dos Triglicerídios

Os ésteres de ácidos graxos, metílicos ou etílicos são produtos intermediários da separação de misturas de ácidos graxos ou de triglicerídios. Ésteres metílicos ou etílicos derivados de óleos e gorduras naturais podem ser usados como alternativa para produção de alguns derivados graxos na Oleoquímica, como por exemplo álcoois graxos (FARRIS, 1979). Os ésteres de ácidos graxos são mais fáceis de fracionar por possuírem ponto de ebulição mais baixo que o correspondente ácido graxo, serem mais estáveis e menos corrosivos.



R' = radical metila ou etila

Figura 5.3 - Estrutura Química dos Ésteres de Ácidos Graxos

5.2 - Propriedades Físicas

Dentre as propriedades físicas de interesse nesse trabalho para as substâncias puras ácidos carboxílicos/graxos, ésteres de ácidos carboxílicos/graxos e triglicerídios, estão densidade, pressão de vapor, temperatura de ebulição e propriedades críticas (T_c e P_c). Dados experimentais de propriedades físicas de constituintes de óleos e gorduras são bastante escassos na literatura, provavelmente devido a pouca comercialização dessas substâncias puras e principalmente devido à dificuldade na medida experimental, por exemplo, AMBROSE & GHIASSE (1987) descrevem que o erro experimental para a temperatura crítica foi entre 0,5 a 10 K e para a pressão crítica entre 0,5 a 4 bar (Tabela 7.1). Nas Tabelas 5.3 e 5.4 encontram-se as referências dos dados experimentais de literatura.

Tabela 5.3- Referências dos Dados Experimentais de Temperatura de Ebulição e Propriedades Críticas de Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

Família	T _b	T _c e P _c	Referência
Ácidos Carb./ Graxos	C-1 a C-10	C-1 a C-10	DECHEMA*
	C-1 a C-10	C-1 a C-10	Ambrose & Ghiasse (1987)
	C-6 a C-18	—	Ashour & Wennensten (1989)
Ésteres Metílicos	mC-1 a mC-4	mC-1 a mC-4	DECHEMA*
Ésteres Etilílicos	eC-1 a eC-4	eC-1 a eC-4	DECHEMA*
Ésteres Propílicos	pC-1 a pC-4	pC-1 a pC-4	DECHEMA*
Ésteres Butílicos	bC-1 a bC-2	bC-1 a bC-2	DECHEMA*

* Simmrock *et alii* (1986) (citado por Melo, 1994)

Tabela 5.4 - Dados Experimentais de Pressão de Vapor de Ácidos Graxos, Ésteres de Ácidos Graxos e Triglicerídios

Família	Símbolo	Faixa de P Vapor (bar)	Nº de pontos	Referência
Ésteres	mC-1 a mC-4	$0,13 \times 10^{-5} - 0,98$	40	Stull (1949)
Metílicos	mC-1 a C-3	0,09 - 0,99	40	Boublik <i>et alii</i> (1984)
	mC-18:1 e mC-18:2	$1,3 \times 10^{-3} - 0,02$	24	Boublik <i>et alii</i> (1984)
	mC-6 a mC-18	0,012 - 0,30	120	Rose & Supina (1961)
Ésteres	eC-1 a eC-4	$0,13 \times 10^{-5} - 0,98$	60	Stull (1949)
Etilílicos	eC-1 a eC-3	0,02 - 1,97	77	Boublik <i>et alii</i> (1984)
	eC-1 a eC-4	0,1 - 0,99	25	Fakova & Wichterle (1993)
Ésteres	pC-1 a pC-4	$0,13 \times 10^{-5} - 0,98$	70	Stull (1949)
Propílicos	pC-1 a pC-14	0,0025 - 1,97	96	Boublik <i>et alii</i> (1984)
	pC-1 a pC-4	0,12 - 0,99	45	Fakova & Wichterle (1993)
Ésteres	bC-2 a bC-3	0,008 - 1,9	41	Boublik <i>et alii</i> (1984)
Butílicos				
Ácidos Graxos	C-1, C-5, C-8	0,033 - 1,7	63	Ambrose & Ghiasse (1987)
	* C-6 a C-18	$4 \times 10^{-6} - 0,93$	312	Ashour & Wennensten (1989)
	C-1 a C-14	0,01 - 2	270	Boublik <i>et alii</i> (1984)
	C-3, C-4, C-6	0,02 - 2	67	Ambrose <i>et alii</i> (1981)
	C-18:1, C-18:2 C-18:3, C-20:1	$1 \times 10^{-3} - 0,53$	25	UNICHEMA (1987)
Triglicerídios	Simple	$(0,13 - 6,7) \times 10^{-5}$	16	Perry <i>et alii</i> (1949)

* Dados avaliados por Ashour & Wennensten (1989)

Entre os dados de pressão de vapor para os ácidos graxos da Tabela 5.4 encontram-se o resultado de uma revisão bibliográfica sobre dados publicados entre 1942 e 1982 e a análise apresentada por ASHOUR & WENNENSTEN (1989), neste período foram publicados 600 dados. O procedimento de análise consistiu na avaliação dos dados empregando-se a equação para pressão de vapor de CLARKE & GLEW (1966), uma vez que esta equação contém somente parâmetros experimentais descrita a seguir:

$$R \ln \left(\frac{P^s}{P^0} \right) = \frac{-\Delta G^0(T^0)}{T^0} + \Delta H^0(T^0) \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_p^0(T^0) \left[\frac{T^0}{T} - 1 + \ln \left(\frac{T}{T^0} \right) \right] \quad (5.1)$$

onde:

$\Delta G^0(T^0) \rightarrow$ energia livre de Gibbs de vaporização

$\Delta H^0(T^0) \rightarrow$ Entalpia de vaporização

$\Delta C_p^0(T^0) \rightarrow$ calor específico

$T^0 \rightarrow$ temperatura de referência (0,4 Pa)

Os parâmetros $\Delta G^0, \Delta H^0, \Delta C_p^0$ foram determinados para os ácidos graxos por KRUIF *et alii* (1982). Os dados de pressão de vapor foram avaliados por ASHOUR & WENNENSTEN (1987) considerando o desvio relativo entre os dados experimentais e os calculados pela Eq. (5.1). O desvio relativo para as pressões mais baixas foi de cerca de 3,5% e para as pressões mais altas de 0,5%. Os autores selecionaram como confiáveis 312 medidas experimentais para a pressão de vapor.

5.3 - Métodos de Predição de Temperatura Normal de Ebulição (T_b) e Propriedades Críticas (T_c , P_c)

Os métodos preditivos mais utilizados para a estimativa de propriedades críticas (T_c , P_c) e considerados de maior precisão são os métodos de contribuição de grupos (CG). Nesses métodos a propriedade de uma substância é estimada como um somatório das contribuições de grupos que ocorrem na estrutura molecular. Alguns desses métodos predizem também a temperatura de ebulição (T_b). Existem na literatura diversas revisões sobre os métodos de predição de propriedades críticas dentre elas: REID *et alii* (1987), MARTINEZ (1992), HORVATH (1992). Os métodos mais utilizados são os de LYDERSEN (1955), AMBROSE (1979) e JOBACK & REID (1987).

O método mais antigo é o de LYDERSEN (1955), desenvolvido para o cálculo de T_c , P_c , V_c . As equações para o cálculo das propriedades críticas do método de LYDERSEN são:

$$T_c = T_b \left[0,567 + \sum n_i \Delta T_i - \left(\sum n_i \Delta T_i \right)^2 \right]^{-1} \quad (5.2)$$

$$P_c = M \left(0,34 + \sum n_i \Delta P_i \right)^{-2} \quad (5.3)$$

$$V_c = 40 + \sum n_i \Delta V_i \quad (5.4)$$

AMBROSE (1979) (citado por REID *et alii*, 1987) propôs uma modificação do método de LYDERSEN acrescentando parâmetros de grupos que considera as ramificações para hidrocarbonetos, e as equações são dadas por:

$$T_c = T_b \left[1 + (1,242 + \sum n_i T_{c_i})^{-1} \right] \quad (5.5)$$

$$P_c = M \left(0,339 + \sum n_i P_i \right)^{-2} \quad (5.6)$$

$$V_c = 40 + \sum n_i \Delta V_i \quad (5.7)$$

JOBACK & REID (1987) usando um banco de dados experimentais mais extenso, reavaliou os parâmetros dos grupos de LYDERSEN, ampliou o número de grupos e propôs um dos mais completos métodos de predição de propriedades de componentes puros, por contribuição de grupos. Este método além de prever as propriedades críticas, apresenta parâmetros de grupos para a predição da temperatura de ebulição, temperatura de congelamento, entalpia de vaporização, entalpia de fusão, viscosidade de líquidos e entalpia de formação, energia livre de Gibbs de formação e capacidade calorífica dos gases ideais. São apresentadas a seguir somente as expressões para o cálculo da temperatura de ebulição e das propriedades críticas:

$$T_b = 198,2 + \sum n_i T_{b_i} \quad (5.8)$$

$$T_c = T_b \left[0,584 + 0,965 \sum n_i T_{c_i} - \left(\sum n_i T_{c_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5.9)$$

$$P_c = \left(0,113 + 0,0032 n_A - \sum n_i P_{c_i} \right)^{-2} \quad (5.10)$$

$$V_c = 17,5 + \sum n_i V_{c_i} \quad (5.11)$$

MELO (1994) realizou um estudo comparativo entre os métodos para a predição da temperatura de ebulição e das propriedades críticas por contribuição de grupos, baseado na metodologia desenvolvida por SIMMROCK *et alii* (1986), para diversas funções orgânicas, incluindo os métodos preditivos mais recentes. Usando o banco de dados de propriedades críticas do DECHEMA (SIMMROCK *et alii*, 1986) e do DIPPR (DANNER & DAUBERT, 1991) foram comparados os seguintes métodos:

- Pretel (1992) - T_b, T_c, P_c, V_c
- Joback & Reid (1987) - T_b, T_c, P_c, V_c
- Ambrose (1979) - T_c, P_c, V_c
- Jalowka (1986) - T_c, P_c
- Fedor (1986) - T_c

Tabela 5.5.- Melhores Métodos Seleccionados por MELO (1994) para a Estimativa de Propriedades Físicas para Ácidos Carboxílicos/Graxos e Ésteres.

	Ac. Carboxílicos Alifáticos	Ésteres
T_b	Joback & Reid (1987) N=14	Joback & Reid (1987) N=43
T_c	Ambrose (1979) N=14	Ambrose (1979) N=43
P_c	Joback & Reid (1987) N=14	Ambrose (1979) N=43

N = número de substâncias

Existem na literatura, alguns métodos que não foram avaliados por MELO (1994), dentre eles, o de SOMAYAJULU (1989) que apresenta uma extensa tabela de grupos funcionais e, conforme comparação do autor prediz propriedades críticas de diversas funções com maior precisão. As expressões do referido método são:

$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,138 \sum n_i T_{c_i} \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{M}{Pc}\right)^{1/2} = 0,339 + 0,226 \sum n_i Pc_i \quad (5.13)$$

Recentemente, CONSTANTINO & GANI (1994) propuseram um novo método de contribuição de grupos para predição da temperatura de ebulição e das propriedades críticas. A proposição dos autores é a de tentar melhorar a precisão da predição considerando dois tipos de grupos para dividir as moléculas das substâncias. Os primeiros tipos de grupos, chamados, pelos autores, de grupos de primeira ordem, são similares aos grupos utilizados pelos métodos descritos anteriormente. O segundo tipo de grupos, chamados de grupos de segunda ordem, formam blocos dos grupos de primeira ordem, fornecendo portanto, mais informações sobre a estrutura molecular da substância. As expressões são as seguintes:

$$\frac{Tb}{204,359} = \ln\left(\sum n_i Tb_{i1} + \sum n_i Tb_{i2}\right) \quad (5.14)$$

$$\frac{Tc}{181,128} = \ln\left(\sum n_i Tc_{i1} + \sum n_i Tc_{i2}\right) \quad (5.15)$$

$$(Pc - 1,3705)^{-0,5} - 0,100220 = \sum n_i Pc_{i1} + \sum n_i Pc_{i2} \quad (5.16)$$

$$Vc + 0,004350 = \sum n_i Vc_{i1} + \sum n_i Vc_{i2} \quad (5.17)$$

Um outro tipo de método de predição de propriedades de componentes puros engloba os métodos que não utilizam contribuição de grupos mas, estão baseados em relações empíricas, dependentes de alguma propriedade experimental, além da temperatura de ebulição, como, por exemplo, a densidade e/ou um ponto qualquer da curva de pressão de vapor.

DOHRN (1992) propôs uma correlação generalizada para os parâmetros a e b de uma equação de estado em função da temperatura de ebulição (Tb) e do volume molar (V_L) a 20°C. As equações para o cálculo dos parâmetros são:

$$\frac{bc}{\Omega b} = \left[b^{(1)} V_L^{20} Tb + b^{(2)} \right] \quad (5.18)$$

$$\frac{ac}{\Omega a} = a^{(1)} \left(\frac{bc}{\Omega b} Tb \right)^{a^{(2)}} \quad (5.19)$$

$$Tc = \frac{(ac/\Omega a)}{R(bc/\Omega b)} \quad (5.20)$$

$$Pc = \frac{(ac/\Omega a)}{(bc/\Omega b)^2} \quad (5.21)$$

Os parâmetros $a^{(1)}, a^{(2)}, b^{(1)}, b^{(2)}$ foram determinados para diversas funções químicas e também foram generalizados para todos os fluidos.

Considerando que, para muitas substâncias naturais, a temperatura de ebulição (Tb) não é uma informação conhecida, DOHRN (1994) modificou a correlação, proposta por ele em 1992, transformando a predição das propriedades críticas em um método iterativo, tendo como dados iniciais o volume molar a 20°C e um ponto qualquer da curva de pressão de vapor da substância em questão, conforme Figura 5.4.

VETERE (1995) propôs uma correlação para predição de temperatura crítica, pressão crítica e volume crítico baseada na modificação de SPENCER & DANNER (1972) da equação de RACKETT, tendo como dados de entrada a massa molar (M), a densidade a 20°C e a temperatura de ebulição (Tb) descrita a seguir:

$$\frac{Tb}{Tc} = 0,556 + 2,58.10^{-4} \frac{Tb}{\rho_h^{1,5}} + 0,20(\rho - \rho_h)_{abs} \quad (5.22)$$

$$\rho_h = 0,000417 + 0,53Tb \quad (5.23)$$

$$Pc = \frac{RTc}{V_L^{20}} Z_{ra} \left[1 + (1-Tr)^{2/7} \right] \quad (5.24)$$

$Z_{ra} = f(Wp) \rightarrow$ para cada função química

$$Wp = \frac{Tb^{1,72}}{M} - 263 \quad (5.25)$$

$$Vc = V_L^{20} Z_{ra}^{(1-Tr)^{2/7}} \quad (5.26)$$

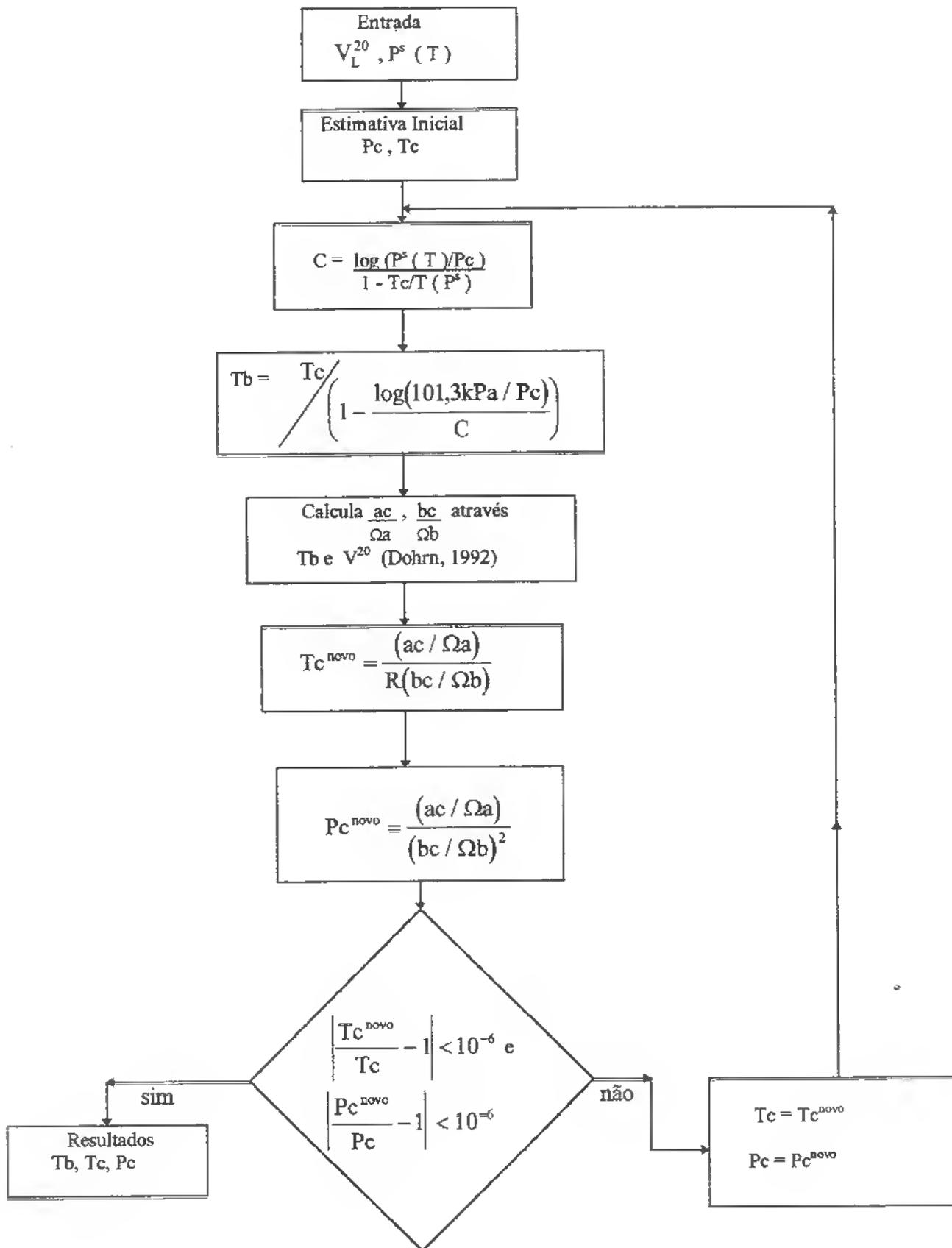


Figura 5.4 - Correlação de Dohrn (1994) para a Predição de Propriedades Críticas

5.4 - Métodos de Correlação e/ou Predição da Pressão de Vapor e Métodos de Predição do Fator Acêntrico (ω)

O fator acêntrico segundo a definição de PITZER *et alii* (1955) caracteriza a não esfericidade das interações moleculares e é calculado por:

$$\omega = -1 - \log\left(Pr^s\right)_{Tr=0,7} \quad (5.27)$$

O fator acêntrico tornou-se uma das mais importantes propriedades usadas nos cálculos que empregam a teoria dos estados correspondentes para compostos puros e misturas; considerado zero para os gases nobres e maior que zero para substâncias poliatômicas.

Para estimar o fator acêntrico a partir de sua definição, precisa-se de uma equação que descreva bem a curva de pressão de vapor da substância em estudo. Mc GARRY (1983) comparou diversas equações para correlacionar dados de pressão de vapor e obteve menores desvios com a equação de WAGNER (1973). REID *et alii* (1987) apresentaram uma análise sobre as equações de pressão de vapor e indicam também a equação de WAGNER tanto para correlacionar quanto para extrapolar dados de pressão de vapor. A equação de WAGNER tem a seguinte forma:

$$\ln Pr = \frac{1}{Pr} \left[A(1 - Tr) + B(1 - Tr)^{1,5} + C(1 - Tr)^3 + D(1 - Tr)^6 \right] \quad (5.28)$$

REID *et alii* (1987) sugerem que, quando há poucos dados de pressão de vapor, deve-se usar uma equação com três parâmetros. A equação de ANTOINE (Eq. 5.29) é a mais comum das equações com três parâmetros, e é sugerida somente para correlacionar dados de pressão de vapor entre 0,01 a 2 bar, sendo a extrapolação desaconselhável:

$$\ln P = A - \frac{B}{C + T} \quad (5.29)$$

Mc GARRY (1983) verificou que a equação modificada de MILLER (Eq. 5.30) com três parâmetros (P_c , A , B), proporciona melhores ajustes dos dados experimentais de pressão de vapor que a equação de ANTOINE

$$\ln Pr = \frac{-A}{Tr} \left[1 - Tr^2 + B(3 + Tr)(1 - Tr)^3 \right] \quad (5.30)$$

Aplicando-se a equação de WAGNER para predição da pressão de vapor a $Tr = 0,7$ e, substituindo na Eq. (5.27) para o cálculo do fator acêntrico obtém-se a seguinte expressão:

$$\omega = -1 - 0,6204207 \left[0,3A + (0,3)^{1,5} B + (0,3)^3 C + (0,3)^6 D \right] \quad (5.31)$$

Para substâncias naturais como ácidos graxos insaturados, ésteres de ácidos graxos de alta massa molar e triglicerídeos, depara-se com a escassez de dados experimentais de pressão de vapor. Para a aplicação da definição de fator acêntrico precisa-se portanto de métodos de predição da pressão de vapor como os de VETERE (1991) e TU (1994).

VETERE (1991) considerando que a equação de WAGNER é uma forte ferramenta para correlacionar dados de pressão de vapor, propôs um método preditivo baseado nesta equação tal que:

$$\ln Pr = \frac{1}{Tr} \left[A(1 - Tr) + B(1 - Tr)^{1,5} + C(1 - Tr)^3 \right] \quad (5.32)$$

$$\frac{\alpha_b}{\alpha_c} = f(Tbr) \rightarrow \text{para cada função química}$$

$$\alpha_c = -0,294 + 1,1708 \frac{Tbr \ln Pc}{1 - Tbr} \quad (5.33)$$

$$A = -\alpha_c \quad (5.34)$$

$$H = \frac{Tbr \ln Pc}{1 - Tbr} \quad (5.35)$$

$$B = \frac{\alpha_b + 2\alpha_c - 3H - \ln Pc}{1,5(1 - Tbr)^{0,5}} \quad (5.36)$$

$$C = \frac{\alpha_c - H - B(1 - Tbr)^{0,5}}{(1 - Tbr)^2} \quad (5.37)$$

TU (1994) desenvolveu um método de contribuição de grupos para estimar a pressão de vapor de substâncias orgânicas que usa somente a massa molar (M) como dado de entrada, descrito a seguir:

$$\ln(MP)(kPa) = A + \frac{B}{T} - C \ln T - DT \quad (5.38)$$

$$T = \frac{T(K)}{100} \quad (5.39)$$

$$A = \sum n_i a_i + Q_a \quad C = \sum n_i c_i + Q_c \quad (5.40)$$

$$B = \sum n_i b_i + Q_b \quad D = \sum n_i d_i + Q_d \quad (5.41)$$

$$Q_i = \xi_1 q_1 + \xi_2 q_2 \quad \rightarrow \text{para não hidrocarbonetos } q_1 = 0 \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned} Q_a &= 3,2193 \xi_2 & Q_c &= 1,3134 \xi_2 \\ Q_b &= -9,0445 \xi_2 & Q_d &= -0,0660 \xi_2 \end{aligned} \quad (5.43)$$

$$\xi_2 = f_0 + f_1 Nc + f_2 Nc^2 + f_3 Nc^3 + f_4 Nc^4 \quad (5.44)$$

$a_i, b_i, c_i, d_i \rightarrow$ contribuição de cada grupo

$Nc \rightarrow$ n° de carbonos na molécula

$f_0, f_1, f_2, f_3, f_4 \rightarrow$ parâmetros que dependem da função orgânica

Quando o fator acêntrico não pode ser estimado diretamente de sua definição, são aplicadas correlações para predição. Esses métodos se originam de dois tratamentos diferentes. O primeiro usa propriedades físicas como os de EDMISTER (1958), LEE & KESLER (1975) e DOHRN (1992) que necessitam de T_b, T_c, P_c . O outro tipo de método usa contribuição de grupos como os métodos de HAN & PENG (1993) e CONSTANTINOU *et alii* (1995).

As correlações de EDMISTER (1958) (Eq. 5.45) e DOHRN (1992) (Eq. 5.46) têm os mesmos princípios, partindo da equação de definição do fator acêntrico e da pressão de vapor representada por uma função linear do inverso da temperatura, passando pelos pontos $(T_b, P = 1bar)$ e (T_c, P_c) .

$$\omega = \frac{3}{7} \frac{\log(P_c)}{(T_c/T_b - 1)} - 1 \quad (5.45)$$

$$\omega = -\left(\frac{3}{7}\right) \frac{\log(101,3kPa/P_c)}{(T_c/T_b) - 1} - 1 \quad (5.46)$$

No método de contribuição de grupos de HAN & PENG (1993) o fator acêntrico é determinado pela seguinte equação:

$$\omega = 0,004423 \left[\ln(3,3063 + \sum n_i \omega_i) \right]^{3,651} \quad (5.47)$$

CONSTANTINOU *et alii* (1995) desenvolveram um método de contribuição de grupos para predição do fator acêntrico e do volume molar, considerando a contribuição de dois tipos de grupos, da mesma forma que no método de predição de propriedades críticas desenvolvido pelo mesmo grupo (CONSTANTINOU & GANI, 1994). O fator acêntrico é calculado por:

$$\omega = 0,4085 \left\{ \ln \left[1,1507 + \left(\sum n_i \omega_{i1} + \sum n_i \omega_{i2} \right) \right] \right\}^{1/0,5050} \quad (5.48)$$

6 - MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

6.1 - Avaliação dos Métodos de Predição de Propriedades dos Componentes Puros

6.1.1- Temperatura de Ebulição e Propriedades Críticas (T_c , P_c)

Para definir os melhores métodos para predição da temperatura de ebulição e das propriedades críticas foram utilizados os bancos de dados experimentais da Tabela 5.3.

O estudo comparativo entre os métodos para os ácidos graxos foi realizado de duas formas: utilizando T_b experimental e calculando T_c e P_c ; e calculando diretamente T_b , T_c e P_c . Foram comparados os seguintes métodos:

a.) Utilizando T_b experimental e calculando T_c e P_c

- Ambrose (1979)
- Joback & Reid (1987)
- Somayajulu (1989)
- Dohrn (1992)
- Dohrn (1994)
- Constantinou & Gani (1994)

b) Calculando T_b , T_c , P_c

- Joback & Reid (1987)
- Dohrn (1994)
- Constantinou & Gani (1994)

Foi realizada, para os ácidos graxos, a comparação entre os métodos de predição que necessitam da temperatura de ebulição, como dado de entrada, porque existem dados experimentais de T_b para os ácidos graxos de C-1 a C-18.

Para os ésteres de ácidos graxos só foram comparados os métodos que calculam diretamente T_b , T_c e P_c , uma vez que, para estes compostos só há dados experimentais para ésteres de baixa massa molar (C-1 a C-4), e os compostos de interesse neste trabalho são ésteres de ácidos graxos entre C-6 a C-18. Foram avaliados os seguintes métodos:

- Joback & Reid (1987)
- Dohrn (1994)
- Constantinou & Gani (1994)

6.1.2 - Pressão de Vapor e Fator Acêntrico

De acordo com a definição de fator acêntrico de PITZER *et alii* (1955), Eq. (5.27), o valor do que chamaremos neste trabalho de “ ω experimental” foi calculado obedecendo os seguintes critérios:

- a) diretamente de dados experimentais de pressão de vapor, quando se tem dados a $Tr=0,7$ e as propriedades críticas são experimentais;
- b) através da Equação de WAGNER, Eq. (5.31), quando se tem dados experimentais de pressão de vapor suficientes para a determinação de suas constantes e as propriedades críticas são experimentais. Os parâmetros da Equação de WAGNER são determinados através de regressão não linear dos dados de pressão de vapor para cada substância;
- c) através da Equação de WAGNER, Eq. (5.31), quando existem dados experimentais de pressão de vapor suficientes para a determinação de suas constantes e as propriedades críticas forem preditas pelos métodos selecionados no item 6.1.1.

Quando os dados experimentais de pressão de vapor não são suficientes para o uso de regressão não linear, para determinação dos parâmetros da Equação de WAGNER, o cálculo do fator acêntrico utilizará o melhor método definido pela avaliação da Tabela 6.1.

O banco de dados experimentais utilizado para avaliação dos métodos de predição do fator acêntrico são: propriedades críticas (Tabela 5.3) e os dados de pressão de vapor (Tabela H.1).

Tabela 6.1 - Métodos Utilizados na Avaliação da Predição do Fator Acêntrico

Método	Dados de Entrada	Propriedade Predita	Característica
Vetere (1991)	Tb, Tc, Pc	Pressão de Vapor	_____
Tu (1994)	M	Pressão de Vapor	Contrib. de Grupos
Han & Peng (1993)	_____	Fator Acêntrico	Contrib. de Grupos
Constantinou <i>et alii</i> (1995)	_____	Fator Acêntrico	Contrib. de Grupos
Dohrn (1992)	Tb, Tc, Pc	Fator Acêntrico	_____

6.1.3 - Critérios de Análise

Foram utilizados os mesmos critérios de análise de MELO (1994) para escolha dos melhores métodos de predição de propriedades físicas (T_b , T_c , P_c , ω). Os critérios de análise estão baseados em medidas de tendência central e medidas de dispersão descritas a seguir:

a) Erro Relativo Percentual (X_j)

É a medida de dispersão entre os valores calculados de cada propriedade através de cada método e os valores experimentais definida por:

$$X_j = \frac{(Y_{cal} - Y_{exp})}{Y_{exp}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

b) Média do Erro Relativo Percentual (X_{rm})

É a medida de tendência central do erro, ou seja, o valor do ponto em torno do qual os erros se distribuem e é definida por:

$$X_{rm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_j \quad (6.2)$$

c) Desvio Padrão (S)

É a medida da dispersão dos erros em torno da média e definida por:

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (X_j - X_{rm})^2} \quad (6.3)$$

d) Erro Relativo Percentual e Média (em módulo)

$$E_j = \frac{|Y_{cal} - Y_{exp}|}{Y_{exp}} \cdot 100 \quad (6.4)$$

$$E_m = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N E_j \quad (6.5)$$

e) Faixa de Erro (R)

É a diferença entre o maior e o menor erro relativo percentual, ou seja

$$R = X_{jmax} - X_{jmin} \quad (6.6)$$

Os parâmetros decisivos para definir os melhores métodos de predição das propriedades físicas são a medida de tendência central, média do erro relativo percentual (X_{rm}), e a medida de dispersão dos erros, desvio padrão (S), respeitando os seguintes critérios: os menores valores da média do erro relativo percentual (X_{rm}) e do desvio padrão (S) definem os melhores métodos; em casos que a menor média corresponder ao maior desvio padrão, ou vice-versa, seleciona-se o método pela menor faixa de erro (R).

O erro relativo percentual e a média em módulo (E_j e E_m) são utilizados para caracterizar melhor os erros que podem ser compensados por desvios positivos ou negativos quando calculados por X_j e X_{rm} .

6.2 - Cálculo da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson

O objetivo desta etapa foi o de avaliar duas funções, $km = f(\omega)$, através de dados de pressão de vapor de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e CO_2 , para melhorar a qualidade das estimativas da equação de PENG-ROBINSON para a pressão de vapor destas substâncias.

A condição de equilíbrio líquido-vapor para uma substância pura a temperatura e pressão constante é dada por

$$f_i^{V,s} = f_i^{L,s} \quad (6.7)$$

$$\ln\left(\frac{f_i^{V,s}}{P_i^s}\right) = \ln\left(\frac{f_i^{L,s}}{P_i^s}\right) \quad (6.8)$$

Através da Eq (6.8) e da equação do coeficiente de fugacidade de uma substância pura para a equação de PENG-ROBINSON (Eq 4.20), determinou-se a pressão de saturação (P^s) a uma dada temperatura (T) para cada substância de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 6.1.

Foram avaliadas as funções de km , Eq. (4.16) e Eq. (4.25) que foram denominadas neste trabalho de km original e km do 3º grau, respectivamente.

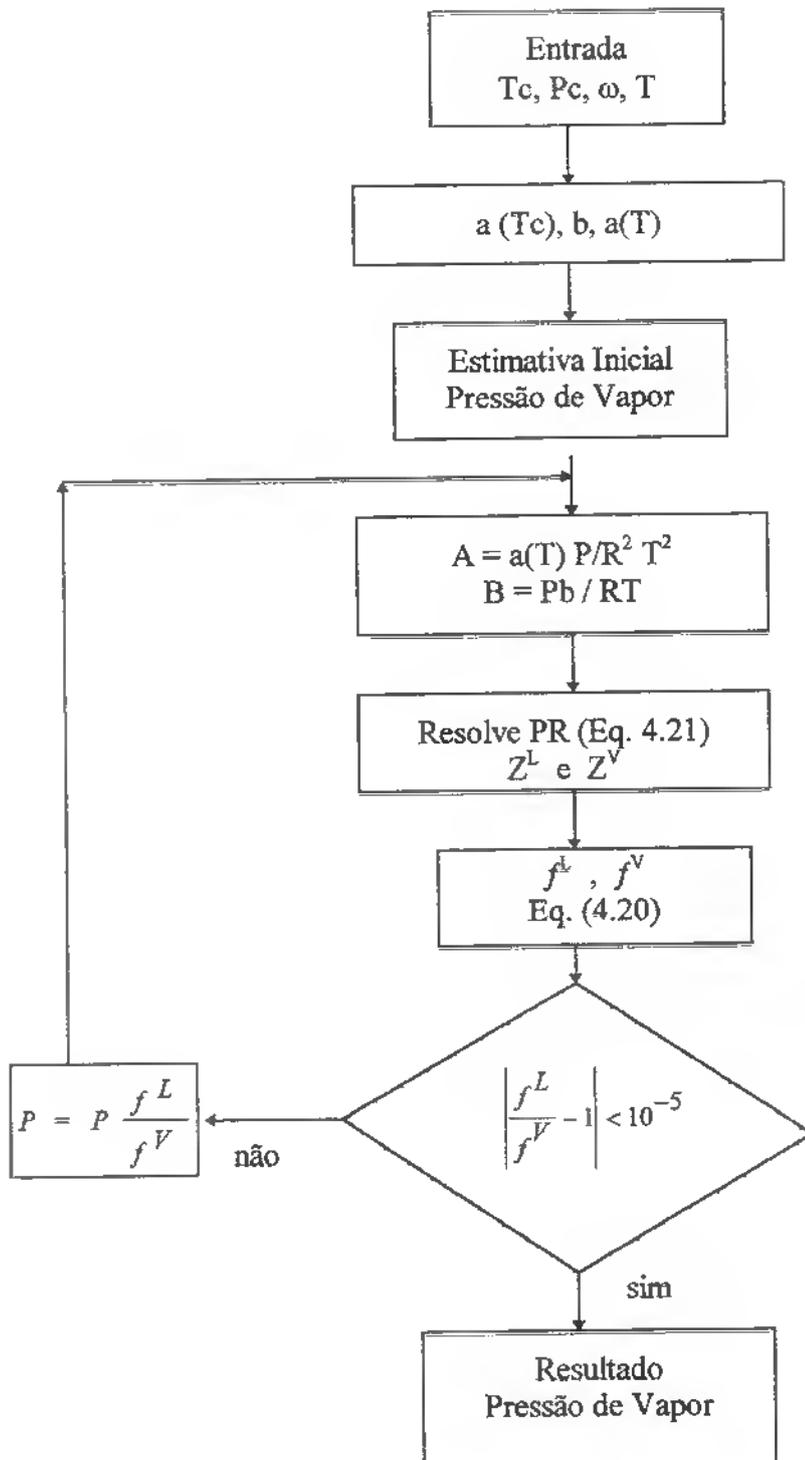


Figura 6.1 - Cálculo da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson (Sandler, 1989).

6.3 - Correlação e Predição do Equilíbrio de Fases

Os sistemas a serem estudados neste trabalho envolvem tanto moléculas polares (ácidos graxos) e fracamente polares (ésteres e triglicerídios), conforme escala de polaridade apresentada por HORVATH (1992), quanto moléculas com grande diferenças de tamanho, características que proporcionam dificuldades para a predição do equilíbrio de fases pelas equações de estado cúbicas, como também por outros modelos mais complexos.

6.3.1- Regras de Mistura e Regras Combinadas

As regras de mistura selecionadas para descrever o equilíbrio de fases com a equação de PENG-ROBINSON e com a equação de PENG-ROBINSON “modificada” são as regras de mistura de van der WAALS (Eq. 4.39 e 4.40) e (Eq. 4.98 a 4.100) com as seguintes regras combinadas:

a) Regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (2 Param.) $(K_{a_{ij}}, K_{b_{ij}})$, Eqs. (4.43) e (4.44), com a Equação de PENG-ROBINSON. Foram consideradas as indicações da literatura que o uso do segundo parâmetro melhora a predição do equilíbrio de fases para sistemas com grandes diferenças de tamanho entre as moléculas;

b) Regras combinadas de KWAK & MANSOORI (1986) com três parâmetros de interação binária (KM1) $(K_{a_{ij}}, K_{b_{ij}}, K_{d_{ij}})$, Eqs. (4.108) a (4.110), com a equação de PENG-ROBINSON “modificada”, que descrevem adequadamente o equilíbrio de fases de sistemas com grande diferença de tamanho entre os compostos como CO₂/ hidrocarbonetos de alta massa molar;

c) Regras combinadas de PARK *et alii* (1987) com três parâmetros de interação binária (Park) $(K_{a_{ij}}, K_{b_{ij}}, K_{d_{ij}})$, Eq. (4.113) a (4.115), com a equação de PENG-ROBINSON “modificada”, que também descrevem sistemas com grandes diferenças de tamanhos entre as moléculas.

As equações para o cálculo dos coeficientes de fugacidade de misturas com as equações de PENG-ROBINSON e de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS estão apresentadas no Anexo D.

6.3.2 - Determinação dos Parâmetros de Interação Binária

Os parâmetros de interação binária são obtidos pelo ajuste de dados experimentais de equilíbrio ao modelo selecionado. Em relação aos sistemas de interesse neste trabalho, estes parâmetros representam a interação específica entre o CO₂ e o componente *i* da mistura. Os parâmetros devem ser portanto o resultado do melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de fases através da equação de estado.

Para se obter o melhor ajuste necessita-se do formalismo da termodinâmica para o cálculo do equilíbrio de fases, e de um método matemático para minimizar uma função objetivo pré-determinada. O cálculo do equilíbrio de fases aplicado para uma equação de estado foi desenvolvido na forma P-T flash (HEIDEMANN, 1983; SMITH & VAN NESS, 1987). As bases físicas para o cálculo P-T flash são dadas por:

Para um sistema contendo um total de 1 mol de espécies químicas, com composição total z_1, z_2, \dots, z_n , em fração molar, deseja-se determinar como o sistema se comporta quando entra em contato com o solvente a altas pressões, isto é, qual fração será líquido e qual fração será vapor em equilíbrio. Deseja-se portanto determinar quantos moles de líquido (L) com fração molar x_i e quantos moles de vapor

(V) com fração molar y_i são formados, onde:

$$1 = L + V \quad (6.17)$$

$$z_i = Lx_i + Vy_i \quad (6.18)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (6.19)$$

$$\sum x_i = 1 \quad \sum y_i = 1 \quad \sum (y_i - x_i) = 0 \quad (6.20)$$

Combinando as equações acima obtém-se:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (6.21)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (6.22)$$

$$\sum \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (6.23)$$

$$\sum \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (6.24)$$

Um dos objetivos do cálculo flash é determinar a uma dada pressão e temperatura as frações molares dos componentes do sistema nas fases líquida e vapor. Foi utilizado neste trabalho o procedimento de cálculo iterativo sugerido por HEIDEMANN (1983) e aplicado por CABRAL (1993):

A uma dada pressão e temperatura para uma estimativa inicial do coeficiente de partição do componente 1 (K_1), e da fração molar do componente 1 (x_1), onde, neste trabalho, o componente 1 é o solvente CO_2 , determina-se y_i e x_i para os outros componentes da mistura tal que seja satisfeita a igualdade entre as fugacidades nas fases líquida e vapor até uma tolerância pré-estabelecida (HEIDEMANN, 1983):

$$\sum \left[\ln \left(\frac{f_i^V}{f_i^L} \right) \right]^2 < 10^{-12} \quad (6.25)$$

As estimativas iniciais para o coeficiente de partição e para a fração molar do componente 1, de sistemas do tipo CO₂/componente *i* utilizados neste trabalho, foram aquelas sugeridas por CABRAL (1993): $x_1 = 0,001$ e $K_1 = 0,999$.

A etapa principal está em reavaliar os coeficientes de partição de todos os componentes (K_i), até atingir a tolerância acima (Eq. 6.25), baseada em (HEIDEMANN, 1983):

$$K_i^{novo} = K_i^{anterior} \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{anterior} \quad (6.26)$$

A partir de K_i^{novo} reavalia-se o valor da fração molar do componente 1 (x_1) com base nas Eqs. (6.20) e (6.24) e, reinicia-se o processo iterativo, onde o novo x_1 é dado por:

$$x_1 = \frac{\sum z_i (K_i - 1)}{(1 - K_1) + \sum z_i (K_i - 1)} \quad (6.27)$$

A determinação dos parâmetros de interação binária através do cálculo flash, utiliza o método Simplex modificado de NELDER & MEAD (1965), generalizado para *n* parâmetros (Anexo E), tendo como restrição a minimização das funções objetivo, sugeridas por CABRAL (1993), e descritas a seguir:

a) para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de ambas as fases:

$$F.O = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)} \right)^2 + \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right] \quad (6.28)$$

b) para dados experimentais de equilíbrio da fase vapor (solubilidade):

$$F.O = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right]^2 \quad (6.29)$$

Definida desta forma a função objetivo representa a soma dos quadrados dos erros relativos para a predição das frações molares nas fases líquida e vapor, ou seja, de todas as frações molares (x_1, x_2, y_1, y_2). A média do erro relativo (X_m) para a predição das n variáveis (todas as frações molares) é calculada por:

$$X_m = \frac{\sqrt{F.O}}{n} \quad (6.30)$$

6.3.3 - Programa EDEFLASH

Foi desenvolvido o programa computacional EDEFLASH em Delphi 1.0, que é um pacote para o desenvolvimento de aplicativos para “Windows” que utiliza a linguagem de programação Pascal orientada a objetos.

O programa EDEFLASH está baseado na forma P-T flash para o cálculo do equilíbrio de fases com equações de estado de acordo com o desenvolvimento teórico apresentado no Ítem 6.3.2 e com as Figuras 6.2 e 6.3. O programa apresenta os seguintes módulos:

- a) Ajuste de Parâmetros para determinação de parâmetros de interação binária a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários;
- b) Cálculo do equilíbrio de fases de sistemas binários ou de sistemas multicomponentes;
- c) Apresentação gráfica de valores experimentais e de valores preditos pelas equações de estado.

O programa possibilita o cálculo do equilíbrio de fases com as equações de estado de van der WAALS , REDLICH-KWONG, SOAVE e PENG-ROBINSON com as regras de misturas de van der WAALS e com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária, e com a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS e com as regras combinadas com três parâmetros de interação binária de KWAK & MANSOORI (1986) e PARK *et alii* (1987).

O programa apresenta os seguintes arquivos: de propriedades físicas das substâncias puras (T_c, P_c, ω); de dados de equilíbrio de fases e de matrizes de parâmetros de interação binária. No Anexo F consta o Guia do Usuário para o programa EDEFLASH.

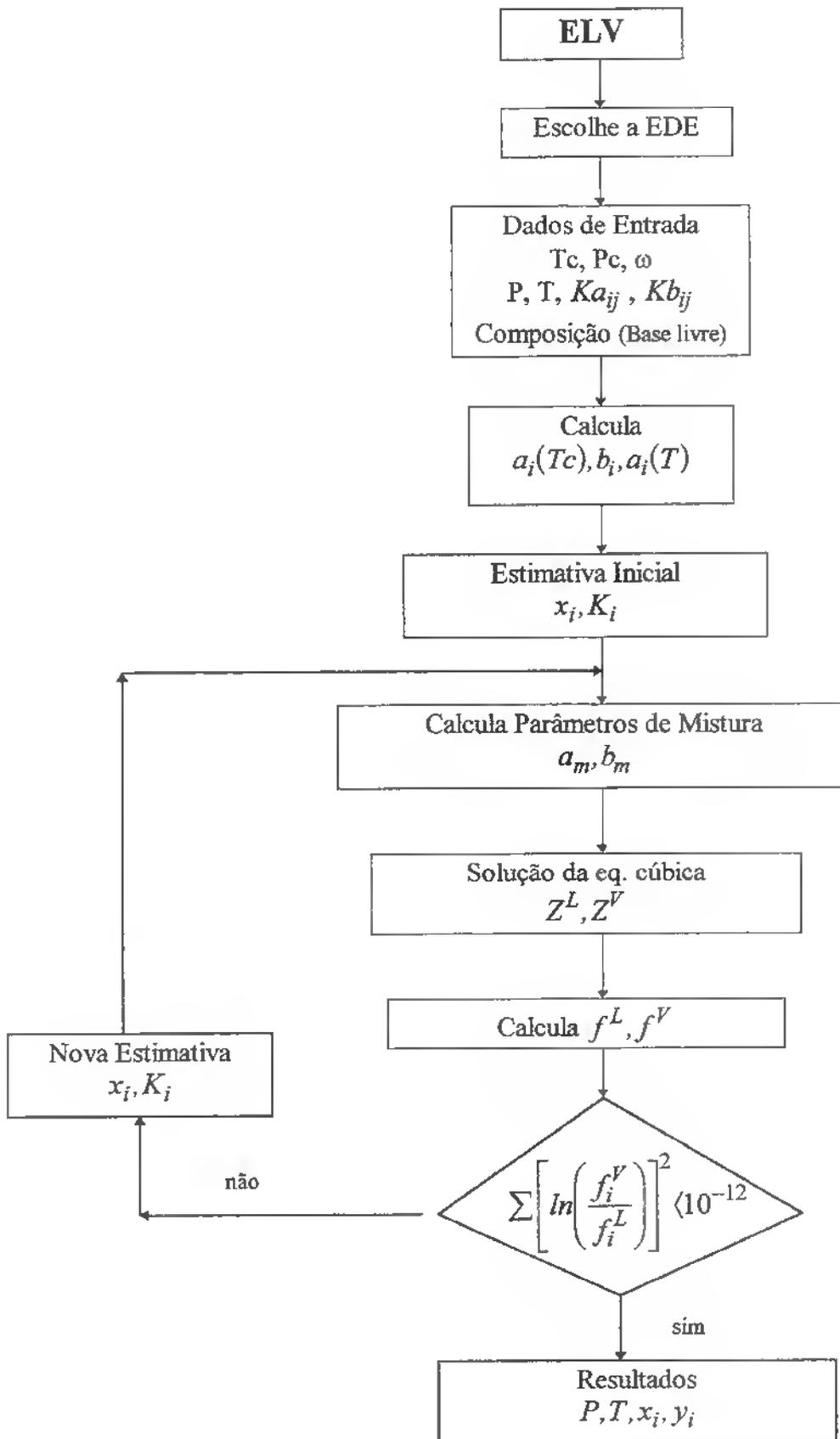


Figura 6.2 - Cálculo do Eq. Líquido-Vapor com Equações de Estado (EDEFASH).

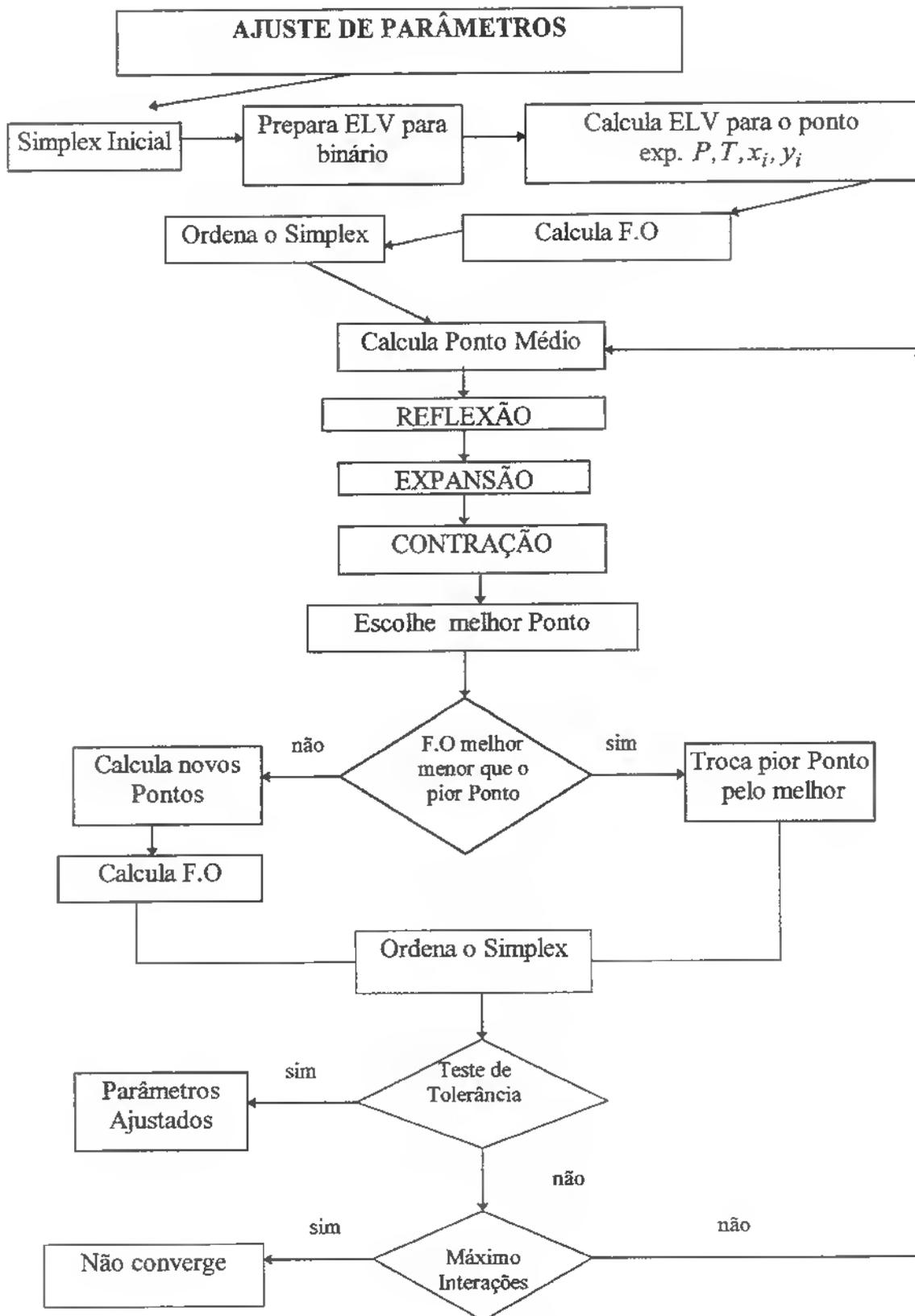


Figura 6.3 - Ajuste de Parâmetros pelo Método Simplex (EDEFLASH).

6.3.4 - Sistemas a Serem Analisados

Foram analisados inicialmente dados experimentais de equilíbrio de fases e/ou solubilidade de sistemas binários de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e triglicerídios em CO₂ supercrítico (Anexo B), com as equações de estado cúbicas de PENG-ROBINSON e de PENG-ROBINSON “modificada”.

As propriedades críticas e os fatores acêntricos utilizados, foram preferencialmente experimentais, ou calculados pelos métodos selecionados no Ítem 6.1. As correlações dos dados de equilíbrio de fases utilizando as regras de mistura conforme o Ítem 6.3.2, foram comparadas aos dados experimentais.

Com os parâmetros de interação binária determinados, foram estudados sistemas ternários, e os resultados comparados aos dados experimentais descritos no Anexo B. Finalmente foi realizada a predição do equilíbrio de fases de sistemas complexos do tipo CO₂/óleos vegetais, considerando-se os óleos como uma mistura de ácidos graxos. Os resultados foram comparados com os dados de equilíbrio de fases de óleos vegetais em CO₂ supercrítico (Anexo A).

6.4 - Extração de Óleos de Sementes da Amazônia

Dentre as características da extração supercrítica está a seletividade, do solvente de acordo com as condições de operação (P, T), conforme foi verificado no estudo do fracionamento do óleo de peixe e de oliva (ver ítem 3.6), porém muito pouco tem sido publicado sobre a variação da composição com P e T dos óleos vegetais os quais somente apresentam o estudo da variação da solubilidade. A variação da composição com as condições de operação em CO₂ supercrítico tem sido estudado para alguns óleos de sementes com ocorrência na Amazônia. FRANÇA *et alii* (1992) estudaram a variação da composição dos óleos de sementes de tucumã e maracujá

extraídos com CO₂ supercrítico a 60°C entre 160 a 300 bar. CORRÊA *et alii* (1994) apresentaram a variação da composição do óleo de semente de maracujá em CO₂ supercrítico considerando, além das condições de pressão e temperatura, o tempo de extração.

Neste trabalho um dos objetivos foi o estudo das condições de operação para a extração supercrítica de óleos vegetais de frutos da Amazônia, alguns utilizados na indústria de sucos e doces, os quais produzem rejeitos (sementes) ricos em óleos com características comercialmente importantes. Foi considerado como objetivo principal desta etapa do trabalho a caracterização da composição desses óleos em ácidos graxos e em triglicerídios para as diferentes condições de temperatura e pressão.

6.4.1 - *Materiais*

Os materiais utilizados neste trabalho foram as sementes dos frutos de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e Bacuri (*Platonia insignis*) adquiridos no mercado de Ver-o-Peso (Belém-Pará); Maracujá (*Passiflora edulis*) rejeito da indústria de suco concentrado Amafruta (Belém-Pará) e as sementes de Palma (*Elaeis guineensis*) fornecidos pela indústria de óleo de palma bruto Agropalma (Belém-Pará).

6.4.2 - *Preparo da Matéria-Prima*

As sementes foram separadas das polpas dos frutos e em seguida secas em estufa de marca FABBE, modelo 179, com circulação forçada de ar a 60°C durante 24 horas. As sementes secas foram acondicionadas em sacos plásticos e armazenadas a temperatura ambiente e, no decorrer de cada experimento as sementes foram moídas em moinho de facas, tipo OB136, minutos antes da extração.

6.4.3 - Operação de Extração

As extrações dos óleos vegetais das sementes secas e moídas foram executadas na Unidade de Extração Supercrítica do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará. A descrição detalhada do equipamento e de sua operação encontra-se em CORRÊA (1994) e MONTEIRO (1995).

6.4.4 - Condições de Operação

Em cada experimento as amostras secas e moídas foram pesadas previamente e submetidas às seguintes condições de extração:

- Cupuaçu - 200, 250, 260 e 300 bar (50°C)
- Bacuri - 200, 250, 260 e 300 bar (50°C)
- Maracujá - 260 bar e 60°C
- Palmiste - 150, 200 e 250 bar (50°C)

As condições de operação acima selecionadas estão na faixa de pressão e temperatura utilizadas para as medidas de equilíbrio de fases e/ou solubilidade de outros óleos vegetais, conforme Anexo A. Foram determinados também os seguintes parâmetros de extração: rendimento e vazão de CO₂.

Os óleos extraídos foram acondicionados em frascos de vidro escuro de 30 ml, mantidos em freezer marca Prosdócimo a -20°C até o embarque. As amostras congeladas e acondicionadas em isopor foram transportadas por avião durante 5 horas. As análises cromatográficas foram executadas no Laboratório de Óleos e Gorduras da Faculdade de Engenharia de Alimentos da UNICAMP.

A extração do óleo de maracujá teve como finalidade tanto acrescentar mais uma condição de P,T aos dados de composição de FRANÇA *et alii* (1992), quanto de determinar uma composição representativa em triglicerídios desse óleo vegetal extraído com CO₂ supercrítico. O estudo das curvas de extração e de alguns parâmetros da cinética de extração supercrítica do óleo de maracujá foi desenvolvido

por CORRÊA (1994), do óleo de cupuaçu por MAGNO & MORAES (1995) e do óleo de palmiste por CARMO & GOMES (1995).

6.4.5 - Análise Cromatográfica dos Óleos

As composições em ácidos graxos dos extratos foram determinadas por Cromatografia Gasosa (CG) e as composições triglicéridicas através de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), em sistema de fase reversa não aquosa. As composições triglicéridicas foram também determinadas pelo método “1,3-Casual 2-Casual” baseado na composição em ácidos graxos e no teor de triglicéridios trissaturados de cada amostra e realizado através de programa computacional.

A identificação e quantificação dos componentes dos óleos vegetais será descrita nas seguintes etapas: Cromatografia Gasosa (CG), cálculo da composição em ácidos graxos, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), cálculo estatístico e associação entre cálculo estatístico e CLAE. A análise da composição triglicéridica efetuada através da associação das técnicas de CLAE e cálculo estatístico se faz necessária para a identificação dos picos obtidos no cromatograma de CLAE, em virtude da necessidade de grande quantidade de padrões para a identificação dos mesmos, que nem sempre estão disponíveis (FERRARI, 1992).

6.4.5.1 - Composição em Ácidos Graxos

a) Preparação dos ésteres metílicos

Para determinação da composição em ácidos graxos por Cromatografia Gasosa as amostras foram preparadas pelo método de MAIA (1992), uma adaptação dos métodos de METCALFE *et alii* (1966) e de HARTMAN & LAGO (1973), que consiste basicamente na saponificação com solução 0,5 N de hidróxido de sódio (NaOH) em metanol (CH₃OH) seguido de esterificação com solução de cloreto de amônio, ácido sulfúrico e metanol (NH₄Cl-H₂SO₄-CH₃OH) na proporção de 1:1,5:30 respectivamente.

b) Cromatografia Gasosa

A análise da composição em ácidos graxos foi efetuada em cromatógrafo gasoso Perkin Elmer Sigma 3B, com detector de ionização de chama (FID), com coluna de aço inox Silar com 1/8" de diâmetro externo e 4,0 m de comprimento, empacotada com 10% de Cianopropilsiloxano em Cromosorb W, com as seguintes temperaturas de operação: forno regulado a 175°C, injetor regulado a 225°C e detector regulado a 225°C. Foi utilizado nitrogênio como gás de arraste com fluxo de 25ml/min e o volume injetado de amostra foi de 1 µl. As áreas relativas dos picos foram determinadas pelo integrador Perkin Elmer LCI - 100, acoplado ao cromatógrafo, com integração a partir de 3 minutos. Foram utilizadas misturas de ésteres de ácidos graxos puros como padrões de referência (Nuchek-Prep Inc.).

c) Cálculo da composição em ácidos graxos

A primeira etapa para a determinação da composição em ácidos graxos é avaliar a composição do padrão injetado. O padrão possui percentagens conhecidas dos ácidos graxos fornecidos pelo fabricante que devem ser comparadas ao cromatograma, pois a capacidade de gerar o sinal no cromatógrafo depende do componente analisado. Assim deve-se encontrar um fator de correção (f) para os ácidos constituintes do padrão, da seguinte forma:

$$f = \frac{\%nominal}{\%área} \quad (6.31)$$

Os tempos de retenção obtidos tanto para a amostra como para o padrão são convertidos para tempo de retenção relativo dadas as dificuldades de se obterem tempos de retenção reprodutíveis. Na prática, é mais conveniente trabalhar com os tempos de retenção relativos, que são independentes das pequenas flutuações, no dia a dia, das condições de operação de temperatura e taxa de fluxo do gás de arraste (MAIA, 1992). O tempo de retenção depende da fase líquida usada, da temperatura da

coluna e do padrão de referência selecionado (McNAIR & BONELLI, 1969; KATES, 1972).

Normalmente, na análise de ácidos graxos por cromatografia gasosa, os dados para os tempos de retenção relativos são calculados em relação aos ácidos: palmítico (16:0), esteárico (18:0) ou oleico (18:1) (ASHES *et alii*, 1978; ALEXANDER *et alii*, 1985). Neste trabalho será utilizado o ácido palmítico como referência por ser encontrado na maioria dos óleos vegetais e o tempo de retenção relativo é obtido por:

$$tr_{rel} = \frac{tr}{tr_{(C-16:0)}} \quad (6.32)$$

A identificação dos compostos da amostra é feita através da comparação entre os tempos de retenção relativos do padrão e da amostra. Para os ácidos graxos que apresentaram dúvidas em relação a este parâmetro, ou para os quais não se dispunha de padrão, foram identificados a partir do gráfico de séries homólogas.

Os membros de uma série homóloga de ácidos graxos podem ser identificados por meio do gráfico $\log tr$ versus o número de átomos de carbonos (ACKMAN, 1969, 1972; McNAIR & BONELLI, 1969). O princípio básico deste procedimento é que existe uma relação linear entre o logaritmo dos tempos de retenção e o comprimento da cadeia para cada série homóloga.

Como nos cromatogramas aparecem alguns picos muito pequenos que podem ser considerados ruído do aparelho, mas que o integrador considera no cálculo da percentagem em área, deve-se realizar após a identificação dos picos uma conversão dos valores do percentual em área para que a soma total seja 100%, desconsiderando assim os ruídos. Devem-se ainda corrigir os percentuais encontrados pelo fator de correção (f) obtido através do padrão, determinando-se assim a composição (% massa) em ácidos graxos da amostra. Finalmente faz-se a conversão da composição em % molar que será utilizada nas próximas etapas deste trabalho.

6.4.5.2 - Composição Triglicéridica dos Óleos Vegetais

A composição triglicéridica dos óleos de vegetais foi determinada segundo o emprego de técnica estatística para identificação e quantificação de triglicéridios separados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE (HPLC).

a) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os triglicéridios foram analisados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência em sistema de fase reversa não aquosa em cromatógrafo líquido da Perkin Elmer Series 10 acoplado ao detector de índice de refração Sicon Analytic. Foi utilizado uma coluna LiChrosorb RP-18 (5 μ m) de 25 cm da Merck. A fase móvel empregada foi a mistura de acetona-acetonitrila na proporção de 62:38 respectivamente, com fluxo de 1ml/min. As amostras foram dissolvidas em acetona na proporção de 5%, em seguida filtradas através de membrana Millex-FH13 (0,5 μ) e introduzidas com seringa de 50 μ l na válvula injetora equipada com laço de 20 μ l. Os solventes com pureza para CLAE, foram previamente desgaseificados através de ultrassom e filtrados antes do uso. As áreas relativas dos picos foram determinadas pelo integrador Hewlett Packard-HP 3395, com a integração a partir de 3 minutos.

Análises por CLAE em sistemas de fase reversa não aquosa resultam na eluição dos triglicéridios em ordem crescente do número de carbonos, sendo que o tempo de retenção aumenta progressivamente para os triglicéridios saturados. A introdução de uma insaturação antecipa a eluição do triglicéridio com cada ligação dupla, reduzindo o tempo de retenção dos solutos o equivalente a dois grupos metílicos (PLATTNER *et alii*, 1977; CHRISTIE, 1987). Foi utilizado neste trabalho para descrever a ordem de eluição dos triglicéridios da CLAE o chamado número de partição (*NP*), definido por AITZETMULLER (1982) e calculado por:

$$NP = NC - 2ND \quad (6.33)$$

NP = número de partição

NC = número de carbonos

ND = número de duplas ligações

b) Cálculo Estatístico

A dificuldade para identificar os picos dos triglicerídios obtidos nos cromatogramas através da análise CLAE é devido ao grande número de espécies que podem estar presentes em uma mistura natural. Considerando que o número de possíveis triglicerídios com N ácidos graxos é de N^3 , se todos os isômeros forem considerados, e de $(N^3 + N^2)/2$ se somente os isômeros óticos não forem considerados (GUNSTONE & NORRIS, 1983). Não havendo, portanto, número de padrões suficientes comercialmente disponíveis, cálculos matemáticos e estatísticos têm sido empregados.

Conhecendo-se a composição em ácidos graxos de um óleo é possível prever estatisticamente a provável composição triglicerídica deste óleo baseada nas teorias de distribuição “casual” (NORRIS & MATTIL, 1947), “casual restrita” (KARTHA, 1953) e “1,3-casual 2-casual” (VANDER WAL, 1960).

A teoria da distribuição “casual” estabelece que os ácidos graxos componentes se encontram distribuídos ao acaso, estatisticamente, entre as três posições da molécula do glicerol. O teor de determinado triglicerídio é calculado com base no teor de ácidos graxos constituintes. O cálculo está baseado nas seguintes expressões:

- para os triglicerídios simples, formados por apenas um tipo de ácido graxo

$$\% AAA = \frac{AAA}{10000} \quad (6.34)$$

- para triglicerídios formados por dois tipos de ácidos graxos

$$\%AAB = \frac{AAB}{10000} \cdot 3 \quad (6.35)$$

- para triglicerídios formados por 3 tipos de ácidos graxos

$$\%ABC = \frac{ABC}{10000} \cdot 6 \quad (6.36)$$

A composição triglicéridica é calculada de acordo com a distribuição “1,3 - casual 2-casual” quando for determinada a composição dos ácidos graxos na posição 1,3 e na posição 2. Esta metodologia é baseada em informações experimentais que, em óleos e gorduras vegetais, os ácidos graxos insaturados estão localizados preferencialmente na posição 2 do glicerol e os ácidos graxos saturados encontram-se preferencialmente nas posições 1 e 3 (YOUNGS, 1961; VANDER WAL, 1963). O procedimento para o cálculo 1,3-casual 2-casual consiste em:

A probabilidade de um ácido graxo saturado estar na posição 1,3 e 2 é dada por:

$$\% \text{ Posição 1} = \% \text{ Posição 3} = \frac{(\sum S + x)}{\sum S} \cdot W \quad (6.37)$$

$$\% \text{ Posição 2} = \frac{(\sum S - 2x)}{\sum S} \cdot W \quad (6.38)$$

A probabilidade de um ácido graxo insaturado estar na posição 1,3 e 2 é dada por:

$$\% \text{ Posição 1} = \% \text{ Posição 3} = \frac{(\sum I - x)}{\sum I} \cdot W \quad (6.39)$$

$$\% \text{ Posição 2} = \frac{(\sum I + 2x)}{\sum I} \cdot W \quad (6.40)$$

onde:

W = % molar do ácido graxo

$\sum S$ = soma das % dos ácidos graxos saturados

$\sum I$ = soma das % dos ácidos graxos insaturados

O teor de glicerídios trissaturados (%SSS) esperado é dado por:

$$\%SSS = \frac{(\sum S + x)(\sum S - 2x)(\sum S + x)}{10000} \quad (6.41)$$

Na Eq. (6.41) x é considerado um fator de correção e pode ser determinado se o teor de trissaturados em uma das posições for conhecido.

Os teores de trissaturados (%SSS) utilizados neste estudo foram baseados em dados da literatura do próprio óleo ou de um óleo de composição similar em ácidos graxos.

c) Associação entre CLAE e cálculo estatístico

Baseados nas teorias de distribuição dos triglicerídios em óleos e gorduras alguns programas computacionais têm sido desenvolvidos, entre eles estão PERKINS & HANSON (1965) e LAGO *et alii* (1989). Neste trabalho foi utilizado o programa GORDURAS.BAS desenvolvido no Laboratório de Óleos e Gorduras da UNICAMP, baseado nas distribuições “casual” e “1,3-casual 2-casual” (FERRARI,1992).

Para execução do Programa “1,3-casual 2-casual” é necessário conhecer o teor de trissaturados do óleo e a composição em ácidos graxos. Após a obtenção desses dados e considerando as Eqs. (6.37) a (6.41), o programa calcula estatisticamente todas as combinações aleatórias 3 a 3 dos ácidos graxos da amostra, fornecendo um relatório completo dos prováveis triglicerídios presentes na amostra e seus respectivos percentuais.

Sabendo-se que a sequência de eluição dos triglicerídios em CLAE obedece ao número de partição (Eq. 6.33), ordena-se os resultados obtidos segundo uma tabela,

em ordem crescente de número de partição. Para facilitar a comparação com a análise de CLAE, esta tabela pode ser organizada seguindo a sugestão de FERRARI (1992) constando: os símbolos dos ácidos graxos que formam os triglicerídios e suas percentagens molares, as percentagens molares dos triglicerídios de um mesmo grupo, ou seja, triglicerídios que possuem mesmo número de átomos de carbono e mesmo número de duplas ligações. A partir dos dados tabelados pode-se identificar os picos no cromatograma obtido por CLAE, observando-se a percentagem esperada do triglicerídio, e comparando-a com a obtida no cromatograma, obedecendo-se também a sequência de eluição através da coluna, a qual depende do número de partição do triglicerídio .

7 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 - Avaliação dos Métodos de Predição de Propriedades de Componentes Puros

7.1.1 - Temperatura de Ebulição e Propriedades Críticas

7.1.1.1 - Ácidos Carboxílicos/Graxos

Os dados experimentais para as propriedades físicas, temperatura de ebulição, propriedades críticas e densidade dos ácidos carboxílicos/graxos utilizados para a avaliação dos métodos preditivos estão apresentados na Tabela 7.1. Foram avaliados cinco métodos de predição de propriedades críticas, dentre eles métodos de contribuição de grupos, alguns predizem também T_b , e métodos que dependem de alguma informação experimental como volume molar líquido a 20°C.

Nas Tabelas 7.2 a 7.6 estão apresentados os resultados da avaliação para a temperatura de ebulição e propriedades críticas de ácidos carboxílicos/graxos. Nas Figuras 7.1 a 7.5 estão apresentadas a distribuição do erro relativo percentual (X_j) para as diversas propriedades físicas em função do número de carbonos da cadeia dos ácidos carboxílicos/graxos.

O método selecionado para a predição da temperatura crítica para os ácidos carboxílicos/graxos, que possuem temperatura normal de ebulição medidas experimentalmente, foi o de CONSTANTINO & GANI (1994) ($X_{rm}=-0,13\%$, $S=1,08$ e $R=3,39\%$) (Tabela 7.2 e Figura 7.1); e para a pressão crítica o método de SOMAYAJULU (1989) ($X_{rm}=0,23\%$, $S=3,31\%$ e $R=11\%$) (Tabela 7.3 e Figura 7.2). Na ausência de dados experimentais da temperatura normal de ebulição, foi selecionado o método de CONSTANTINO & GANI (1994) para predição das três propriedades físicas: temperatura normal de ebulição ($X_{rm}=-0,32\%$; $S=1,20\%$ e $R=4,12\%$); temperatura crítica ($X_{rm}=-0,13\%$, $S=1,08\%$ e $R=3,39\%$) e pressão crítica ($X_{rm}=7,36\%$, $S=3,51$ e $R=10,1\%$) (Tabelas 7.4 a 7.6 e Figuras 7.3 a 7.5).

Na Tabela 7.7 estão apresentados os valores para as temperaturas de ebulição e para as propriedades críticas dos ácidos graxos, que serão utilizados em outras etapas deste trabalho, conforme a avaliação descrita anteriormente. Os resultados das propriedades físicas, experimentais e preditas pelos métodos sugeridos, para os ácidos carboxílicos/graxos, foram analisados quanto a sua consistência através do comportamento previsto para séries homólogas, que tem sido aplicado para cadeias de hidrocarbonetos (TEJA *et alii*, 1990), e que relacionam as propriedades físicas com o número de carbonos na cadeia (N_c) (Figuras 7.6 a 7.9). Nestas figuras pode-se observar que a temperatura de ebulição e as propriedades críticas aumentam com o aumento do número de carbonos da cadeia. A presença de insaturações nos ácidos graxos proporciona um decréscimo no valor da temperatura crítica, predita pelo método selecionado de CONSTANTINO & GANI (1994) com o aumento das insaturações (Figura 7.9 e Tabela 7.7).

Tabela 7.1 - Dados Experimentais de Propriedades Físicas de Ácidos Carboxílicos/Graxos

AG	T_b (K) ^a	T_c (K) ^a	P_c (bar) ^a	d (g/cm ³) ^{20°C}	M (g/gmol)
C-1	374,04	588 ± 10	—	1,220 ^b	44,03
C-2	391,03	592,71	57,86	1,0492 ^b	60,05
C-3	414,31	604 ± 0,5	45,30 ± 0,5	0,9922 ^c	74,08
C-4	436,87	624 ± 1	39,50 ± 0,5	0,9635 ^c	88,11
C-5	459,31	643 ± 2	36,00 ± 1	0,9391 ^b	102,3
C-6	478,38	663 ± 1	32,00 ± 1	0,9274 ^b	116,16
C-7	495,35	679 ± 1	28,80 ± 1	0,920 ^d	130,19
C-8	512,01	694 ± 1,5	27,00 ± 2,5	0,9088 ^b	144,21
C-9	527,74	712 ± 3	23,50 ± 2	0,9055 ^d	158,24
C-10	541,92	726 ± 4	21,00 ± 4	0,8858 ^b	172,27

a - Ambrose & Ghiasse (1987)

b - CRC (1993)

c - Bernardo-Gil *et alii* (1990)

d - UNICHEMA (1987)

Tabela 7.2 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura Crítica (T_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos utilizando T_b experimental.

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn(1992) <i>a</i> (Param. ac. carb.)	10	1,21	0,57	1,20	1,65	-2,23	3,88
Dohrn (1992) <i>b</i> (Param. todos fluidos)	10	3,04	3,04	1,40	5,44	0,80	4,64
Ambrose (1979)	10	1,38	0,26	1,90	1,55	-1,90	3,45
Joback e Reid (1987)	10	1,33	-0,36	1,30	1,15	-2,74	3,89
Somayajulu (1989)	10	0,99	0,59	3,13	1,88	-0,93	2,81
Constantinou e Gani (1994)	10	0,84	-0,13	1,08	0,98	-2,41	3,39

Tabela 7.3 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Pressão Crítica (P_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos utilizando T_b experimental.

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1992) <i>a</i> (Param. ac. carb.)	9	7,02	6,83	5,3	16,04	-0,84	16,9
Dohrn (1992) <i>b</i> (Param. fluido total)	9	12,32	11,73	18,5	52,11	-2,68	54,8
Ambrose (1979)	9	2,55	0,45	3,4	6,18	-5,00	11,2
Joback e Reid (1987)	9	6,94	6,73	3,6	10,58	-0,96	11,5
Somayajulu (1989)	9	2,52	0,23	3,31	5,86	-5,15	11,0
Constantinou e Gani (1994)	9	7,36	7,36	3,51	12,21	2,11	10,1

Tabela 7.4 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura de Ebulição (T_b) de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1994) <i>a</i> (Param. ac. carb.)	10	1,44	1,16	1,27	3,31	-1,16	4,48
Dohrn (1994) <i>b</i> (Param. todos fluidos)	10	1,81	1,69	1,50	4,51	-0,58	5,10
Joback e Reid (1987)	10	1,84	1,43	2,40	5,90	-1,80	7,71
Constantinou e Gani (1994)	10	0,56	-0,32	1,20	0,48	-3,64	4,12

Tabela 7.5 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura Crítica (T_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos utilizando T_b calculado (Tabela 7.4).

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1994) <i>a</i> (Param. ac. carb.)	10	2,49	1,60	2,22	4,17	-3,25	7,42
Dohrn (1994) <i>b</i> (Param. todos fluidos)	10	4,25	4,25	2,14	7,90	1,73	6,16
Joback e Reid (1987)	10	2,13	1,06	2,38	4,00	-4,5	8,50
Constantinou e Gani (1994)	10	0,84	-0,13	1,08	0,98	-2,41	3,39

Tabela 7.6 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Pressão Crítica (P_c) de Ácidos Carboxílicos/Graxos utilizando T_b calculado (Tabela 7.4).

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1994) <i>a</i> (Param. ac. carb.)	9	7,06	6,87	5,43	16,3	-0,89	17,2
Dohrn (1994) <i>b</i> (Param. todos fluidos)	9	8,36	7,72	8,22	20,5	-2,85	23,4
Joback e Reid (1987)	9	6,94	6,73	3,63	10,6	-0,96	11,5
Constantinou e Gani (1994)	9	7,36	7,36	3,51	12,21	2,11	10,1

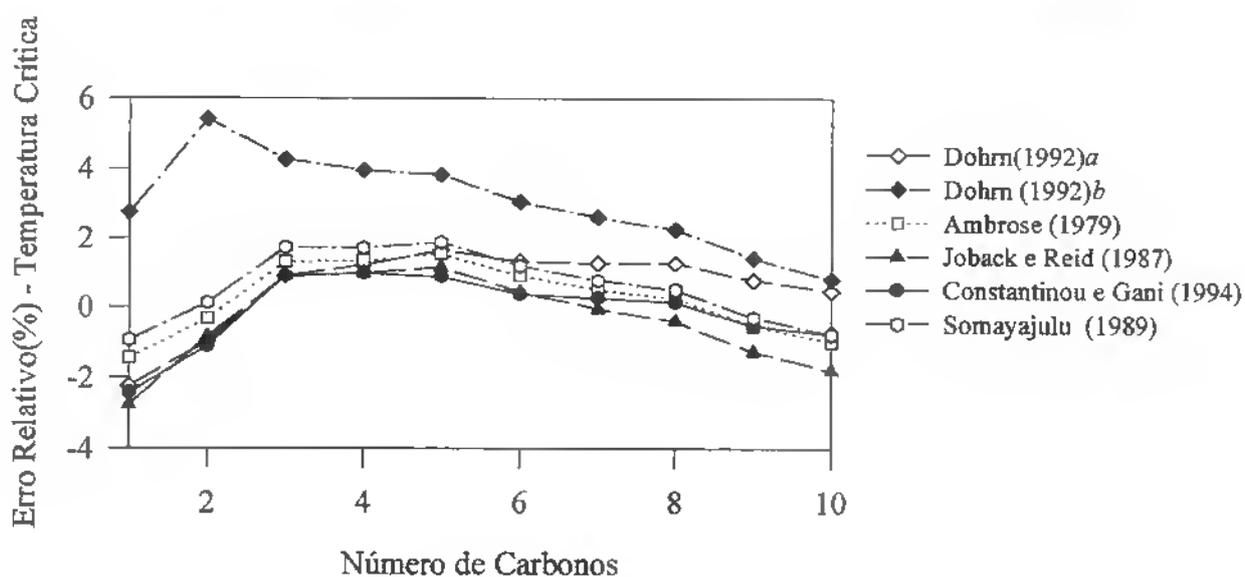


Figura 7.1 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Temperatura Crítica dos Ácidos Carboxílicos/Graxos (Calculado utilizando T_b experimental).

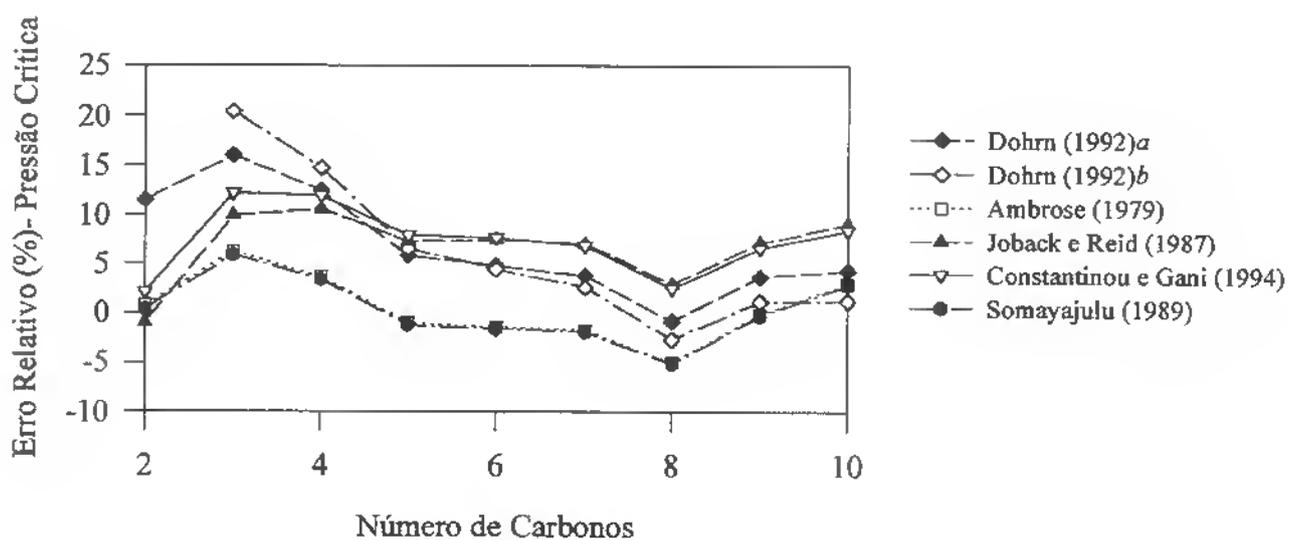


Figura 7.2 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Pressão Crítica dos Ácidos Carboxílicos/Graxos (Calculado utilizando T_b experimental).

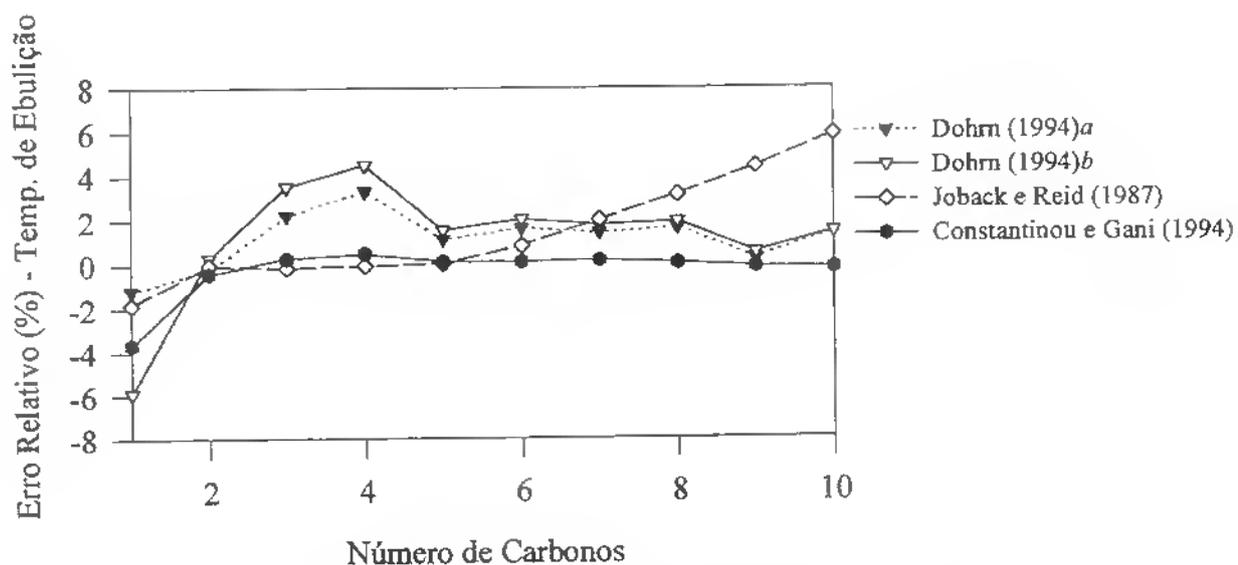


Figura 7.3 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Temperatura Normal de Ebulição de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

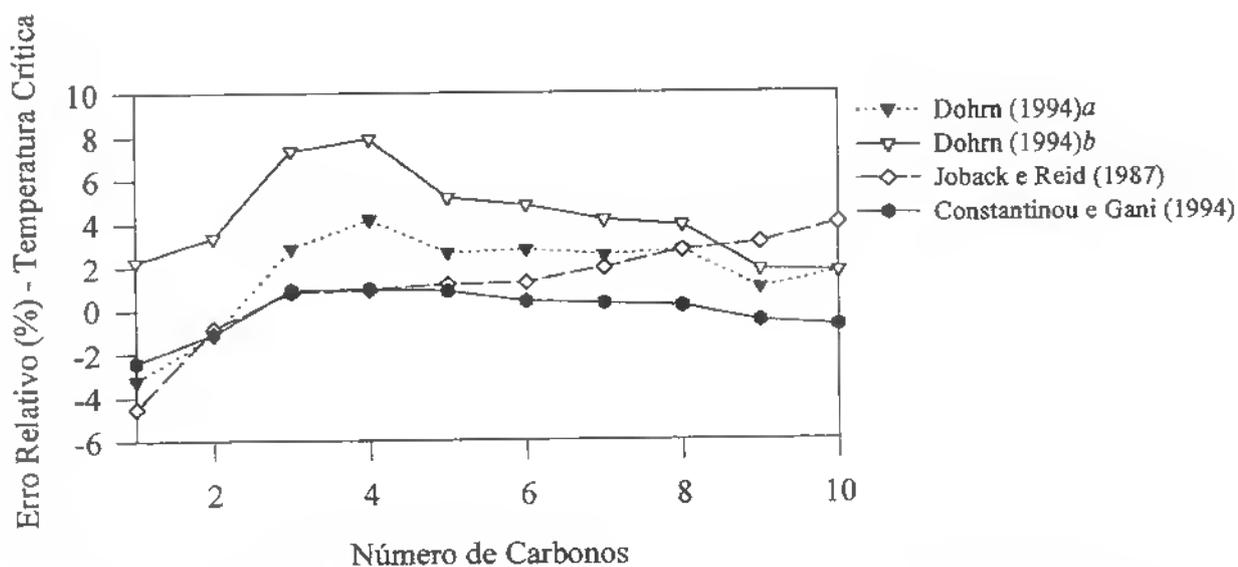


Figura 7.4 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Temperatura Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

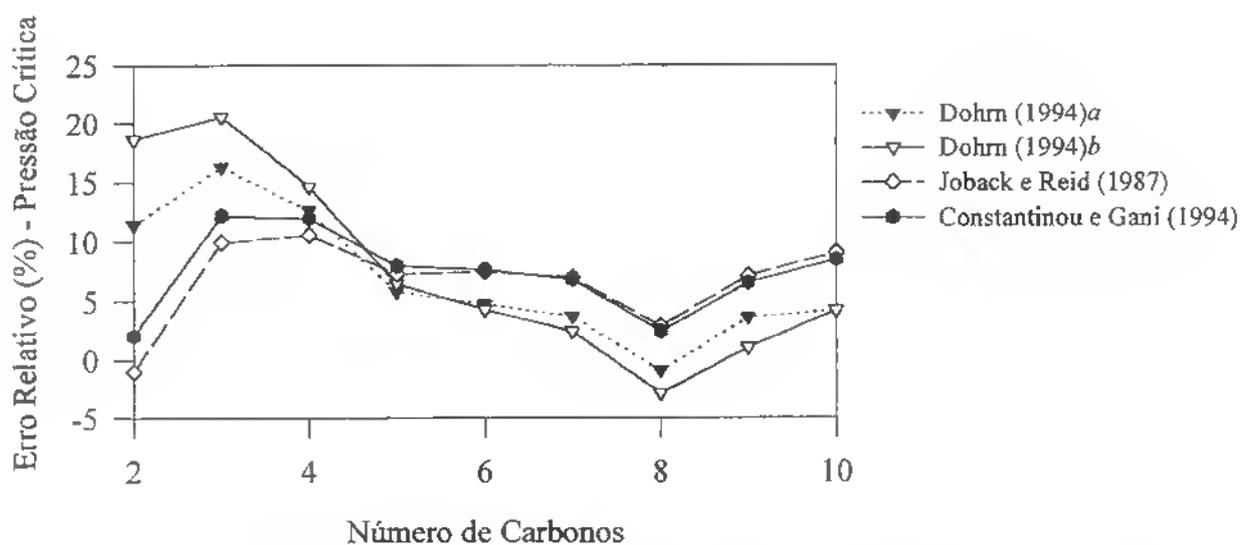


Figura 7.5 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição da Pressão Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

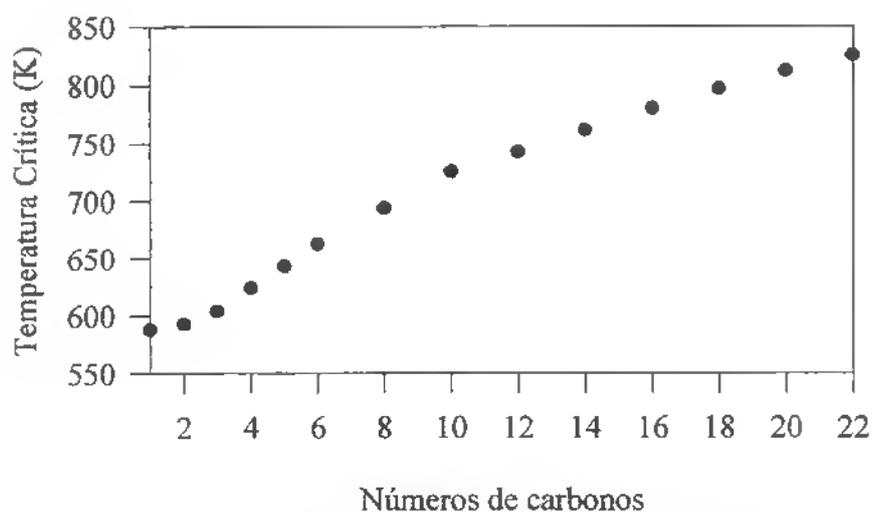


Figura 7.6 - Teste de Consistência para a Temperatura Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos como função do Número de Carbonos.

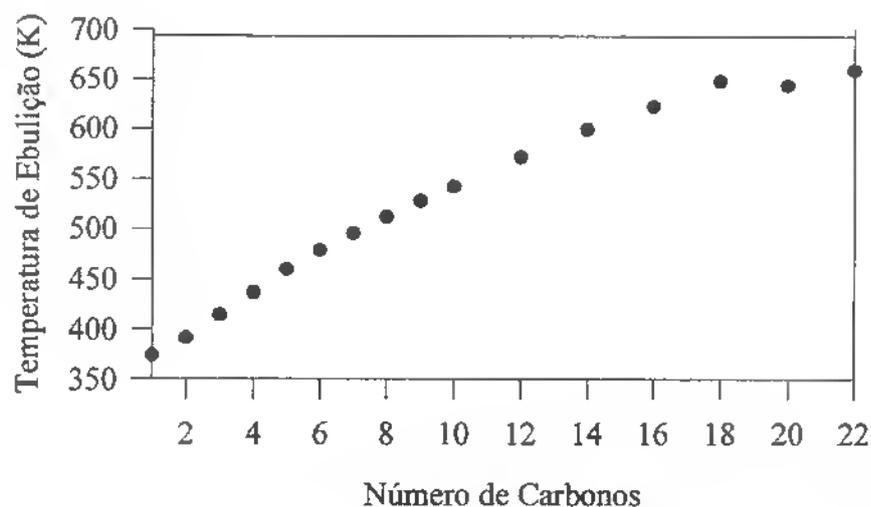


Figura 7.7 - Teste de Consistência para a Temperatura de Ebulição de Ácidos Carboxílicos/Graxos em função do Número de Carbonos.

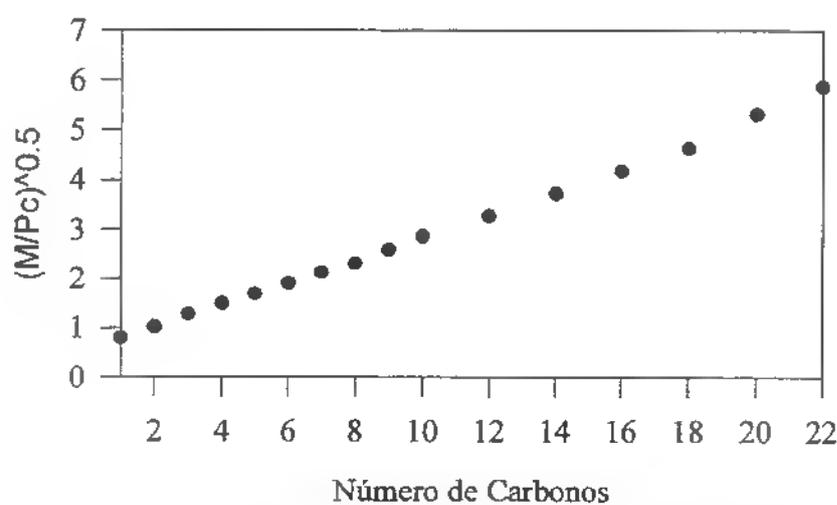


Figura 7.8 - Teste de Consistência para a Pressão Crítica de Ácidos Carboxílicos/Graxos em função do Número de Carbonos.

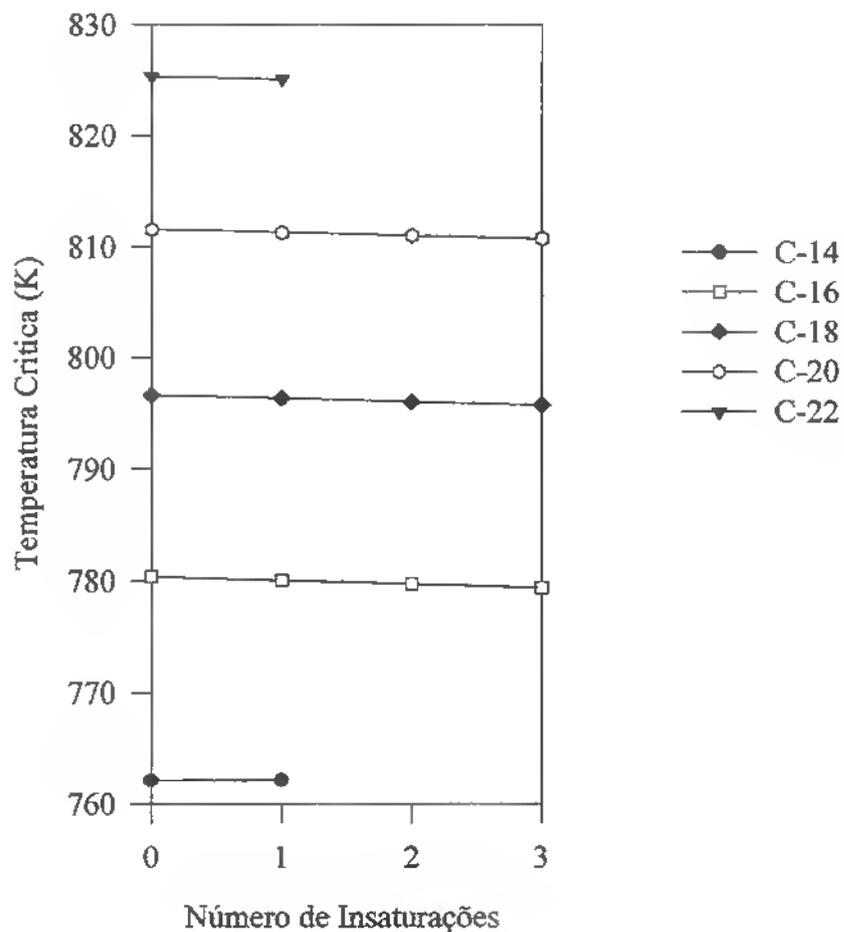


Figura 7.9 - Distribuição dos Valores Preditos para a Temperatura Crítica de Ácidos Graxos de acordo com o Número de Insaturações.

Tabela 7.7 - Propriedades Físicas de Ácidos Graxos Experimentais e Preditas pelos Métodos Seleccionados.

AG	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω	M (g/gmol)
C-6	478,38 ^a	663 ^a	32,00 ^a	0,6920 ^e	116,16
C-8	512,01 ^a	694 ^a	27,00 ^a	0,7178 ^e	144,21
C-10	541,92 ^a	726 ^a	21,00 ^a	0,7342 ^e	172,27
C-12	571,40 ^b	742,68 ^c	18,65 ^d	0,8689 ^e	200,32
C-14:0	599 ^b	762,11 ^c	16,42 ^d	0,9432 ^e	228,38
C-14:1	586,67 ^c	762,14 ^c	16,32 ^c	0,7647 ^f	226,36
C-16:0	622,30 ^b	780,38 ^c	14,67 ^d	1,0104 ^e	256,43
C-16:1	606,99 ^c	780,04 ^c	14,15 ^c	0,8669 ^f	254,41
C-16:2	605,49 ^c	779,71 ^c	14,12 ^c	0,7326 ^f	252,40
C-16:3	603,98 ^c	779,37 ^c	14,10 ^c	0,5992 ^f	250,38
C-18:0	648,10 ^b	796,65 ^c	13,25 ^d	1,0861 ^e	284,48
C-18:1	625,46 ^c	796,34 ^c	12,42 ^c	0,9245 ^f	282,47
C-18:2	624,10 ^c	796,03 ^c	12,40 ^c	0,7767 ^f	280,45
C-18:3	622,72 ^c	795,72 ^c	12,38 ^c	0,6295 ^f	278,44
C-20:0	643,66 ^c	811,57 ^c	11,03 ^c	1,1408 ^f	312,54
C-20:1	642,41 ^c	811,29 ^c	11,02 ^c	0,9797 ^f	310,52
C-20:2	641,15 ^c	811,01 ^c	11,00 ^c	0,8187 ^f	308,50
C-20:3	639,89 ^c	810,72 ^c	10,98 ^c	0,6584 ^f	306,50
C-22:0	659,22 ^c	825,36 ^c	9,88 ^c	1,2279 ^f	340,60
C-22:1	658,06 ^c	825,10 ^c	9,86 ^c	1,0543 ^f	338,58

a - Ambrose e Ghiasse (1987) (Exp.)

b - Ashour e Wennesten (1989) (Exp)

c- Constantinou e Gani (1994)

d - Somayajulu (1989)

e - Eq. de Wagner (Exp)

f- Tu (1994)

7.1.1.2 - Ésteres

Os dados experimentais para as propriedades físicas, temperatura de ebulição, propriedades críticas e densidade dos ésteres de ácidos carboxílicos utilizados para a avaliação dos métodos preditivos estão apresentados na Tabela H.2.

Nas tabelas 7.8 a 7.10 estão apresentados os resultados da avaliação para a temperatura normal de ebulição e para as propriedades críticas. Para os ésteres de ácidos carboxílicos foi selecionado o método de JOBACK & REID (1987) para a predição da temperatura normal de ebulição ($X_{rm}=0,35\%$, $S=1,70\%$ e $R=6,32\%$) (Tabela 7.8) e para a temperatura crítica ($X_{rm}=-0,54\%$, $S=1,7\%$ e $R=6,04\%$) (Tabela 7.9). Foi selecionado o método de CONSTANTINO & GANI (1994) para a predição da pressão crítica ($X_{rm}=2,21\%$, $S=3,41\%$ e $R=12,5\%$) (Tabela 7.10).

Tabela 7.8 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura de Ebulição (T_b) de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1994) (Param. ésteres)	19	23,44	23,44	1,65	26,8	20,1	6,73
Joback e Reid (1987)	19	1,27	0,35	1,70	4,35	1,97	6,32
Constantinou e Gani (1994)	19	2,07	0,08	2,78	3,38	-6,58	9,96

Tabela 7.9 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Temperatura Crítica (T_c) de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1994) (Param. ésteres)	19	19,61	19,61	2,0	22,7	15,5	7,26
Joback e Reid (1987)	19	1,51	-0,54	1,7	2,91	-3,13	6,04
Constantinou e Gani (1994)	19	1,85	0,87	2,05	3,2	-5,0	8,2

Tabela 7.10 - Avaliação dos Métodos de Predição para a Pressão Crítica (P_c) de Ésteres de Ácidos Carboxílicos.

Método	N	$Em(\%)$	$X_{rm}(\%)$	$S(\%)$	$X_{max}(\%)$	$X_{min}(\%)$	$R(\%)$
Dohrn (1994) (Param. ésteres)	19	4,76	3,93	3,8	8,32	-6,8	15,1
Joback e Reid (1987)	19	4,82	-1,46	7,7	5,71	-26,05	31,8
Constantinou e Gani (1994)	19	3,34	2,21	3,41	7,73	-4,8	12,5

7.1.2 - Determinação do Fator Acêntrico (ω)

7.1.2.1 - Cálculo do Fator Acêntrico utilizando Dados Experimentais de Pressão de Vapor

Os dados experimentais de pressão de vapor para os ácidos carboxílicos/graxos e ésteres descritos na Tabela H.1 foram utilizados para a determinação dos parâmetros da Eq. de WAGNER e estes parâmetros foram empregados para o cálculo de “ ω experimental” através da Eq. (5.31).

Nas Tabelas H.3 e H.5 estão apresentados os parâmetros da Eq. de WAGNER e nas Tabelas H.4 e H.6 os parâmetros estatísticos determinados através de regressão não linear dos dados de pressão de vapor para os ácidos carboxílicos/graxos e ésteres.

Nas Figuras 7.10 e 7.11 estão representados graficamente os dados experimentais e as curvas preditas através da Eq. de WAGNER para alguns ácidos graxos e ésteres respectivamente.

Pode-se verificar que a Eq. de WAGNER é adequada para a correlação e extrapolação de dados de pressão de vapor de ácidos carboxílicos/graxos e ésteres (Tabelas H.4 e H.6 e Figuras 7.10 e 7.11).

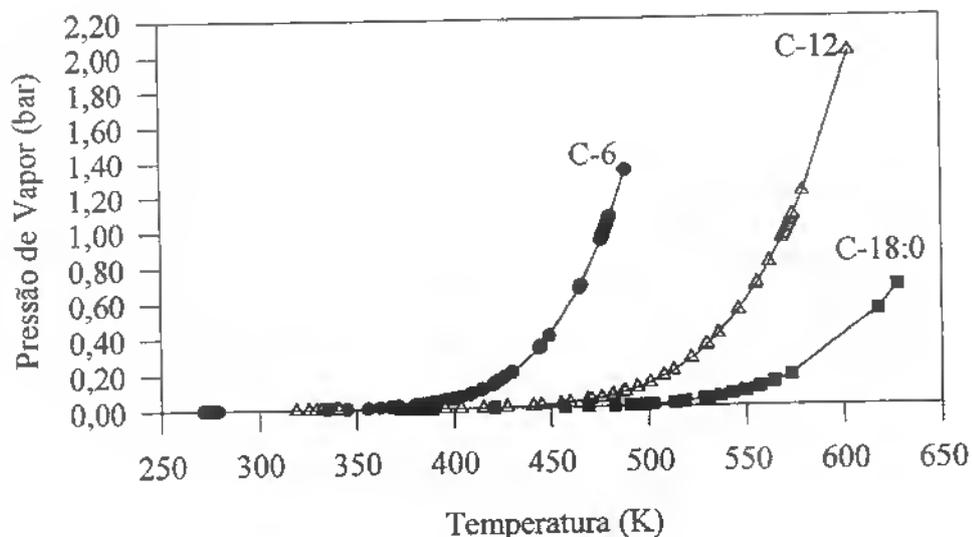


Figura 7.10 - Pressão de Vapor de Ácidos Graxos Experimental e Calculada pela equação de Wagner (as linhas representam os ajustes e os pontos os dados experimentais).

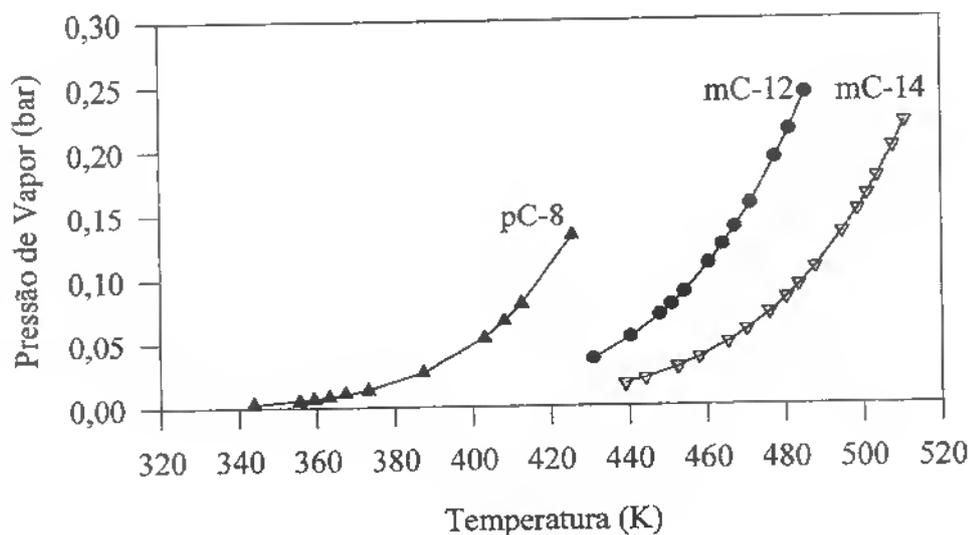


Figura 7.11 - Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Graxos Experimental e Calculada pela Equação de Wagner (as linhas representam os ajustes e os pontos os dados experimentais).

7.1.2.2 - Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico

A avaliação dos métodos de predição para o fator acêntrico, conforme Tabela 6.1, inclui tanto os métodos de contribuição de grupos para a predição direta do fator acêntrico, quanto os métodos preditivos para a pressão de vapor, sendo o fator acêntrico determinado neste caso através de sua equação de definição (Eq. 5.27).

Nas Tabelas H.7, H.9, H.11 e H.13 encontram-se os parâmetros determinados para a correlação de VETERE (1991) e para o método de contribuição de grupos de TU (1994) para a predição da pressão de vapor de ácidos carboxílicos/graxos e ésteres. Nas Tabelas H.8, H.10, H.12 e H.14 estão apresentados os parâmetros estatísticos para a comparação entre a pressão de vapor calculada pela correlação de VETERE e pelo método de contribuição de grupos de TU com dados experimentais de pressão de vapor de ácidos carboxílicos/graxos e ésteres.

Na Tabela 7.11. estão apresentados os resultados da avaliação dos métodos de predição para o fator acêntrico de ácidos carboxílicos/graxos, que possuem propriedades críticas experimentais (C-2 a C-10), o método selecionado foi a correlação de VETERE (1991) ($X_{rm}=-0,42\%$, $S=1,51\%$ e $R=4,78\%$). Considerando que para os ácidos graxos de interesse neste trabalho (C-6 a C-18), existem dados experimentais de pressão de vapor, que possibilita o cálculo de " ω experimental", foi realizada outra avaliação dos métodos de predição para o fator acêntrico, na qual utilizou-se as propriedades críticas da Tabela 7.7. A Tabela 7.12 apresenta os resultados da avaliação dos métodos de predição para o fator acêntrico dos ácidos graxos entre C-6 e C-18. Nesta segunda avaliação foi selecionado o método indireto de TU (1994) ($X_{rm}=-1,30\%$, $S=1,81\%$ e $R= 5,52\%$) para a predição do fator acêntrico de ácidos graxos de alta massa molar.

Na Tabela 7.7 estão apresentados os valores dos fatores acêntricos experimentais e preditos pelo método selecionado para os diversos ácidos graxos de interesse neste trabalho. Nas Figuras 7.12 e 7.13 estão representados graficamente a distribuição do erro relativo percentual (X_j) para a predição do fator acêntrico dos ácidos carboxílicos/graxos em função do número de carbonos na cadeia. A Figura 7.14 apresenta o teste de consistência dos valores experimentais e preditos para os fatores acêntricos dos ácidos carboxílicos/graxos em função do número de carbonos na cadeia. A exemplo do comportamento para a temperatura de ebulição e propriedades críticas o fator acêntrico para a série de ácidos graxos também aumenta com o aumento do número de carbonos na cadeia. A Figura 7.15 apresenta a distribuição da predição para o fator acêntrico dos ácidos graxos em função do número de insaturações. Verifica-se que o aumento do número de insaturações proporciona um decréscimo linear mais acentuado para o valor do fator acêntrico do que para o valor da temperatura crítica e pressão crítica (Tabela 7.7).

A avaliação da predição para o fator acêntrico de ésteres de ácidos carboxílicos/graxos também foi realizada de duas formas: somente considerando os ésteres para os quais existem dados experimentais de pressão de vapor e de propriedades críticas e considerando a família de ésteres metílicos, para a qual existem dados experimentais de pressão de vapor, com as propriedades críticas determinadas pelos métodos selecionados no Ítem 7.1.1.2. Nas Tabelas 7.13 e 7.14 estão apresentados os resultados da avaliação da predição para o fator acêntrico dos ésteres de ácidos carboxílicos (C-1 a C-4) e, para a família de ésteres metílicos de ácidos carboxílicos/graxos respectivamente. A correlação de VETERE (1991) foi selecionada para a predição do fator acêntrico dos ésteres de baixa massa molar (Tabela 7.13) ($X_{rm}= 1,90\%$, $S=2,68$ e $R=8,84\%$) e, o método indireto de TU (1994) foi selecionado para a predição do fator acêntrico da família de ésteres metílicos ($X_{rm}= 5,03\%$, $S=18,43\%$ e $R=52,97\%$) (Tabela 7.14).

Tabela 7.11 - Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ácidos Carboxílicos/Graxos (C-2 a C-10).

Método	<i>N</i>	<i>Em</i> (%)	<i>Xrm</i> (%)	<i>S</i> (%)	<i>Xmax</i> (%)	<i>Xmin</i> (%)	<i>R</i> (%)
Han e Peng (1993)	8	4,39	0,96	6,28	12,45	-6,60	19,05
Constantinou <i>et alii</i> (1995)	8	6,15	5,49	6,81	17,20	-2,62	19,82
Vetere (1991)	8	1,17	-0,42	1,51	1,43	-3,35	4,78
Dohrn (1992)	8	3,46	-3,17	3,73	1,17	-9,96	11,12
Tu (1994)	8	4,25	-4,25	5,19	-0,39	-16,78	16,40

Tabela 7.12 - Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ácidos Carboxílicos/Graxos (C-6 a C-18).

Método	<i>N</i>	<i>Em</i> (%)	<i>Xrm</i> (%)	<i>S</i> (%)	<i>Xmax</i> (%)	<i>Xmin</i> (%)	<i>R</i> (%)
Han e Peng (1993)	8	3,70	2,16	4,86	12,45	-3,28	15,73
Constantinou <i>et alii</i> (1995)	8	6,83	6,83	5,17	17,20	0,71	16,49
Vetere (1991)	8	8,95	7,36	11,98	31,06	-3,35	34,41
Dohrn (1992)	8	5,19	-5,15	2,86	0,16	-9,96	10,11
Tu (1994)	8	1,78	-1,30	1,81	1,29	-4,22	5,52

Tabela 7.13 - Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ésteres de Ácidos Carboxílicos (C-1 a C-4).

Método	<i>N</i>	<i>Em</i> (%)	<i>Xrm</i> (%)	<i>S</i> (%)	<i>Xmax</i> (%)	<i>Xmin</i> (%)	<i>R</i> (%)
Han e Peng (1993)	8	4,64	3,89	3,56	9,24	-3,0	12,24
Constantinou <i>et alii</i> (1995)	8	8,06	7,86	7,26	15,65	-0,83	16,48
Vetere (1991)	8	2,53	1,90	2,68	6,33	-2,51	8,84
Dohrn (1992)	8	3,21	2,94	3,21	9,05	-1,08	10,13
Tu (1994)	8	13,74	13,57	17,65	54,62	-0,69	55,31

Tabela 7.14 - Avaliação dos Métodos de Predição para o Fator Acêntrico de Ésteres Metílicos de ácidos carboxílicos (C-2 a C-16).

Método	N	Em(%)	Xrm(%)	S(%)	Xmax(%)	Xmin(%)	R(%)
Han e Peng (1993)	8	23,95	17,08	31,38	64,71	-14,35	79,06
Constantinou <i>et alii</i> (1995)	8	24,46	16,34	31,21	63,43	-18,51	81,94
Vetere (1991)	8	21,96	16,46	27,74	60,19	-13,51	73,70
Dohrn (1992)	8	21,61	15,21	27,31	57,46	-14,87	72,33
Tu (1994)	8	14,45	5,03	18,43	34,63	-19,34	53,97

Os valores para os fatores acêntricos de triglicerídios foram determinados somente pela correlação de DOHRN (1992), pela impossibilidade da aplicação dos outros métodos citados na Tabela 6.1, devido à ausência de parâmetros para os grupos desta função orgânica. Foram utilizados para a determinação das propriedades físicas (T_b , T_c e P_c) os métodos de contribuição de grupos de JOBACK & REID (1987) e de CONSTANTINO & GANI (1994). As propriedades físicas preditas pelo método de JOBACK & REID (1987) e a correlação de DOHRN (1992) apresentaram valores negativos para os fatores acêntricos dos triglicerídios, portanto foi selecionado o método de CONSTANTINO & GANI (1994) para a predição das propriedades críticas dos triglicerídios, considerando-se como restrição a determinação de valores positivos para o fator acêntrico.

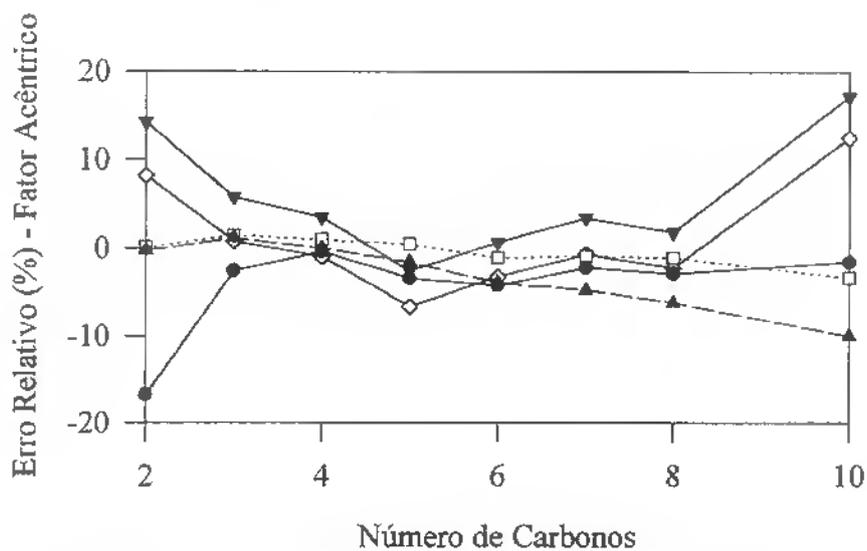


Figura 7.12 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição do Fator Acêntrico de Ácidos Carboxílicos.

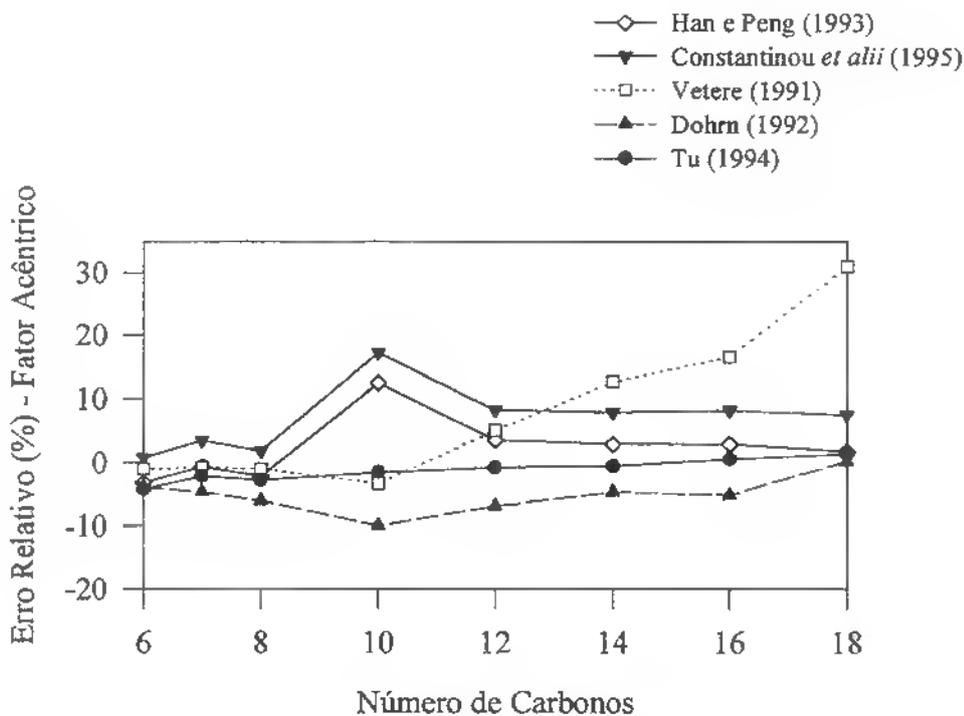


Figura 7.13 - Distribuição do Erro Relativo Percentual para a Predição do Fator Acêntrico de Ácidos Graxos.

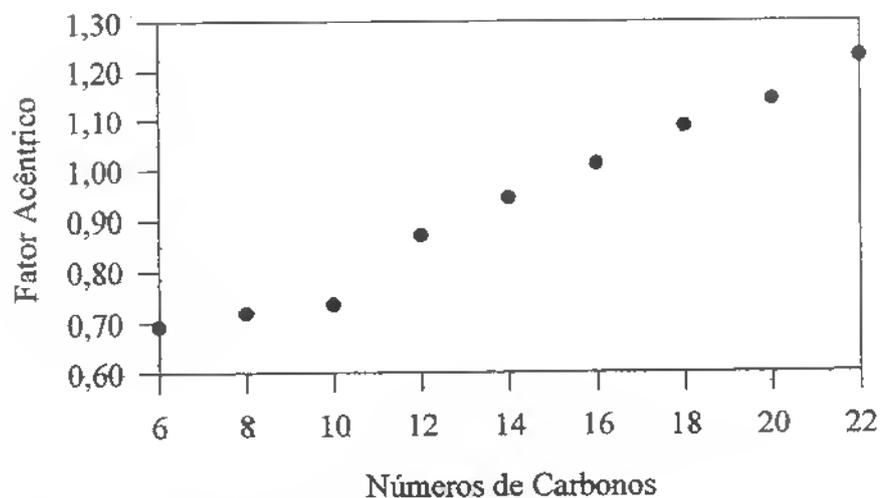


Figura 7.14 - Teste de Consistência para o Fator Acêntrico de Ácidos Graxos em função do Número de Carbonos.

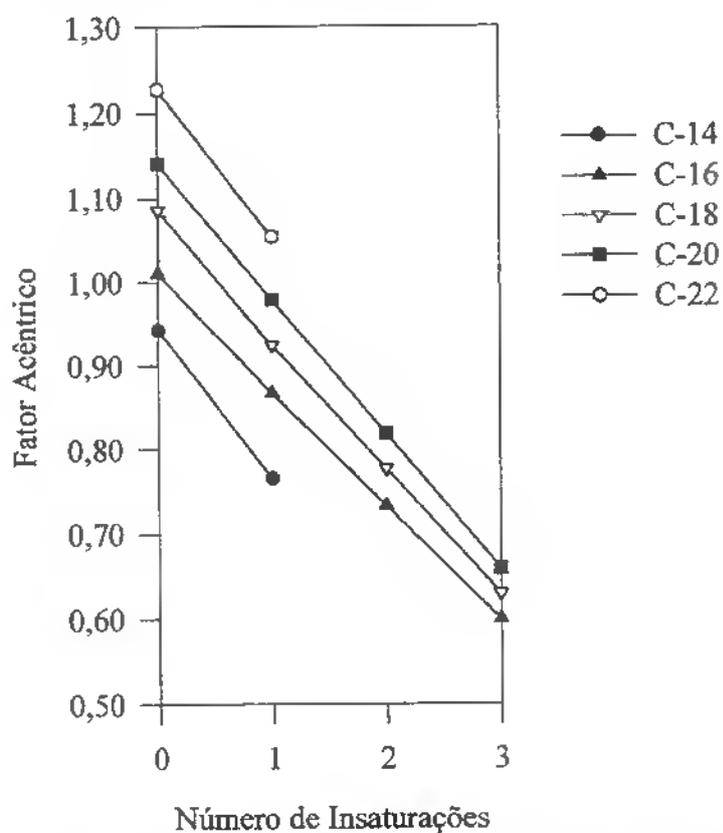


Figura 7.15 - Distribuição dos Valores Preditos para o Fator Acêntrico de Ácidos Graxos de acordo com o Número de Insaturações.

7.2 - Cálculo da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson para o CO₂, Ácidos Graxos e Ésteres de Ácidos Graxos

O cálculo da pressão de vapor pela equação de PENG-ROBINSON, para o CO₂, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, foi avaliada considerando-se as duas funções de km , km original (Eq. 4.16) e km do 3º grau (Eq. 4.25). Na Tabela 7.15 estão apresentados os parâmetros estatísticos determinados para a comparação entre os valores calculados pela equação de PENG-ROBINSON e os dados experimentais de pressão de vapor. Nas Figuras 7.16 a 7.25 estão apresentadas a distribuição dos erros absolutos no cálculo da pressão de vapor em função da pressão experimental e em função da temperatura. Pode-se verificar que o uso da função de km do 3º grau melhora a estimativa da pressão de vapor para o CO₂ em toda faixa de temperatura; para os ácidos graxos a função de km do 3º grau melhora a estimativa da pressão de vapor com o aumento da temperatura; e, para os ésteres de ácidos graxos, pouca é a contribuição da função de km do 3º grau para a estimativa da pressão de vapor pela equação de PENG-ROBINSON. As duas funções de km foram também utilizadas para a predição do equilíbrio de fases de misturas descritas no Ítem 7.3.

Tabela 7.15 - Média do Erro Absoluto (X_p), Desvio Padrão (S) e Erro Padrão (E_p) para a estimativa da Pressão de Vapor pela Equação de Peng-Robinson.

Substância	Peng-Robinson (km original)			Peng-Robinson (km 3º grau)		
	X_p (bar)	S (bar)	E_p (bar)	X_p (bar)	S (bar)	E_p (bar)
CO ₂	-6,43e-2	0,1044	1,49e-2	-3,97e-2	9,68e-2	1,38e-2
C-6	1,13e-2	8,77e-3	1,27e-3	-1,32e-3	1,25e-2	1,80e-3
C-10	9,79e-3	9,08e-3	1,66e-3	5,33e-3	4,93e-3	9,0e-4
C-16	1,52e-2	2,15e-2	3,69e-3	2,19e-3	5,60e-3	9,61e-4
C-18:0	1,42e-2	2,9e-2	5,39e-3	3,41e-3	1,23e-2	2,27e-3
pC-8	1,53e-2	1,14e-2	3,45e-3	1,48e-2	1,10e-2	3,32e-3
mC-12	9,24e-3	1,20e-3	3,48e-4	5,46e-3	8,0e-4	2,31e-4
mC-14	2,23e-2	6,16e-3	1,49e-3	2,08e-2	5,51e-3	1,34e-3

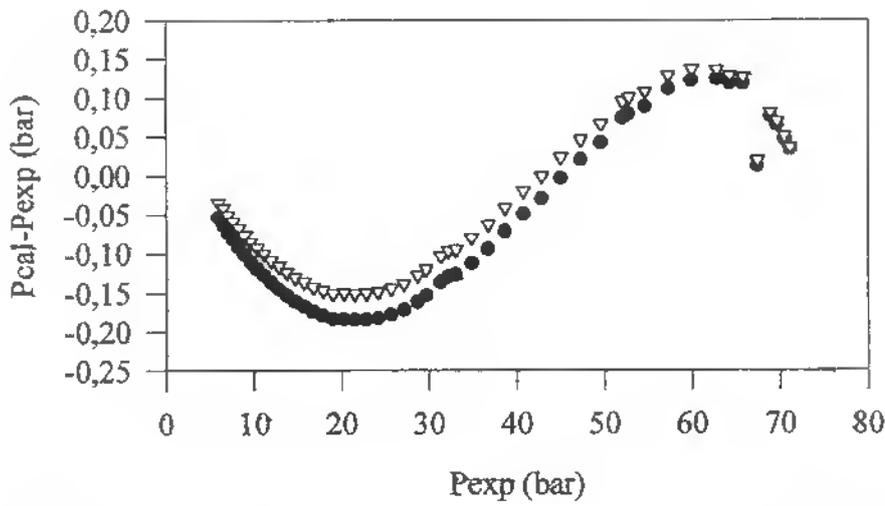


Figura 7.16 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do CO_2 pela EDE de Peng-Robinson.

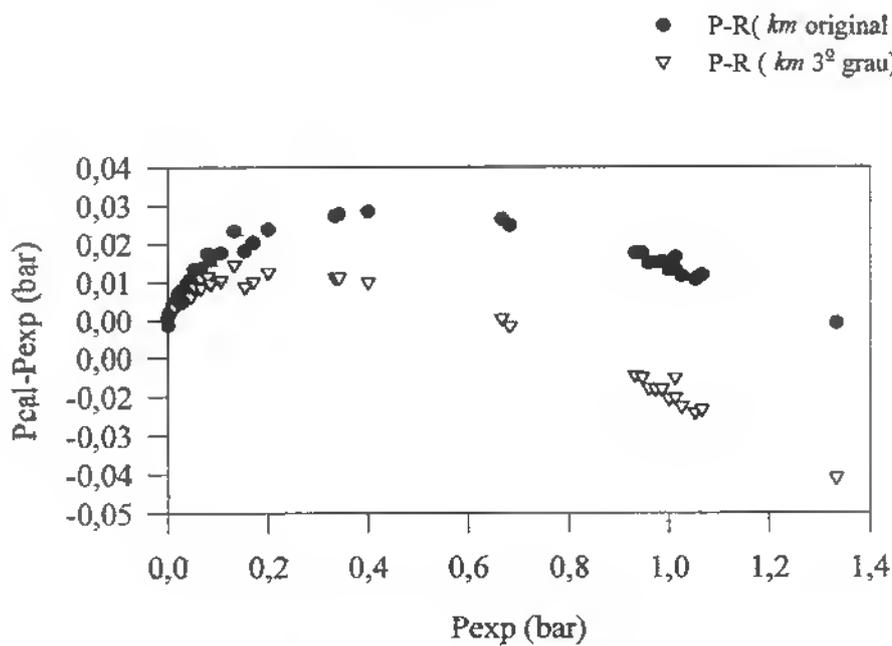


Figura 7.17 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Capróico (C-6) pela EDE de Peng-Robinson.

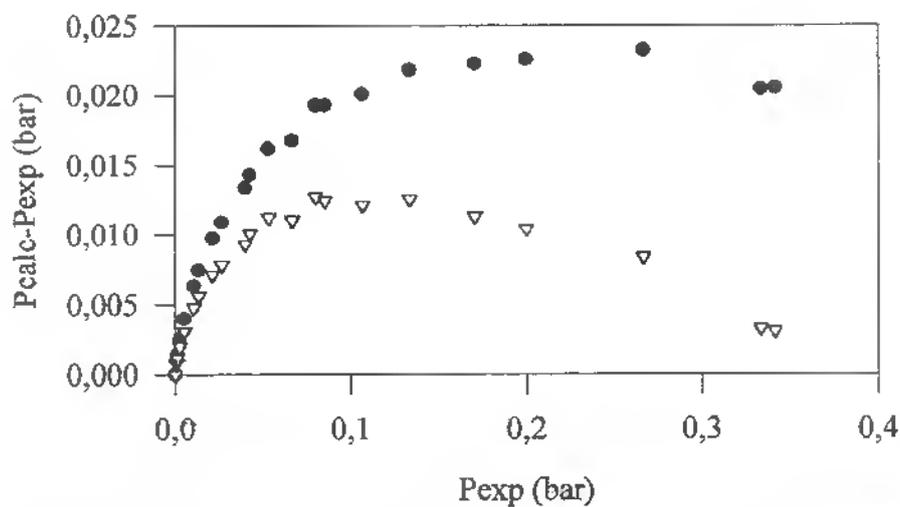


Figura 7.18 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Cáprico (C-10) pela EDE de Peng-Robinson.

- P-R (*km* original)
- ▽ P-R (*km* 3º grau)

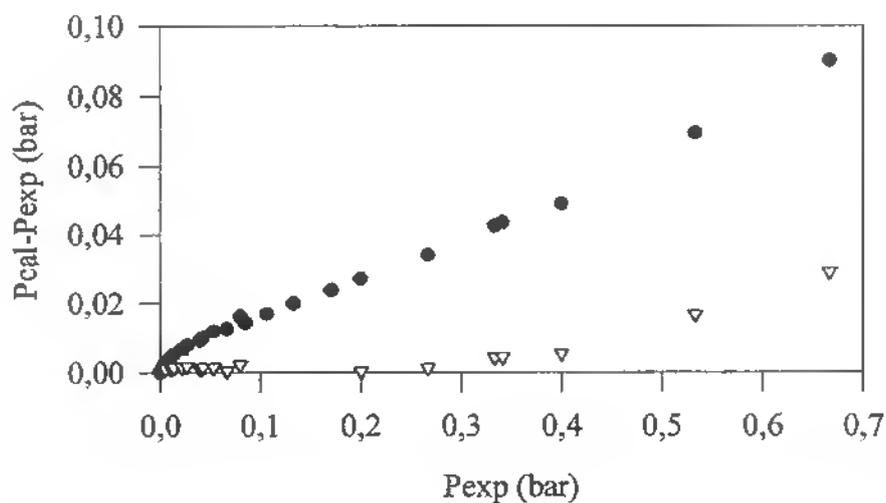


Figura 7.19 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Palmítico (C-16) pela EDE de Peng-Robinson.

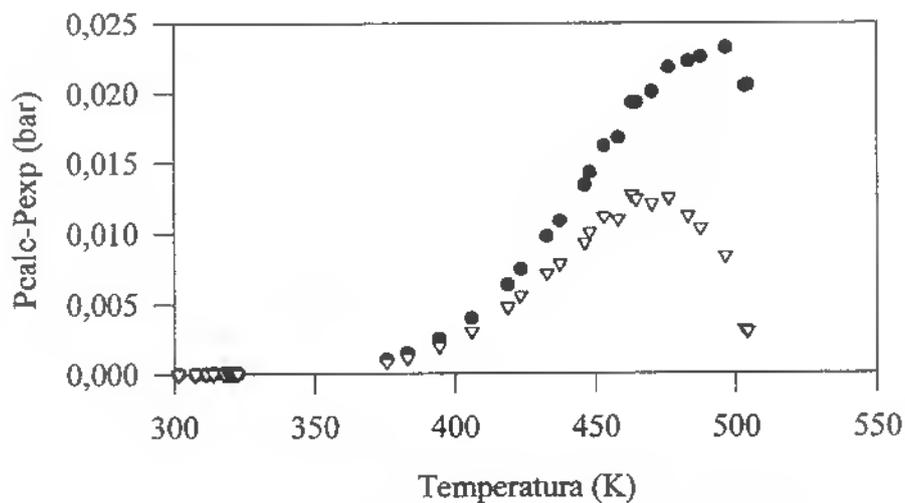


Figura 7.20 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Cáprico (C-10) pela EDE de Peng-Robinson em função da Temperatura.

- P-R (*km original*)
- ▽ P-R (*km 3º grau*)

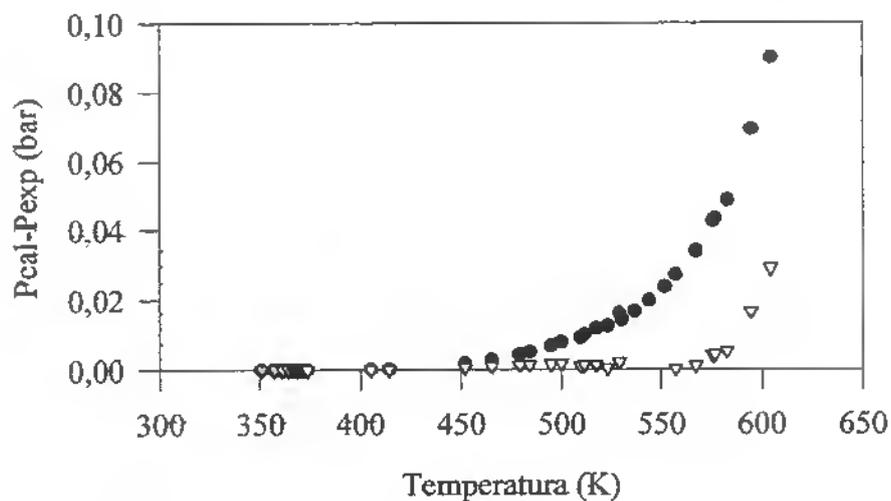


Figura 7.21 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Palmítico (C-16) pela EDE de Peng-Robinson em função da Temperatura.

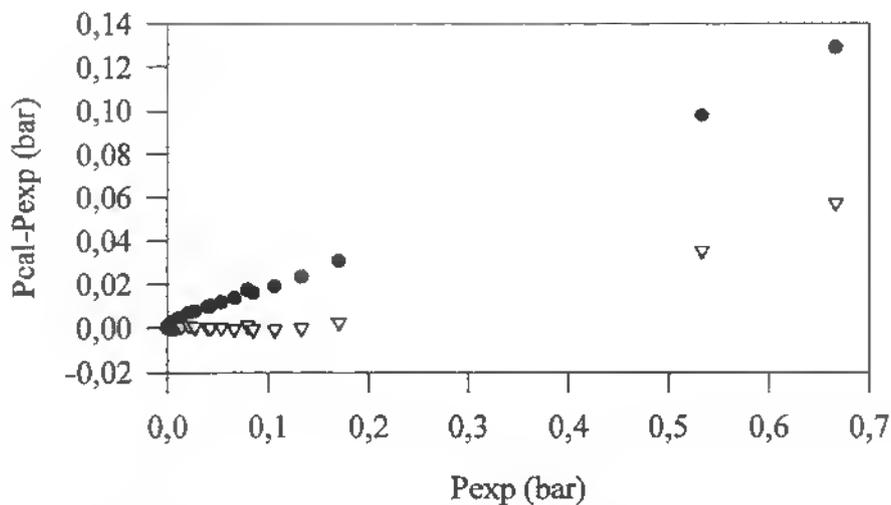


Figura 7.22 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Ácido Estearico (C-18:0) pela EDE de Peng-Robinson.

- P-R (*km* original)
- ▽ P-R (*km* 3^o grau)

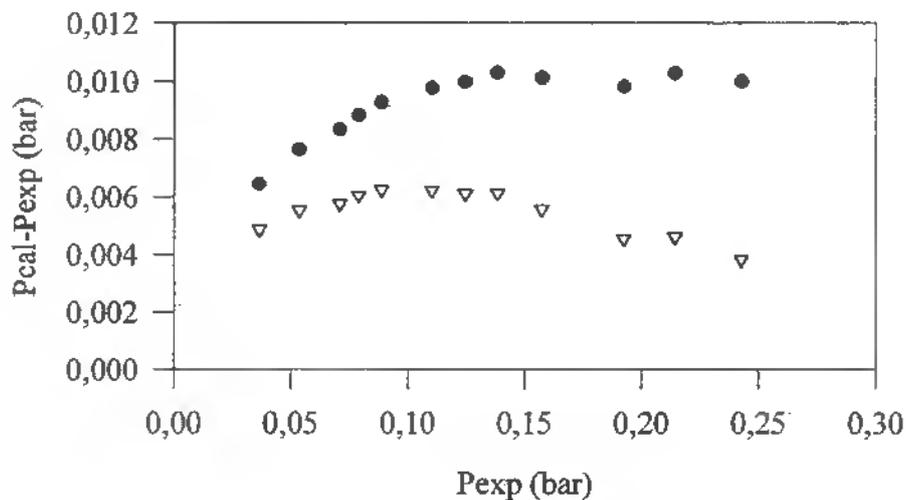


Figura 7.23 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Éster Metil Laurato (mC-12) pela EDE de Peng-Robinson.

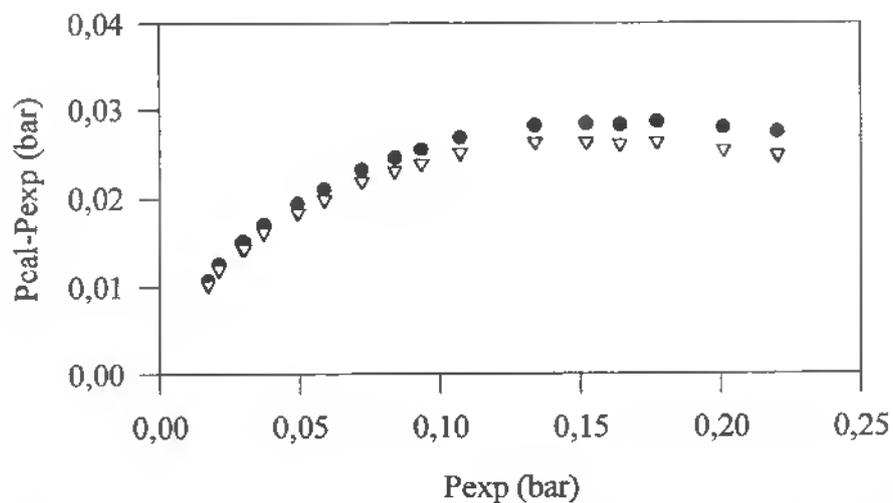


Figura 7.24 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Éster Metil Miristato (mC-16) pela EDE de Peng-Robinson.

● P-R (*km* original)

▼ P-R (*km* 3^o grau)

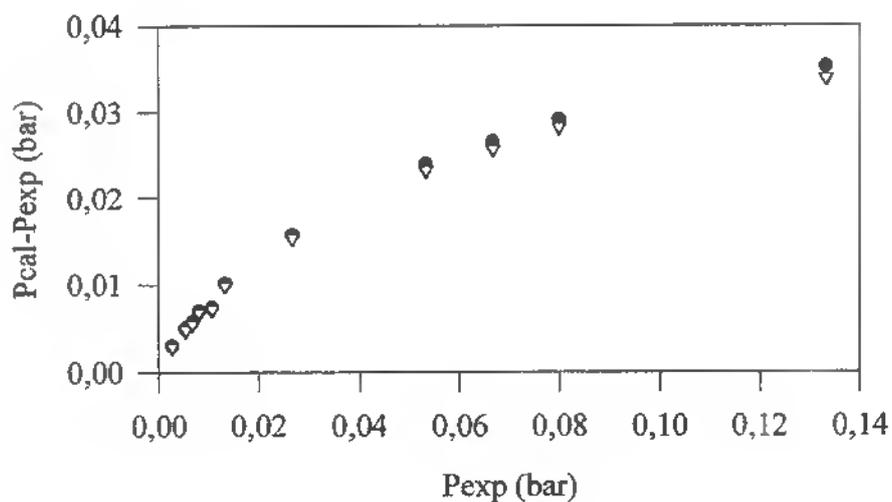


Figura 7.25 - Distribuição do Erro Absoluto para o Cálculo da Pressão de Vapor do Éster Propil Caprilato (pC-8) pela EDE de Peng-Robinson.

7.3 - Correlação e Predição do Equilíbrio de Fases

O estudo do equilíbrio de fases de constituintes de óleos e gorduras e CO₂ supercrítico, utilizando as equações de PENG-ROBINSON e PENG-ROBINSON “modificada” realizado neste trabalho, será descrito nas seguintes etapas: testes de confiabilidade e reprodutibilidade do programa desenvolvido EDEFLASH; determinação dos parâmetros de interação binária a partir de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de constituintes de óleos e gorduras e CO₂, utilizando as regras de mistura e regras combinadas descritas no Ítem 6.3.1 e, predição do equilíbrio de fases de óleos vegetais em CO₂ supercrítico.

7.3.1 - Avaliação do Programa EDEFLASH

Para avaliar a confiabilidade e reprodutibilidade do programa EDEFLASH foram utilizados os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos seguintes sistemas: CO₂/etanol; metano/decano e CO₂/2,3 dimetilnaftaleno.

Os dados do sistema CO₂/ etanol (SUZUKI *et alii*, 1990) foram utilizados para verificar a reprodutibilidade do programa para a determinação dos parâmetros de interação binária e para a predição do equilíbrio líquido-vapor, utilizando a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS e com as regras combinadas com dois parâmetros (2 Param.). Os resultados foram comparados com os obtidos por ARAÚJO *et alii* (1994) através dos programas, de ajuste de parâmetros e de determinação do equilíbrio líquido-vapor, desenvolvidos por CABRAL (1993).

O programa de CABRAL (1993) para a determinação dos parâmetros e o programa EDEFLASH tem em comum as funções objetivo e o procedimento para o cálculo do equilíbrio de fases (Figura 6.2) contudo, diferem em relação a aplicação do método Simplex. Enquanto CABRAL (1993) utiliza o método Simplex específico para

dois parâmetros, o programa EDEFLASH utiliza o método Simplex generalizado para n parâmetros.

No Anexo G.1 encontra-se o relatório de saída do programa EDEFLASH para o módulo de ajuste de parâmetros e na Tabela 7.16, estão apresentados os valores determinados dos parâmetros de interação binária $(K_{a_{ij}}, K_{b_{ij}})$, das funções objetivo ($F.O$) e das médias dos erros relativos (X_m) para a predição de todas as frações molares.

Tabela 7.16 - Parâmetros de Interação Binária, Funções Objetivo e Médias dos Erros Relativos para o Sistema CO₂/Etanol.

	Parâmetros		$F.O$	X_m
	$K_{a_{ij}}$	$K_{b_{ij}}$		
Araújo et alii (1994)	0,092217	2,5e-7	2,1451	0,0637
EDEFLASH	0,092216	2,68e-7	2,1448	0,0637

Para verificarmos a confiabilidade e reprodutibilidade do programa EDEFLASH com a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS, com as regras combinadas de KWAK & MANSOORI (1986) (KM1) e com as regras combinadas de PARK et alii (1987) (Park), foram utilizados os dados experimentais de solubilidade dos sistemas CO₂/2,3-dimetilnaftaleno (KURNIK et alii, 1981) e metano/decano (D’ÁVILA et alii, 1976) respectivamente.

O Anexo G.2 apresenta o relatório de saída do programa para o módulo de ajuste de parâmetros do sistema metano(1)/decano(2) e para as regras combinadas de PARK et alii (1987) (Park). Na Tabela 7.17 estão apresentados os valores calculados

para a solubilidade do metano em n-decano publicados, os valores determinados através do programa EDEFLASH e os valores dos desvios médios absolutos (ΔY) entre os valores calculados e os experimentais. Na Tabela 7.18 encontram-se os parâmetros de interação binária.

Tabela 7.17 - Solubilidade Experimental e Calculada pela EDE de Peng-Robinson “modificada” para o Sistema Metano/Decano.

Exp. (D'Ávila et alii, 1976)			Park et alii (1987) $Y_2 \cdot (10^3)$		EDEFLASH (Park)
T(K)	P(bar)	$Y_2 \cdot (10^3)$	Publicado	Calculado usando parâm. autor	$Y_2 \cdot (10^3)$
323	59,31	0,558	0,36	0,370	0,562
	73,13	0,628	0,38	0,388	0,618
	103,82	0,953	0,46	0,415	0,838
348	87,05	1,71	1,11	1,055	1,734
	106,39	2,19	1,19	1,93	1,952
373	71,55	3,57	2,74	2,693	3,809
	87,05	3,78	2,67	2,55	3,873
398	74,41	7,01	6,09	5,93	8,044
	83,69	7,18	5,88	5,65	7,951
		ΔY	0,7443	0,7330	0,2810

Tabela 7.18 - Parâmetros de Interação Binária determinados para o Sistema Metano/Decano.

Parâmetros	Park et alii (1987)	EDEFLASH
$K_{a_{ij}}$	0,1334	0,131120
$K_{b_{ij}}$	-0,0394	-0,11994
$K_{d_{ij}}$	0,0444	0,11922

O Anexo G.3 apresenta o relatório de saída do programa para o módulo de ajuste de parâmetros do sistema CO₂(1)/2,3-dimetilnaftaleno(2) com a regra combinada de KWAK & MANSOORI (1986) (KM1). Na Tabela 7.19 estão apresentados os parâmetros de interação binária e na Tabela 7.20 encontram-se os valores para a solubilidade do 2,3-dimetilnaftaleno em CO₂, calculados com os parâmetros publicados, os valores determinados através do programa EDEFLASH e, os valores dos desvios médios absolutos entre os valores experimentais e calculados (ΔY).

Tabela 7.19 - Parâmetros de Interação Binária determinados para o Sistema CO₂/2,3 dimetilnaftaleno.

Parâmetros	Kwak e Mansoori (1986)	EDEFLASH
Ka_{ij}	0,2393	0,268262
Kb_{ij}	-0,1156	-0,122964
Kd_{ij}	0,6094	0,614356

Verificamos que o programa EDEFLASH reproduziu os mesmos parâmetros determinados pelo programa de ajuste de parâmetros de CABRAL (1993) (CPARTEST.PAS) (Tabela 7.16) para a equação de PENG-ROBINSON, com as mesmas propriedades críticas empregadas por ARAÚJO *et alii* (1994). Em virtude da igualdade dos parâmetros verificou-se que o programa EDEFLASH também reproduziu os mesmos resultados para as frações molares das fases líquida e vapor determinadas através do outro programa de CABRAL (1993) (AJU.PAS).

A reprodutibilidade do programa EDEFLASH para a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras combinadas de KWAK & MANSOORI (1986) (KM1) e de PARK *et alii* (1987) (Park) pode ser verificada nas Tabelas 7.17 e 7.20. Os valores das propriedades críticas e dos fatores acêntricos utilizados neste trabalho, para o metano e n-decano, foram obtidos de REID *et alii* (1987), para o 2,3-dimetilnaftaleno as propriedades críticas foram preditas pelo método de contribuição

de grupos de CONSTANTINO & GANI (1994) e o fator acêntrico pela correlação de DOHRN (1992).

Os valores usados para as propriedades críticas pode ter contribuído para as diferenças entre os resultados deste trabalho e a literatura, pois os autores não especificaram a fonte ou métodos utilizados para obtê-las. As outras fontes de diferenças que podem ser citadas são as funções objetivo utilizadas e os métodos matemáticos para minimização das funções objetivo, para a determinação dos parâmetros de interação binária, também não descritos pelos autores.

Tabela 7.20 - Solubilidade do Sistema CO₂/2,3-dimetilnaftaleno Experimental e Calculada pela EDE de Peng-Robinson “modificada”.

Exp. (Kurnik alii, 1981)		Kwak e Mansoori (1986)		EDEFLASH
T(K)	P(bar)	Y_1	Calculado Param. do autor (Y_1)	Y_1
308	99	0,9978	0,9964	0,9974
	143	0,9956	0,9930	0,9955
	194	0,9946	0,9903	0,9943
	242	0,9942	0,9884	0,9936
	280	0,9936	0,9871	0,9931
318	99	0,9987	0,9990	0,9990
	145	0,9952	0,9943	0,9960
	242	0,9931	0,9882	0,9929
	280	0,9928	0,9864	0,9922
328	99	0,9997	0,9996	0,9996
	146	0,9955	0,9959	0,9968
	197	0,9929	0,9916	0,9942
	241	0,9915	0,9885	0,9926
	280	0,9901	0,9862	0,9915
		ΔY	0,0030	0,0006

Apesar das diferenças pode-se dizer que o programa ora desenvolvido determinou parâmetros que possibilitaram, com as mesmas regras de mistura e regras combinadas, melhores resultados que os publicados pelos autores . Porém não foi possível avaliar completamente a qualidade da correlação dos dados em virtude dos autores não apresentarem a faixa de erro das medidas experimentais de solubilidade.

Representando diferentes classes de substâncias, foram utilizados inicialmente os dados experimentais dos sistemas binários CO₂/etanol, metano-decano e CO₂/2,3-dimetilnaftaleno, para a avaliação do cálculo do equilíbrio de fases pela equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com as três regras combinadas. Nas Tabelas 7.21 e 7.22 estão apresentados para estes sistemas: os parâmetros de interação binária determinados, as funções objetivo e, as médias dos erros relativos de todas as frações molares para o ajuste de parâmetros.

Os parâmetros de interação binária determinados foram utilizados para estimar o equilíbrio líquido-vapor nas condições de temperatura e pressão correspondentes aos dados experimentais. Na Tabela 7.23 estão apresentados os desvios médios absolutos (ΔX e ΔY) para o cálculo do equilíbrio de fases dos sistemas CO₂/etanol, metano/decano e CO₂/2,3-dimetilnaftaleno.

Tabela 7.21 - Parâmetros de Interação binária determinados para as Três Regras Combinadas de diferentes Sistemas.

Sistemas	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"					
	2 Param.		KM1			Park		
	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}
CO ₂ + Etanol	0,092216	2,68e-7	0,035391	-0,04766	0,100367	0,099455	-0,04815	0,101903
Metano + n-decano	0,165119	0,138991	-0,10303	-0,11911	0,167345	0,131120	-0,11994	0,119220
CO ₂ + 2,3dimetil- naftaleno	0,190489	0,142771	0,268262	-0,12296	0,614356	0,217767	-0,00221	0,011506

Tabela 7.22 - Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o ajuste de Parâmetros de diferentes Sistemas.

Sistemas	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
CO ₂ + Etanol	2,1448	0,0637	2,0724	0,0626	2,0720	0,0626
Metano + n-decano	0,0811	0,0316	0,0655	0,0280	0,0653	0,0284
CO ₂ + 2,3dimetil- naftaleno	0,4070	0,0420	0,3382	0,0388	1,2450	0,0744

Tabela 7.23 - Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de diferentes Sistemas.

Sistemas	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
CO ₂ + Etanol	0,0316	0,0051	0,0311	0,0045	0,0297	0,0112
Metano + n-decano	—	0,3201	—	0,2806	—	0,2810
CO ₂ + 2,3dimetil- naftaleno	—	0,0006	—	0,0005	—	0,0014

7.3.2 - Sistemas Binários de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂

Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários foram utilizados para a determinação dos parâmetros de interação binária para a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros (2 Parâm.) e para a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS com as regras combinadas de KWAK & MANSOORI (1986) com três parâmetros (KMI) e de PARK *et alii* (1987) com três parâmetros (Park).

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de constituintes de óleos e gorduras em CO₂, foram correlacionados com as três regras combinadas, considerando as duas funções de km descritas no Ítem 6.2. Para esses sistemas foram também obtidos os parâmetros de interação binária para cada uma das isotermas correspondentes aos dados experimentais. Na Tabela 7.24 estão relacionadas as referências dos dados experimentais dos sistemas utilizados para as estimativas dos parâmetros de interação binária.

Nos Anexos G.4 a G.9 encontram-se alguns relatórios do programa EDEFASH para o módulo de determinação dos parâmetros de interação binária para as três regras combinadas. Para cada sistema binário são apresentados a seguir tabelas (Tabelas 7.25 a 7.32) constando: os parâmetros de interação determinados, as funções objetivo e as médias dos erros relativos para a predição de todas as frações molares. A ausência de valores nestas tabelas significa que não ocorreu convergência para a predição dos parâmetros de interação binária.

Os parâmetros de interação binária determinados foram utilizados para calcular o equilíbrio líquido-vapor nas condições de temperatura e pressão correspondentes aos dados experimentais. Nas Tabelas 7.33 a 7.35 estão apresentados os desvios médios absolutos (ΔX e ΔY) da estimativa das frações molares das fases líquida e vapor de constituintes de óleos e gorduras em CO₂.

Em relação aos sistemas binários CO₂/triglicerídios não ocorreu convergência para a determinação dos parâmetros de interação binária com a equação de PENG-ROBINSON “modificada” e as regras combinadas com três parâmetros. Para esses sistemas, os dados de equilíbrio de fases foram correlacionados somente com a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der Waals com dois parâmetros e com as duas funções de km (original e do 3^o grau). Nas Tabelas 7.36 e 7.37 estão apresentados os parâmetros de interação binária, os valores das funções objetivo e os desvios médios relativos de todas as frações molares para a estimativa dos parâmetros e na Tabela 7.38 estão apresentados os valores dos desvios médios absolutos para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor.

Tabela 7.24 - Referências dos Dados Experimentais dos Sistemas usados para a Estimativa de Parâmetros de Interação Binária.

Sistemas CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	N	Dados	Referência
C-6	313,13 353,15	27 159	10	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
C-12	333,15 353,15	25 277	16	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
C-14	308 333	140 276	15	P,T,y	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
C-16	373,2 473,2	10 50	15	P,T,x,y	Yau <i>et alii</i> (1992)
C-18:0	308 328	141 400	15	P,T,y	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
C-18:1	313,15 333,15	33 311	17	P,T,x,y	Yu <i>et alii</i> (1992)
C-18:2	313,15 333,15	63 271	12	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990a)
mC-18:1	313,15 333,15	46 189	13	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990a)
mC-18:2	313,15 333,15	43 203	13	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990a)
Trioleína	313 323	80 210	38	P,T,y	Ribeiro e Ber.-Gil (1995)
Tricaprilina	333,15 353,15	53 250	10	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
Tripalmitina	353,15	55 243	5	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)

Tabela 7.25 - Parâmetros de Interação binária (todas as isotermas) determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson “modificada”					
	2 Param.		KMI			Park		
	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}
C-6	0,013826	-0,02308	-0,05486	-0,21807	0,166651	0,215786	-0,21609	0,154916
C-12	0,091733	0,061768	-0,23393	-0,25904	0,017275	0,225162	-0,29545	0,004893
C-14	0,104786	0,021304	-0,27871	-0,41314	-0,00184	0,318106	-0,43673	0,047134
C-16	0,532311	0,128817	-0,19892	-0,29082	-0,00203	0,323871	-0,29510	0,054554
C-18:0	0,177818	0,030238	-0,35291	-0,51482	-0,00174	não converge		
C-18:1	0,122491	0,092045	-0,32519	-0,48262	-0,00268	0,354092	-0,46029	0,060650
C-18:2	0,087522	0,085821	-0,27027	-0,48697	-0,00271	0,380517	-0,46162	0,060317
mC-18:1	0,053670	0,056370	-0,35550	-0,51516	-0,00262	0,386786	-0,49944	0,043371
mC-18:2	0,057639	0,057750	-0,31783	-0,48947	-0,00267	0,382925	-0,46847	0,045084

Tabela 7.26 - Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o ajuste de Parâmetros (todas as isotermas) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson “modificada”			
	2 Param.		KMI		Park	
	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
C-6	3,2305	0,1797	3,2044	0,1780	3,2120	0,1790
C-12	8,1930	0,1789	7,0127	0,1655	6,5999	0,1605
C-14	2,9720	0,1231	4,2044	0,1465	4,1660	0,1457
C-16	6,3700	0,1680	6,1280	0,1650	6,1320	0,1650
C-18:0	4,6980	0,1548	5,6677	0,1700	—	—
C-18:1	6,0858	0,1450	8,8320	0,1748	7,7500	0,1637
C-18:2	4,2450	0,1717	6,9670	0,2199	5,8650	0,2018
mC-18:1	9,8900	0,2419	11,7360	0,2635	11,3680	0,2594
mC-18:2	8,8930	0,2290	10,4901	0,2491	10,2119	0,2458

Tabela 7.27 - Parâmetros de Interação binária (todas as isotermas) determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* do 3^o grau.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"					
	2 Param.		KM1			Park		
	<i>Ka_{ij}</i>	<i>Kb_{ij}</i>	<i>Ka_{ij}</i>	<i>Kb_{ij}</i>	<i>Kd_{ij}</i>	<i>Ka_{ij}</i>	<i>Kb_{ij}</i>	<i>Kd_{ij}</i>
C-6	0,007388	-0,03007	-0,06436	-0,22923	0,162439	0,197920	-0,23144	0,09994
C-12	0,072002	0,089588	-0,26527	-0,26387	0,001894	0,222307	-0,31143	0,006957
C-14	0,103429	0,072203	-0,30834	-0,43652	-0,00184	0,24429	-0,31998	0,053661
C-16	0,422856	0,095535	-0,27727	-0,34156	-0,00196	0,284177	-0,36805	0,05099
C-18:0	0,168066	0,031506	não converge			não converge		
C-18:1	0,115539	0,086883	-0,35303	-0,50869	-0,00263	0,310655	-0,39366	0,065052
C-18:2	0,090656	0,052203	-0,28775	-0,50041	-0,00267	0,357458	-0,42681	0,062882
mC-18:1	0,049818	-0,01277	-0,34457	-0,45578	-0,00090	0,361533	-0,45409	0,045829
mC-18:2	0,061919	0,065301	-0,33533	-0,45444	-0,00091	não converge		

Tabela 7.28 - Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o ajuste de Parâmetros (todas as isotermas) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* 3^o grau.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
C-6	3,099	0,176	3,096	0,176	3,144	0,177
C-12	6,730	0,162	7,677	0,173	6,472	0,159
C-14	3,661	0,137	4,216	0,147	5,496	0,167
C-16	6,734	0,173	6,609	0,171	6,512	0,170
C-18:0	4,711	0,155	—	—	—	—
C-18:1	5,785	0,141	10,089	0,187	10,487	0,190
C-18:2	4,689	0,180	7,930	0,235	7,299	0,225
mC-18:1	9,896	0,242	12,561	0,273	12,249	0,269
mC-18:2	10,337	0,243	11,610	0,262	—	—

Tabela 7.29 - Parâmetros de Interação binária (cada isoterma) determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"					
	2 Param.		KMI			Park		
	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}
C-6								
313,15	0,016181	-0,03090	-0,13129	-0,23352	0,014797	0,194736	-0,23317	0,059792
353,15	0,051459	0,085969	-0,14146	-0,19785	0,014371	0,165919	-0,20049	0,061748
C-12								
333,15	0,088975	0,009802	-0,22747	-0,32352	0,014628	0,259299	-0,31529	0,056318
353,15	0,102121	0,010548	0,174234	-0,09794	0,012967	0,203206	-0,23176	0,059963
C-18:1								
313,15	0,121366	0,09002	-0,32048	-0,49079	-0,00089	0,2160	-0,2300	0,080
333,15	0,12460	0,096332	-0,33096	-0,48561	-0,00088	0,34767	-0,46444	0,048373
C-18:2								
313,15	0,085776	0,005726	-0,26863	-0,41459	-0,00093	0,332894	-0,30761	0,071767
333,15	0,093798	0,016203	-0,27053	-0,45612	-0,00092	0,391719	-0,49786	0,057725
mC-18:1								
313,15	0,052087	0,056526	-0,32794	-0,53313	-0,00086	0,405235	-0,53286	0,055855
333,15	0,106912	0,089584	-0,33878	-0,52252	-0,00087	0,396310	-0,50086	0,078222
mC-18:2								
313,15	0,051116	0,073641	-0,31414	-0,53480	-0,00086		não	converge
333,15	0,069721	0,082993	-0,31919	-0,50931	-0,00088	0,396206	-0,47586	0,08029

Tabela 7.30 - Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o ajuste de Parâmetros (cada isoterma) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
C-6						
313,15	1,311	0,286	1,317	0,287	1,309	0,286
353,15	3,453	0,309	1,764	0,220	1,767	0,221
C-12						
333,15	5,890	0,243	2,544	0,159	2,547	0,159
353,15	9,020	0,500	18,950	0,725	3,410	0,308
C-18:1						
313,15	3,776	0,216	4,909	0,246	33,576	0,644
333,15	2,320	0,190	2,959	0,215	2,689	0,205
C-18:2						
313,15	1,522	0,206	3,702	0,321	5,102	0,376
333,15						
mC-18:1						
313,15	4,222	0,342	5,144	0,378	4,745	0,363
333,15	8,464	0,416	6,189	0,355	5,814	0,344
mC-18:2						
313,15	4,530	0,355	4,928	0,369	—	—
333,15	5,317	0,329	4,891	0,316	4,506	0,303

Tabela 7.31 - Parâmetros de Interação binária (cada isoterma) determinados para as Três Regras Combinadas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com $km\ 3^{\circ}$ grau.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"					
	2 Param.		KM1			Park		
	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}	Ka_{ij}	Kb_{ij}	Kd_{ij}
C-6								
313,15	0,011626	-0,03431	-0,13722	-0,23521	0,014864	0,195703	-0,24371	0,059318
353,15	0,045121	0,099059	-0,15324	-0,21572	0,010185	0,167823	-0,21210	0,061038
C-12								
333,15	0,070834	0,095605	0,008765	-0,15804	0,013838	0,264349	-0,34542	0,054378
353,15	0,064479	0,108419	-0,02101	-0,14251	0,013489	0,214317	-0,26764	0,058233
C-18:1								
313,15	0,116232	0,088685	-0,34632	-0,51449	-0,00087		não	converge
333,15	0,118654	0,043716	-0,35862	-0,50358	-0,00087	0,357130	-0,52035	0,045887
C-18:2								
313,15	0,105367	0,102263	-0,28369	-0,53068	-0,00087	0,403585	-0,52609	0,075975
333,15	0,090859	0,010297	-0,28840	-0,50411	-0,00088	0,331560	-0,35981	0,068095
mC-18:1								
313,15	0,047951	0,008254	-0,34647	-0,54836	-0,00085	0,396014	-0,54064	0,041225
333,15	0,064130	0,084565	-0,34924	-0,45538	-0,00091	0,396620	-0,52624	0,076597
mC-18:2								
313,15	0,048871	0,068766	-0,32825	-0,52270	-0,00087		não	converge
333,15	0,060116	0,063307	-0,33816	-0,53881	-0,00086	0,382969	-0,45912	0,081469

Tabela 7.32 - Valores das Funções Objetivo e das Médias dos Erros Relativos de todas as Frações Molares para o ajuste de Parâmetros (cada isoterma) de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com km 3^o grau.

Sistemas	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>	<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
C-6						
313,15	1,337	0,298	1,359	0,291	1,353	0,291
353,15	3,916	0,329	1,646	0,214	1,641	0,213
C-12						
333,15	3,450	0,186	24,660	0,497	2,439	0,156
353,15	3,310	0,303	16,345	0,674	3,290	0,302
C-18:1						
313,15	3,497	0,208	5,355	0,257	—	—
333,15	2,518	0,198	3,630	0,238	2,923	0,214
C-18:2						
313,15	2,789	0,278	3,310	0,303	2,197	0,247
333,15	2,579	0,268	4,043	0,335	4,442	0,351
mC-18:1						
313,15	3,820	0,326	5,420	0,388	5,168	0,379
333,15	6,193	0,355	6,601	0,367	6,009	0,350
mC-18:2						
313,15	4,548	0,355	5,258	0,382	—	—
333,15	4,411	0,300	5,239	0,327	5,252	0,327

Tabela 7.33 - Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido- Vapor (parâmetros para todas as isotermas) de Sistemas de Constituintes de Oleos e Gorduras em CO₂ com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
C-6	0,0264	0,0033	0,0325	0,0035	0,0350	0,0035
C-12	0,0832	0,0045	0,0705	0,0051	0,0437	0,0050
C-14	—	0,0042	—	0,0052	—	0,0051
C-16	0,0266	0,00006	0,0292	0,00006	0,0313	0,00006
C-18:1	0,0411	0,0010	0,0430	0,0017	0,0344	0,0015
C-18:2	0,0424	0,0039	0,0789	0,0043	0,0639	0,0038
mC-18:1	0,0414	0,0050	0,0370	0,0067	0,0284	0,0067
mC-18:2	0,0364	0,0046	0,0239	0,0070	0,0226	0,0068

Tabela 7.34 - Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido- Vapor (parâmetros para todas as isotermas) de Sistemas de Constituintes de Oleos e Gorduras em CO₂ com *km* 3^o grau.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
C-6	0,0279	0,0033	0,0285	0,0034	0,0294	0,0034
C-12	0,0714	0,0038	0,0783	0,0058	0,0454	0,0052
C-16	0,0268	0,00006	0,0321	0,00006	0,0253	0,00005
C-18:1	0,0441	0,0009	0,0552	0,0018	0,1004	0,0015
C-18:2	0,0559	0,0027	0,0972	0,0043	0,0907	0,0031
mC-18:1	0,0387	0,0048	0,0258	0,0078	0,0276	0,0076
mC-18:2	0,0372	0,0060	0,0353	0,0077	—	—

Tabela 7.35 - Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido- Vapor (parâmetros para cada isoterma) de Sistemas de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ com *km* 3^o grau.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KMI		Park	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
C-6						
313,15	0,0326	0,0007	0,0432	0,0006	0,0446	0,0006
353,15	0,1043	0,0078	0,0489	0,0050	0,0503	0,0051
C-12						
333,15	0,0865	0,0026	0,3127	0,0098	0,0685	0,0014
353,15	0,0821	0,0025	0,2882	0,0092	0,1019	0,0028
C-18:1						
313,15	0,0489	0,0011	0,0298	0,0020	—	—
333,15	0,02006	0,0010	0,0459	0,0016	0,0391	0,0013
C-18:2						
313,15	0,0424	0,0048	0,0705	0,0051	0,0523	0,0035
333,15	0,0511	0,0021	0,0858	0,0044	0,0638	0,0056
mC-18:1						
313,15	0,0191	0,0048	0,0335	0,0086	0,0238	0,0083
333,15	0,0481	0,0057	0,0167	0,0066	0,0339	0,0054
mC-18:2						
313,15	0,05187	0,0319	0,0227	0,0511	—	—
333,15	0,0336	0,0287	0,0451	0,0401	0,0145	0,0446

Tabela 7.36 - Parâmetros de Interação binária e valores das Funções Objetivo e Médias dos Erros Relativos para os Sistemas CO₂/triglicerídio com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson			
	Parâmetros		<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
	<i>Ka_{ij}</i>	<i>Kb_{ij}</i>		
Tricaprilina	0,059764	0,011806	11,383	0,337
Tripalmitina	0,089659	0,103279	8,046	0,567
Trioleína	0,034453	0,025723	15,664	0,233

Tabela 7.37 - Parâmetros de Interação binária e valores das Funções Objetivo e Médias dos Erros Relativos para os Sistemas CO₂/triglicerídios com *km* do 3^o grau.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson			
	Parâmetros		<i>F.O</i>	<i>Xm</i>
	<i>Ka_{ij}</i>	<i>Kb_{ij}</i>		
Tricaprilina	0,049795	0,010144	9,467	0,308
Tripalmitina	0,090	0,105078	7,728	0,556
Trioleína	0,042602	0,010923	17,895	0,223

Tabela 7.38 - Desvios Médios Absolutos para o Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas CO₂/triglicerídios.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson			
	<i>km</i> original		<i>km</i> 3 ^o grau	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
Tricaprilina	0,0789	0,0017	0,0738	0,0019
Tripalmitina	0,0562	0,0006	0,0559	0,0006
Trioleína	0,0811	0,0003	0,1022	0,0002

Nas Figuras 7.26 a 7.40 estão representados o comportamento da equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros de interação binária (2 Param.) e da equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS com as regras combinadas com três parâmetros de interação binária (KM1 e Park).

De uma forma geral verificamos que as regras combinadas com dois e com três parâmetros apresentaram comportamento similar, para a maioria dos sistemas binários de constituintes de óleos e gorduras em CO₂ estudados.

Quanto à utilização da função de km do 3^o grau, em alguns casos, foram obtidos menores desvios médios absolutos para o cálculo do equilíbrio líquido vapor, como por exemplo: para o sistema CO₂/ Ac. Capróico (C-6), com as regras combinadas com três parâmetros, os quais foram obtidos pelo ajuste para todas as isotermas (Tabela 7.34); e para o sistema CO₂/Ac.Láurico (C-12), (Figuras 7.29 e 7.31) no qual ocorreu melhoras para a estimativa da fração molar da fase líquida com a regra combinada (Park) com três parâmetros, e uma pior estimativa das composições da fase vapor.

Para a regra combinada com dois parâmetros (2 Param.), o uso da função de km do 3^o grau proporcionou menores desvios médios absolutos para a estimativa da fração molar da fase vapor (Tabela 7.34). No entanto, apresentou maiores desvios médios absolutos para a estimativa da fração molar da fase líquida, quando comparados com os desvios médios absolutos obtidos para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor com a função de km original.

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor com a regra combinada de PARK *et alii* (1987) (Park), usando a função de km original, apresentou menores desvios médios absolutos para a fração molar da fase líquida para a maioria dos sistemas estudados, quando comparada com as regras combinadas com dois parâmetros (2 Param.) e a de KWAK & MANSOORI (1986) (KM1) (Tabela 7.33).

A opção pelo uso da função de km do 3º grau, para melhorar a estimativa da pressão de vapor dos componentes puros, não foi tão importante para melhorar o cálculo do equilíbrio líquido vapor dos sistemas estudados, visto que, para a faixa de temperatura onde há dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor entre constituintes de óleos e gorduras e o CO_2 , as contribuições da função de km do 3º grau são quase imperceptíveis para as estimativas das pressões de vapor desses componentes puros, como se pode observar nas Figuras 7.20 e 7.21.

Em relação aos sistemas binários do tipo CO_2 /componentes de óleos e gorduras insaturados, verifica-se através de uma análise gráfica (Figuras 7.32 e 7.33) que, para o sistema CO_2 /Ac.Oleico (C-18:1), a regra combinada com dois parâmetros apresentou melhores resultados para a estimativa da composição da fase líquida, porém para a região de baixa concentração de CO_2 as regras combinadas com três parâmetros conseguiram descrever os dados experimentais de YU *et alii* (1992).

Quando foram utilizados os parâmetros determinados para cada isoterma, ocorreu melhoras no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas, como por exemplo, para o sistema CO_2 /Ac. Oleico (C-18:1) (Tabela 7.35).

Para o sistema CO_2 /Ac.Linoleico (C-18:2), houve dificuldade para as regras combinadas com três parâmetros em descrever a composição da fase vapor. Neste caso as regras combinadas com dois parâmetros apresentaram melhores resultados para a fase vapor (Figuras 7.36 e 7.37).

Quanto aos sistemas binários de ésteres de ácidos graxos insaturados em CO_2 , estudados neste trabalho, foram verificados melhores ajustes para a fase líquida tanto com a função de km original quanto com a função de km do 3º grau com as regras combinadas com três parâmetros (Tabelas 7.33 e 7.34). No entanto, para a estimativa da composição de equilíbrio da fase vapor, todas as regras combinadas apresentaram dificuldades para descrever os dados experimentais de ZOU *et alii* (1990a) (Figuras 7.38 a 7.41).

Na Tabela 7.39 estão apresentados os desvios médios absolutos para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor de componentes de óleos e gorduras em CO₂ com diferentes regras de mistura e/ou modelos publicados na literatura, os quais são comparados com os resultados obtidos neste trabalho. Foram utilizadas somente as publicações que correlacionaram os mesmos dados experimentais da Tabela 7.23 para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor. São descritos a seguir as regras de mistura e/ou modelos comparados na Tabela 7.39.

ZOU *et alii* (1990a) mediram e correlacionaram os dados dos sistemas CO₂/Ac Linoleico (C-18:2), CO₂/Metil Oleato (mC-18:1) e CO₂/Metil Linoleato (mC-18:2), com a equação de PENG-ROBINSON e com as regras de mistura de PANAGIOTOPOULOS & REID (1987) descritas no Ítem 4.2.3. CONIGLIO *et alii* (1995) correlacionaram os dados dos sistemas CO₂/Ac Linoleico (C-18:2), CO₂/Metil Oleato e CO₂/Metil Linoleato com os seguintes modelos do tipo EDE/G^E: equação de SOAVE e a regra de mistura HVM1 (Ítem 4.2.2) com o método UNIFAC modificada (LARSEN *et alii*, 1987) e a equação de SOAVE com a regra de mistura HVM2 (Ítem 4.2.2) com o método UNIFAC modificada (LARSEN *et alii*, 1987). CONIGLIO *et alii* (1996) correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor com o modelo LCVM (Ítem 4.2.2). YAKOUMIS *et alii* (1996) correlacionaram dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas do tipo CO₂/ac graxos também com o modelo LCVM, porém os autores estimaram novos parâmetros de grupos para o método UNIFAC, específicos para as interações entre CO₂ com compostos orgânicos do tipo: CO₂-COOH, CO₂-CH=CH, etc..

Pode-se verificar que para os sistemas CO₂/Ac. Capróico (C-6), CO₂/Ac. Palmítico (C-16) e CO₂/Ac. Oleico (C-18:1), a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois e três parâmetros apresentaram os menores desvios médios absolutos para a estimativa da fração molar da fase vapor, quando comparados com todos os modelos EDE/G^E.

Para os sistemas CO₂/ Ac.Linoleico, CO₂/Metil Oleato e CO₂/Metil Linoleato observou-se os menores desvios médios absolutos, tanto para a estimativa da fração molar da fase líquida quanto da fase vapor, obtidos pela equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de PANAGIOTOPOULOS & REID (1987) quando comparados com a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois e três parâmetros ajustáveis.

Para o sistema CO₂/Ac. Linoleico a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros de interação binária foi obtido o mesmo desvio médio absoluto que o determinado pelo modelo LCVM, para a predição da fração molar da fase vapor.

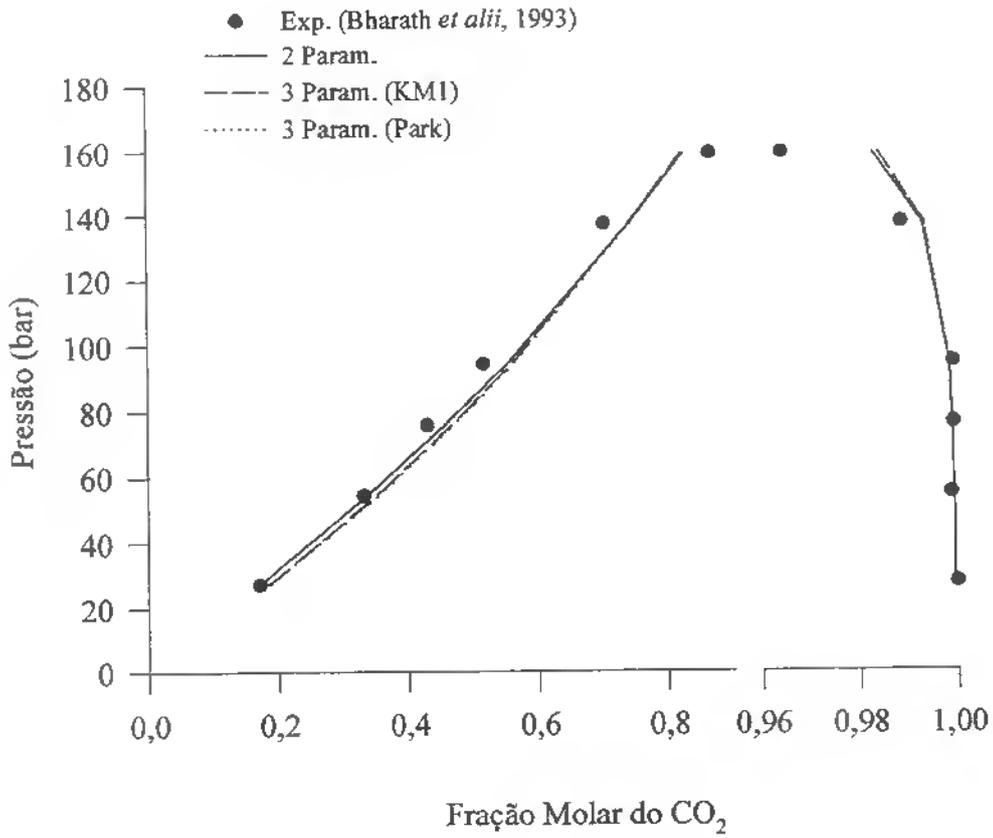


Figura 7.26 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Capróico (C-6)(2) com k_m original (Param. todas isotermas) a 353.15 K.

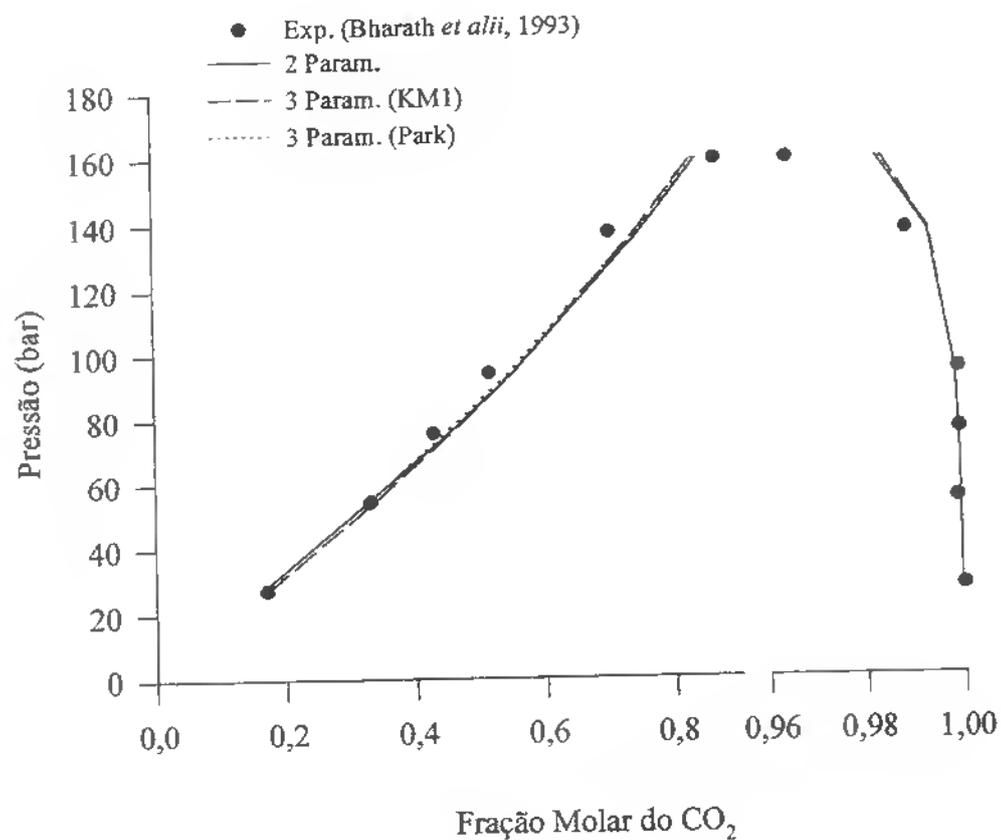


Figura 7.27 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Caprónico (C-6)(2) com km do 3^o grau (Param. todas isotermas) a 353.15 K.

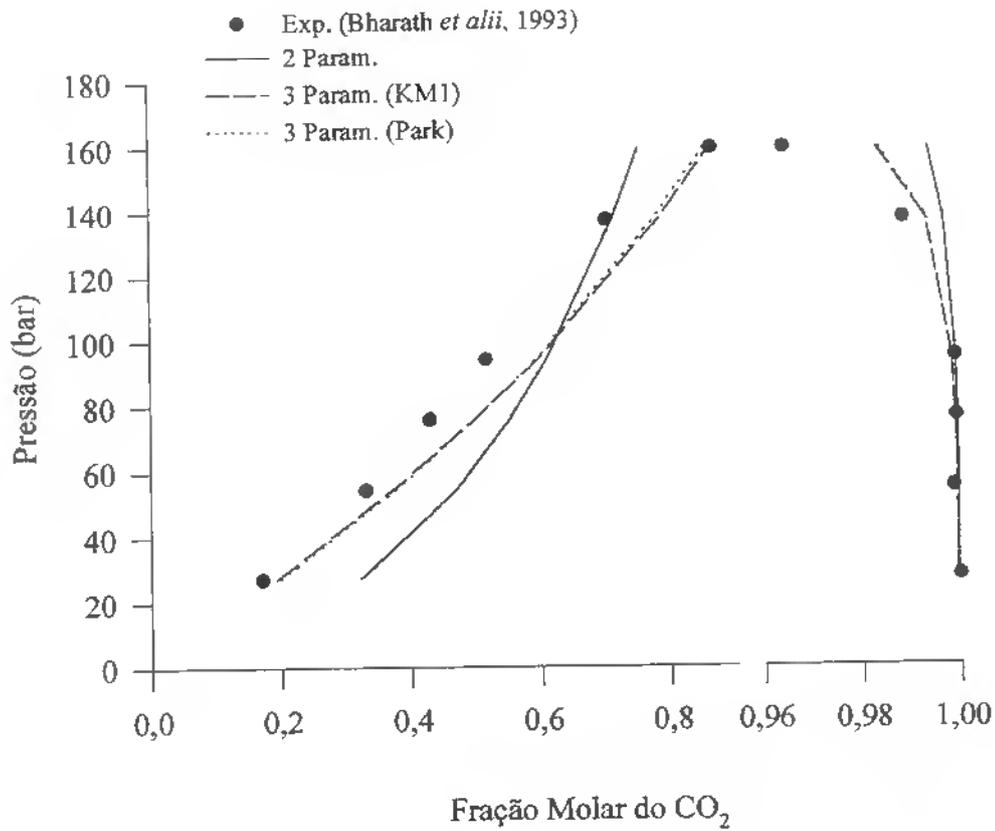


Figura 7.28 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Capróico (C-6)(2) com km do 3º grau (Param. por isoterma) a 353.15 K.

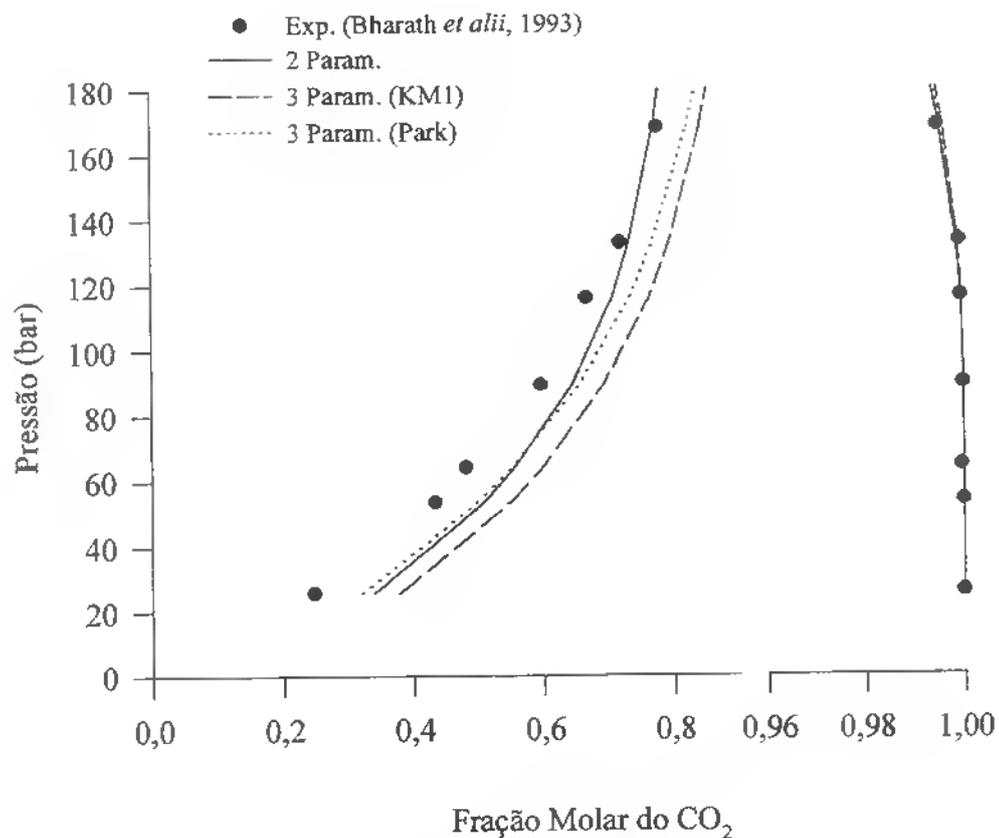


Figura 7.29 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Láurico (C-12)(2) com *km* original (Param. todas isothermas) a 333.15 K.

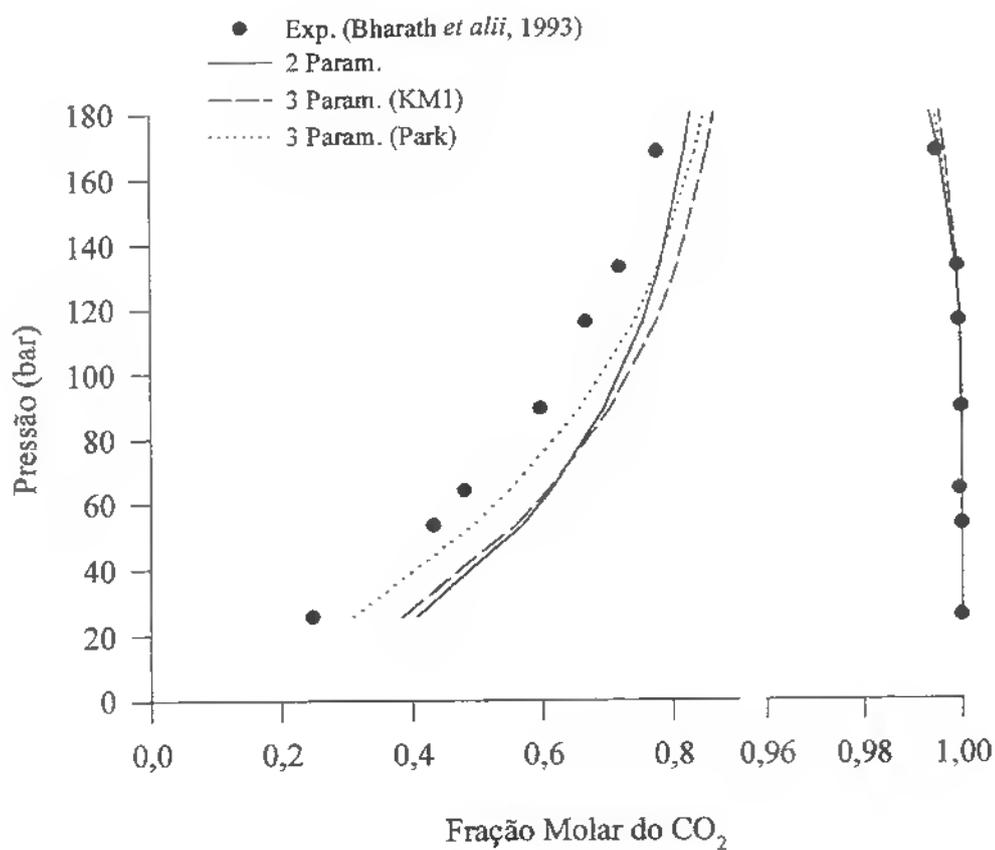


Figura 7.30 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Láurico (C-12)(2) com km do 3^o grau (Param. todas as isothermas) a 333.15 K.

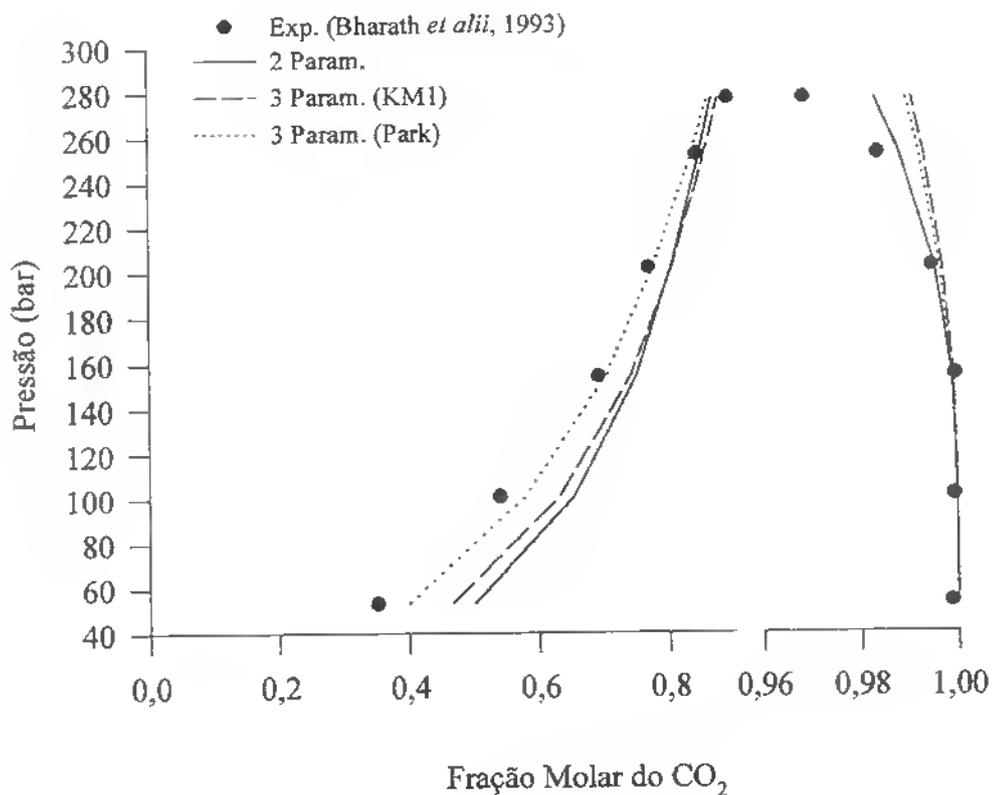


Figura 7.31 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Láurico (C-12)(2) com *km* do 3º grau (Param. todas isothermas) a 353.15 K.

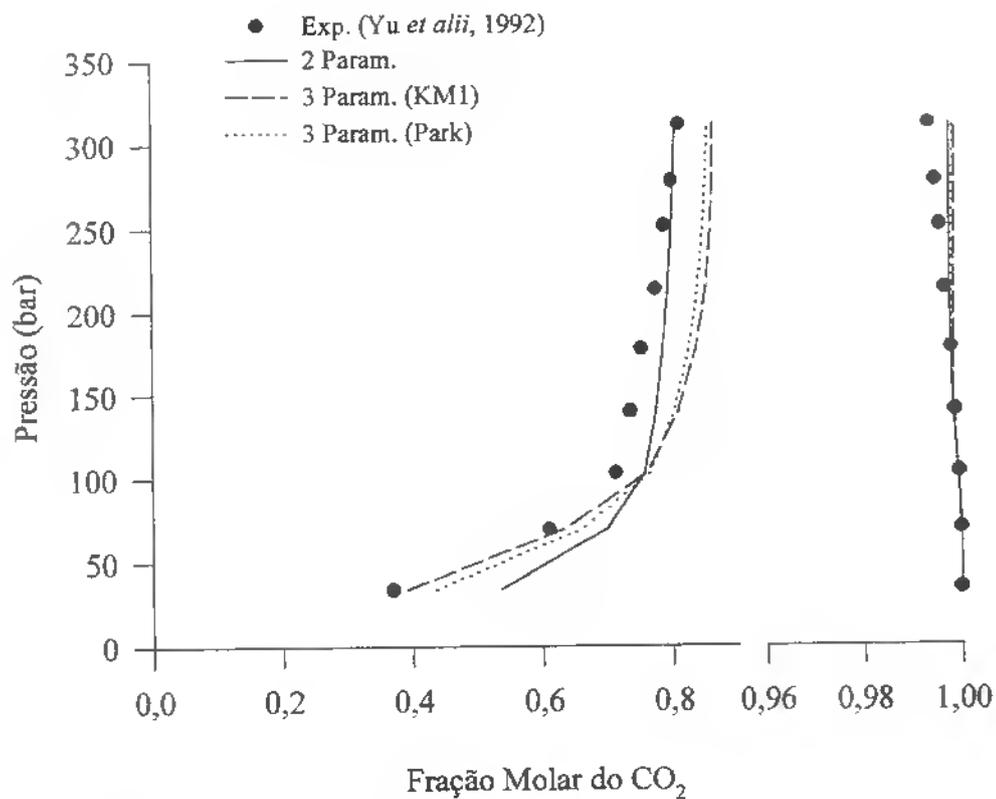


Figura 7.32 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Oleico(C-18:1) (2) com *kn* original (Parm. todas isotermas) a 313.15K.

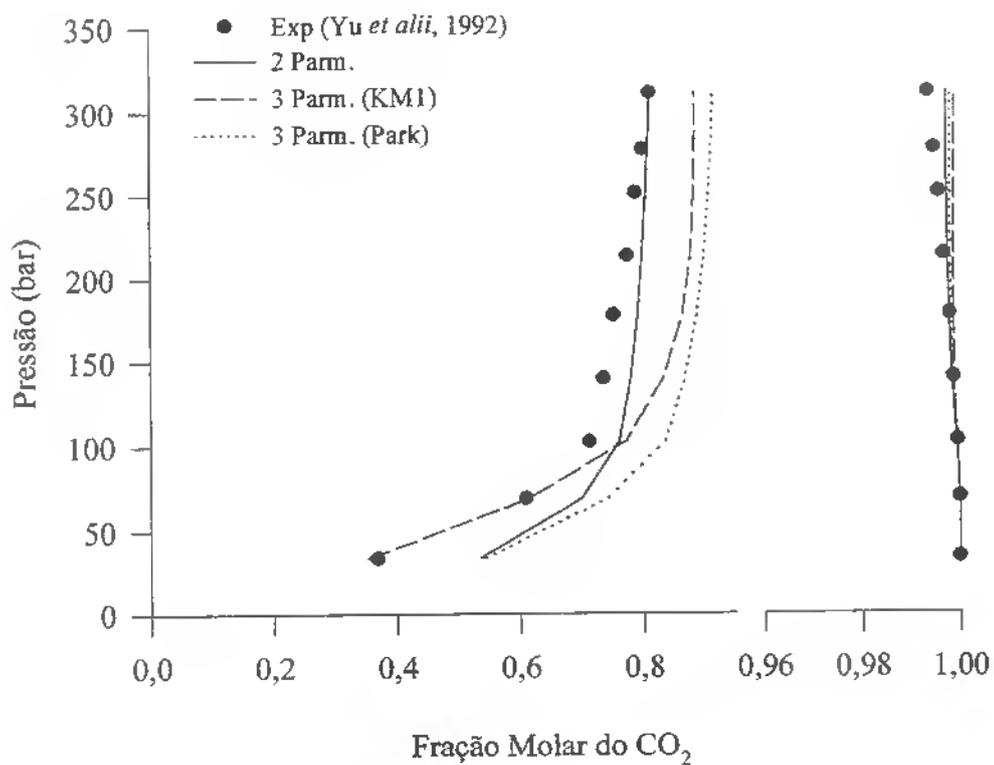


Figura 7.33 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Oleico(C-18:1)(2) com km do 3º grau (Param. todas isothermas) a 313.15 K.

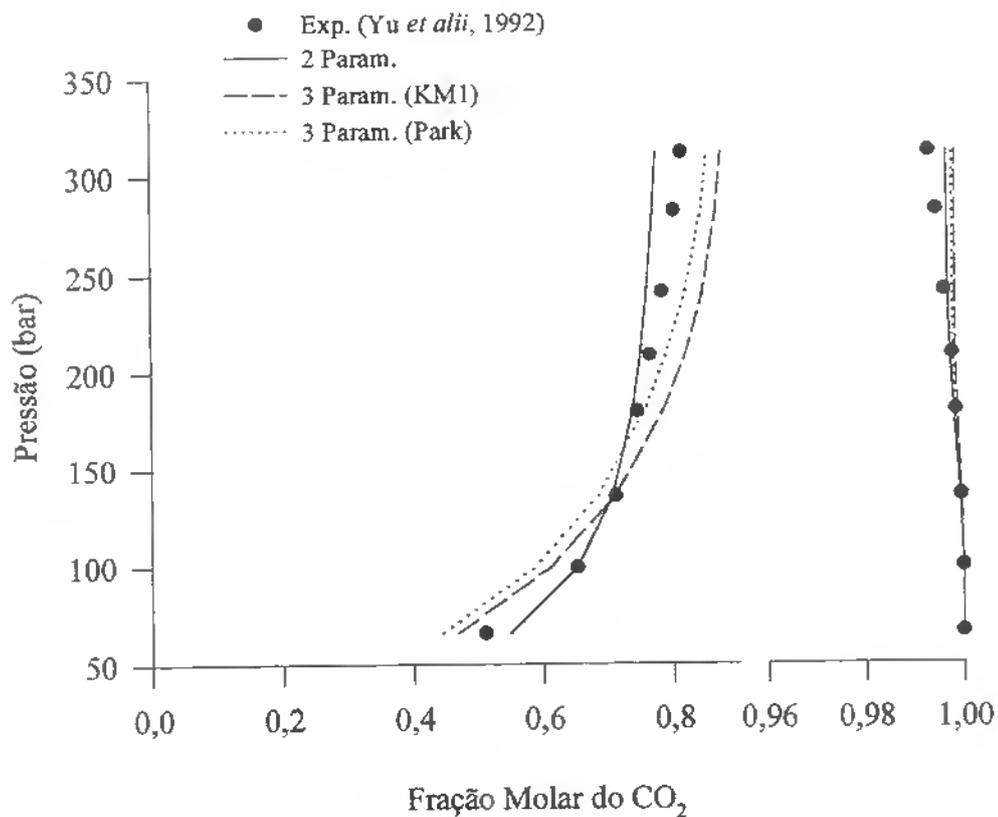


Figura 7.34 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. Oleico(C-18:1)(2) com km do 3^o grau (Parm. por isoterma) a 333.15K.

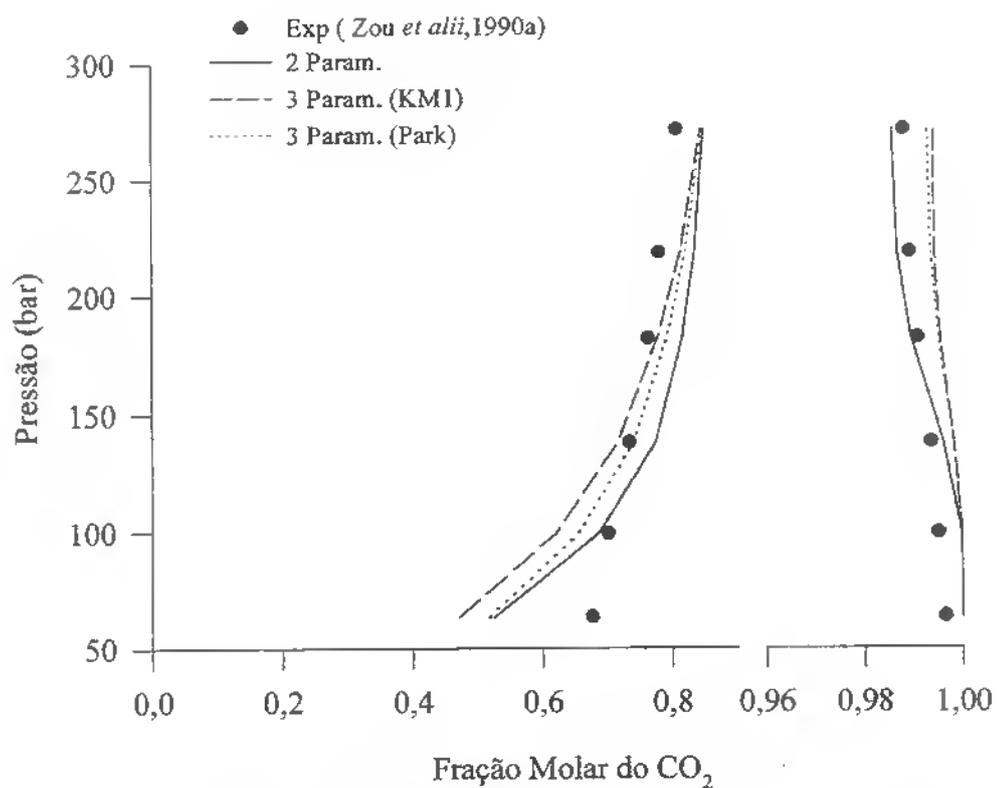


Figura 7.35 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. linoleico(C-18:2)(2) com *km* original (Parm. todas isothermas) a 333,15 K.

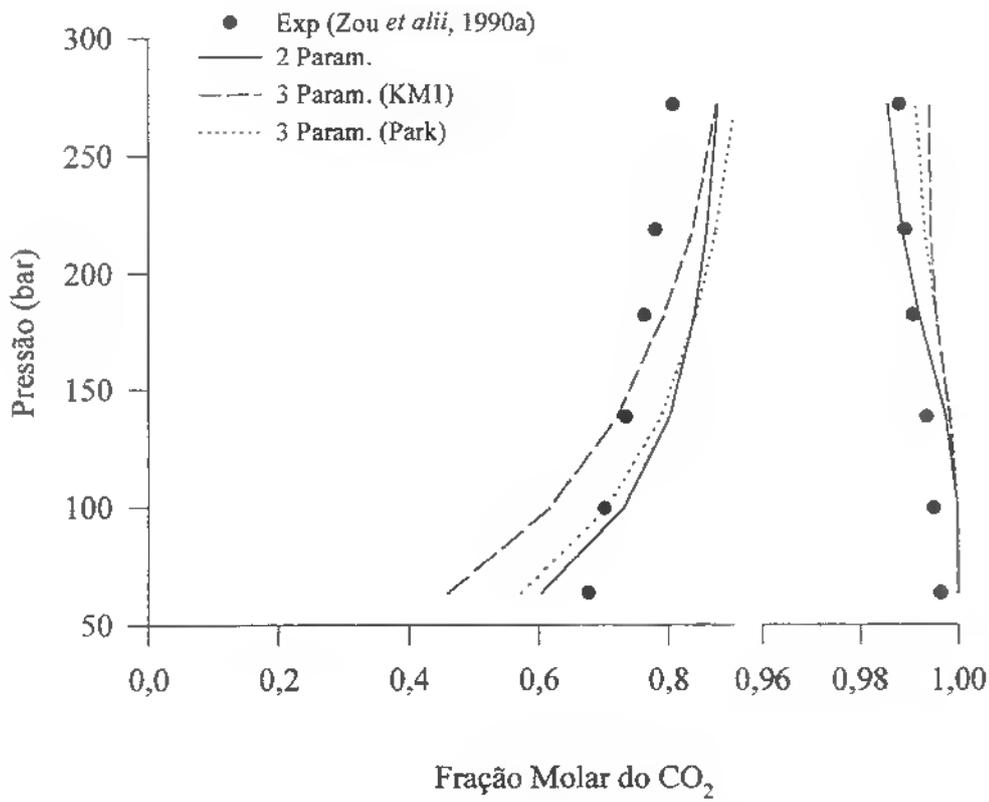


Figura 7.36 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. linoleico (C-18:2)(2) com *km* do 3º grau (Parm. todas isotermas) a 333,15 K.

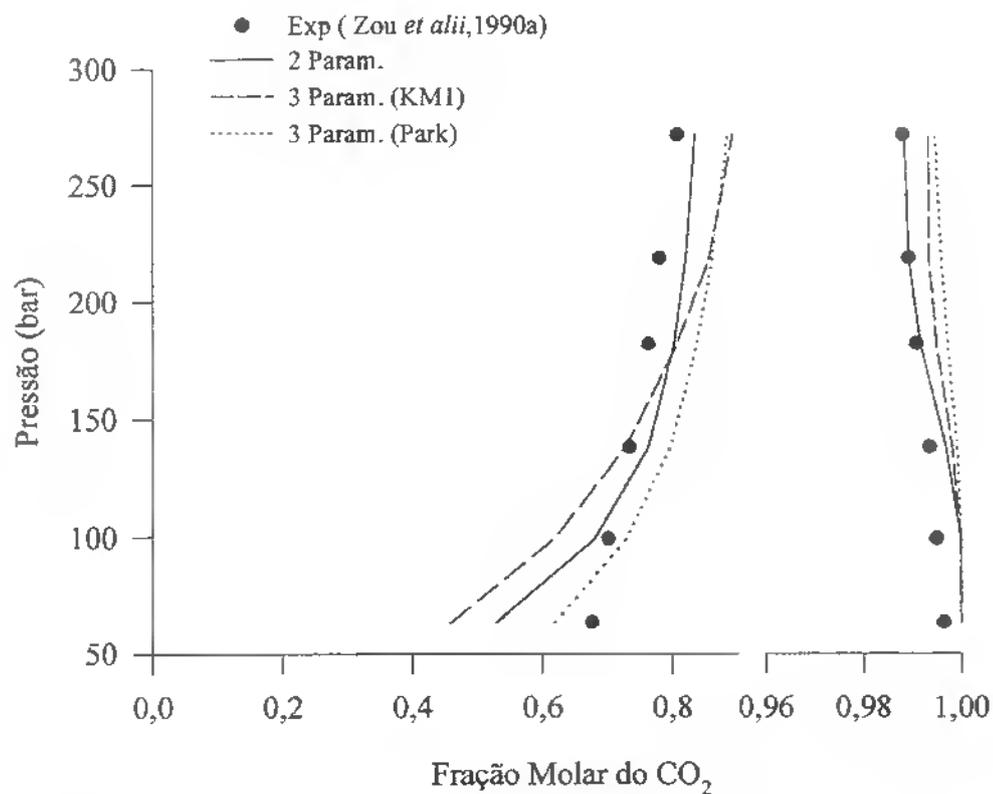


Figura 7.37 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. linoleico(C-18:2)(2) com km do 3^o grau (Parm. por isoterma) a 333,15 K.

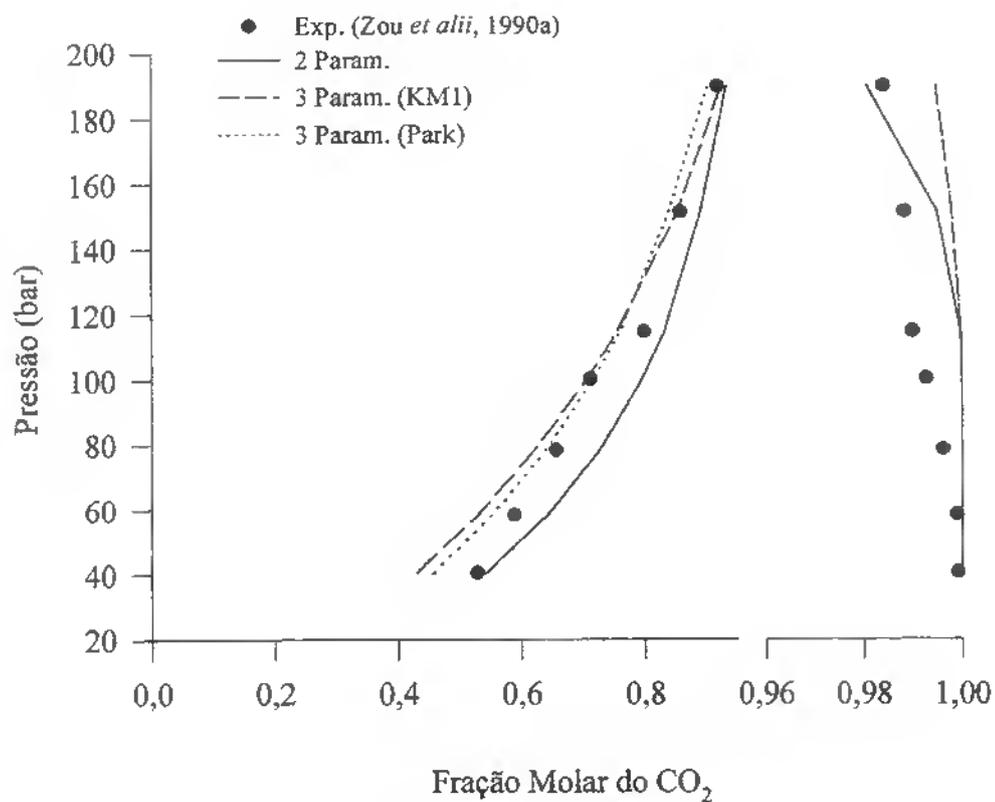


Figura 7.38 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/metil oleato(mc-18:1)(2) com *km* original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.

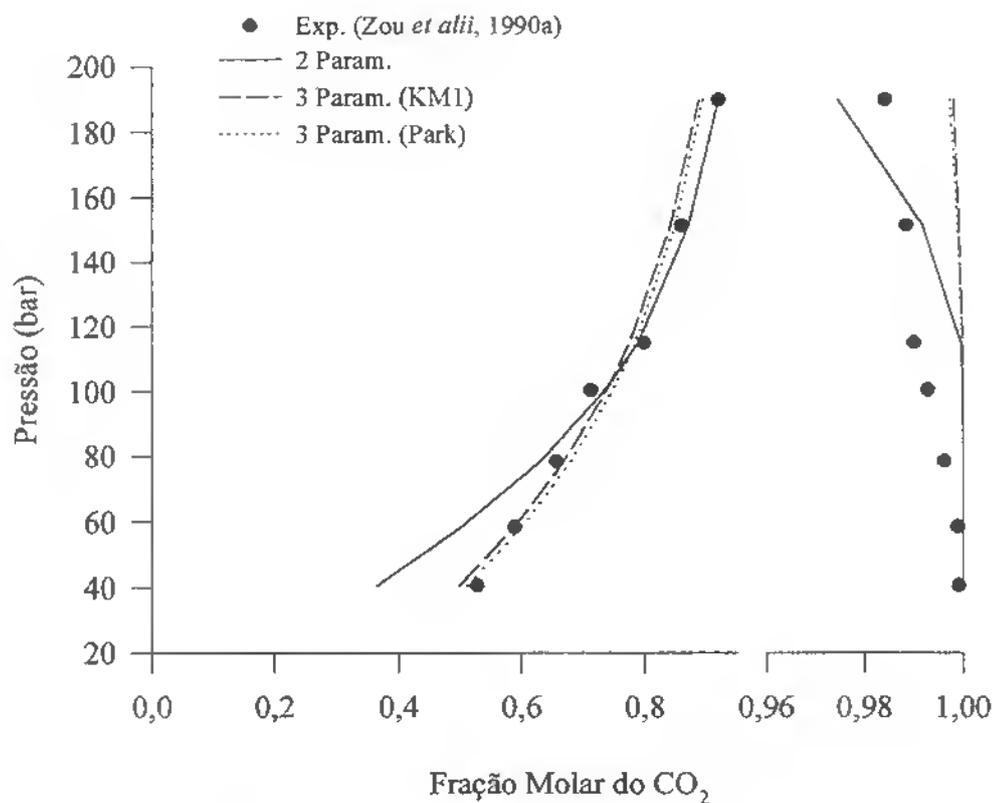


Figura 7.39 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/metil oleato(mC-18:1)(2) com k_m do 3º grau (Param. todas isothermas) a 333,15 K.

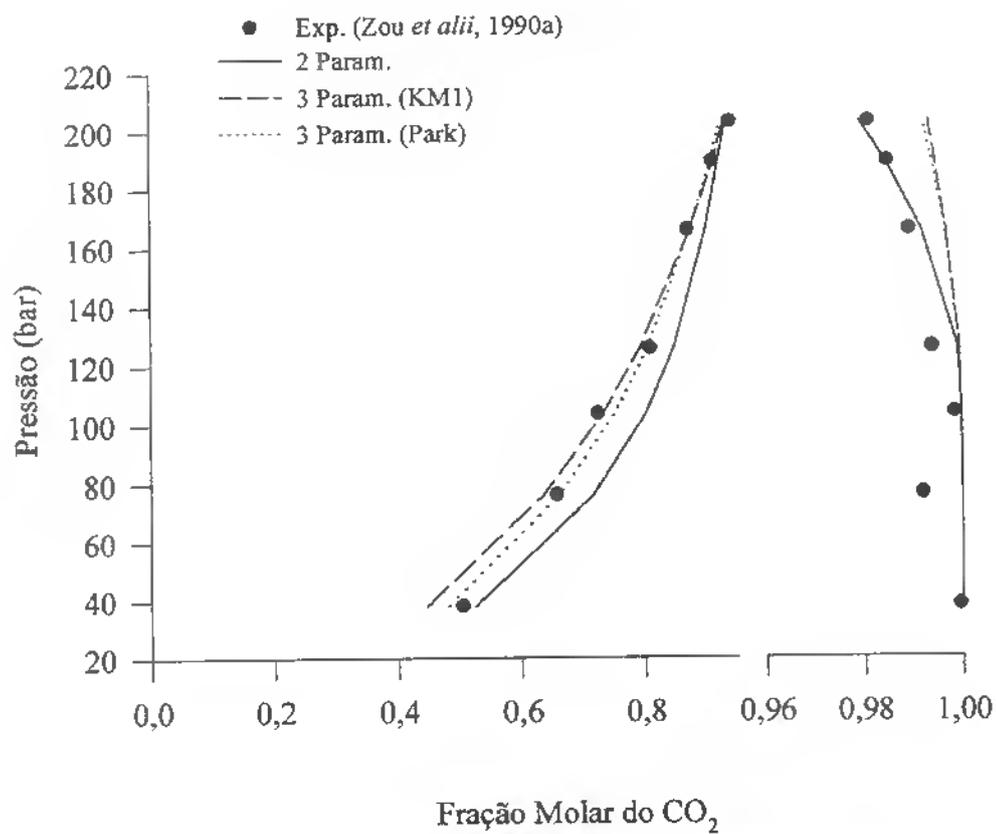


Figura 7.40 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/metil linoleato(mC-18:2) com *km* original (Param.todas isotermas) a 333,15 K.

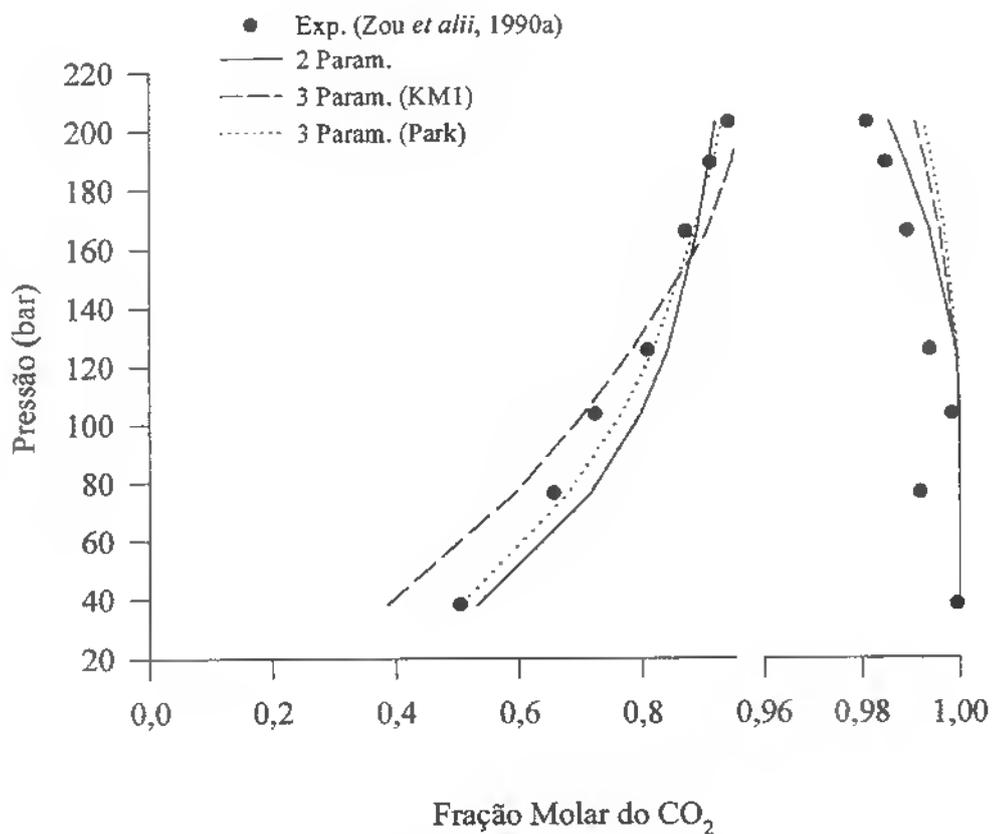


Figura 7.41 - Cálculo do ELV para o sistema CO₂(1)/metil linoleato(mC-18:2) com *km* do 3º grau (Param. por isoterma) a 333,15 K.

Tabela 7.39 - Desvios Médios Absolutos determinados no cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com diversas Regras de Mistura para sistemas de constituintes de óleos e gorduras em CO₂.

Sistema	Peng-Robinson ^a		Peng-Robinson Modificada ^a				Peng-Robinson ^b		Soave ^c		Peng-Robinson (t-mPR)	
	2 Param.		KM1		Park		Pang. e Reid		HVM1	HVM2	LCVM ^d	LCVM ^e
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔY	ΔY	ΔY	ΔY
C-6	0,0264	0,0033	0,0325	0,0035	0,0350	0,0035	—	—	0,0053	0,0165	0,0285	—
C-16	0,0266	0,00006	0,0292	0,00006	0,0313	0,00006	—	—	0,0002	0,0002	0,0011	0,0001
C-18:1	0,0411	0,0010	0,0430	0,0017	0,0344	0,0015	—	—	—	—	—	0,0021
C-18:2	0,0424	0,0039	0,0789	0,0043	0,0639	0,0038	0,0022	0,0033	0,0071	0,0081	0,0039	0,0012
mC-18:1	0,0414	0,0050	0,0370	0,0067	0,0284	0,0067	0,0122	0,0049	0,0034	0,0036	0,0045	—
mC-18:2	0,0364	0,0046	0,0239	0,0070	0,0226	0,0068	0,0139	0,0046	0,0042	0,0042	0,0053	—

a - Este Trabalho

b - Zou *et alii* (1990)

c - Coniglio *et alii* (1995)

d - Coniglio *et alii* (1996)

e - Yakoumis *et alii* (1996)

7.3.3 - Sistemas Ternários de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂

A aplicação da equação de PENG-ROBINSON e da equação de PENG-ROBINSON “modificada” para a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes foi estudada inicialmente neste trabalho a partir dos sistemas ternários CO₂/Ac. Oleico/Ac. Linoleico e CO₂/Metil Oleato/Ac. Oleico.

Com os parâmetros de interação binária entre o CO₂ e os constituintes de óleos e gorduras determinados no Ítem 7.3.2 foi realizada a predição do equilíbrio líquido-vapor para o módulo de cálculo do equilíbrio do programa EDEFLASH com as regras de mistura de van der WAALS e com as regras combinadas com dois e três parâmetros de interação binária. Para estes cálculos são necessários além das propriedades dos componentes puros e dos parâmetros de interação binária, a composição da mistura em base livre de solvente (CO₂). Na Tabela 7.40 são apresentados os sistemas, as composições das misturas e as temperaturas utilizadas neste trabalho para a predição do equilíbrio.

Foram utilizados os parâmetros de interação binária preditos para todas as isotermas e as duas funções de km (original e do 3^o grau) (Tabelas 7.25 e 7.27). Os parâmetros de interação binária entre os constituintes de óleos e gorduras, ou seja, os parâmetros para as interações do tipo ac.graxo i /ac.graxo j e éster i /ac.graxo j , foram considerados nulos devido a ausência de dados experimentais a altas pressões.

Nos Anexo G.10 e G.11 encontram-se alguns relatórios do programa EDEFLASH para o módulo de cálculo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ternários estudados. Nas Tabelas 7.41 e 7.42 estão apresentados os desvios médios absolutos para a predição das frações molares das fases líquida e vapor em relação aos dados experimentais de ZOU *et alii* (1990b) e YU *et alii* (1993) respectivamente.

Tabela 7.40 - Condições para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Ternários.

Sistemas: CO ₂ +	Temperatura (K)	Composição Inicial (Base Livre de CO ₂) (% molar)
Ac.Oleico (C-18:1) +Metil Oleato (C-18:2)	313,15	15% ac.oleico +85% ac.linoleico
	333,15	75% ac.oleico +25% ac.linoleico
Metil Oleato (mC-18:1) + Ac. Oleico (C-18:1)	313,15	25% metil oleato+75% ac. oleico
	333,15	75% metil oleato+25% ac. oleico

Tabela 7.41 - Desvios Médios Absolutos para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (parâmetros todas isotermas) dos Sistemas Ternários com *km* original.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson		Peng-Robinson "modificada"			
	2 Param.		KM1		Park	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
Ac. Oleico+	0,0947	0,0022	0,0857	0,0038	0,0921	0,0035
Ac. Linoleico						
Metil Oleato+	0,0193	0,0009	0,0363	0,0017	0,0351	0,0017
Ac.Oleico						

Tabela 7.42 - Desvios Médios Absolutos para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (parâmetros todas isotermas) dos Sistemas Ternários com km do 3º grau.

Sistemas	Peng-Robinson		Peng-Robinson “modificada”			
	2 Param.		KMI		Park	
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY
CO ₂ +						
Ac. Oleico+	0,1025	0,0024	0,1008	0,0040	0,1475	0,0033
Ac. Linoleico						
Metil Oleato+	0,0193	0,0019	0,0290	0,0025	0,0167	0,0024
Ac.Oleico						

As Figuras 7.42 a 7.53 comparam os valores experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ternários (fração molar do CO₂) com os valores preditos pelas equações de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros ajustáveis e de PENG- ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS e as regras combinadas com três parâmetros ajustáveis (BMI e Park).

Como mostram as Figuras 7.42 a 7.49 os desvios entre os valores calculados e os valores experimentais das frações molares da fase líquida para o sistema CO₂/Ac. Oleico/Ac. Linoleico são maiores do que para os sistemas binários desses ácidos graxos com CO₂, fato este que sugere a importância das interações entre os ácidos que não foi possível levar em consideração neste trabalho (parâmetros entre os ácidos nulos). Porém para o sistema ternário CO₂/Metil Oleato/Ac. Oleico (Figuras 7.50 a 7.53) foram obtidos bons resultados para a predição do equilíbrio com as três regras combinadas.

A Tabela 7.43 compara os desvios médios absolutos para a predição do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas ternários, determinados por diferentes regras de mistura e/ou modelos publicados na literatura, descritos no Ítem 7.3.2, com os resultados deste trabalho determinados com km original (parâmetros todas isotermas).

A Tabela 7.43 sugere a capacidade de predição do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas ternários, ora em estudo, pela equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS, quando comparadas com as regras de mistura e/ou modelos mais complexos como HVM1 e LCVM.

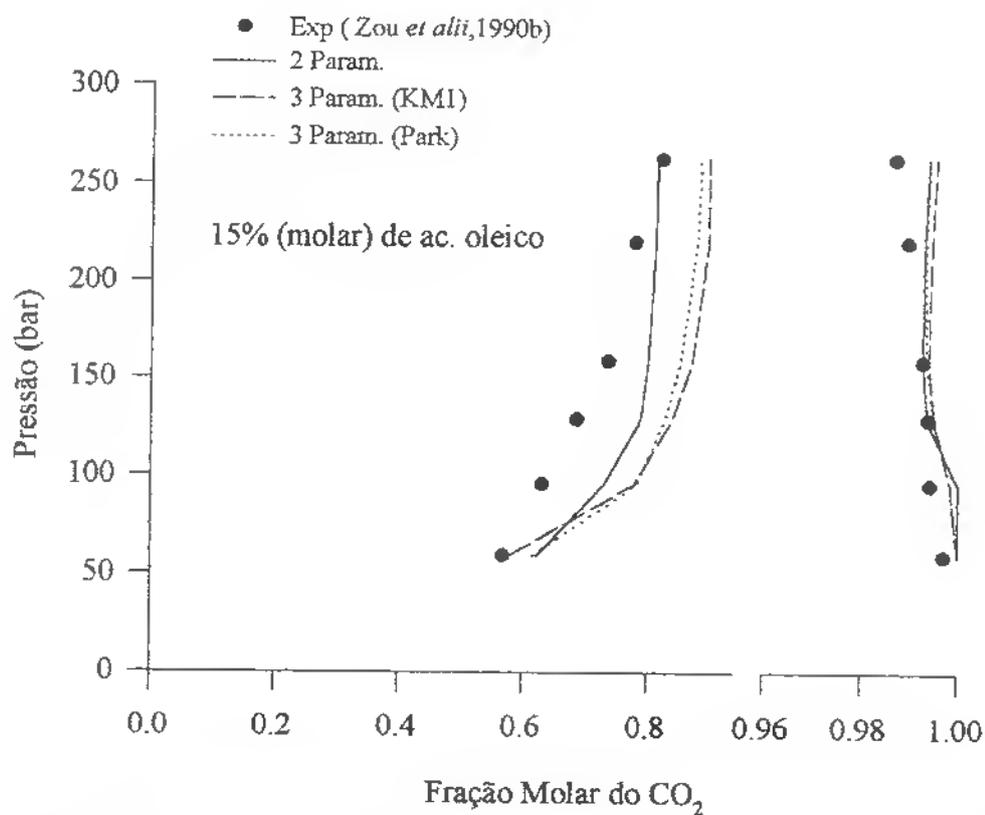


Figura 7.42 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac. linoleico (C-18:2)(3) com *km* original (Parm. todas isothermas) a 313,15 K.

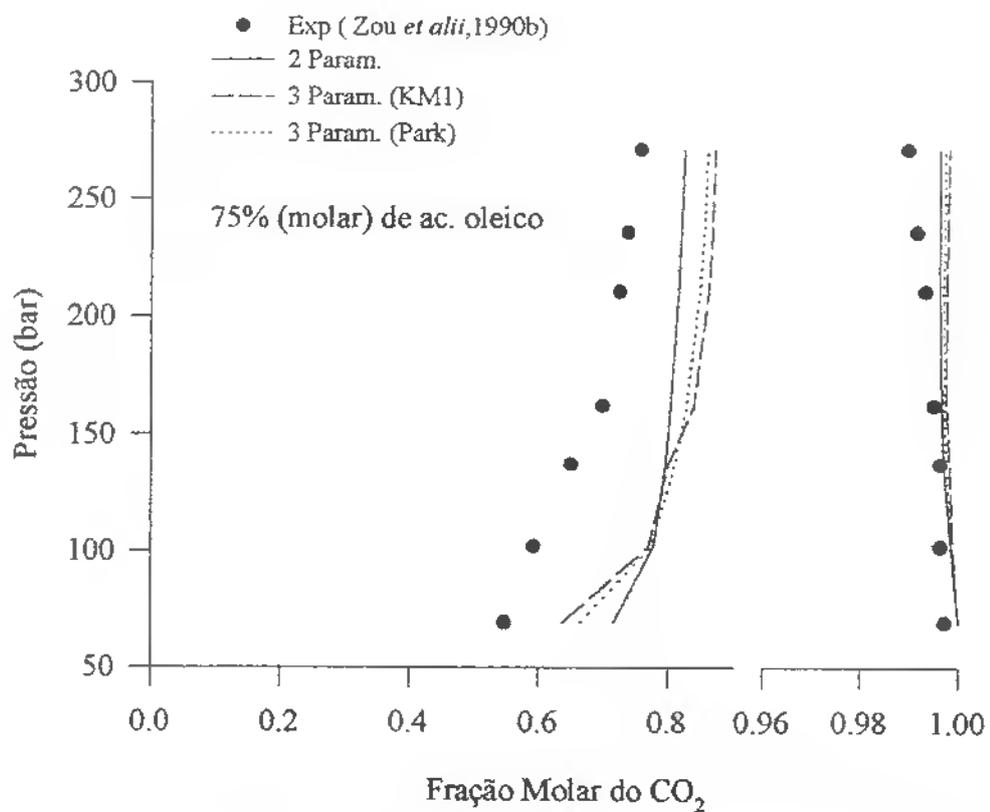


Figura 7.43 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac. linoleico (C-18:2)(3) com *km* original (Parm. todas isothermas) a 313,15 K.

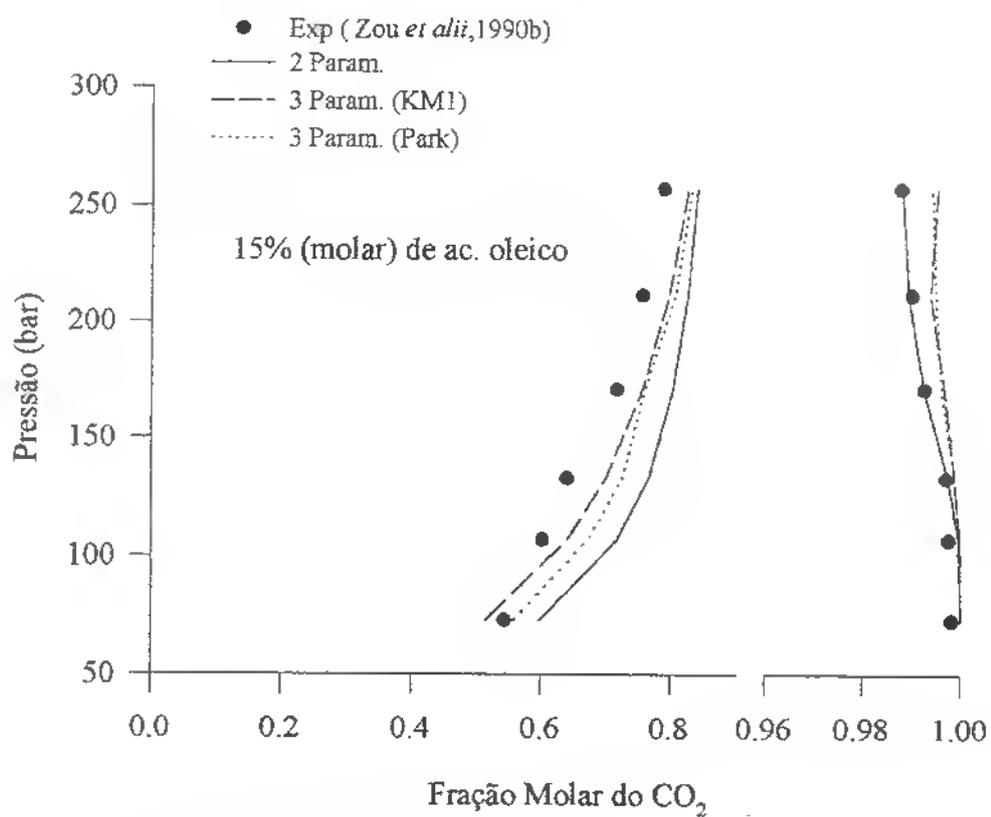


Figura 7.44 - Predição do ELV para o sistema CO₂ (1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac.linoleico (C-18:2)(3) com *km* original (Param. todas isotermas) a 333,15 K.

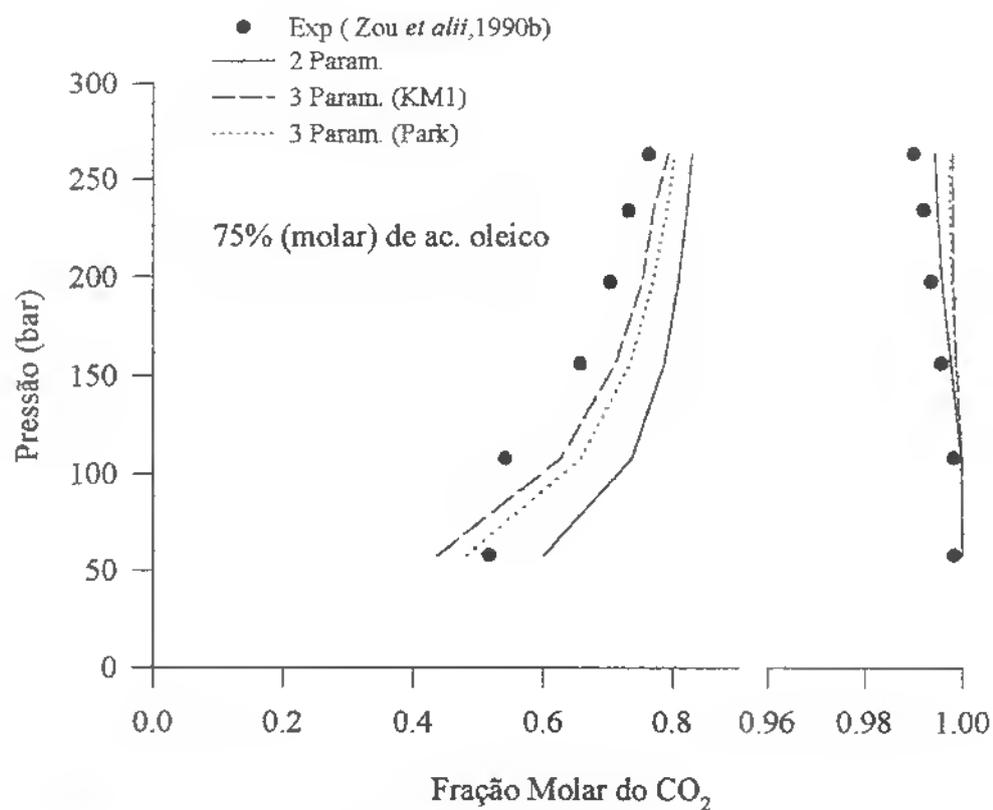


Figura 7.45 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac. linoleico (C-18:2)(3) com *km* original (Parm. todas isothermas) a 333,15 K.

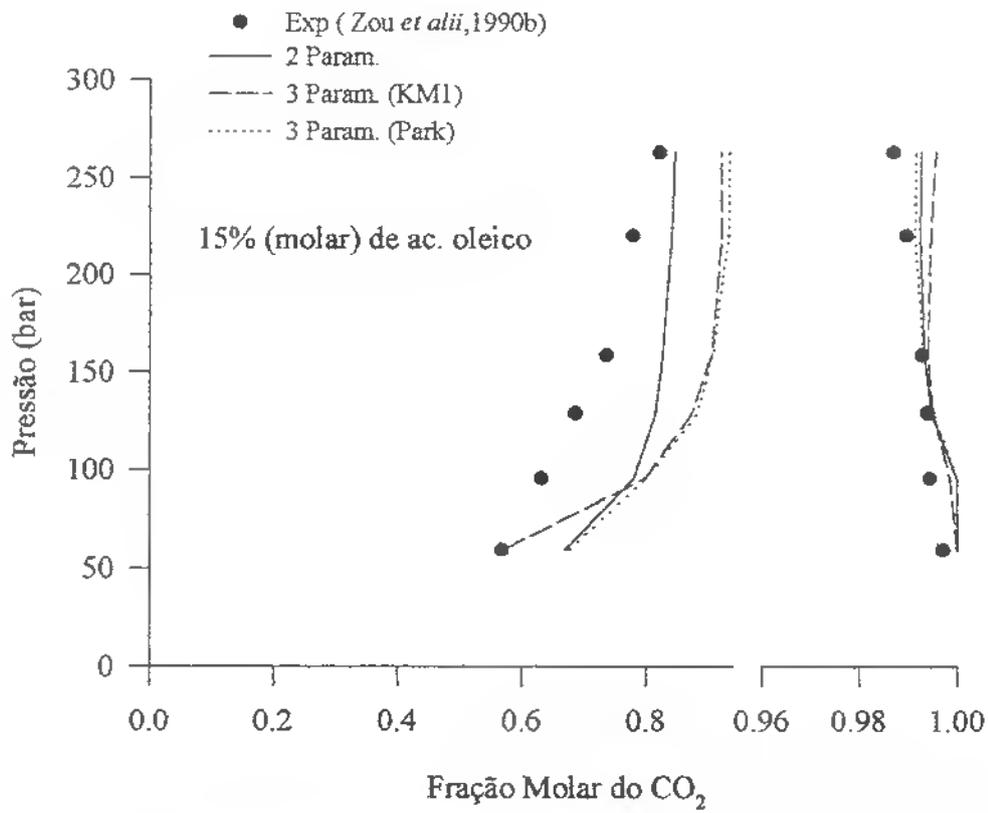


Figura 7.46 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/ Ac.linoleico (C-18:2)(3) com *km* do 3^o grau (Parm. todas isothermas) a 313,15 K.

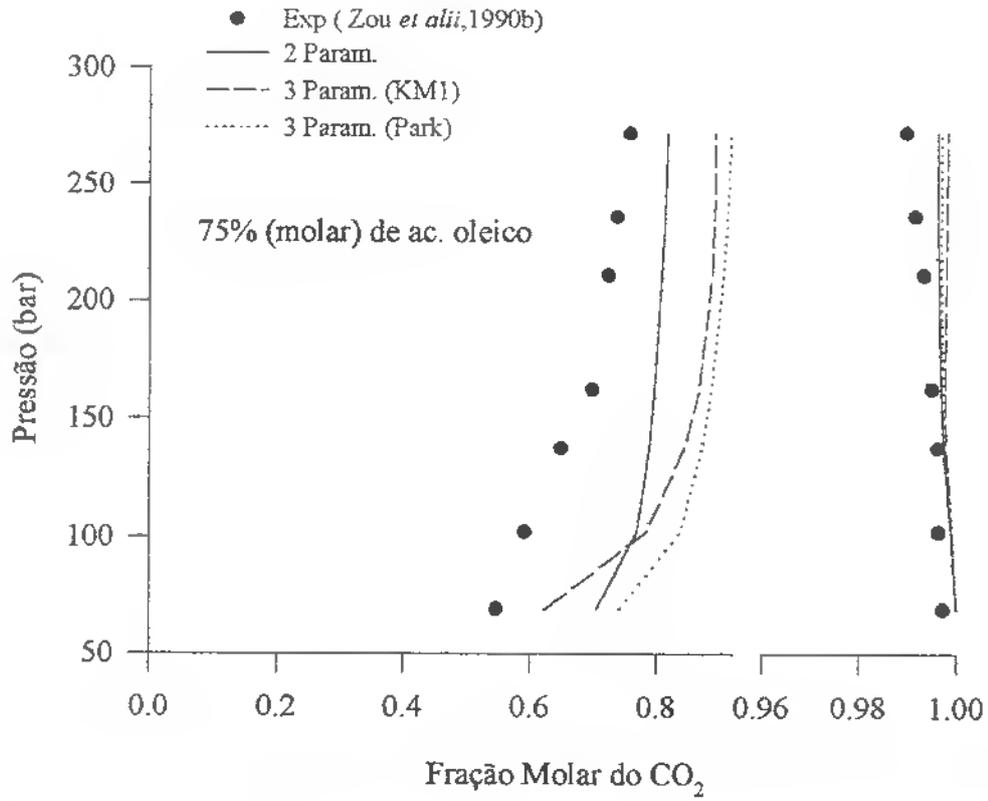


Figura 7.47 - Predição do ELV para o sistema CO₂ (1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac. linoleico (C-18:2)(3) com km do 3º grau (Param. todas isotermas) a 313,15 K.

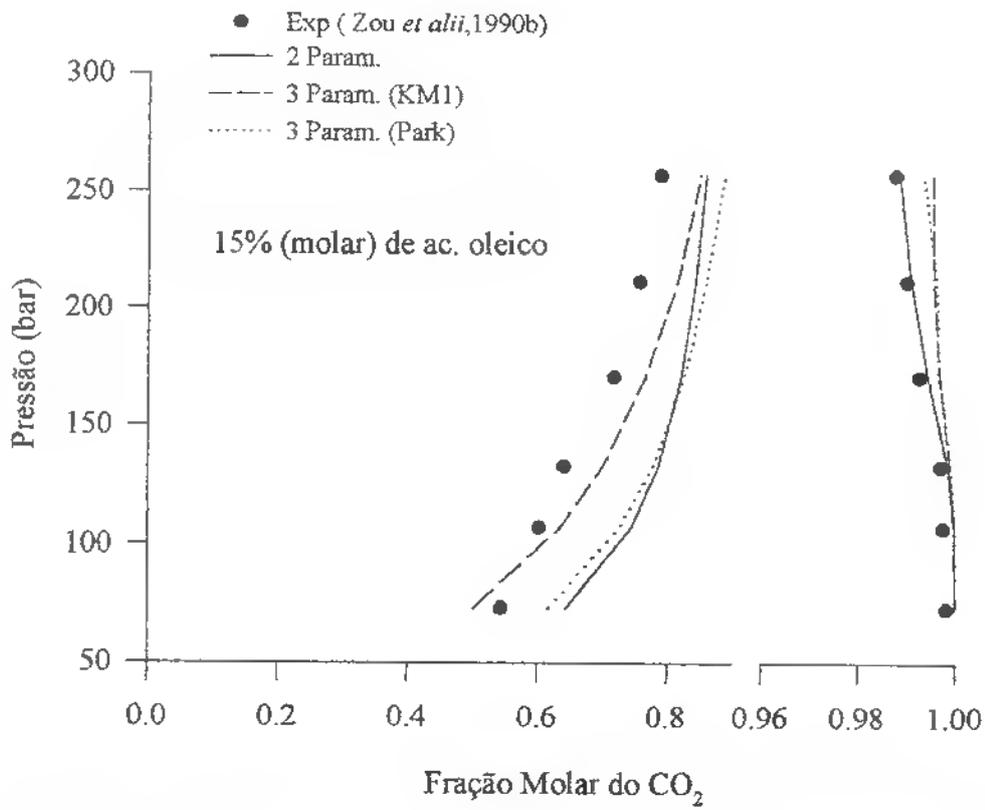


Figura 7.48 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac. linoleico (C-18:2)(3) com *km* do 3^o grau (Parm. todas isotermas) a 333,15 K.

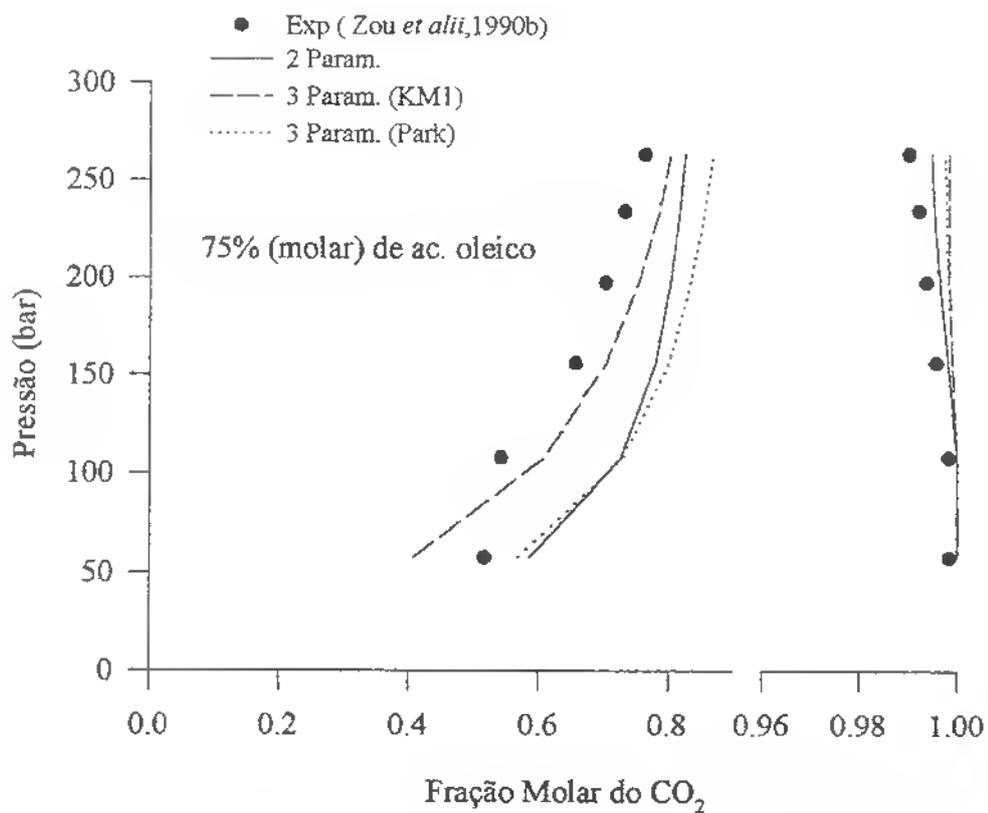


Figura 7.49 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/Ac. oleico(C-18:1)(2)/Ac. linoleico (C-18:2)(3) com *km* do 3º grau (Parm. todas isotermas) a 333,15 K.

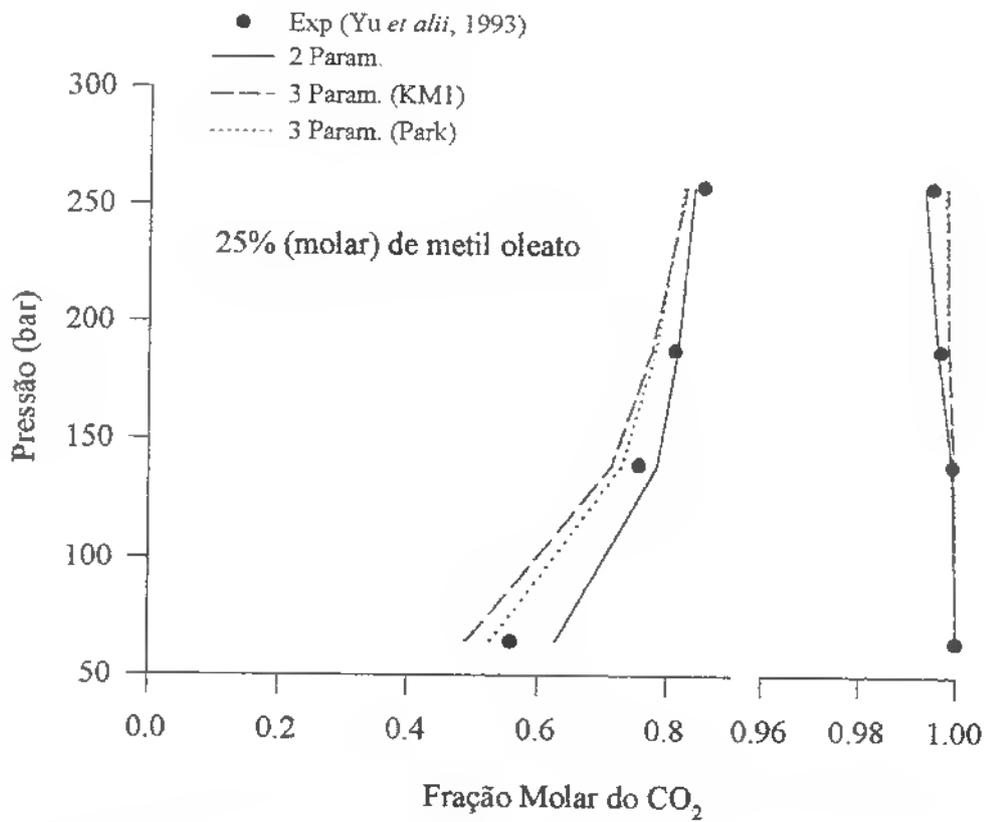


Figura 7.50 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/metil oleato(mC-18:1)(2)/Ac. oleico (C-18:1)(3) com *km* original (Parm. todas isothermas) a 333,15 K.

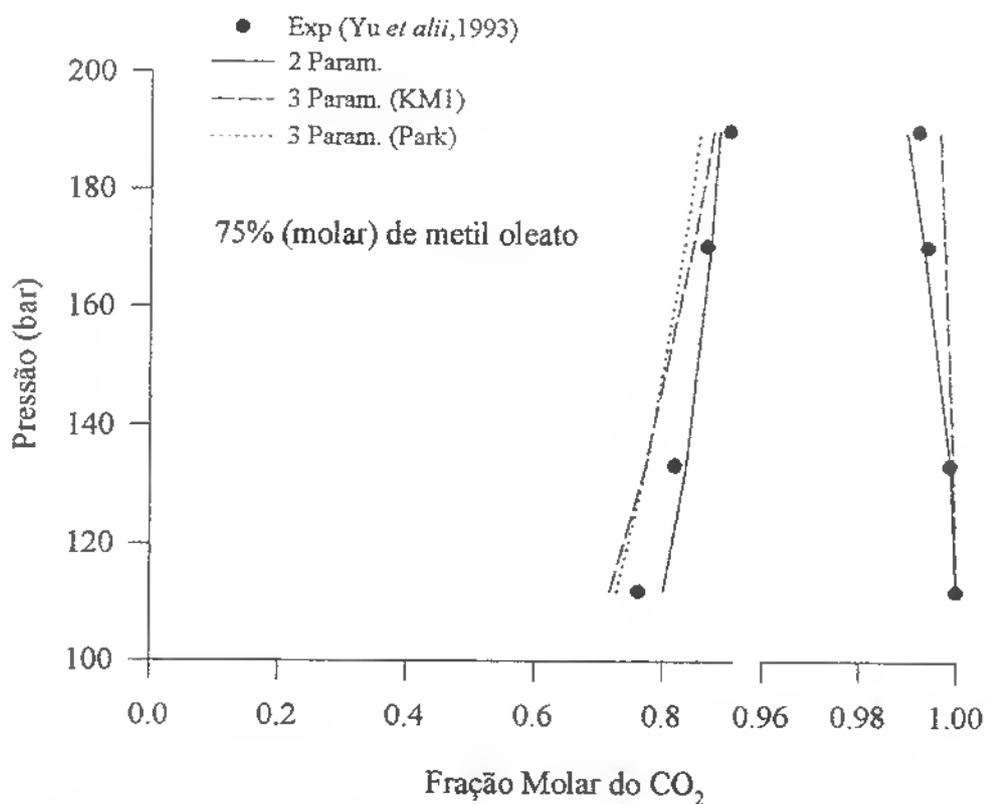


Figura 7.51 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/metil oleato(mC-18:1)(2)/Ac. oleico (C-18:1)(3) com *km* original (Parm. todas isotermas) a 333,15K.

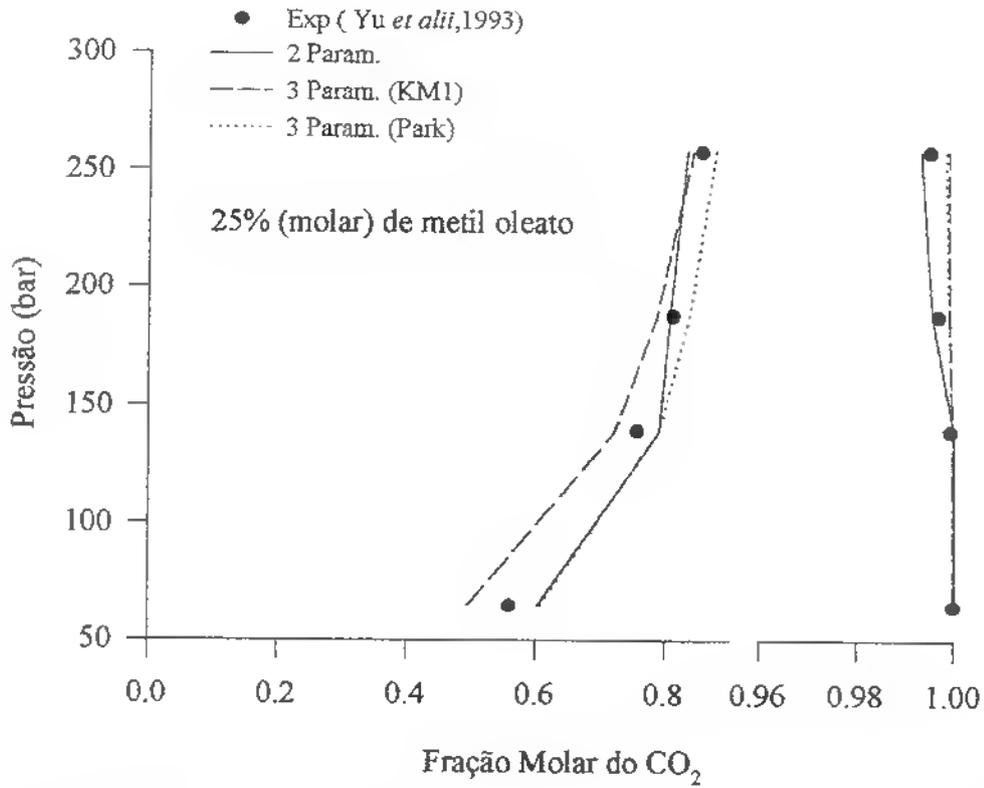


Figura 7.52 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/metil oleato(mC-18:1)(2)/Ac. oleico (C-18:1)(3) com km do 3º grau (Parm. todas isotermas) a 333,15 K.

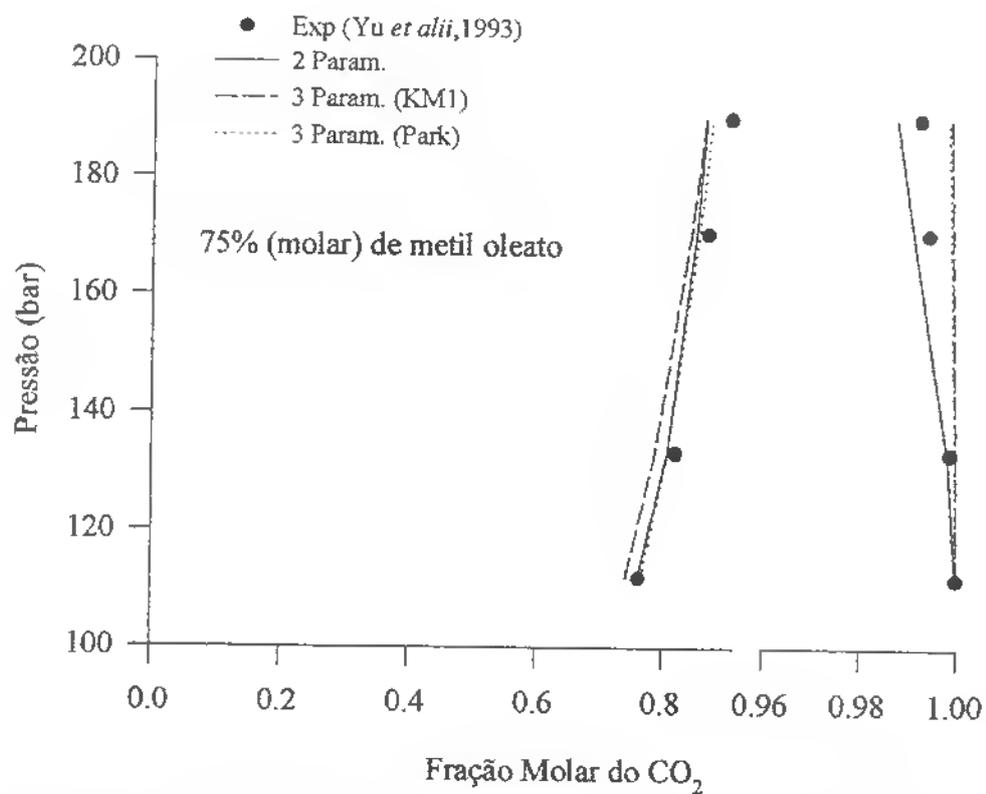


Figura 7.53 - Predição do ELV para o sistema CO₂(1)/metil oleato(mC-18:1)(2)/Ac. oleico (C-18:1)(3) com km do 3^a grau (Parm. todas isotermas) a 333,15 K.

Tabela 7.43 - Desvios Médios Absolutos determinados para a Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor com diversas Regras de Mistura para sistemas ternários de constituintes de óleos e gorduras em CO₂.

Sistemas CO ₂ +	Peng-Robinson ^a		Peng-Robinson Modificada ^a				Peng-Robinson ^b		Soave ^c		Peng-Robinson (t-mPR)	
	2 Param.		KM1		Park		Pang. e Reid		HVM1	HVM2	LCVM ^d	LCVM ^e
	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔX	ΔY	ΔY	ΔY	ΔY	ΔY
Ac. Oleico + Ac. Linoleico	0,0947	0,0022	0,0857	0,0038	0,0921	0,0035	—	—	0,0038	—	0,0031	0,0045
Metil Oleato + Ac. Oleico	0,0193	0,0009	0,0363	0,0017	0,0351	0,0017	0,011	0,0018	0,0012	—	0,0049	0,0035

a - Este Trabalho

b - Yu *et alii* (1993)

c - Coniglio *et alii* (1995)

d - Coniglio *et alii* (1996)

e - Yakounis *et alii* (1996)

7.3.4 - *Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor de Sistemas Complexos CO₂/Óleos Vegetais*

A predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas complexos, de óleos vegetais em CO₂ a altas pressões com as equações de PENG-ROBINSON e PENG-ROBINSON “modificada” e com as regras de mistura de van der WAALS e as regras combinadas com dois e com três parâmetros, representa a união dos diversos capítulos do desenvolvimento deste trabalho. Foram selecionados para serem estudados preferencialmente, os óleos vegetais que apresentam medidas experimentais de equilíbrio de ambas as fases (Tabela A.1). Os sistemas estudados foram CO₂/Óleo de Palma, CO₂/Óleo de Palmiste e CO₂/Óleo de Gergelim.

A predição do equilíbrio líquido-vapor desses sistemas multicomponentes para o módulo de cálculo do equilíbrio do programa EDEFLASH necessita das seguintes informações: propriedades dos componentes puros, parâmetros de interação binária e composição molar do óleo vegetal em base livre de solvente (CO₂). Para execução dos cálculos os óleos vegetais foram considerados como uma mistura de ácidos graxos. As composições iniciais dos óleos de Palmiste e Gergelim utilizadas são as mesmas publicadas pelos autores dos dados experimentais e são apresentadas na Tabela 7.44. Para o óleo de Palma foram utilizadas duas composições (Tabela 7.44) em virtude dos autores dos dados experimentais de equilíbrio não publicarem a respectiva composição. As propriedades físicas dos ácidos graxos utilizadas encontram-se na Tabela 7.7.

Os parâmetros de interação binária (CO₂/ac. graxo *i*) utilizados são os preditos pela correlação de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para todas as isotermas (Tabela 7.27). Foram considerados nulos os parâmetros de interação binária para os sistemas CO₂/ac. graxo *i* onde não há dados experimentais de equilíbrio; e foram também considerados nulos os parâmetros para as interações do tipo ac. graxo *i*/ac. graxo *j*.

Tabela 7.44 - Composições dos Óleos Vegetais utilizadas para Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor dos Sistemas Multicomponentes em CO₂.

AG	Óleo de Palmiste (%molar)	Óleo de Gergelim (% molar)	Óleo de Palma (%molar)	
	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
C-10	2,93	—	—	—
C-12	60,92	—	0,1	—
C-14	15,54	—	1,3	0,6
C-16:0	6,49	9,87	46,5	28,3
C-16:1	—	—	0,1	0,8
C-18:0	1,08	4,05	4,6	2,0
C-18:1	11,56	40,24	37,1	49,9
C-18:2	1,48	45,03	9,9	17,5
C18:3	—	0,81	0,2	0,9
C-20:0	—	—	0,2	—

a -Bharath *et alii* (1992)

b - Jacosberg (1975)

c - Trujillo-Quijano *et alii* (1992)

Nos Anexos G.12 a G.15 constam alguns relatórios do programa EDEFASH para o módulo de cálculo de equilíbrio dos sistemas multicomponentes estudados. Para comparação com os dados experimentais, os resultados da predição do equilíbrio líquido-vapor, em fração molar, foram convertidos para solubilidades (*g de óleo/g de CO₂*) para as diferentes composições em ácidos graxos da Tabela 7.44 e, as solubilidades expressas em fração mássica. A equação para transformar a fração molar para solubilidade é dada por:

$$\text{sol}(g_{\text{óleo}} / g_{\text{CO}_2}) = \frac{\sum_i M_i \cdot z_i}{M_{\text{CO}_2} \cdot z_{\text{CO}_2}} \quad (7.1)$$

z_i, z_{CO_2} = fração molar da fase líquida ou da fase vapor

As Figuras 7.54 a 7.57 comparam os dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas CO₂/Óleo de Palmiste e CO₂/Óleo de Gergelim, expressos em fração mássica de CO₂, com os valores preditos pelas equações de PENG-ROBINSON e regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros de interação binária e de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS com as regras combinadas com três parâmetros de interação binária (KM1 e Park). Como mostram as figuras para estes sistemas, as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária descreveram melhor a composição de equilíbrio da fase líquida a 333,15 K, e as regras combinadas com três parâmetros a composição de equilíbrio de ambas as fases a 353,15 K.

As Tabelas 7.45 e 7.46 comparam os valores calculados para a predição do equilíbrio líquido-vapor do sistema CO₂/Óleo de Palma, por diferentes equações de estado e regras de mistura com os resultados obtidos neste trabalho. Nas condições descritas inicialmente não houve convergência para o equilíbrio com a equação de PENG-ROBINSON “modificada” e as regras combinadas com três parâmetros de interação binária de PARK *et alii* (1987) (Park).

Verifica-se na Tabela 7.45 que a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS e com as regras combinadas KM1 com três parâmetros de interação binária, apresentaram melhores resultados que a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois parâmetros, quando comparados com os dados experimentais para ambas as fases líquida e vapor.

A equação equação de PENG-ROBINSON “modificada” apresentou também melhores resultados do que os obtidos pela equação de PENG-ROBINSON e regras de mistura de van der WAALS com um parâmetro calculados por MATHIAS *et alii* (1987), apesar destes autores terem utilizado uma mistura de triglicerídios como composição inicial do óleo de palma. Os melhores resultados para a predição do equilíbrio líquido-vapor para este sistema nas condições em estudo foram os obtidos pela equação PYRK descrita no Ítem 4.3.

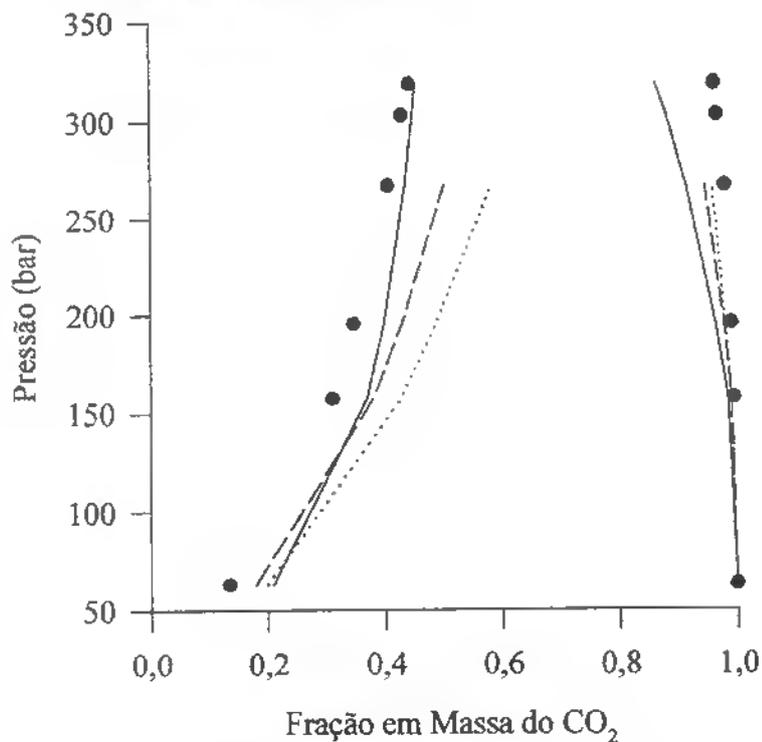


Figura 7.54 - Predição do ELV para o sistema CO₂ (1)/Óleo de Palmiste(2) a 333,15 K.

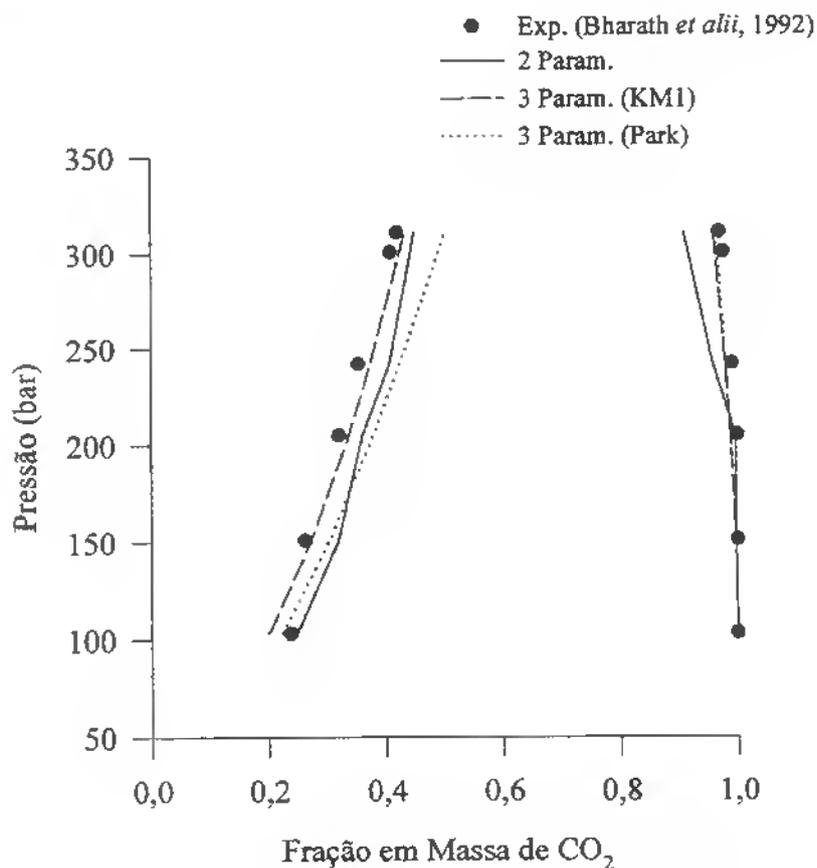


Figura 7.55 - Predição do ELV para o sistema CO₂ (1)/Óleo de Palmiste(2) a 353.15K.

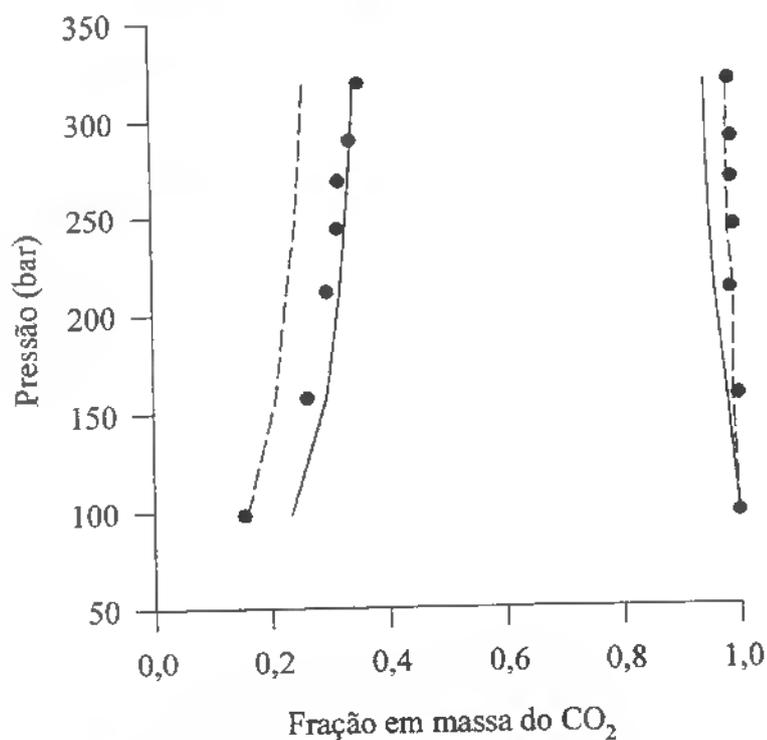


Figura 7.56 - Predição do ELV para o sistema CO₂ (1)/Óleo de Gergelim(2) a 333.15K.

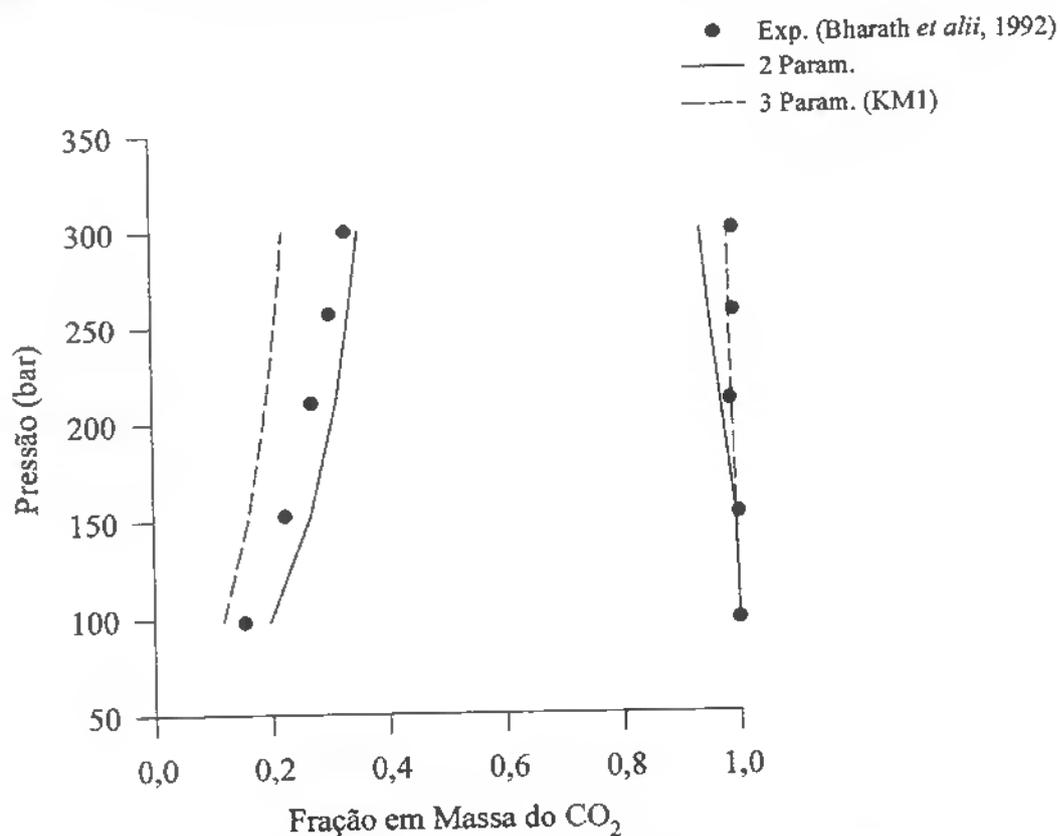


Figura 7.57 - Predição do ELV para o sistema CO₂ (1)/Óleo de Gergelim(2) a 353.15K.

Tabela 7.45 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (*fração em massa de CO₂*) para o sistema CO₂/Óleo de Palma com diversas Regras de Mistura.

Experimental				Peng-Robinson ^a		Peng-Robinson Modificada ^a		Peng-Robinson ^b		PYRK ^b	
T(K)	P(bar)	X	Y	2 Param.		KM1		1 Param.		X	Y
				X	Y	X	Y	X	Y		
323,15	208,1	0,386	0,9861	0,1758	0,9779	0,2052	0,9935	0,240	0,9827	0,359	0,9861
333,15	208,2	0,363	0,9924	0,1781	0,9797	0,1911	0,9945	0,197	0,9898	0,324	0,9903
353,15	208,0	0,331	0,9975	0,1798	0,9867	0,1660	0,9963	0,144	0,9967	0,268	0,9967

a - Este Trabalho (predição do equilíbrio baseada na *composição em ácidos graxos* do óleo de Palma de Jacobsberg, 1975)

b - Mathias *et alii* (1986) (predição do equilíbrio baseado na *composição em triglicerídios* do óleo de Palma)

Tabela 7.46 - Predição do Equilíbrio Líquido-Vapor (*fração em massa de CO₂*) para o sistema CO₂/Óleo de Palma com diversas Regras de Mistura.

Experimental				Peng-Robinson ^a		Peng-Robinson Modificada ^a		Peng-Robinson ^b		PYRK ^b	
T(K)	P(bar)	X	Y	2 Param.		KMI		1 Param.		X	Y
				X	Y	X	Y	X	Y		
323,15	208,1	0,386	0,9861	0,2300	0,7224	0,2407	0,9907	0,240	0,9827	0,359	0,9861
333,15	208,2	0,363	0,9924	0,2322	0,9663	0,2195	0,9921	0,197	0,9898	0,324	0,9903
353,15	208,0	0,331	0,9975	0,2316	0,9784	0,1852	0,9909	0,144	0,9967	0,268	0,9967

a - Este Trabalho (predição do equilíbrio baseada na *composição em ácidos graxos* do óleo de Palma de Trujillo- Quijano *et alii*, 1992).

b - Mathias *et alii* (1986) (predição do equilíbrio baseado na *composição em triglicéridios* do óleo de Palma)

7.4 - Extração e Predição da Solubilidade de Óleos de Sementes da Amazônia com CO₂

Nas Tabelas 7.47 a 7.50 estão apresentados os parâmetros da operação de extração com CO₂ supercrítico dos óleos das sementes oleaginosas. As composições em ácidos graxos dos diferentes óleos vegetais estão apresentadas nas Tabelas 7.51 a 7.54. Nestas tabelas constam também as composições em ácidos graxos desses óleos, obtidos por processo convencional de extração com hexano.

A Tabela 7.55 apresenta as composições em ácidos graxos dos óleos de sementes oleaginosas da Amazônia determinados nestes trabalho, extraídos com CO₂ supercrítico a 260 bar, e as compara com as composições em ácidos graxos de alguns óleos de alto valor comercial extraídos por processo convencional.

Tabela 7.47 - Parâmetros de Extração para as diferentes condições de Operação do Óleo de Cupuaçu

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Tempo de Extração (min)	Vazão Média de CO ₂ (kg/min)	Rendimento* (%)
200	323,15	200	0,66	46,06
250	323,15	240	0,74	45,50
260	323,15	100	1,20	51,80
300	323,15	140	0,69	48,77

* massa de extrato/massa de sólido seco

Tabela 7.48 - Parâmetros de Extração para as diferentes condições de Operação do Óleo de Bacuri

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Tempo de Extração (min)	Vazão Média de CO ₂ (kg/min)	Rendimento* (%)
200	323,15	160	1,10	48,2
250	323,15	95	1,10	47,5
260	323,15	150	1,30	52,52
300	323,15	80	0,90	53,40

* massa de extrato/massa de sólido seco

Tabela 7.49 - Parâmetros de Extração do Óleo de Maracujá.

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Tempo de Extração (min)	Vazão Média de CO ₂ (kg/min)	Rendimento* (%)
260	333,15	60	1,40	21,54

* massa de extrato/massa de sólido seco

Tabela 7.50 - Parâmetros de Extração para as diferentes condições de Operação do Óleo de Palmiste.

Pressão (bar)	Temperatura (K)	Tempo de Extração (min)	Vazão Média de CO ₂ (kg/min)	Rendimento* (%)
150	323,15	170	0,96	32,97
200	323,15	90	0,99	37,15
250	323,15	60	0,88	41,81

* massa de extrato/massa de sólido seco

Tabela 7.51 - Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Cupuaçu.

AG (%)	Pressão (bar)				Extração Convencional ^a (%)
	200	250	260	300	
C-16:0	9,00	7,81	10,12	9,01	7,6
C-18:0	47,66	47,65	33,45	46,88	31,0
C-18:1	32,05	32,21	39,10	32,60	50,0
C-18:2	2,55	2,52	6,54	2,72	5,0
C-18:3	0,32	0,38	0,50	0,23	0,2
C-20:0	8,42	9,43	10,29	8,56	11,6

^a - Bentes *et alii* (1991)

Tabela 7.52 - Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Palmiste.

AG	Pressão (bar)			Extração Convencional ^a (%)
	150	200	250	
C-6	—	—	—	0,50
C-8	4,09	3,28	2,36	8,30
C-10	4,33	3,98	3,58	7,30
C-12	53,10	52,20	51,00	49,50
C-14	19,80	20,07	20,10	13,90
C-16:0	9,44	10,12	10,93	6,80
C-18:0	3,40	3,57	4,51	2,70
C-18:1	5,10	5,90	6,55	9,90
C18:2	0,74	0,88	0,97	1,10
C-18:3	—	—	—	1,00

a - Gunstone *et alii* (1991)

Tabela 7.53 - Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Maracujá.

AG	Pressão (bar)					Extração Convencional ^c (%)
	200 ^b	240 ^b	260 ^a	280 ^b	300 ^b	
C-12	4,17	1,44	—	2,15	0,29	—
C-14	6,62	1,11	—	1,01	0,25	—
C-16:0	12,83	13,18	11,45	12,97	12,85	8,30
C-18:0	3,94	2,61	2,89	3,28	2,90	2,00
C-18:1	20,46	16,42	17,58	16,87	16,89	17,10
C-18:2	51,98	62,09	67,56	63,12	65,67	72,00
C-18:3	—	3,15	0,52	0,60	1,15	0,60

a - Este trabalho

b - França *et alii* (1992)

c - Bentes *et alii* (1988)

Tabela 7.54 - Composição em Ácidos Graxos (% molar) para as diferentes condições de Operação do Óleo de Bacuri

AG	Pressão (bar)				Extração Convencional ^a (%)
	200	250	260	300	
C-16:0	56,81	60,66	64,60	59,93	44,20
C-16:1	9,51	8,04	7,60	7,73	13,20
C-18:0	1,19	1,21	1,00	1,30	2,30
C-18:1	29,79	27,53	24,00	28,48	37,80
C-18:2	2,70	2,56	2,80	2,56	2,50

a - Bentes *et alii* (1987)

Tabela 7.55 - Composição em Ácidos Graxos de Óleos de Sementes da Amazônia e de Óleos de Alto Valor Comercial.

AG	Cacau ^a	Coco ^a	Palmiste ^a	Palma ^b	Cupuaçu ^c	Bacuri ^c	Maracujá ^c
C-6	—	1,3	0,5	—	—	—	—
C-8	—	12,2	8,3	—	—	—	—
C-10	—	8,0	7,3	—	—	—	—
C-12	—	48,8	49,5	—	—	—	—
C-14	0,01	14,8	13,9	0,6	—	—	—
C16:0	26,0	6,9	6,8	28,3	10,1	64,6	11,4
C-16:1	0,30	—	—	0,8	—	7,6	—
C-18:0	34,4	2,0	2,7	2,0	33,4	1,0	2,9
C-18:1	34,8	4,5	9,9	49,9	39,1	24,0	17,6
C-18:2	3,0	14,0	1,1	17,5	6,5	2,8	67,6
C-18:3	0,2	—	1,0	0,9	0,5	—	0,5
C-20:0	1,0	0,1	—	—	10,2	—	—
C-22:0	0,2	—	—	—	—	—	—

a - Gunstone *et alii* (1991)

b - Trujillo-Quijano *et alii* (1992)

c - Este trabalho

As composições triglicéridicas dos óleos vegetais para as diferentes condições de operação foram determinadas pela associação dos resultados da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com o cálculo estatístico, o que possibilitou a identificação dos principais triglicéridios que compoem esses óleos. Com as composições em ácidos graxos das Tabelas 7.51 a 7.54 e com os teores de triessaturados foi efetuado o cálculo estatístico pelo programa GORDURAS.BAS descrito no Item 6.4.5.2. Os teores de triessaturados utilizados para os óleos de bacuri e cupuaçu foram os do óleo de cacau, (%SSS=1%) ; para o óleo de maracujá foi utilizado o teor de %SSS=0, e para o óleo de Palmiste o teor de %SSS=63% (GUNSTONE *et alii*, 1991).

No Anexo J (Tabelas J.1 a J.13) estão apresentadas as composições em triglicéridios dos óleos de sementes da Amazônia extraídos com CO₂ supercrítico para as diversas condições de operação. Estas tabelas apresentam as composições determinadas pela Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) em a associação com o cálculo estatístico. A disposição destes resultados está apresentada conforme descrito no Ítem 6.4.5.2.

Verificou-se que, para os óleos de Cupuaçu e Bacuri, o teor de ácido oleico (C-18:0) foi menor para extração com CO₂ supercrítico, para as diferentes condições de operação, quando comparado com o teor obtido pelo processo convencional (Tabelas 7.51 e 7.54). O óleo de semente de Maracujá apresentou teores de ácido linoleico (C-18:2) menores que os obtidos pelo processo convencional (Tabela 7.53).

Em geral, os teores dos ácidos graxos e dos triglicéridios que compoem os óleos de Cupuaçu, Bacuri, Palmiste e Maracujá (Tabelas 7.51 a 7.54 e Tabelas J.1 a J.12) extraídos com CO₂ supercrítico entre 150 a 300 bar e 50°C apresentaram pequena variação com a pressão. Estes óleos, apresentam teores de alguns ácidos graxos, que conferem a eles características similares às de alguns óleos de alto valor comercial (Tabela 7.55). Estas composições são informações importantes para a predição da solubilidade de óleos vegetais usando equações de estado.

Para verificar a influência da composição inicial do sistema multicomponente na predição da solubilidade de óleos vegetais em CO₂ supercrítico, foi empregada a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS, com dois parâmetros de interação binária, para simular o equilíbrio líquido-vapor entre o CO₂ e o óleo de Palmiste. As composições iniciais do óleo de Palmiste utilizadas foram a de BHARATH *et alii* (1992) (Tabela 7.44) e as composições do óleo extraído com CO₂ supercrítico para as pressões de 150, 200 e 250 bar a 323,15 K (Tabela 7.52). Foi utilizada para a predição do equilíbrio multicomponente a mesma metodologia descrita no Ítem 7.3.4.

Os resultados para as predições das solubilidades do Óleo de Palmiste em CO₂ a 313,15 K estão apresentados na Figura (7.58). Pode-se verificar que apesar de, os teores dos ácidos graxos do óleo extraído com CO₂ não terem apresentado grandes variações, essas composições iniciais contribuíram para a determinação de diferentes valores de solubilidade, principalmente a pressões entre 200 a 350 bar. Comparando os resultados da Figura (7.58) com os rendimentos de extração do óleo de Palmiste com CO₂ (Tabela 7.50), verifica-se que os rendimentos e as solubilidades preditas aumentaram com o aumento da pressão.

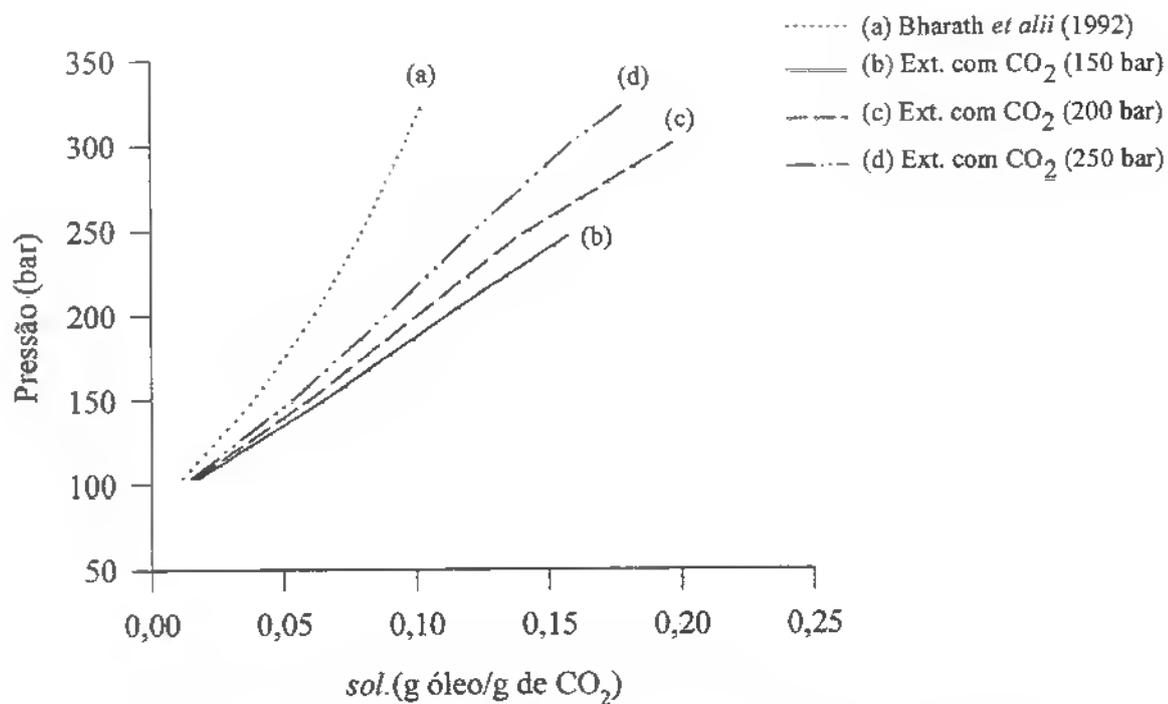


Figura 7.58 - Predição da Solubilidade do Óleo de Palmiste em CO₂ a 313,15 K usando diferentes composições iniciais.

8 - CONCLUSÕES

De uma forma geral os objetivos propostos neste trabalho foram atingidos satisfatoriamente. Foi desenvolvido um programa computacional que permite a correlação e predição do equilíbrio líquido-vapor utilizando diversas equações de estado cúbicas com as regras de mistura de van der WAALS e com três regras combinadas. O programa foi estruturado de modo a ser de fácil interação com o usuário em interface para “Windows” e de possibilitar a introdução tanto de outras equações de estado quanto de outras regras de mistura.

A aplicação da equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS e com as regras combinadas com dois e três parâmetros de interação binária foram estendidas a sistemas de constituintes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico. Foi dada preferência neste trabalho, em correlacionar os dados experimentais de equilíbrio de ambas as fases — talvez a forma mais difícil de correlacionar dados de ELV com equações de estado cúbicas — dada a importância dessas informações para o estudo do fracionamento de sistemas multicomponentes para a extração supercrítica.

Dentre os fatores que podem afetar a precisão das EDE em prever o equilíbrio líquido-vapor de compostos orgânicos em CO₂ supercrítico está a falta de valores experimentais das propriedades físicas (pressão de vapor e propriedades críticas), que neste trabalho foi minimizada utilizando-se métodos confiáveis para as estimativas das propriedades de componentes puros onde não há dados experimentais, de acordo com os resultados das avaliações dos métodos preditivos descritos a seguir:

-O método selecionado para a predição da temperatura crítica para os ácidos carboxílicos/graxos, que possuem temperatura normal de ebulição medidas experimentalmente, foi o de CONSTANTINO & GANI (1994) ($X_{rm}=-0,13\%$, $S=1,08$ e $R=3,39\%$); e para a pressão crítica, o método de SOMAYAJULU (1989) ($X_{rm}=0,23\%$, $S=3,31\%$ e $R=11\%$). Na ausência de dados experimentais da temperatura

normal de ebulição, foi selecionado o método de CONSTANTINO & GANI (1994) para predição das três propriedades físicas: temperatura normal de ebulição ($X_{rm} = -0,32\%$; $S = 1,20\%$ e $R = 4,12\%$); temperatura crítica ($X_{rm} = -0,13\%$, $S = 1,08\%$ e $R = 3,39\%$) e pressão crítica ($X_{rm} = 7,36\%$, $S = 3,51$ e $R = 10,1\%$).

- Para os ésteres de ácidos carboxílicos foi selecionado o método de JOBACK & REID (1987) para a predição da temperatura normal de ebulição ($X_{rm} = 0,35\%$; $S = 1,70\%$ e $R = 6,32\%$) e para a temperatura crítica ($X_{rm} = -0,54\%$, $S = 1,7\%$ e $R = 6,04\%$). Foi selecionado o método de CONSTANTINO & GANI (1994) para a predição da pressão crítica ($X_{rm} = 2,21\%$, $S = 3,41\%$ e $R = 12,5\%$).

- Foi selecionado o método indireto de TU (1994) ($X_{rm} = -1,30\%$, $S = 1,81\%$ e $R = 5,52\%$) para a predição do fator acêntrico de ácidos graxos de alta massa molar (C-6 a C-18).

- A correlação de VETERE (1991) foi selecionada para a predição do fator acêntrico dos ésteres de baixa massa molar ($X_{rm} = 1,90\%$, $S = 2,68\%$ e $R = 8,84\%$) e, o método indireto de TU (1994) foi selecionado para a predição do fator acêntrico da família de ésteres mtilicos ($X_{rm} = 5,03\%$, $S = 18,43\%$ e $R = 52,97\%$).

O uso da função de km do 3º grau melhora a estimativa da pressão de vapor para o CO₂ em toda faixa de temperatura; para os ácidos graxos a função de km do 3º grau melhora a estimativa da pressão de vapor com o aumento da temperatura; e, para os ésteres de ácidos graxos pouca é a contribuição da função de km do 3º grau para a estimativa da pressão de vapor pela equação de PENG-ROBINSON.

Quanto à utilização da função de km do 3º grau para os cálculos de equilíbrio, em alguns casos, observou-se a obtenção de menores desvios médios absolutos para o cálculo do equilíbrio líquido vapor, como por exemplo: para o sistema CO₂/ Ac. Capróico (C-6), com as regras combinadas com três parâmetros, os quais foram obtidos pelo ajuste para todas as isotermas (Tabela 7.34); e para o sistema CO₂/Ac.Láurico (C-12), (Figuras 7.29 e 7.31) no qual ocorreu melhoras para a

estimativa da fração molar da fase líquida com a regra combinada (Park) com três parâmetros, às custas de uma pior estimativa das composições da fase vapor.

Quanto aos sistemas binários de ésteres de ácidos graxos insaturados em CO₂, estudados neste trabalho, verificou-se melhores ajustes para a fase líquida tanto com a função de km original quanto com a função de km do 3º grau com as regras combinadas com três parâmetros. No entanto, para a estimativa da composição de equilíbrio da fase vapor, todas as regras combinadas apresentaram dificuldades para descrever os dados experimentais de ZOU *et alii* (1990a).

A opção pelo uso da função de km do 3º grau, para melhorar a estimativa da pressão de vapor dos componentes puros, não foi tão importante para melhorar a estimativa do equilíbrio líquido vapor dos sistemas estudados, visto que, para a faixa de temperatura onde há dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor entre constituintes de óleos e gorduras e o CO₂, as contribuições da função de km do 3º grau são quase imperceptíveis para as estimativas das pressões de vapor desses componentes puros.

Tendo por base todos os erros médios absolutos para a predição das frações molares, pode-se concluir que a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS e com as três diferentes regras combinadas, descrevem qualitativamente o equilíbrio líquido-vapor dos sistemas estudados e que, não há diferenças significativas entre as regras combinadas analisadas neste trabalho quanto as suas habilidades em correlacionar dados de equilíbrio líquido-vapor de constituintes de óleos e gorduras em CO₂ supercrítico. As diferenças podem ser observadas quando os erros médios absolutos para os sistemas individuais foram comparados. Estas diferenças podem ser explicadas em termos da habilidade de cada regra combinada de predizer as interações moleculares específicas que ocorrem nestes sistemas.

Os cálculos do equilíbrio líquido-vapor foram bastante satisfatórios para a maioria dos sistemas estudados, com erros típicos para as frações molares da fase líquida abaixo de 5%. Já as predições para os sistemas contendo dois ácidos (ternários) os erros foram maiores que 8%. Isto pode ser devido tanto a ausência de parâmetros entre os ácidos, quanto as regras de mistura de van der WAALS não conseguirem descrever a associação entre dois ácidos. Por outro lado o uso das mesmas resultaram em desvios médios absolutos menores do que os obtidos pelas regras de mistura mais complexas, os chamados modelos EDE/ G^E .

Pode-se verificar que para os sistemas CO_2 /Ac. Capróico (C-6), CO_2 /Ac. Palmítico (C-16) e CO_2 /Ac. Oleico (C-18:1), a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS com dois e três parâmetros apresentaram os menores desvios médios absolutos para a estimativa da fração molar da fase vapor, quando comparados com os obtidos pela equação de Soave e as regras de mistura HVM1 e HVM2 e o modelo LCVM.

Em relação aos sistemas complexos de óleos vegetais com CO_2 foram obtidos resultados satisfatórios se levarmos em conta que a predição do equilíbrio foi realizada considerando os óleos como uma mistura de ácidos graxos e ainda com os parâmetros de interação binária entre os ácidos nulos. Vale ressaltar que as predições do equilíbrio de fases desses sistemas com equações de estado podem auxiliar as medidas experimentais de equilíbrio possibilitando a redução do número de experimentos necessários.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*. 21:116-125, 1975.
- ACKMAN, R.G. Gas-Liquid Chromatography of Fatty Acids and Esters. In: LOWENSTEIN, J.M. (Ed.). Methods in Enzymology, Academic Press, London, Vol. 14, p. 329-381, 1969.
- ACKMAN, R.G. The Analysis of Fatty Acids and Related Materials by Gas-Liquid Chromatography. *Progress Chemistry Fats Lipid* 12:165-284, 1972.
- ADACHI, Y.; SUGIE, H. A new Mixing Rule- Modified Conventional Mixing Rule. *Fluid Phase Equilibria* 28:103-118, 1986.
- ADSCHIRI, T.; AKIYA, H.; CHIN, L.C.; ARAI, K.; FUJIMOTO, K. Lipase-Catalyzed Interesterification of Triglyceride with Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 25(1):104-105, 1992.
- AITZETMULLER, K. Recent Progress in the High Performance Liquid Chromatography of Lipids. *Progress Lipid Research* 21:171-193, 1982.
- ALEXANDER, L.R.; JUSTICE-Jr., J. B.; MADDEN, J. Fatty Acid Composition of Human Erythrocyte Membranes by Capillary Gas Chromatography - Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography* 342:1-12, 1985.
- AMBROSE, D. *Journal of Chemical Thermodynamics* 13:795-805, 1981.
- AMBROSE, D.; GHIASSEE, N.B. Vapour Pressures and Critical Temperatures and Critical Pressures of Some Alkanoic Acids: C-1 to C-10. *Journal of Chemical*

- Thermodynamics* 19: 505-519, 1987.
- ANDERKO, A. Equation-of-State Methods for the Modelling of Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 61: 145-225, 1990.
- ANDERSEN, A.J.C. Refinación de Aceites y Grasas Comestibles. Com. Ed. Continental, México, 1965. 335p.
- ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A.; MARQUES, D.S.; FERREIRA, S.R.S. Prediction of the Phase Equilibria of Orange Essential Oil with the Peng Robinson Equation. In: *Annual American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Meeting*, San Francisco, USA, 1994.
- ARAÚJO, M.E.; MASSON, M.L.; CARDOZO-F°, L.; MEIRELES, M.A.A. Estimation of the Solubility of Amazon Seed Oil in Supercritical Carbon Dioxide. In: *Annual American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Meeting*, St. Louis, USA, 1993.
- ASHES, J.R.; MILLS, S.C.; HAKEN, J.K. Use of Various Homologous Series in Dead-Time Calculations. *Journal of Chromatography* 166:391-396, 1978.
- ASHOUR, I.; HAMMAM, H. Equilibrium Solubility of Pure Mono-, Di-, and Trilaurin in Supercritical Carbon Dioxide-Experimental Measurements and Models Prediction. *The Journal of Supercritical Fluids* 6(1):3-8, 1993.
- ASHOUR, I.; WENNENSTEN, R. Modified Carnahan-Starling-Soave Equation for the Calculation of Vapor Pressures for Saturated Fatty Acids. *The Journal of Supercritical Fluids* 2: 73-79, 1989.
- AUGUSTO, M.M.M. Obtenção e Caracterização de um Concentrado de Tocoferóis (Vitamina E) a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1988. 125p.

- BERNARDINI, E. Tecnología de Grasas y Aceites. Alhambra S.A, Madrid, 1981. 449p.
- BERNARDO-GIL, G.; ESQUÍVEL, M.; RIBEIRO, A. Densities and Refractive Indices of Pure Organic Acids as a Function of Temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data* 35:202-204, 1990.
- BERTHELOT, D.C. Hebd. Séanc. Acad. Sci. 126: 1703, 1857, 1898. apud ROWLINSON, J.S.; SWINTON, F.L. Liquid and Liquid Mixtures. Third Ed., Butterworth, London, 1982. 328p.
- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase Equilibrium Study for the Separation and Fractionation of Fatty Oil Components Using Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 81:307-320, 1992.
- BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters. *Fluid Phase Equilibria* 50:315-327, 1989.
- BHARATH, R.; YAMANE, S.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI, K. Phase Equilibria of Supercritical CO₂ - Fatty Oil Component Binary Systems. *Fluid Phase Equilibria* 83:183-192, 1993.
- BITNER, E.D.; FRIEDRICH, J.P.; MOUNTS, T.L. Laboratory Continuous Deodorizer for Vegetable Oils. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 63(3):338-340, 1986.
- BONDIOLI, P.; MARIANI, C.; LANZANI, A.; FEDELI, E.; MOSSA, A.; MULLER, A. Lampante Olive Oil Refining with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 69(5):477-480, 1992.
- BOUBLIK, T.; FRIED, V.; HALA, E. The Vapor Pressure of Pure Substances. Second Ed., Elsevier, New York, 1984. 980p.

- BOUKOUVALAS, C.; SPILLOTIS, N.; COUTSIKOS, P.; TZOUVARAS, N.; TASSIOS, D. Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the LCVM Model: A Linear Combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules Coupled with the Original UNIFAC and the t-mPR Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 92:75-106, 1994.
- BROCKMANN, R.; DEMMERING, G.; KREUTZER, U.; LINDEMANN, M.; STEINBERNER, U. Fatty Acids. In:KAUDY, L.; ROUNSAVILLE, J.F.; SCHULZ, A. (Ed.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie Weinheim, Vol. A10, 245-275, 1987.
- BRUNETTI, L.; DAGHETTA, A.; FEDELI, E.; KIKIC, I.; ZANDERIGHI, L. Deacidification of Olive Oils by Supercritical carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 66(2):209-217, 1989.
- BRUNNER, G. Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes. Springer, New York, 1994. 387 p.
- BRUNNER, G.; MALCHOW, Th.; STURKEN, K.; GOTTSCHAU, Th. Separation of Tocopherols from Deodorizer Concensates by Countercurrent Extraction with Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 4(1):72-80, 1991.
- BRUNNER, G.; PETER, S. State of Art of Extraction with Compressed Gases (Gas Extraction). *German Chemical Engineering* 5:181-195, 1982.
- BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. Supercritical Fluid Extraction of Vegetable Oil Seeds. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 61(8):1362-1365, 1984.
- CABRAL, F.A. Uso de Equações de Estado Cúbicas para Estimativa de Solubilidade de Óleos Essenciais e de seus Componentes em Dióxido de Carbono. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1993. 160p.

- CALVO, L.; COCERO, M.J.; DIEZ, J.M. Oxidative Stability of Sunflower Oil Extracted with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 71(11):1251-1254, 1994.
- CARDOZO-Fº, L.; FERREIRA, S.R.S.; MEIRELES, M.A.A. Phase Equilibria of Fatty Acids and Carbon Dioxide Calculated Using Cubic Equations of State. In: *Annual American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Meeting*, St. Louis, USA, 1993.
- CARMO, P.R.; GOMES, W.L. Estudo da Extração do Óleo de Palmiste com CO₂ Supercrítico. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia Química, UFPA, 1995. 33p.
- CHRASTILL, J. Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases. *Journal of Phys. Chem.* 86:3016-3021, 1982.
- CHRISOCHOOU, A.; SCHABER, K.; BOLZ, U. Phase Equilibria for Enzyme-Catalyzed Reactions in Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 108:1-14, 1995.
- CHRISTIANSON, D.D.; FRIEDRICH, J.P.; LIST, G.R.; WARNER, K.; BAGLEY, E.B.; STRINGFELLOW, A.C.; INGLETT, G.E. Supercritical Fluid Extraction of Dry-Milled Corn Germ with Carbon Dioxide. *Journal of Food Science* 49:229-232, 1984.
- CHRISTIE, W.W. High-Performance Liquid Chromatography and Lipids, Pergamon Press, Oxford, 1987. 250p.
- CLARKE, E.C.W.; GLEW, D.N. *Trans. Faraday Society* 62:539, 1966.
- CONIGLIO, L.; KNUDSEN, K.; GANI, R. Model Prediction of Supercritical Fluid - Liquid Equilibria for Carbon Dioxide and Fish Oil Related Compounds. *Industrial Engineering Chemical Research* 34:2473-2484, 1995.

- CONIGLIO, L.; KNUDSEN, K.; GANI, R. Prediction of Supercritical Fluid-Liquid Equilibria for carbon Dioxide and Fish Oil Related Compounds through the Equation of State - Excess Function (EOS-g^E) Approach. *Fluid Phase Equilibria* 116:510-517, 1996.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal* 40(10):1697-1710, 1994.
- CONSTANTINOU, L.; GANI, R.; O'CONNELL, J.P. Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method. *Fluid Phase Equilibria* 103:11-22, 1995.
- CORRÊA, N.C.F. Estudo da Cinética de Extração de Óleo da Semente de Maracujá com CO₂ Supercrítico. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, UFPA, 1994. 88p.
- CORRÊA, N.C.F.; MEIRELES, M.A.A.; FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M.E. Extração de Óleo da Semente de Maracujá (*Passiflora edulis*) com CO₂ Supercrítico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 14(Supl.):29-37, 1994.
- COUTINHO, J.A.P.; KONTOGEORGIS, G.M.; STENBY, E.H. Binary Interaction Parameters for Nonpolar Systems with Cubic Equations of State: A Theoretical Approach 1. CO₂/Hydrocarbons Using SRK Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 102:31-60, 1994.
- CRC - Handbook of Chemistry and Physics. Ed. LIDE, D.R., 73rd Ed., CRC Press, 1993.1500p.
- DAHL, S.; FREDENSLUND, A.; RASMUSSEN, P. The MHV2 Model: A UNIFAC-Based Equation of State Model for Prediction of Gas Solubility and Vapor-Liquid Equilibria at Low and High Pressures. *Industrial and Engineering Chemical Research* 30:1936-1945, 1991.

- DAHL, S.; MICHELSEN, M.L. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with a UNIFAC-Based Equation of State. *American Institute of Chemical Engineering Journal (AIChE)* 36:1829-1836, 1990.
- DAKOVIC, ;TURKULOV, J.; and DIMIC, E. The Quality of Vegetable Oils Got by Extraction with CO₂. *Fat Science Technology* 91(3):116-119, 1989.
- DANESH, A.; XU, D.H.; TEHRANI, D.H.; TODD, A.C. Improving Predictions of Equation of State by Modifying its Parameters for Supercritical Components of Hydrocarbon Reservoir Fluids. *Fluid Phase Equilibria* 112:45-61, 1995.
- DARIDON, J.L.; LAGOURETTE, B.; SAINT-GUIRONS, H.; XANS. P. A Cubic Equation of State Model for Phase Equilibrium Calculation of Alkane+Carbon Dioxide+Water Using a Group Contribution K_{ij} . *Fluid Phase Equilibria* 91:31-54, 1993.
- D'ÁVILA, S.G.; KAUL, B.K.; PRAUSNITZ, J.M. Solubilities of Heavy Hydrocarbons in Compressed Methane and Nitrogen. *Journal of Chemical and Engineering Data* 21(4):488-491, 1976.
- DOHRN, R. General Correlations for Pure-Component Parameters of Two-Parameter Equations-of-State. *The Journal of Supercritical Fluids* 5: 81-90, 1992.
- DOHRN, R. Berechnung von Phasengleichgewichten Grundlagen und Fortschritte der Ingenieurwissenschaften, Friedr. Vieweg & Sohn, Weisbaden, 1994. 304p.
- DOHRN, R.; BRUNNER, G. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). *Fluid Phase Equilibria* 106:213-282, 1995.
- DUDROW, F.A. Deodorization of Edible Oils. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 60(2):272-274, 1983.
- DUNFORD, N.T.; TEMELLI, F. Extraction of Phospholipids from Canola with Supercritical Carbon Dioxide and Ethanol. *Journal of The American Oil*

- Chemists' Society* 72(9):1009-1015, 1995.
- EDMISTER, W.C. *Petroleum Refiner* 37(4):173, 1958.
- EGGERS, R. High Pressure Extraction of Oil Seed. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 62(8): 1222-1230, 1985.
- FARKOVA, J.; WICHTERLE, I. Vapour Pressures of Some Ethyl and Propyl Esters of Fatty Acids. *Fluid Phase Equilibria* 90:143-148, 1993.
- FARRIS, R.D. Methyl Esters in the Fatty Acid Industry. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 56:770-773, 1979.
- FATTORI, M.; BULLEY, N.R.; MEISEN, A. Carbon Dioxide Extraction of Canola Seed: Oil Solubility and Effect of Seed Treatment. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 65(6):986, 1988.
- FEDOR, R.F. A Method to Estimate Critical Volumes. *American Institute of Chemical Engineering Journal (AIChE)* 25(1):202, 1979.
- FERRARI, R.A. Estudo Comparativo da Composição Lipídica do Milho Híbrido Nutrimaiz com as Cultivares Genitoras. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1992. 114p.
- FERREIRA, S.R.S. Cinética de Transferência de Massa na Extração Supercrítica de Óleo Essencial de Pimenta-do-Reino. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1996. 218p.
- FISCHER, K.; GMEHLING, J. Further Development, Status and Results of the PSRK Method for the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria and Gas Solubilities. *Fluid Phase Equilibria* 112:1-22, 1995.
- FORNARI, R.E.; ALESI, P.; KIKIC, I. High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1978-1987). *Fluid Phase Equilibria* 57:1-33, 1990.

- FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M.E.; CORRÊA, N.C.F. Determinação Experimental de Curvas de Extração de Triglicerídios da Amêndoa do Tucumã (*Astrocaryum Vulgare Mart.*) com CO₂ Supercrítico. In: *International Meeting on Fats & Oils Technology .Symposium and Exhibition*. Anais, Campinas, p.162-166, 1991.
- FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M.E.; CORRÊA, N.C.F. Extração de Produtos Naturais da Amazônia com CO₂ Supercrítico. In: *II Encontro Científico e de Desenvolvimento Tecnológico da Amazônia e Centro-Oeste*, Manaus, 1992.
- FRANÇA, L.F.; MARTINS, S.N.L.; MEIRELES, M.A.A. Estudo da Solubilidade do Óleo de Maracujá em CO₂ Supercrítico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 14 (Supl):174-177, 1994.
- FRIEDRICH, J.P.; LIST, G.B. Characterization of Soybean Oil Extracted by Supercritical Carbon Dioxide and Hexane. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 30(10):192-193, 1982.
- FRIEDRICH, J.P.; LIST, G.R. and HEAKIN, A.J. Petroleum-Free Extraction of Oil from Soybeans with Supercritical CO₂. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 59:288, 1982.
- FRIEDRICH, J. P.; PRYDE, E.H. Supercritical CO₂ Extraction of Lipid-Bearing Materials and Characterization of the Products. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 61(2):223-228, 1984.
- GONÇALVES, M.; VASCONCELOS, A.M.P.; GOMES DE AZEVEDO. E.J.S., NEVES, H.J.C.; NUNES da PONTE, M. On the Application of Supercritical Fluid Extraction To The Deacidification of Olive Oils. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 68(7):474-480, 1991.
- GRABOSKI, M.; DAUBERT, T.E. A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1. Hydrocarbon Systems. *Industrial and Engineering Chemical Process Design Development* 17(4):443-448, 1978.

- GUNSTONE, F.D.; NORRIS, F.A. Lipids in Food Chemistry, Biochemistry and Technology. Pergamon Press, New York, 1983.170p.
- GUNSTONE, F.D.; HARDWOOD, J.; PADLEY, F. The Lipid Handbook. Pergamon Press, New York, 1991. 900p.
- HAN,B.; PENG, D-Y. A Group-Contribution Correlation for Predicting the Acentric Factors of Organic Compounds. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 71:332-334, 1993.
- HANSEN, H.K.; RASMUSSEN,P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution.5. Revision and Extension. *Industrial and Engineering Chemical Research* 30:2352-2355, 1991.
- HARISMIADIS, V.I.; KOUTRAS, N.K.; TASSIOS, D.P. How Good is Conformal Theory for Phase Equilibrium Prediction?. *Fluid Phase Equilibria* 65:1-18, 1991.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid Preparation of Fatty Acid Methyl Esters from Lipids. *Lab. Prac.* 22:475-476, 1973.
- HEIDEMANN, R.A. Computation of High Pressure Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 14:55-78, 1983.
- HEIDEMANN, R.A.; KOKAL, S.L. Combined Excess Free Energy Models and Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 56:17-37, 1990.
- HEIGEL, W. ; HUESCHENS, R. U.S. Patent 4.367.178, 1983.
- HIROHAMA, S.; TAKATSUKA, T.; MIYAMOTO, S.; MUTO, T. Phase Equilibria for the Carbon Dioxide-Ethanol-Water System with Trace Amounts of Organic Components. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 26(3):247-253, 1993.
- HOLDERBAUM, T.; GMEHLING, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria* 70:251-265, 1991.

- HORVATH, A.L. Molecular Design Chemical Structure Generation from the Properties of Pure Organic Compounds. Elsevier, New York, 1992. 1489p.
- HURON, M-J.; VIDAL, J. New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 3:255-271, 1979.
- INOMATA, H.; KONDO, T.; HIROHAMA, S.; ARAI, K. SUZUKI, Y.; KONNO, M. Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters. *Fluid Phase Equilibria* 46:41-52, 1989.
- IWAI, Y.; FUKUDA, T.; KOGA, Y.; ARAI, Y. Solubilities of Myristic Acid, Palmitic Acid and Cetyl Alcohol in Supercritical Carbon Dioxide at 35°C. *Journal of Chemical and Engineering Data* 36:430-432, 1991.
- JACOSBERG, B. Characteristics of Malasyan Palm Oil. *Oleagineux* 30(6-7):271-276, 319-324, 1975.
- JALOWKA, J.W.; DAUBERT, T.E. Group Contribution Method to Predict Critical Temperature and Pressure of Hydrocarbon. *Industrial and Engineering Chemical Process Design Development* 25:139-142.
- JAWAD, I. Quality Characteristics of Physically Refined Soybean Oil. *Food Technology* 18(3):353, 1983.
- JERSEN -B.C.; MOLLERUP, J.; STABY, A. Partition Coefficients of Triglycerides and Fatty Acid Ethyl Esters from Fish Oils in Supercritical Fluids.In: *Third International Symposium on Supercritical Fluids: Properties and Applications*, Strasbourg, 1994.
- JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions. *Chemical Engineering Communications* 57:233-243, 1987.

- KALOSPIROS, N.S.; TZOUVARAS, N.; COUTSIKOS, P.; TASSIOS, D.P. Analysis of Zero-Reference-Pressure EOS/G^E Models. *American Institute of Chemical Engineers Journal (AIChE)* 41(4):928-937, 1995.
- KALRA, H.; CHUNG, S. Y-K.; CHEN, C.-J. Phase equilibrium Data for Supercritical Extraction of Lemon Flavors and Palm Oils with Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 36:263-278, 1987.
- KARTHA, A.R.S. Studies on the Natural Fats. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 30:280-326, 1953.
- KATES, M. Techniques of Lipidology. Elsevier, London, p. 269-610, 1972.
- KAY, W.B. *Industrial and Engineering Chemical* 28:1014, 1936.
- KING, M.B.; BOTT, T.R. Extraction of Natural Products Using Near-Critical Solvents. CHAPMAN & HALL, London, 1993. 325p.
- KINSELLA, J.E. Food Components with Potential Therapeutic benefits: The n-3 Polyunsaturated Fatty Acids of Fish Oil. *Food Technology* 2:89-149, 1986.
- KINSELLA, J.; LOCKESH, E.B.; STONE, R.A. Dietary n-3 PUFA and Amelioration of Cardiovascular Disease: Possible Mechanisms. *American Journal Clinical Nutrition* 52:1-28, 1990.
- KLEIN, T.; SCHULZ, S. Measurement and Model Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures of Rapeseed Oil and Supercritical Carbon Dioxide. *Industrial Engineering Chemical Research* 28:1073-1081, 1989.
- KRUIF, C.G.; SCHAAKE, R.C.F.; van MILTENBURG, J.C.; van der KLAUW, K.; BLOK, J.G. Thermodynamic Properties of the Normal Alkanoic Acids. III. Enthalpies of Vaporization and Vapour Pressures of 13 Normal Alkanoic Acids. *Journal of Chemical Thermodynamics* 14:791-798, 1982.

- KRUKONIS, V.J. Processing with Supercritical Fluids: Overview and Applications. In: CHARPENTIER, B.A. and SEVENANTS, M.R. (Ed.). Supercritical Fluid Extraction and Chromatography, ACS Symposium Series 366, Washington, p.26-43, 1988.
- KUMAR, S.K.; SUTER, U.W.; REID, R.C. Fractionation of Polymers with Supercritical Fluids. *Fluid Phase Equilibria* 29:373-382, 1986.
- KUMAR, S.K.; SUTTER, U.W.; REID, R.C. A Statistical Mechanics Based Lattice Model Equation of State. *Industrial and Engineering Chemical Research* 26(12):2532-2542, 1987.
- KURNIK, R.T.; HOLLA, S.J.; REID, R.C. Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene. *Journal of Chemical and Engineering Data* 26:47-51, 1981.
- KWAK, T.Y.; MANSOORI, G.A. Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modelling. *Chemical Engineering Science* 41(5):1303-1309, 1986.
- LAGO, R.C.A.; SIQUEIRA, F.A.R.; HARTMAN, L. Determinação da Composição Triacilglicerólica de Óleos Vegetais por CLAE, a partir da Distribuição 1,2,3 - Casual. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 24(12):1451-1455, 1989.
- LANDERS, R.E.; RATHMANN, D.M. Vegetable Oils: Effects of Processing, Storage and Use on Nutritional Values. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 58(3):255-259, 1981.
- LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Industrial and Engineering Chemical Research* 26:2274-2286, 1987.

- LEE, B.I.; KESLER, M.G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal* 21(3):510-527, 1975.
- LELAND, T.W.; CHAPPELEAR, P.S. Recent Developments in the Theory of Fluid Mixtures. *Industrial and Engineering Chemical* 60:15-24, 1968a.
- LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G.A. Statistical Thermodynamics of Mixtures of Molecules of Different Sizes. *Trans. Faraday Society* 64:1447-1460, 1968b.
- LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G.A.; WATSON, I.D. Statistical Thermodynamics of Two-Fluid Models of Mixtures. *Trans. Faraday Society* 65:2034-2043, 1969.
- LIST, G.R.; FRIEDRICH, J.P. Processing Characteristics and Oxidative Stability of Soybean Oil Extracted with Supercritical Carbon Dioxide at 50°C and 8000 psi. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 62(1):82-84, 1985.
- LIST, G.R.; FRIEDRICH, J.P.; CHRISTIANSON, D.D. Properties and Processing of Corn Oils Obtained by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 61:1849, 1984.
- LIST, G.R.; FRIEDRICH, J.P.; POMINSKI, J. Characterization and Processing of Cotton Seed Oil Obtained by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 61(2):1847-1849, 1984.
- LOCKEMANN, C.A. High-Pressure Phase Equilibria and Densities of the Binary Mixtures Carbon Dioxide-Oleic Acid, Carbon Dioxide-Methyl Myristate and Carbon Dioxide-Methyl Palmitate and of the Ternary Mixture Carbon Dioxide-Methyl Myristate-Methyl Palmitate. *Chemical Engineering and Processing* 33:171-187, 1994.

- LOCKEMANN, C.A.; MUNOZ, S. S.-S.; SCHLUNDER, E.-U. High-Pressure Phase Equilibria and Densities of the Binary System Carbon Dioxide/Methyl Laurate. *Chemical Engineering and Processing* 34:561-564, 1995.
- LORENTZ, H.A. Annln Physics 12:127, 1881 apud ROWLINSON, J.S.; SWINTON, F.L. Liquid and Liquid Mixtures. Third Ed., Butterworth, London, 1982. 328p.
- MAIA, E.L. Otimização da Metodologia para Caracterização de Constituintes Lipídicos e Determinação da Composição em Ácidos Graxos e Aminoácidos de Peixes de Água Doce. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1992. 240p.
- MAGNO, R.N.O.; MORAES, J.L.C. Estudo da Extração do Óleo da Semente de Cupuaçu em CO₂ Supercrítico. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento de Engenharia Química, UFPA, 1995. 45p.
- MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z.L.; WHITE, T.M.; HARTEL, R. Solubility of Fatty Acids in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 69(11):1069-1076, 1992.
- MAHESHWARI, P.; OOI, E.T.; NIKOLOV, Z.L. Off- Flavor Removal from Soy-Protein Isolate by Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 72(10):1107-1115, 1995.
- MANGOULAS, K.; TASSIOS, D. Thermophysical Properties of n-Alkanes from C1 to C20 and Their Prediction for Higher Ones. *Fluid Phase Equilibria* 56:119-140, 1990.
- MANSOORI, G.A. Radial Distribution Functions and Their Role in Modeling of Mixtures Behavior. *Fluid Phase Equilibria* 87:1-22, 1993.
- MARTINEZ, C.L.M. Avaliação de Métodos de Contribuição de Grupos para Uso em Cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas, 1992. 182p.

- MATHIAS, P.M.; COPERMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Polar Fluids and Fluid Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* 13:91-108, 1983.
- MATHIAS, P.M.; COPEMAN, T.W.; PRAUSNITZ, J.M. Phase Equilibria for Supercritical Extraction of Lemon Flavors and Palm Oils with Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* 29:545-554, 1986.
- MATTIL, K.F. Deodorization. In: Swern, D. (Ed.). Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Third Ed., New York, Wiley Interscience Pub., p.898-930, 1964.
- Mc GARRY, J. Correlation and Prediction of the Vapor pressures of Pure Liquids over Large Pressure Ranges. *Industrial and Engineering Chemical Process Design Development* 22(2):313-322, 1983.
- Mc HUGH, M.A.; KRUKONIS, V.J. Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice. Butterworths, Boston, 1986. 507p.
- Mc NAIR, H.M. and BONELLI, E.J. Basic Gas Chromatography varian Instrument. 5th Ed., Palo Alto, California, 1969. 123 p.
- MELO, S.A.B.V. Cálculo de Propriedades Termodinâmicas em Sistemas Contendo Produtos Naturais e Fluido Supercrítico. Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 1994. 122p.
- MEISSNER, P. *Chemical Engineering Progress* 45:149, 1949.
- METCALFE, L.D.; SCHMITZ, AA.; PELKA, J.R. Rapid Preparation of Fatty Acid Esters from Lipids for Gas Chromatographic Analysis. *Anal. Chem.* 38:514-515, 1966.
- MICHELSEN, M.L.A. A Method for Incorporating Excess Gibbs Energy Models in Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 60:42-58, 1990a.
- MICHELSEN, M.L.A. A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* 60:213-219, 1990b.

- MICHELSSEN, M.L.A.; KISTENMACHER, H. On Composition-Dependent Interaction Coefficients. *Fluid Phase Equilibria* 58:229-230, 1990.
- MOLLERUP, J. A Note on the Derivation of Mixing Rules from Excess Gibbs Energy Models. *Fluid Phase Equilibria* 25:323-327, 1986.
- MOLLERUP, J.M.; CLARK, W.M. Correlation of Solubilities of Gases and Hydrocarbons in Water. *Fluid Phase Equilibria* 51:257-268, 1989.
- MONTEIRO, A.R. Estudo da Cinética de Extração dos Solúveis da Casca do Fruto Bacuri (*Platonia insignis*) com CO₂ Líquido. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1995. 66p.
- NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex Method for Function Minimization. *Comp. Journal* 7:308-313, 1965.
- NIKOLOV, Z.L.; MAHESHWARI, P.; HARDWICK, J.E.; MURPHY, P.A.; JOHNSON, L.A. Potential Applications for Supercritical Carbon Dioxide Separation in Soybean Processing. In: CHARALAMBOUS, G. (Ed). Food Science and Human Nutrition, Elsevier, Amsterdam, p.595-608, 1992.
- NILSSON, W.B.; GAUGLITZ Jr., E.J.; HUDSON, J.K.; STOUT, V.F.; SPINELLI, J. Fractionation of menhaden Oil Ethyl Esters Using Supercritical Fluid CO₂. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 65(1):109-117, 1988.
- NILSSON, W.B.; GAUGLITZ, E.J.; HUDSON, J.K. Solubilities of Methyl Oleate, Oleic Acid, Oleyl Glycerols, and Oleyl Glycerol Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 68(2):87-91, 1991.
- NILSSON, W.B.; HUDSON, J.K. Solubility of Simple and Mixed Triacylglycerols in Supercritical CO₂. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 70(8):749-754, 1993.

- NILSSON, W.B.; SEABORN, G.T.; HUDSON, J.K. Partition Coefficients for Fatty Acid Esters in Supercritical Fluid CO₂ with and without Ethanol. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 69(4):305-308, 1992.
- NILSSON, W.B.; STOUT, V.F.; HUDSON, J.K. The Use of Supercritical Fluid CO₂ to Fractionate Fatty Acid Ethyl Esters Derived from Menhaden Oil. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 63:470, 1986.
- NORRIS, F.A.; MATTIL, K.F. A New Approach to the Glyceride Structure of Natural Fats. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 24:274-275, 1947.
- OHGAKI, K.; TSUKAHARA, I.; SEMBA, K.; KATAYAMA, T. A Fundamental Study of Extraction with a Supercritical Fluid. Solubilities of α -Tocopherol, Palmitic Acid and Tripalmitin in Compressed Carbon Dioxide at 25°C and 40°C. *International Chemical Engineering* 29(2):302-308, 1989.
- ORBEY, H.; SANDLER, S.I. Reformulation of Wong-Sandler Mixing Rule for Cubic Equations of State. *American Institute of Chemical Engineers Journal (AIChE)* 41(3):683-690, 1995.
- ORBEY, H.; WONG, D.S.H.; SANDLER, S.I. Accurate Equation of State Predictions at High Temperatures and Pressures Using the Existing UNIFAC Model. *Fluid Phase Equilibria* 85:41, 1993.
- PANAGIOTOPOULOS, A.Z.; REID, R.C. High-Pressure Phase Equilibria in Ternary Fluid Mixtures. In: SQUIRES, T.G. and PAULAITIS, M.E. (Ed.). Supercritical Fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications, ACS Symposium Series 329, Washington, p.101-129, 1987.
- PARK, S.J.; KWAK, T.Y.; MANSOORI, G.A. Statistical Mechanical Description of Supercritical Fluid Extraction and Retrograde Condensation. *International Journal of Thermophysics* 8(4):449-471, 1987.

- PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemical Fundamental* 15: 59-64, 1976.
- PERKINS, E.G. Application of Computer Methods to the Calculation of Triglyceride Structure. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 42:1032-1035, 1965.
- PERRY, E.S.; WEBER, W.H.; DAUBERT, B.F. Vapor Pressures of Phlegmatic Liquids. I. Simple and Mixed Triglycerides. *Journal of The American Chemists' Society* 71: 3720-3726, 1949.
- PETER, S. Chemical Engineering Applications of Supercritical Solvents. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88:875-882, 1984.
- PETER, S.; SCHNEIDER, M.; WEIDER, E.; ZIEGELITZ, R. Lecture at the Jahrestreffen der Verfahreningenieure, Hamburg, Sept. p. 25-27, 1985.
- PITZER, K.S.; LIPPMAN, D.Z.; CURL-Jr., R.F.; HUGGINS, C.M.; PATERSEN. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization. *Journal of The American Chemists' Society* 77:3427-3440, 1955.
- PLATTNER, R.D.; SPENCER, G.F.; KLEIMAN, R. Triglyceride Separation by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 54(11):511-515, 1977.
- PRANGE, M.M.; RIEPE, W.H. Studies on Phase Equilibria of a Multicomponent Model Mixtures in Supercritical Carbon Dioxide and Trifluoromethane. *Chemical Engineering Processing* 22:183-191, 1987.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 2nd. Ed., Prentice-Hall, New Jersey, 1986. 600p.
- PRETEL, E.J.; ARAYA, P.; MENGARELLI, A; BRIGNOLE, E.A. Predicción de Propiedades Físicas para el Diseño Molecular de Solventes. In: *Tercer Simposio*

Latinoamericano de Propiedades de Fluidos y Equilibrio de Fases para el Diseño de Procesos Químicos. Anais, Oaxaca, Mexico, p.355-367, 1992.

QUIRIN, K.W. Löslichkeitsverhalten von Fetten Olen in Komprimiertem Kohlendioxid inr Druckbereich bis 2600 bar. *Fette Seifen Anstrichmittel* 84(12):460-468, 1982.

REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chemical Rev.* 44:233-244, 1949.

REID, R.C.; LELAND-Jr., T.W. Pseudocritical Constants. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal* 11: 228-237, 1965.

REID, R.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B. The Properties of Gases and Liquids. Fourth Ed., McGraw-Hill Company, New York, 1987. 741 p.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamics ExcessFunctions for Liquid Mixtures. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal* 14(1):135-144, 1968.

RIBEIRO, M.A.; BERNARDO-GIL, M.G. Solubilities of Triolein in Supercritical CO₂. *Journal of Chemical and Engineering Data* 40:1188-1192, 1995.

RIZVI, S.S.H.; CHAO, R.R.; LIAW, Y.J. Concentration of Omega-3 Fatty Acids from Fish Oil Using Supercritical Carbon Dioxide. In: CHARPENTIER, B.A. and SEVENANTS, M.R. (Ed.). Supercritical Fluid Extraction and Chromatography, ACS Symposium Series 366, Washington, p.89-108, 1988.

ROBINSON, D.B.; PENG, D-Y.; CHUNG, S. Y-K. The Development of the Peng-Robinson Equation and its Application to Phase Equilibrium in a System Containing Methanol. *Fluid Phase Equilibria* 24:25-41, 1985.

- ROSE, A.; SUPINA, W.R. Vapor Pressure and Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Esters of the Common Saturated Normal Fatty Acids. *Journal of Chemical and Engineering Data* 6(2):173-179, 1961.
- SANDLER, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics. Second Ed., John Wiley & Sons, New York, 1989. 622p.
- SANDLER, S.I.; ORBEY, H.; LEE, B-I. Equations of State. In: SANDLER, S.I. (Ed.). Models for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations, Marcel Dekker, New York, p.87-186, 1994.
- SANDOVAL, R.; WILCZEK-VERA, G.; VERA, J.H. Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 52:119-126, 1989.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; PONCE-RAMIREZ, L.; RENON, H. Prediction of the Binary Parameters of a Cubic Equation of State from a Group-Contribution Method. *Industrial Engineering Chemical Process Design Development* 25(3):804-809, 1986.
- SCHWARTZENTRUBER, J.; RENON, H.; WATANASIRI, S. Development of a New Cubic Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. *Fluid Phase Equilibria* 52:127-134, 1989.
- SHISHIKURA, A.; FUJIMOTO, K.; SUZUKI, T.; ARAI, K. Improved Lipase-Catalyzed Incorporation of Long-Chain Fatty Acids into Medium-Chain Triglycerides Assisted by Supercritical Carbon Dioxide Extraction. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 71(9):961-967, 1994.
- SIMMROCK, K.H.; JANOWSKY, R.; OHNSORGE, A. Critical Data of Pure Substances, Vol. 1,2, Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt, 1986.

- SKERGET, M.; KNEZ, Z.; HABULIN, M. Solubility of β -Carotene and Oleic Acid in Dense CO_2 and Data Correlation by a Density Based Model. *Fluid Phase Equilibria* 109:131-138, 1995.
- SKJOLD-JORGENSEN, S. Group Contribution Equation of State (GC-EOS): A Predictive Method for Phase Equilibrium Computations over Wide Ranges of Temperature and Pressures up to 30 MPa. *Industrial and Engineering Chemical Research* 27:110-118, 1988.
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. Fourth Ed., Mc-Graw-Hill Company, New York, 1987. 698p.
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science* 27 :1192-1203, 1972.
- SOAVE, G. Improving the Treatment of Heavy Hydrocarbon by the SRK EOS. *Fluid Phase Equilibria* 84:339-342, 1993.
- SOMAYAJULU, G.R. Estimation Procedures for Critical Constants. *Journal of Chemical and Engineering Data* 34: 106-120, 1989.
- SPENCER, C.F.; DANNER, R.P. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *Journal of Chemical and Engineering Data* 17:236-241, 1972.
- SPILOTIS, N.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Prediction of the Solubility of Aromatic Hydrocarbons in Supercritical CO_2 with EOS/ G^E Models. *Fluid Phase Equilibria* 102:121-141, 1994.
- STABY, A.; FORSKOV, T.; MOLLERUP, J. Phase Equilibria of Fish Oil Fatty Acid Ethyl Esters and Sub- and Supercritical CO_2 . *Fluid Phase Equilibria* 87:309-340, 1993.

- STABY, A.; MOLLERUP, J. Separation of Constituents of Fish Oil Using Supercritical Fluids: A Review of Experimental Solubility, Extraction and Chromatographic Data. *Fluid Phase Equilibria* 91:349-386, 1993a.
- STABY, A.; MOLLERUP, J. Solubility of Fish Oil Fatty Acid Ethyl Esters in Sub- and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 70(6):583-588, 1993b.
- STAHL, E.; SCHUTZ, E.; MANGOLD, H.K. Extraction of Seed Oil with Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *Journal Agricult. Food Chemistry* 28:1153-1157, 1980.
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 64:323-333, 1986a.
- STRYJEK, R.; VERA, J.H. PRSV: An improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 64:334-340, 1986b.
- STULL, D.R. Vapor Pressure of Pure Substances—Organic Compounds. *Industrial and Engineering Chemical* 39(4): 517-540, 1947
- SUTTER, D.N.L.E.; SILVA, M.F.F.; CASSEL, E. Extração Supercrítica, Uma Nova Tecnologia Industrial. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 14(Supl):3-10, 1994.
- SZARAWARA, J.; GAWDZIK, A. Method of Calculation of Fugacity Coefficient from Cubic Equations of State. *Chemical Engineering Science* 44(7):1489-1494, 1989.
- SUZUKI, K.; SUE, H.; ITOU, M.; SMITH, R.L.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SAITO, S. Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-

- Propanol Systems. *Journal of Chemical and Engineering Data* 35:63-66, 1990.
- TEJA, A.S.; LEE, R.J.; ROSENTHAL, D.; ANSELME, M. Correlation of the Critical Properties of Alkanes and Alkanols. *Fluid Phase Equilibria* 56:153-169, 1990.
- TEMELLI, F.; O'CONNELL, J.P.; CHEN, C.S.; BRADDOCK, R.J. Thermodynamic Analysis of Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Terpenes from Cold-Pressed Orange Oil. *Industrial and Engineering Chemical Research* 29(4):618-624, 1990.
- TILLY, K.D.; CHAPLIN, R.P.; FOSTER, N.R. Supercritical Fluid Extraction of the Triglycerides Present in Vegetable Oils. *Separation Science and Technology* 25(4):357-367, 1990.
- TREBBLE, M.A.; BISHNOI, P.R. Development of a New Four-Parameter Cubic Equation of State. *Fluid Phase Equilibria* 35:1-18, 1987.
- TRUJILLO-QUIJANO, J.A.; ESTEVES, W.; PLONIS, G.; RODRIGUES-AMAYA, D. Variação do Perfil de Ácidos Graxos do Óleo de Polpa de Frutos de Diferentes Palmeiras Oleaginosas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 12(1):91-96, 1992.
- TU, C.H. Group-Contribution Method for the Estimation of Vapor Pressures. *Fluid Phase Equilibria* 99:105-120, 1994.
- TWU, C.H.; BLUCK, D.; CUNNINGHAM, J.R.; COON, J.E. A cubic Equation of State with a New Alpha Function and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilibria* 69:33-50, 1991.
- UNICHEMA International. Fatty Acid Data Book. Second Ed., s.l:s.n, 1987. 62p.
- VANDER WAL, R.J. Calculation of the Distribution of the Saturated and Unsaturated Acyl Group in Fats, from Pancreatic Lipase Hydrolysis Data. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 37:18-20, 1960.

- VANDER WAL, R.J. Determination of Glyceride Structure. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 40:242-247, 1963.
- VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria. McGraw-Hill, New York, 1982. 482 p.
- VETERE, A. Predicting the Vapor Pressures of Pure Compounds by Using the Wagner Equation. *Fluid Phase Equilibria* 62:1-10, 1991.
- VETERE, A. Methods to Predict the Critical Constants of Organic Compounds. *Fluid Phase Equilibria* 109:17-27, 1995.
- VOUTAS, E.C.; SPILIOTIS, N.; KALOSPIROS, N.S.; TASSIOS, D. Prediction of Vapor- Liquid Equilibria at Low and High Pressures Using UNIFAC-Based Models. *Industrial and Engineering Chemical Research* 34:681-687, 1995.
- WAGNER, W. *Cryogenics* 8:470, 1973.
- WAGNER, Z. Vapour-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide-Ethyl Propanoate System at Pressures from 2 to 9 Mpa and Temperatures from 303 to 323 K. *Fluid Phase Equilibria* 112:125-129, 1995.
- WAGNER, Z.; PAVLICEK, J. Vapour-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide-Ethyl Acetate System at High Pressure. *Fluid Phase Equilibria* 97:119-126, 1994.
- WELLS, P.A.; FOSTER, N.R.; LIONG, K.K.; CHAPLIN, R.P. Supercritical Fluid Extraction of Triglycerides. *Separation Science and Technology* 25(1&2):139-154, 1990.
- WENG, W-L.; CHEN, J-T.; LEE, M-J. High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Containing a Supercritical Fluid. *Industrial and Engineering Chemical Research* 33:1955-1961, 1994.

- WILSON, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium. A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Mixing. *Journal of The American Chemists' Society* 86:127-130, 1964.
- WONG, D.S.; ORBEY, H.; SANDLER, S.I. An Equation of State Mixing Rule for Nonideal Mixtures Using Available Activity Coefficient Model Parameters and Which Allows Extrapolation over Large Ranges of Temperatures and Pressure. *Industrial and Engineering Chemical Research* 31:2033-2039, 1992.
- WONG, D.S.H.; SANDLER, S.I. A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal* 38(5):671-680, 1992.
- YAU, J-S.; CHIANG, Y-Y.; SHY, D-S.; TSAI, F-N. Solubilities of Carbon Dioxide in Carboxylic Acids Under High Pressures. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 25(5):544-548, 1992.
- YAKOUMIS, I.V.; VLACHOS, K.; KONTOGEOORGIS, G.M.; COUTSIKOS, P.; KALOSPIROS, N.S.; TASSIOUS, D. Application of the LCVM Model to Systems Containing Organic Compounds and Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 9(2):88-98, 1996.
- YOON, J-H.; CHUN, M-K.; HONG, W-H.; LEE, H. High-Pressure Phase Equilibria for Carbon Dioxide-Methanol-Water Systems: Experimental Data and Critical Evaluation of Mixing Rules. *Industrial and Engineering Chemical Research* 32:2881-2887, 1993.
- YOUNGS, C.G. Determination of the Glyceride Structure of Fats. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 38:62-67, 1961.
- YU, Z-R.; RIZVI, S.S.H; ZOLLWEG, J.A. Phase Equilibria of Oleic Acid, Methyl Oleate and Anhydrous Milk Fat in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 5(2):114-122, 1992.

- YU, Z-R.; SINGH, B.; RIZVI, S.S.H. Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acid Esters, Triglycerides and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 7(1):51-59, 1994.
- YU, Z.R.; ZOU, M.; BHASKAR, A.R.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Fluid-Liquid Equilibria of Supercritical Carbon Dioxide+Methyl Oleate+Oleic Acid. *The Journal of Supercritical Fluids* 6(2):63-68, 1993.
- ZHAO, W.; SHISHIKURA, A.; FUJIMOTO, K.; ARAI, K.; SAITO, S. Fractional Extraction of Rice Bran Oil with Supercritical Carbon Dioxide. *Agricultural Biol. Chem.* 51(7):1773- 1777, 1987.
- ZIEGLER, G.R.; LIAW, Y-J. Deodorization and Deacidification of Edible Oils with dense Carbon Dioxide. *Journal of The American Oil Chemists' Society* 70(10):947-953, 1993.
- ZOU, M.; LIM, S.B.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Vapor-Liquid Equilibria of Fatty Acid Esters in Supercritical Fluids. In: JOHSTON, K.P. and PENNINGER, J.M.L. (Ed.). Supercritical Fluid Science and Technology, ACS Symposium Series 406, Washington, p.98-110, 1989.
- ZOU, M.; YU, Z-R.; KASHULINES, P.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* 3(1):23-28, 1990a.
- ZOU, M.; YU, Z-R; RIZVI, S.H. Fluid-Liquid Equilibria of Ternary Systems of Fatty Acids and Fatty Acid Esters in Supercritical CO₂ . *The Journal of Supercritical Fluids* 3(2):85-90, 1990b.

Tabela A.1 - Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Óleos Vegetais em CO₂ supercrítico

Sistema : CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Óleo de Amendoim	300,15 - 330,15	101 - 200	4	P,T,y	Ziegler & Liaw (1993)
Óleo de Soja	323,15 - 333,15	200 - 1000	Gráfico	P,T,y	Friedrich <i>et alii</i> (1982)
	298,15 - 353,15	90 - 2600	66	P,T,y	Quirin (1982)
Óleo de Palma	323,15 - 353,15	208 - 208,2	3	P,T,x,y	Mathias <i>et alii</i> (1986)
Óleo de Palmiste	313,15 - 353,15	62,8 - 345,5	23	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1992)
Óleo de Gergelim	313,15 - 353,15	98 - 330,5	19	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1992)
Óleo de Bagaço de Azeitona	308,65 - 313,65	90 - 217	27	P,T,y	Gonçalves <i>et alii</i> (1991)
Óleo de Colza	313,15 - 373,15	98 - 846,7	67	P,T,x,y	Klein & Schulz (1989)
Óleo de Germe de Trigo	323,15	340 - 550	Gráfico	P,T,y	Christianson <i>et alii</i> (1984)
Óleo de Tucumã	333,15	160 - 300	10	P,T,y	França <i>et alii</i> (1991)
Óleo de Maracujá	313,15 - 323,15	100 - 150	5	P,T,y	França <i>et alii</i> (1994)

ANEXO B

Tabela B.1 - Dados Experimentais de Equilíbrio de Fases de Constituintes de Óleos e Gorduras em CO₂ supercrítico

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
Ac. Caprótico	313,15 e 353,15	27-159	10	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
Ac. Láurico	333,15 e 353,15	25 - 277	16	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
	373,2 - 473,2	10 - 50	15	P,T,x,y	Yau <i>et alii</i> (1992)
	308 - 318	139 - 207	4	P,T,y	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
Ac. Mirístico	308 - 333	140 - 276	15	P,T,y	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
	308	81 - 228	6	P,T,y	Iwai <i>et alii</i> (1991)
Ac. Palmítico	298,15 - 313,15	79 -187	22	P,T,y	Ohgaki <i>et alii</i> (1989)
	308	99 - 230	6	P,T,y	Iwai <i>et alii</i> (1991)
	373,2 - 473,2	10 - 50	15	P,T,x,y	Yau <i>et alii</i> (1992)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
	353,15 - 373,15	153 - 304	8	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
	308 - 328	138 - 345	9	P,T,y	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
Ac. Esteárico	308 - 328	141 - 400	15	P,T,y	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
	313,15 - 333,15	98,7 - 246,7	7	P,T,y	Chrastill (1982)
Ac. Oleico	313,15 - 333,15	33 - 311	17	P,T,x,y	Yu <i>et alii</i> (1992)
	313,15 - 333,15	98,7 - 246,7	9	P,T,y	Chrastill (1982)
	313,15 - 333,15	72 - 288	12	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990a)
	303,15 - 323,15	106 - 262	20	P,T,y	Skерget <i>et alii</i> (1995)
	313,15 - 353,15	101 - 293	15	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1992)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
	313,15 - 323,15	9 - 80	16	P, T, <i>x</i>	Lockemann <i>et alii</i> (1994)
	313 - 333	138 - 276	9	<i>P,T,y</i>	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
Ac. Linoleico	313,15 - 333,15	63 - 271	12	P,T, <i>x,y</i>	Zou <i>et alii</i> (1990a)
	313 - 333	138 - 276	9	<i>P,T,y</i>	Maheshwari <i>et alii</i> (1992)
Ac. Araquídico	373,2 - 473,2	10 - 50	15	P,T, <i>x,y</i>	Yau <i>et alii</i> (1992)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
Etil Acetato	303,15 - 323,15	20 - 90	43	P,T,x,y	Wagner & Pavlicek (1994)
Etil Propanoato	303 - 323	20 - 90	65	P,T,x,y	Wagner (1995)
Etil Estearato	313,15 - 333,15	14 - 182	37	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1989)
Etil Oleato	313,15 - 333,15	11 - 186	41	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1989)
Etil Linoleato	313,15 - 333,15	19 - 169	36	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1989)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
Metil Laurato	313,15 - 333,15	30 - 120	25	P,T,x,y	Lockemann <i>et alii</i> (1995)
Metil Miristato	313,15 - 333,15	8 - 120	43	P,T,x,y	Lockemann (1994)
Metil Palmitato	313,15 - 343,15	10 - 182	44	P,T,x,y	Inomata <i>et alii</i> (1989)
	313,15 - 333,15	9 - 130	38	P,T,x,y	Lockemann (1994)
Metil Estearato	313,15 - 343,15	21 - 204	33	P,T,x,y	Inomata <i>et alii</i> (1989)
Metil Oleato	313,15 - 343,15	18 - 200	42	P,T,x,y	Inomata <i>et alii</i> (1989)
	313,15 - 343,15	40 - 189	13	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990a)
	313,15 - 343,15	29 - 136	8	P,T,x,y	Yu <i>et alii</i> (1992)
Metil Linoleato	313,15 - 333,15	38 - 202	13	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990a)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
MonoLaurina	313	150 - 400	5	P,T,y	Ashour & Hammam (1993)
Monoleina	323,15 - 333,15	151 - 309	11	P,T,y	Nilsson <i>et alii</i> (1991)
Dilaurina	313 - 338	150 - 400	9	P,T,y	Ashour & Hammam (1993)
Dioleina	323,15 - 333,15	151 - 309	11	P,T,y	Nilsson <i>et alii</i> (1991)
Tricaprilina	333,15 - 353,15	53 - 250	10	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
Trilaurina	308 - 333	150 400	16	P,T,y	Ashour & Hammam (1993)
	313	91 - 253	6	P,T,y	Bamberger <i>et alii</i> (1988)
	353,15	102 - 318	6	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
Trimiristina	313	95 - 304	8	P,T,y	Bamberger <i>et alii</i> (1988)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Binários					
Tripalmitina	313	122 - 297	7	P,T,y	Bamberger <i>et alii</i> (1988)
	298,15 - 313,15	86 - 182	16	P,T,y	Ohgaki <i>et alii</i> (1989)
	353,15	55 - 243	5	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1993)
Trioleina	323,15 - 333,15	172 - 309	11	P,T,y	Nilsson <i>et alii</i> (1991)
	313,15 - 333,15	172 - 309	10	P,T,y	Nilsson & Hudson (1993)
	313,15 - 333,15	153 - 310	8	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1992)
	308 - 328	80 - 210	113	P,T,y	Riibeiro & Bernardo Gil (1995)
	308,15	96 - 220	10	P,T,y	Gonçalves <i>et alii</i> (1991)
Triestearina	313,15 - 333,15	79 - 246,7	11	P,T,y	Chrastill (1982)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Ternários					
Ac. Oleico +	313,15 - 333,15	57 - 286	39	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990b)
Ac. Linoleico					
Ac. Oleico +	313,15 - 333,15	44 - 261	24	P,T,x,y	Yu <i>et alii</i> (1993)
Metil Oleato					
Metil Oleato +	313,15 - 333,15	47 - 210	24	P,T,x,y	Zou <i>et alii</i> (1990b)
Metil Linoleato					
Metil Miristato +	313,15 - 323,15	70 - 120	79	P,T,x,y	Lockemann (1994)
Metil Palmitato					
Ac. Oleico +	313,15 - 333,15	200 - 300	18	P,T,x,y	Bharath <i>et alii</i> (1992)
Trioleína					

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Ternários					
Trilaurina + Trimiristina	313	92 - 249	8	P,T,y	Bamberger <i>et alii</i> (1988)
Trilaurina + Tripalmitina	313	91 -247	6	P,T,y	Bamberger <i>et alii</i> (1988)
Trimiristina + Tripalmitina	313	92 - 304	8	P,T,y	Bamberger <i>et alii</i> (1988)

Tabela B.1 -Continuação

Sistema: CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos	Informações	Referência
Sistemas Quaternários					
Trilaurina + Trimiristina + Tripalmitina	313	92 - 250	9	P,T, γ	Bamberger et alii (1988)
Monoleina + Dioleina + Trioleina	333,15	172 - 309	15	P,T, γ	Nilsson et alii (1991)

ANEXO C

A nomenclatura dos ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras está relacionada através das séries homólogas e tabelados da seguinte forma :

Designação - símbolos numéricos seguidos das designações das famílias (somente para ácidos graxos insaturados)

Símbolos - símbolos usados no programa GORDURAS.BAS

Posições das Duplas - Posições das duplas ligações em relação à extremidade carboxílica (COOH)

Nomes comuns

Nomes sistemáticos

Tabela C.1 - Nomenclatura dos Ácidos Graxos Saturados

Designação	Símbolos	Nomes Comuns	Nomes Sistemáticos
6:0	CA	capróico	ac. hexanóico
8:0	CI	caprílico	ac. octanóico
10:0	C	cáprico	ac. decanóico
12:0	L	láurico	ac. dodecanóico
14:0	M	mirístico	ac. tetradecanóico
16:0	P	palmítico	ac. hexadecanóico
18:0	S	esteárico	ac. octadecanóico
20:0	A	araquídico	ac. eicosanóico
22:0	B	behênico	ac. docosanóico
24:0	LG	lignocérico	ac. tetracosanóico

Tabela C.2 - Nomenclatura dos Ácidos Graxos Monoinsaturados ou Monoenóicos

Designação	Símbolos	Posições das Duplas	Nomes Comuns	Nomes Sistemáticos
14:1n5	MI	9	miristoléico	ac. 9-tetradecenóico
16:1n7	PO	9	palmitoleico	ac. 9-hexadecenóico
18:1n9	O	9	oleico	ac. 9-octadecenóico
20:1n9	G	9	gadoleico	ac. 9-eicosenóico
22:1n9	EC	13	erúico	ac. 13-docosenóico

Tabela C.3 - Nomenclatura dos Ácidos Graxos Diinsaturados ou Dienóicos

Designação	Símbolos	Posições das Duplas	Nomes Comuns	Nomes Sistemáticos
16:2n6	–	7,10	–	ac. 7,10-hexadecadienóico
18:2n6	LI	9,12	linoleico	ac. 9,12-octadecadienóico
20:2n9	–	8,11	–	ac. 8,11-eicosadienóico

Tabela C.4 - Nomenclatura dos Ácidos Graxos Triinsaturados ou Trienóicos

Designação	Símbolos	Posições das Duplas	Nomes Comuns	Nomes Sistemáticos
16:3n3	–	7,10,13	–	ac. 7,10,13-hexadecatrienóico
18:3n6	LE	6,9,12	γ -linolênico	ac. 6,9,12-octadecatrienóico
18:3n3	LE	9,12,15	α -linolênico	ac. 9,12,15-octadecatrienóico
20:3n3	–	11,14,17	–	ac. 11,14,17-eicosatrienóico

ANEXO D

Equações para o Coeficiente de Fugacidade

Baseado no desenvolvimento teórico de SZARAWA & GAWDZIK (1989), CABRAL (1993) determinou a equação geral para o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura de duas ou mais substâncias, para uma equação de estado e para as regras de mistura de van der WAALS. A equação geral para o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura é dada por:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{Pv_m}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{v_m}^{\infty} P \cdot dv - \int_{v^d}^{\infty} \frac{dv}{v} + \frac{2(\sum x_j a_{ij} - a_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial a_m} \cdot dv + \frac{2(\sum x_j b_{ij} - b_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial b_m} \cdot dv + \frac{2(\sum x_j c_{ij} - c_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial c_m} \cdot dv + \dots \quad (D.1)$$

A equação para o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura para a equação de PENG-ROBINSON com as regras de mistura de van der WAALS é dada por (CABRAL, 1993):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{Pv_m}{RT} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b_m} \right) + \frac{(a_m b_m + 2b_m \sum x_j a_{ij} - 2a_m \sum x_j b_{ij})}{2\sqrt{2}b_m^2 RT} \cdot \ln \left[\frac{v_m + b_m(1 - \sqrt{2})}{v_m + b_m(1 + \sqrt{2})} \right] + 2(2\sum x_j b_{ij} - b_m) \left\{ \frac{1}{v_m - b_m} - \frac{a_m \cdot v_m}{RTb_m [v_m + b_m(1 + \sqrt{2})] \cdot [v_m + b_m(1 - \sqrt{2})]} \right\} \quad (D.2)$$

A equação de PENG-ROBINSON “modificada” (Eq. 4.94) é obtida substituindo as Eqs. (4.13) e (4.14) no termo $a(T)$ da equação de PENG-ROBINSON original (Eq. 4.6):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(Tc) \left[(1+km) - km(T/Tc)^{1/2} \right]^2}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (D.3)$$

A expansão do numerador do segundo termo do segundo membro da Eq. (D.3) é dada por:

$$a(Tc)(1+km)^2 + \frac{a(Tc)km^2 RT}{RTc} - 2\sqrt{a(Tc)(1+km)^2 \frac{a(Tc)km^2}{RTc} RT} \quad (D.4)$$

Separando as variáveis das constantes na Eq. (D.4) obtém-se:

$$a = a(Tc)(1+km)^2 \quad (4.95)$$

$$d = \frac{a(Tc)km^2}{RTc} \quad (4.96)$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (4.94)$$

A equação para o coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura para a equação de PENG-ROBINSON “modificada” com as regras de mistura de van der WAALS é dada por:

$$\begin{aligned}
\ln \hat{\phi}_i = & \frac{Pv_m}{RT} - 1 + \ln \frac{v^d}{v_m - b_m} - \left[\frac{a_m}{2\sqrt{2b_mRT}} + \frac{d_m}{2\sqrt{2b_m}} - \frac{\sqrt{(a_md_mRT)}}{RT\sqrt{2b_m}} \right] \cdot M \\
& + \frac{2(\sum x_j a_{ij} - a_m)}{RT} \left[\frac{-M}{2\sqrt{2b_m}} + \frac{M\sqrt{(d_m/a_m)RT}}{2\sqrt{2b_m}} \right] + \frac{2(\sum x_j b_{ij} - b_m)}{RT} \\
& \left[\frac{RT}{v_m - b_m} + (2a_m + 2RTd_m - 4\sqrt{(a_md_mRT)}) \cdot \left(\frac{\sqrt{2}M}{8b_m^2} - \frac{v_m}{2b_m[v_m + b_m(1 + \sqrt{2})][v_m + b_m(1 - \sqrt{2})]} \right) \right] \\
& + \frac{2(\sum x_j d_{ij} - d_m)}{RT} \left[\frac{-MRT}{2\sqrt{2b_m}} + \frac{M\sqrt{(a_m/d_m)RT}}{2\sqrt{2b_m}} \right]
\end{aligned} \tag{D.5}$$

$$M = \ln \frac{v_m + b_m(1 + \sqrt{2})}{v_m + b_m(1 - \sqrt{2})} \tag{D.6}$$

ANEXO E

Método Simplex Modificado (NELDER & MEAD, 1965)

O método utiliza uma figura geométrica regular constituída de $N+1$ vértices ou pontos, chamados de Simplex (duas dimensões triângulo, três dimensões tetraedro), empregando reflexões, expansões e contrações dos pontos da figura para localizar o ponto de mínimo de uma função objetivo. O algoritmo tem a seguinte estrutura:

1) É dada uma estimativa inicial para os parâmetros (K_1, K_2, \dots, K_n) , onde

$$\vec{K}_1 = \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ K_n \end{pmatrix} \quad (\text{E.1})$$

2) Um simplex inicial é construído consistindo do ponto inicial e de outro vértice \vec{K}_{i+1} , dado por:

$$\vec{K}_{i+1} = \begin{pmatrix} K_1 \\ K_2 \\ \cdot \\ K_i + \lambda \end{pmatrix} \quad (\text{E.2})$$

3) A função objetivo é avaliada em cada ponto do simplex inicial. O pior ponto (maior valor da função objetivo) é substituído por um novo ponto. Considerando que \vec{K}_{n+1} é o pior ponto e \vec{K}_1 o melhor, são possíveis então os seguintes movimentos ou mudanças no simplex inicial:

a) Reflexão

$$\vec{K}_{ref} = \vec{K}_m + \left(\vec{K}_m - \vec{K}_{n+1} \right) \quad (\text{E.3})$$

\vec{K}_m = Ponto Médio de todos os pontos

$$\vec{K}_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{K}_i \quad (\text{E.4})$$

b) Contração

$$\vec{K}_{cont} = \vec{K}_m - \frac{1}{2} \left(\vec{K}_m - \vec{K}_{n+1} \right) \quad (\text{E.5})$$

c) Expansão

$$\vec{K}_{exp} = \vec{K}_m + 2 \left(\vec{K}_{ref} - \vec{K}_{n+1} \right) \quad (\text{E.6})$$

d) Novos Pontos

$$\vec{K}_{i_{novo}} = \frac{1}{2} \left(\vec{K}_i + \vec{K}_1 \right) \quad (\text{E.7})$$

Os pontos $\vec{K}_{ref}, \vec{K}_{exp}, \vec{K}_{cont}$ são determinados e a função objetivo é calculada para cada um desses pontos. Se a menor função objetivo determinada é menor que a função objetivo do pior ponto então, o pior ponto é substituído pelo melhor dos novos pontos e um novo simplex é obtido. Se todos os pontos $\vec{K}_{ref}, \vec{K}_{exp}, \vec{K}_{cont}$ determinarem funções objetivos maiores que a função objetivo do pior ponto então, um novo simplex é obtido.

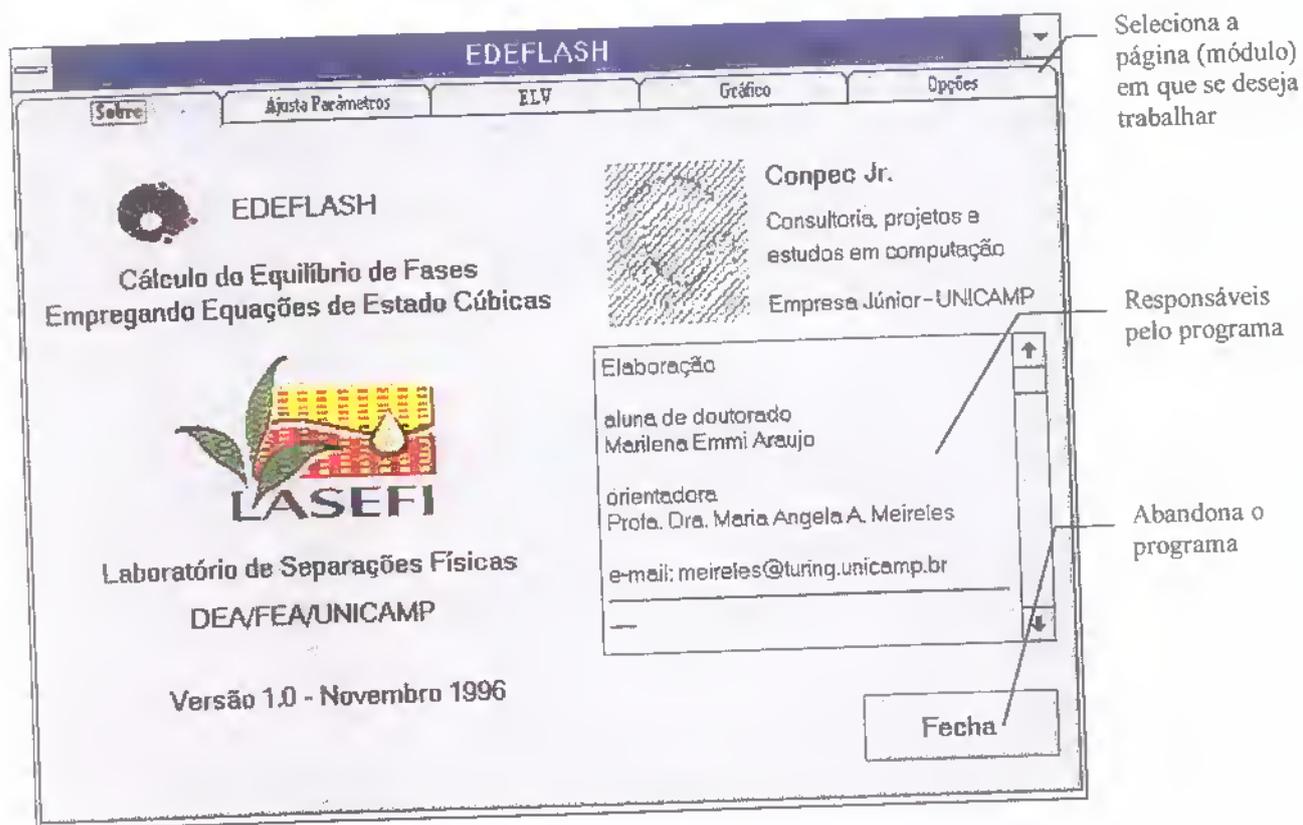
O procedimento descrito acima é repetido até que se atinja o critério de tolerância ou o número máximo de interações.

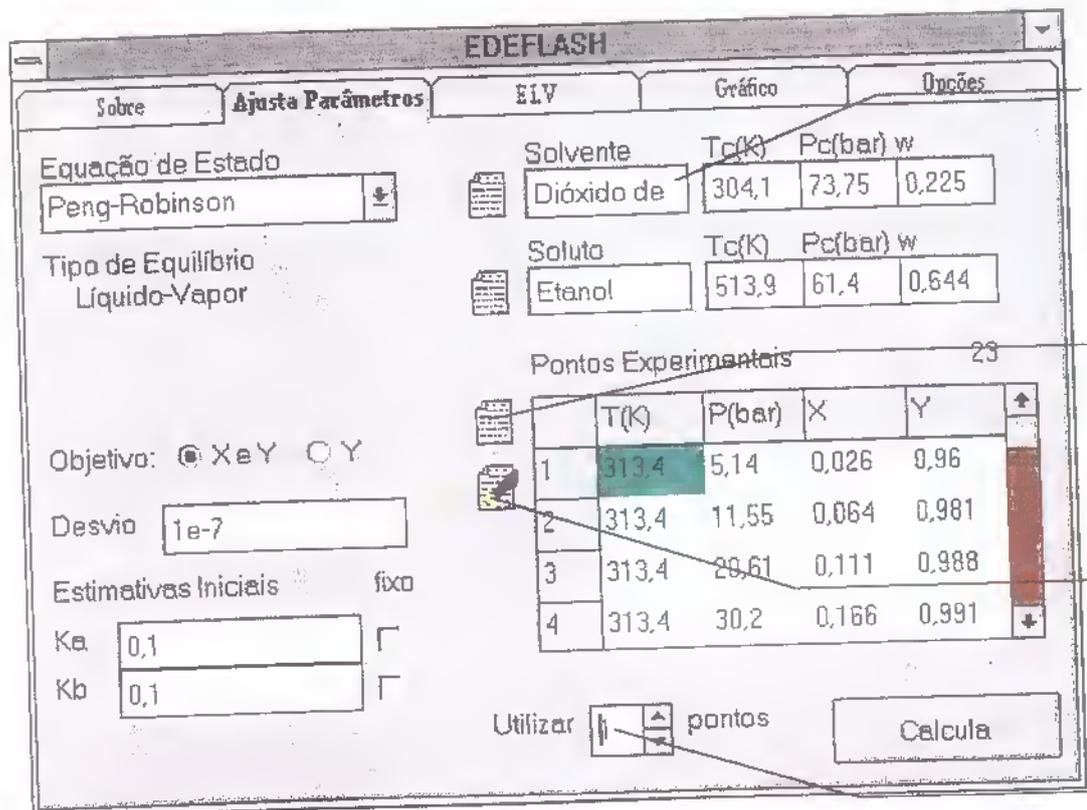


ANEXO F

EDEFLASH V1.0

GUIA DO USUÁRIO



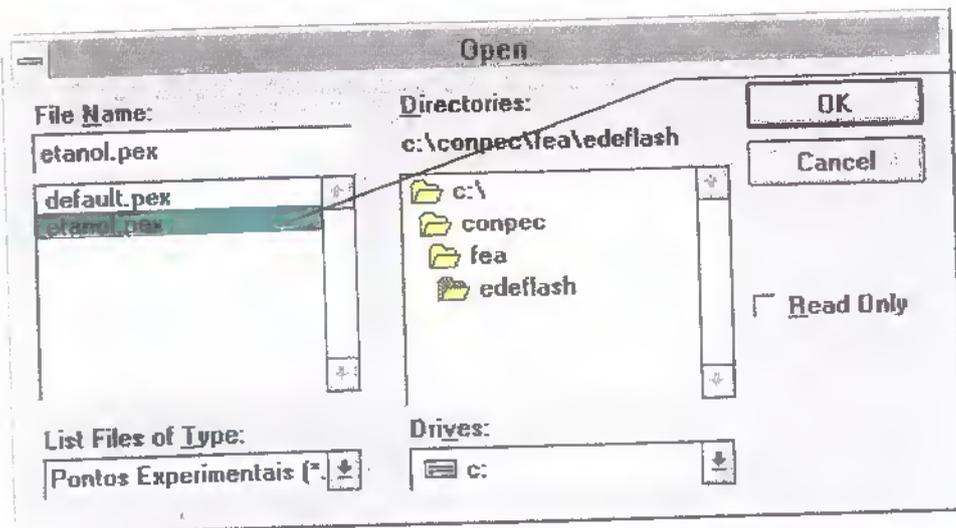


Preencha o nome da substância e clique duas vezes neste ícone para completar os outros campos automaticamente

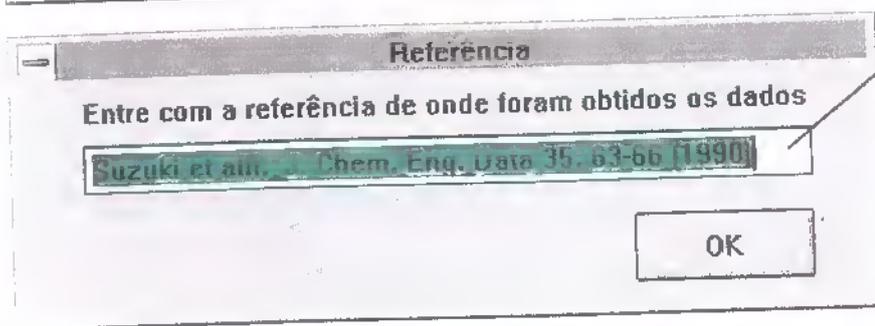
Clique duas vezes para carregar os pontos experimentais de um arquivo

Clique duas vezes para gravar os pontos experimentais em um arquivo

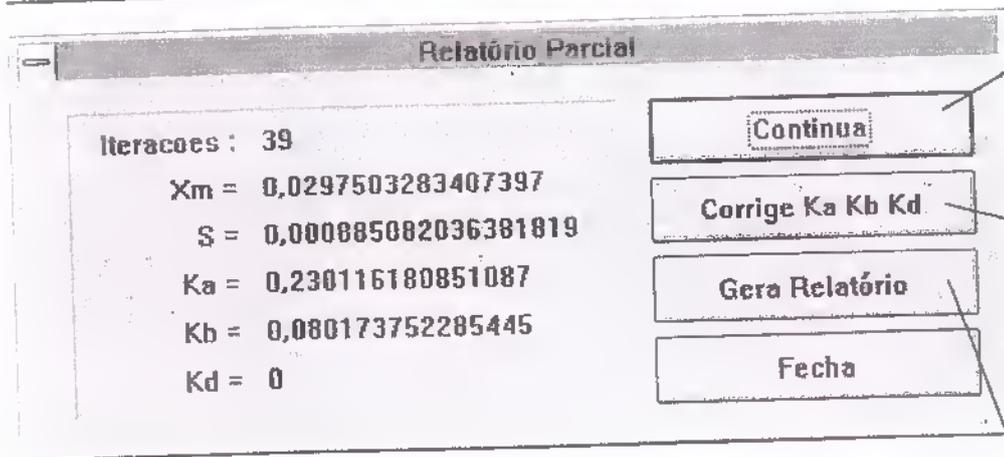
Define quantos dos primeiros pontos da tabela serão utilizados no cálculo



Arquivo exemplo de pontos experimentais



Deve ser preenchido com o artigo de onde os dados foram retirados



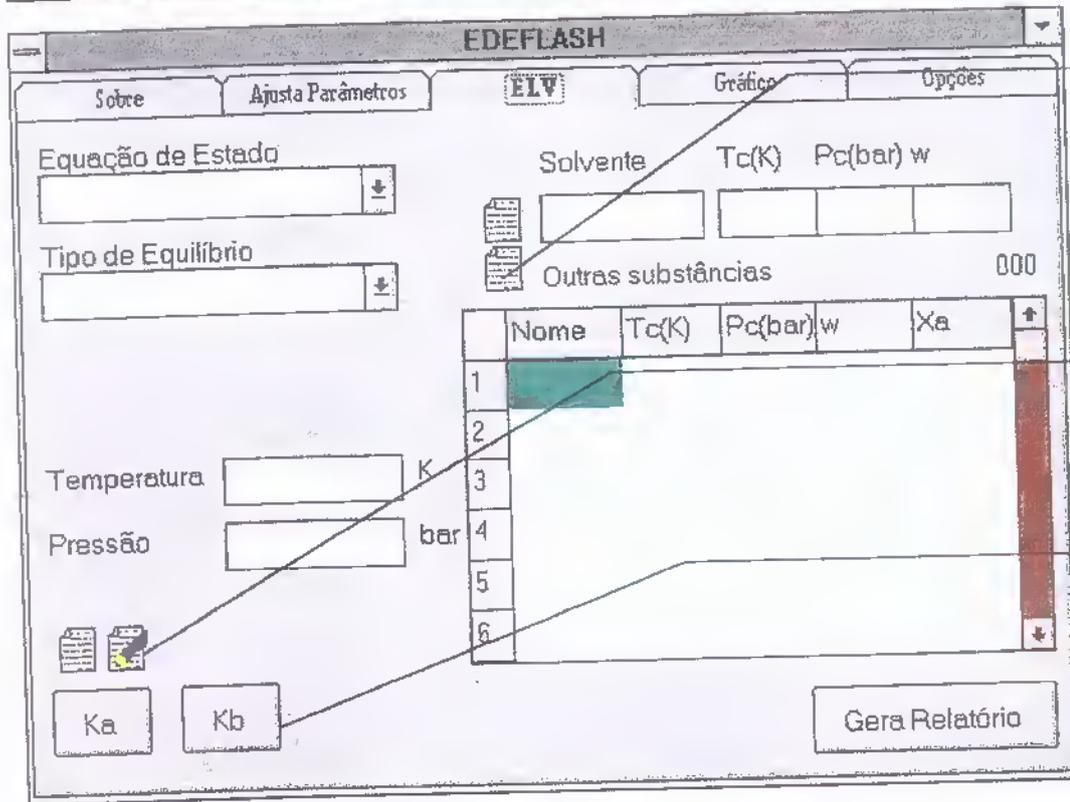
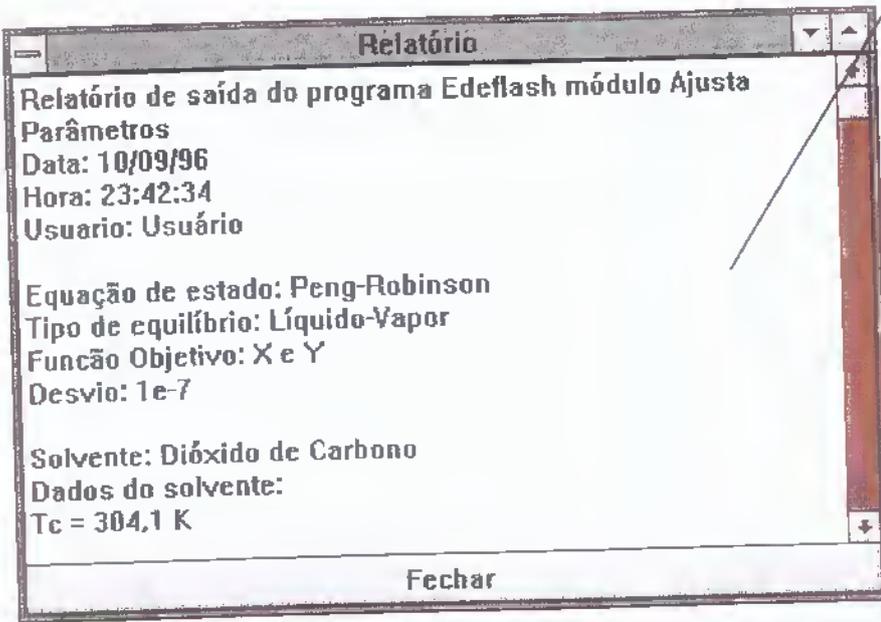
Continua o cálculo para mais iterações

Altera automaticamente os valores iniciais de Ka, Kb e Kd para cálculo futuro

Gera relatório final

Anexo F
Janela do
relatório final.

Pode-se utilizar
Ctrl-C para
copiar partes do
relatório para o
clipboard.



Clique duas
vezes para
completar os
campos da
tabela, tendo
fornecido os
nomes das
substâncias

Clique duas
vezes para ler ou
escrever as
matrizes em
arquivo.

Edita as matrizes
Ka Kb e Kd

	Dióxido d	Etanol	Etano
Dióxido d	0	0,09	0
Etanol	0,09	0	0
Etano	0	0	0

linha 1 - coluna 2

Substâncias da tabela da tela principal

A matriz é sempre simétrica. O programa garante isso.

Linha e coluna da tabela

EDEFASH

Sobre | **Ajusta Parâmetros** | ELV | Gráfico | Opções

Equação de Estado: Peng-Robinson

Tipo de Equilíbrio: Líquido-Vapor

Temperatura: 313,4 K

Pressão (bar): min 5, max 70

passo 5 pontos

Solvente: Dióxido de $T_c(K)$ 304,1 $P_c(bar)$ 73,75 w 0,225

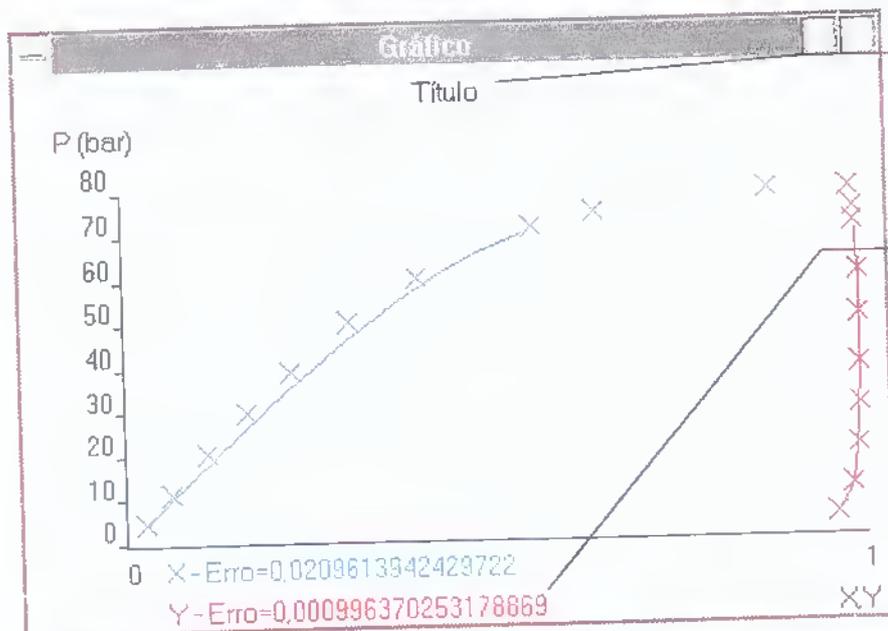
Soluto: Etanol $T_c(K)$ 513,9 $P_c(bar)$ 61,4 w 0,644

Pontos experimentais 10

	P(bar)	X	Y
1	5,14	0,026	0,96
2	11,55	0,064	0,981
3	20,61	0,111	0,988
4	30,2	0,166	0,991
5	39,25	0,226	0,991

Ka Kb Gera Gráfico

Escolhe ou passo incremental da pressão ou número de pontos a plotar



Título pode ser modificado nas opções

Erro absoluto médio

EDEFFLASH

Sobre Ajusta Pacâmetros ELV Gráfico Opções

Arquivo de substâncias

EDEFFLASH.SUB Editar

Nome do usuário

Usuário

Título do gráfico

Título

Plota barras de diferenças

Divisões 8

Edita banco de dados de substâncias

Utilizado no relatório

Utilizado no gráfico

Escolhe se deve plotar X ou barras de diferença na forma de H

Número de divisões no gráfico (escala)

Substância [EDEFFLASH.SUB]

Substância	Te	Pc	w
Óxido de Carbono	304,1	73,75	0,225

Próxima Anterior Limpa

Inserir Remove

Fecha

Próxima substância no arquivo

Substância anterior no arquivo

Limpa os dados das caixas de edição (não se trata de operação em arquivo)

Inserir a substância definida nas caixas de edição

Remove a substância cujo nome está sendo fornecido na caixa de edição

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/19/96

Hora: 12:31:13 AM

Usuario: Marilena/ G.I

Equação de estado: Peng-Robinson

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Função Objetivo: X e Y

Desvio: 10e-4

Solvente: Dióxido de Carbono

Dados do solvente:

Tc = 304.1 K

Pc = 73.75 bar

w = 0.225

Soluto: Etanol

Dados do soluto:

Tc = 513.9 K

Pc = 61.4 bar

w = 0.644

Referência: Suzuki et alii. J. Chem. Eng. Data 35: 63-66 (1990)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
5.14	313.4	0.026	0.96
11.55	313.4	0.064	0.981
20.61	313.4	0.111	0.988
30.2	313.4	0.166	0.991
39.25	313.4	0.226	0.991
50.59	313.4	0.305	0.991
60.22	313.4	0.398	0.991
71.02	313.4	0.552	0.987
74.37	313.4	0.638	0.987
79.06	313.4	0.873	0.981
5.44	333.4	0.02	0.905
9.91	333.4	0.038	0.947
21.1	333.4	0.088	0.972
30.3	333.4	0.129	0.978
40.43	333.4	0.169	0.981
49.93	333.4	0.217	0.982
60.94	333.4	0.278	0.981
75.29	333.4	0.372	0.979
90.24	333.4	0.494	0.972
99.49	333.4	0.61	0.954
105.18	333.4	0.726	0.934
105.8	333.4	0.763	0.923
106.54	333.4	0.817	0.908

Valores iniciais

Ka (inicial)= 0.1

Kb (inicial)= 0.01

Resultados

Ka = 0.0922157318999552

Kb = 2.68099999999917E-7

Xm=0.0637

F.O=2.1448

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/14/96

Hora: 11:53:11 PM

Usuario: Marilena/ G.2

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: Park

Função Objetivo: Y

Desvio: 10e-5

Solvente: metano

Dados do solvente:

Tc = 190.4 K

Pc = 46 bar

w = 0.011

Soluto: decano

Dados do soluto:

Tc = 617.7 K

Pc = 21.2 bar

w = 0.487

Referência: D'Ávila, D.G. et alii J.Chem. Eng. Data 21:4(1976)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
59.314	323	-	0.999442
73.1301	323	-	0.999372
103.824	323	-	0.999047
87.05	348	-	0.99829
106.39	348	-	0.99781
71.552	373	-	0.99643
87.047	373	-	0.99622
74.414	398	-	0.99299
83.691	398	-	0.99282

Valores iniciais

Ka (inicial)= 0.13

Kb (inicial)= -0.039

Kd (inicial)= 0.04

Resultados

Ka = 0.131120270015572

Kb = -0.119937614486162

Kd = 0.119220133324802

Xm=0.02838

F.O=0.0653

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 12/13/96

Hora: 3:31:57 PM

Usuario: Marilena/ G.3

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: KM1

Função Objetivo: Y

Desvio: 10e-4

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: 2,3- dimetilnaftaleno

Dados do soluto:

Tc = 764.56 K

Pc = 29.52 bar

w = 0.3378

Referência: Kurnik et alii J. Chem Eng. Data 26:47 (1981)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
99	308	-	0.9978
143	308	-	0.9956
194	308	-	0.99459
242	308	-	0.99418
280	308	-	0.99357
99	318	-	0.99872
145	318	-	0.99521
195	318	-	0.99363
242	318	-	0.99312
280	318	-	0.99281
99	328	-	0.99966
146	328	-	0.99555
197	328	-	0.99286
241	328	-	0.99153
280	328	-	0.99099

Valores iniciais

Ka (inicial)= 0.239

Kb (inicial)= -0.11

Kd (inicial)= 0.60

Resultados

Ka = 0.2682621870849

Kb = -0.1229637239572

Kd = 0.614355933857

Xm=0.03877

F.O=0.3382

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/15/96

Hora: 5:10:17 PM

Usuario: Marilena/G.4

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: Park

Função Objetivo: X e Y

Desvio: 10e-5

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

T_c = 304.19 K

P_c = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: C-6

Dados do soluto:

T_c = 663 K

P_c = 32 bar

w = 0.692

Referência: Bharath et alli Fluid Phase Equil.83:183 (1993)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
27.6	313.15	0.3191	-
52.9	313.15	0.5354	0.9985
74	313.15	0.7321	0.9993
84.6	313.15	0.911	0.9989
27.2	353.15	0.1709	-
54.3	353.15	0.3315	0.9987
75.5	353.15	0.4299	0.9993
94	353.15	0.5167	0.9992
136.8	353.15	0.704	0.9888
158.8	353.15	0.8662	0.9644

Valores iniciais

K_a (inicial)= 0.1

K_b (inicial)= -0.1

K_d (inicial)= 0.1

Resultados

K_a = 0.215786509633972

K_b = -0.216089119288881

K_d = 0.154915680637032

X_m=0.179

F.O=3.212

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/16/96

Hora: 8:16:25 AM

Usuario: Marilena/ G.5

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: KM1

Função Objetivo: X e Y

Desvio: 10e-5

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: C-12

Dados do soluto:

Tc = 742.68 K

Pc = 18.65 bar

w = 0.8689

Referência: Bharath et alii Fluid Phase Equil.83:183 (1993)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
25.7	333.15	0.2471	-
53.4	333.15	0.4333	-
64.1	333.15	0.4818	0.9995
89.2	333.15	0.5973	0.9999
115.8	333.15	0.6672	0.9996
132.7	333.15	0.7198	0.9993
168.1	333.15	0.7773	0.995
203.9	333.15	0.8253	0.9883
226.9	333.15	0.8529	0.9806
246.4	333.15	0.883	0.9593
53.3	353.15	0.3509	0.9987
100.7	353.15	0.5401	0.9993
153.8	353.15	0.6929	0.9995
201.5	353.15	0.7712	0.9948
251.9	353.15	0.8442	0.9838
276.5	353.15	0.8929	0.9686

Valores iniciais

Ka (inicial)= -0.1

Kb (inicial)= -0.1

Kd (inicial)= 0.1

Resultados

Ka = -0.233932725788918

Kb = -0.259037998054737

Kd = 0.0172754553889831

Xm=0.1655

F.O=7.0127

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/18/96

Hora: 1:54:31 PM

Usuario: Marilena/ G.6

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: Park

Função Objetivo: X e Y

Desvio: 10e-4

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

T_c = 304.19 K

P_c = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: mC-18:1

Dados do soluto:

T_c = 867.19 K

P_c = 11.1 bar

w = 0.821

Referência: Zou et alii J. Supercrit. Fluids 3(1):23 (1990)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
46.5	313.15	0.6	0.9989
66.4	313.15	0.707	0.9947
78.4	313.15	0.783	0.9927
92.9	313.15	0.856	0.9889
113.7	313.15	0.89	0.9845
133.7	313.15	0.937	0.9813
40.5	333.15	0.528	0.9992
58.3	333.15	0.589	0.999
78.3	333.15	0.657	0.9962
100.1	333.15	0.713	0.9929
114.5	333.15	0.8	0.9901
151.2	333.15	0.86	0.9885
189.6	333.15	0.92	0.9842

Valores iniciais

K_a (inicial)= 0.2

K_b (inicial)= -0.2

K_d (inicial)= 0.06

Resultados

K_a = 0.38678574631831

K_b = -0.49943917094879

K_d = 0.0433706864773171

X_m=0.25936

F.O=11.368

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/17/96

Hora: 2:53:31 PM

Usuario: Marilena/ G.7

Equação de estado: Peng-Robinson

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Função Objetivo: X e Y

Desvio: 10e-5

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: C-18:1

Dados do soluto:

Tc = 796.34 K

Pc = 12.42 bar

w = 0.9245

Referência: YU et alii J. Supercrit.Fluids 5(2):114 (1992)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
33.6	313.15	0.369	0.9999
68.9	313.15	0.61	0.9999
102.5	313.15	0.713	0.9996
139.3	313.15	0.736	0.9987
177.1	313.15	0.753	0.998
212.8	313.15	0.775	0.9967
250.6	313.15	0.789	0.9958
277.1	313.15	0.8	0.9949
310.8	313.15	0.812	0.9937
65.8	333.15	0.511	0.9999
99.2	333.15	0.653	0.9999
135.5	333.15	0.712	0.9996
179.4	333.15	0.746	0.9986
208.3	333.15	0.766	0.9979
240.6	333.15	0.785	0.9963
281.8	333.15	0.804	0.9947
311.2	333.15	0.816	0.9933

Valores iniciais

Ka (inicial)= 0.1

Kb (inicial)= 0.01

Resultados

Ka = 0.122491229401362

Kb = 0.0920455019027031

Xm=0.145

F.O=6.0858

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/18/96

Hora: 11:58:57 AM

Usuário: Marilena/ G.8

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: KM1

Função Objetivo: X e Y

Desvio: $10e-4$ Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: C-18:2

Dados do soluto:

Tc = 796.03 K

Pc = 12.4 bar

w = 0.7767

Referência: Zou et alii J. Supercrit. Fluids 3(1):23 (1990)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
64	313.15	0.72	0.9955
100.2	313.15	0.75	0.9946
141.2	313.15	0.773	0.9928
182.1	313.15	0.788	0.9902
229.3	313.15	0.806	0.9885
265	313.15	0.817	0.9862
63.4	333.15	0.677	0.9965
99.4	333.15	0.702	0.995
138	333.15	0.735	0.9935
181.6	333.15	0.764	0.9908
218.3	333.15	0.781	0.9892
271.4	333.15	0.808	0.988

Valores iniciais

Ka (inicial) = -0.25

Kb (inicial) = -0.3

Kd (inicial) = -0.003

Resultados

Ka = -0.27026756966734

Kb = -0.486974744355393

Kd = -0.00270700896541243

Xm = 0.2199

F.O = 6.967

Relatório de saída do programa Edeflash módulo Ajusta Parâmetros

Data: 11/18/96

Hora: 2:36:09 PM

Usuario: Marilena/ G.9

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: KM1

Função Objetivo: X e Y

Desvio: $10e-4$

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Soluto: mC-18:2

Dados do soluto:

Tc = 875.56 K

Pc = 11.09 bar

w = 0.7869

Referência: Zou et alii J. Supercrit. Fluids 3(1):23 (1990)

Pontos Experimentais

P	T	X	Y
43.6	313.15	0.597	0.999
66	313.15	0.704	0.9941
72	313.15	0.75	0.992
91	313.15	0.833	0.9897
109.9	313.15	0.894	0.9855
131	313.15	0.945	0.9808
38.1	333.15	0.505	0.9996
76.3	333.15	0.657	0.992
103.4	333.15	0.725	0.9985
125.4	333.15	0.81	0.9939
165.6	333.15	0.872	0.9894
189.1	333.15	0.912	0.985
202.9	333.15	0.941	0.9811

Valores iniciais

Ka (inicial) = -0.25

Kb (inicial) = -0.3

Kd (inicial) = -0.003

Resultados

Ka = -0.317828651826858

Kb = -0.489474434034037

Kd = -0.00267038584167878

Xm = 0.2491

F.O = 10.4901

Relatório de saída do programa Edeflash módulo ELV

Data: 12/13/96

Hora: 1:25:31 PM

Usuario: Marilena/ G.10

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: Park

T = 313.15 K

P = 158.5 bar

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Outros 2 componentes

Nome	Tc(K)	Pc(bar)	w	Xa
C-18:1	796.34	12.42	0.9245	0.15
C-18:2	796.03	12.4	0.7767	0.85

Resultados

Nome	X	Y
CO ₂	0.9071339	0.9930664
C-18:1	0.0139299	0.0005253
C-18:2	0.0789362	0.0064083

Iterações: 74

Erro: 8.13594482290385E-16

Relatório de saída do programa Edeflash módulo ELV
Data: 12/13/96
Hora: 1:36:14 PM
Usuario: Marilena/ G.11

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada
Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor
Regra de mistura: Park

T = 333.15 K
P = 257.7 bar

Solvente: CO₂
Dados do solvente:
T_c = 304.19 K
P_c = 73.86 bar
w = 0.225

Outros 2 componentes				
Nome	T _c (K)	P _c (bar)	w	X _a
mC-18:1	867.19	11.1	0.821	0.25
C-18:1	796.34	12.42	0.9245	0.75

Resultados		
Nome	X	Y
CO ₂	0.8755204	0.9979740
mC-18:1	0.0311199	0.0008056
C-18:1	0.0933597	0.0012203

Iterações: 34
Erro: 3.98581924954888E-16

Relatório de saída do programa Edeflash módulo ELV

Data: 11/30/96

Hora: 11:45:28 PM

Usuario: Marilena/ G.12

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: Park

T = 353.15 K

P = 310.8 bar

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Óleo de Palmiste

Outros 7 componentes

Nome	Tc(K)	Pc(bar)	w	Xa
C-10	726	21	0.7342	0.0293
C-12	742.68	18.65	0.8689	0.6092
C-14	762.11	16.42	0.9432	0.1554
C-16	780.38	14.67	1.0104	0.0649
C-18:0	796.65	13.25	1.0861	0.0108
C-18:1	796.34	12.42	0.9245	0.1156
C-18:2	796.03	12.4	0.7767	0.0148

Resultados

Nome	X	Y
CO ₂	0.8332467	0.9920917
C-10	0.0048859	0.0004972
C-12	0.1015861	0.0061703
C-14	0.0259135	0.0007566
C-16	0.0108223	6.34E-5
C-18:0	0.0018009	6.46E-7
C-18:1	0.0192767	0.0003079
C-18:2	0.0024679	0.0001121

Iterações: 43

Erro: 7.38530083725361E-16

Relatório de saída do programa Edeflash módulo ELV

Data: 12/13/96

Hora: 12:38:54 PM

Usuario: Marilena/ G.13

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: KMI

T = 333.15 K

P = 319 bar

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Óleo de Gergelim

Outros 5 componentes

Nome	Tc(K)	Pc(bar)	w	Xa
C-16	780.38	14.67	1.0104	0.0987
C-18:0	796.65	13.25	1.0861	0.0405
C-18:1	796.34	12.42	0.9245	0.4024
C-18:2	796.03	12.4	0.7767	0.4503
C-18:3	795.72	12.38	0.6295	0.0081

Resultados

Nome	X	Y
CO ₂	0.6927291	0.9976826
C-16	0.0303276	5.98E-6
C-18:0	0.0124445	8.15E-14
C-18:1	0.1236458	0.0004843
C-18:2	0.1383641	0.0018270
C-18:3	0.0024889	5.85E-8

Iterações: 29

Erro: 3.60044494726558E-16

Relatório de saída do programa Edeflash módulo ELV

Data: 12/4/96

Hora: 8:37:19 AM

Usuario: Marilena/ G.14

Equação de estado: Peng-Robinson Modificada

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

Regra de mistura: KM1

T = 353.15 K

P = 208.0 bar

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Óleo de Palma - Composição Jacosberg (1975)

Outros 9 componentes

Nome	Tc(K)	Pc(bar)	w	Xa
C-12	742.68	18.65	0.8689	0.001
C-14	762.11	16.42	0.9432	0.013
C-16:0	780.38	14.67	1.0104	0.465
C-16:1	780.04	14.15	0.8669	0.001
C-18:0	796.65	13.25	1.0861	0.046
C-18:1	796.34	12.42	0.9245	0.371
C-18:2	796.03	12.4	0.7767	0.099
C-18:3	795.72	12.38	0.6295	0.002
C-20	811.57	11.03	1.1408	0.002

Resultados

Nome	X	Y
CO ₂	0.5491233	0.9994151
C-12	0.0004509	5.14E-6
C-14	0.0058614	1.97E-5
C-16:0	0.2096577	1.67E-5
C-16:1	0.0004509	9.64E-11
C-18:0	0.0207403	1.47E-12
C-18:1	0.1672753	0.0002483
C-18:2	0.0446367	0.0002949
C-18:3	0.0009017	2.62E-8
C-20	0.0009017	9.76E-17

Iterações: 14

Erro: 9.86980536243524E-17

Relatório de saída do programa Edeflash módulo ELV

Data: 12/8/96

Hora: 4:59:09 PM

Usuario: Marilena/ G.15

Equação de estado: Peng-Robinson

Tipo de equilíbrio: Líquido-Vapor

T = 333.15 K

P = 208.2 bar

Solvente: CO₂

Dados do solvente:

Tc = 304.19 K

Pc = 73.86 bar

w = 0.225

Óleo de Palma - Composição Trujillo-Quijano et alii (1992)

Outros 7 componentes

Nome	Tc(K)	Pc(bar)	w	Xa
C-18:3	795.72	12.38	0.6295	0.009
C-14	762.11	16.42	0.9432	0.006
C-16:0	780.38	14.67	1.0104	0.283
C-16:1	780.04	14.15	0.8669	0.008
C-18:0	796.65	13.25	1.0861	0.02
C-18:1	796.34	12.42	0.9245	0.499
C-18:2	796.03	12.4	0.7767	0.175

Resultados

Nome	X	Y
CO ₂	0.6532186	0.9945050
C-18:3	0.0031210	0.0012598
C-14	0.0020807	3.53E-5
C-16:0	0.0981391	6.64E-7
C-16:1	0.0027742	0.0004967
C-18:0	0.0069356	9.69E-6
C-18:1	0.1730439	0.0018088
C-18:2	0.0606867	0.0018841

Iterações: 23

Erro: 2.98047525014356E-16

ANEXO H

Tabela H.1.- Banco de Dados Experimentais de Pressão de Vapor de Ácidos Graxos e Ésteres de Ácidos Graxos Utilizado para Avaliação dos Métodos de Predição de Pressão de Vapor e do Fator Acêntrico.

Família	Símbolo	Faixa de P (bar)	Nº de pontos	Referência
Ácidos Graxos	C-1 e C-5	0,01 - 1,72	114	Ambrose e Ghiasse (1987)
	C-3 e C-4	0,02 - 2	58	Ambrose <i>et alii</i> (1981)
	C-2, C-7, C-9	0,01 - 1,31	130	Boublik <i>et alii</i> (1984)
	C-6 a C-18	1e ⁻⁶ - 1,99	312	Ashour e Wennensten (1989)
Ésteres Metílicos	mC-1 a mC-16	0,03 - 2	170	Boublik <i>et alii</i> (1984)
Ésteres Etilícos	eC-1 a eC-3	0,02 - 2	61	Boublik <i>et alii</i> (1984)
Ésteres Propílicos	pC-1 a pC-2	0,02 - 2	43	Boublik <i>et alii</i> (1984)
Ésteres Butílicos	bC-1	0,04 - 1,2	18	Boublik <i>et alii</i> (1984)

Tabela H.2 - Dados Experimentais de Propriedades Físicas de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

Ésteres	T_b (K) ^a	T_c (K) ^a	P_c (bar) ^a	$d^{20^\circ\text{C}}$ (g/cm ³) ^b	M (g/gmol)
Metil Formato	305,07	486,70	60,00	0,9742	60,05
Metil Acetato	330,25	506,90	46,90	0,9330	74,08
Etil Formato	327,54	507,90	47,39	0,9168	74,08
Etil Acetato	349,84	524,10	38,50	0,9003	88,11
Metil Propionato	352,70	530,60	40,00	0,9150	88,11
Propil Formato	354,05	536,80	40,60	0,9058	88,11
Isopropil Formato	341,55	521,0	40,00	0,8728	88,11
Etil Propionato	371,94	546,10	33,59	0,8917	102,13
Propil Acetato	374,58	549,40	33,29	0,8878	102,13
Metil Butirato	375,68	554,40	34,70	0,8984	102,13
Metil Isobutirato	365,27	540,10	34,29	0,8906	102,13
Butil Formato	379,0	559,80	35,89	0,8885	102,13
Isobutil Formato	371,24	551,30	38,79	0,8854	102,13
Etil Butirato	394,57	577,0	30,60	0,8785	116,16
Etil Isobutirato	383,20	563,60	34,29	0,8693	116,16
Propil Propionato	395,45	578,00	30,00	0,8809	116,16
Isobutil Acetato	389,02	563,90	31,79	0,8712	116,16
Propil Isobutirato	406,55	589,10	27,99	0,8843	130,19
Isobutil Isobutirato	421,64	601,90	24,50	0,8750	144,22

a - DECHEMA (Simmrock *et alii*, 1986)

b - CRC (1993)

Tabela H.3 - Parâmetros da Equação de Wagner para os Ácidos Carboxílicos/Graxos.

AG	A	B	C	D
C-1	-9,3396	3,3630	-1,1996	-3,4485
C-2	-9,8966	4,8352	-6,8230	5,1809
C-3	-7,9561	0,0585	-3,7164	-3,3869
C-4	-7,5797	-1,0637	-4,2153	-4,3543
C-5	-8,6583	0,8560	-9,4306	21,4271
C-6	-7,5136	-1,9884	-5,3251	-3,5830
C-7	-8,4952	-1,7391	5,2943	-98,1793
C-8	-7,2596	-4,0564	1,1033	-43,6593
C-9	30,4362	-82,1368	74,1130	-24,1239
C-10	-5,6088	-7,1340	3,9090	-62,9099
C-12	-10,1437	1,9563	-9,8437	-34,1094
C-14	-12,2018	5,6360	-13,3845	-49,7038
C-16	-16,2676	15,6502	-35,5634	39,1820
C-18:0	-17,1559	16,6941	-36,5047	36,8438

Tabela H.4 - Parâmetros Estatísticos da Regressão não Linear de Dados de Pressão de Vapor de Ácidos Carboxílicos/Graxos para a Equação de Wagner.

AG	X_p (kPa)	S (kPa)	Ep (kPa)	e_{max} (kPa)	e_{min} (kPa)	R (kPa)
C-1	-2,75e-3	0,0702	8,58e-3	0,2719	-0,1867	0,4586
C-2	-1,40e-3	0,0759	0,0139	0,1903	-0,2080	0,3983
C-3	-6,63e-5	2,80e-3	5,29e-4	5,25e-3	-7,17e-3	0,0124
C-4	-8,93e-4	0,0732	0,0134	0,1953	-0,0663	0,2616
C-5	-5,43e-3	0,1193	0,0174	0,2921	-0,2740	0,5661
C-6	2,15e-4	0,1031	0,0149	0,300	-0,3198	0,6196
C-7	5,03e-5	0,0388	5,49e-3	0,0626	-0,1270	0,1896
C-8	3,83e-3	0,0617	9,20e-3	0,1738	-0,1933	0,3671
C-9	-4,52e-4	0,0620	9,81e-3	0,1822	-0,1182	0,3004
C-10	4,72e-3	0,0686	0,0103	0,2722	-0,1306	0,4028
C-12	1,82e-3	0,0623	8,73e-3	0,2429	-0,1464	0,3893
C-14	3,90e-3	0,0909	0,0146	0,1743	-0,3995	0,5738
C-16	1,49e-4	0,0438	7,51e-3	0,1370	-0,1487	0,2857
C-18:0	-2,77e-4	0,0388	7,21e-3	0,0717	-0,1201	0,1918

$$\text{- Erro Absoluto (e)} \quad e = P_{cal} - P_{exp} \quad (\text{H.1})$$

$$\text{- Média do Erro Absoluto (} X_p \text{)} \quad X_p = \frac{1}{N} \sum_i e \quad (\text{H.2})$$

$$\text{- Desvio Padrão (S)} \quad S = \left[\frac{1}{N-1} \sum_i (e - X_p)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{H.3})$$

$$\text{- Erro Padrão (Ep)} \quad Ep = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (\text{H.4})$$

$$\text{- Faixa de Erro (R)} \quad R = e_{max} - e_{min} \quad (\text{H.5})$$

N = número de pontos

Tabela H.5 - Parâmetros da Equação de Wagner para os Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

Ésteres	A	B	C	D
Metil Formato	-11,0397	-1,5817	56,2042	-366,5798
Metil Acetato	-7,4701	1,2848	-3,5621	-1,9453
Metil Propionato	-4,7855	-5,5014	7,3398	-30,2032
Metil Caproato	-15,6645	17,3816	-27,4166	46,6637
Metil Caprilato	-37,7197	70,9585	-119,0961	287,8335
Metil Caprato	-13,0673	11,5045	-23,5650	45,4331
Metil Laurato	-13,6234	13,8581	-29,8687	57,2552
Metil Miristato	2,2177	-22,3488	23,1897	-21,9833
Metil Palmitato	-7,4500	-1,4849	0,2545	-26,5481
Etil Formato	-4,3060	-5,6252	6,5973	-23,4319
Etil Acetato	-7,4841	0,9485	-3,4289	-3,5127
Etil Propionato	-8,4279	2,7788	-6,2720	0,6767
Propil Formato	-31,8701	60,6984	-101,2900	234,6844
Propil Acetato	-7,6946	1,0588	-3,7497	-3,8997
Butil Formato	-6,5118	-1,0044	-4,0832	14,6003

Tabela H.6 - Parâmetros Estatísticos da Regressão não Linear de Dados de Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos para a Equação de Wagner.

Ésteres	X_p (kPa)	S (kPa)	Ep (kPa)	e_{max} (kPa)	e_{min} (kPa)	R (kPa)
Metil Formato	5,09e-3	0,8347	0,2640	1,2364	-1,4175	2,6539
Metil Acetato	-6,09e-6	0,0124	2,43e-3	0,0398	-0,0281	0,0679
Metil Propionato	5,83e-5	0,0322	8,32e-3	0,0485	-0,0916	0,1401
Metil Caproato	8,47e-5	0,0186	4,79e-3	0,0424	-0,0232	0,0656
Metil Caprilato	9,20e-4	0,0373	7,62e-3	0,1038	-0,0649	0,1687
Metil Caprato	8,07e-5	0,0197	4,01e-3	0,0334	-0,0385	0,0719
Metil Laurato	-5,05e-5	0,0165	4,77e-3	0,0379	-0,0245	0,0624
Metil Miristato	1,07e-5	0,0136	3,30e-3	0,0266	-0,0197	0,0463
Metil Palmitato	-1,08e-4	0,0261	0,0106	0,0464	-0,0263	0,0727
Etil Formato	7,85e-5	0,0230	6,38e-3	0,0319	-0,0476	0,0795
Etil Acetato	2,45e-5	2,97e-3	5,25e-4	5,75e-3	-5,99e-3	0,0117
Etil Propionato	6,02e-5	0,0572	0,0143	0,1673	-0,1149	0,2822
Propil Formato	-1,43e-4	0,6482	0,1674	1,3939	-1,3245	2,7184
Propil Acetato	8,47e-5	3,90e-3	7,37e-4	0,0161	-5,56e-3	0,0217
Butil Formato	-3,57e-3	0,3947	0,0930	0,7620	-0,6868	1,4488

Tabela H.7 - Parâmetros da Correlação de Vetere (1991) para os Ácidos Carboxílicos/Graxos.

AG	A	B	C
C-1	-8,5032	2,1864	-2,4888
C-2	-8,9221	2,6783	-4,4208
C-3	-9,4574	3,2800	-7,1944
C-4	-9,7545	3,6269	-9,0540
C-5	-10,1969	4,0610	-11,4461
C-6	-10,2181	4,1909	-12,5339
C-7	-10,3179	4,3640	-13,8811
C-8	-10,5641	4,6373	-15,7755
C-9	-10,2923	4,5381	-15,8009
C-10	-10,1972	4,5761	-16,6062
C-12	-11,1355	5,5171	-23,9952
C-14	-11,7116	6,1883	-30,6302
C-16	-12,0824	6,6793	-36,4196
C-18:0	-12,9023	7,6148	-47,6499

Tabela H.8 - Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ácidos Carboxílicos/Graxos pela Correlação Vetere (1991).

AG	X_p (kPa)	S (kPa)	Ep (kPa)	e_{max} (kPa)	e_{min} (kPa)	R (kPa)
C-1	-1,1660	0,9615	0,1175	2,6905	-2,7641	5,4546
C-2	-1,1465	0,4264	0,0778	-0,1813	-1,6955	1,5142
C-3	-0,7332	1,4604	0,2760	0,1514	-5,2777	5,4291
C-4	-0,2055	1,2071	0,2204	0,6744	-4,2901	4,9645
C-5	-0,2948	0,3376	0,0492	0,1467	-1,8001	1,9468
C-6	0,2808	0,4766	0,0688	1,3324	-1,3421	2,6745
C-7	-0,0355	0,1106	0,0156	0,1406	-0,3008	0,4414
C-8	0,4582	0,7082	0,1056	1,5790	-1,0187	2,5977
C-9	-0,2320	0,2146	0,0339	-0,0494	-0,8815	0,8321
C-10	0,7590	1,2971	0,1956	2,5518	-4,8624	7,4142
C-12	-0,7080	0,9759	0,1367	2,8241	-2,6375	5,4616
C-14	-1,6042	1,7802	0,2851	-9,90e-5	-4,8349	4,8348
C-16	-2,0390	2,1056	0,3611	-9,97e-5	-5,5715	5,5714
C-18:0	-2,3210	2,8234	0,5243	-1,99e-4	-9,0698	9,0696

Tabela H.9 - Parâmetros da Correlação de Vetere (1991) para os Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos.

Ésteres	A	B	C
Metil Formato	-7,7577	2,5345	-4,7944
Metil Acetato	-8,1288	2,7394	-5,6193
Metil Caproato	-9,1486	3,18115	-7,4468
Metil Caprilato	-9,6951	3,3706	-8,0842
Metil Caprato	-10,2135	3,5237	-8,3861
Metil Laurato	-10,6741	3,6359	-8,2728
Metil Palmitato	-11,3128	3,7259	-6,7923
Metil Miristato	-11,0541	3,7058	-7,7246

Tabela H.10 - Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos pela Correlação de Vetere (1991).

Ésteres	X_p (kPa)	S (kPa)	Ep (kPa)	e_{max} (kPa)	e_{min} (kPa)	R (kPa)
Metil Formato	-4,6159	1,2910	0,4083	-3,0735	-6,8424	3,7689
Metil Acetato	-1,4014	0,9920	0,1945	-0,2726	-3,6893	3,4167
Metil Caproato	1,8200	1,2861	0,3321	4,3230	0,1856	4,1374
Metil Caprilato	0,9316	0,3879	0,0792	1,8891	0,2387	1,6504
Metil Caprato	-1,4364	0,9736	0,1987	-0,2774	-3,5390	3,2616
Metil Laurato	-4,1804	2,0813	0,6008	-1,2775	-7,8309	6,5534
Metil Palmitato	-0,7149	0,5282	0,2156	-0,1780	-1,6733	1,4953
Metil Miristato	-4,9499	3,3469	0,8117	-0,9194	-11,1313	10,2119

Tabela H.11 - Parâmetros do Método de Tu (1994) para os Ácidos Carboxílicos/Graxos (Pressão em kPa).

AG	A	B	C	D
C-1	41,0566	-71,1582	16,8126	-2,3332
C-2	-10,7741	-5,2702	-24,9966	3,3622
C-3	-7,2212	-15,2517	-23,5471	3,2894
C-4	-3,7747	-24,9347	-22,1410	3,2187
C-5	-0,4247	-34,3464	-20,7742	3,1500
C-6	2,8384	-43,5139	-19,4430	3,0831
C-7	6,0242	-52,4644	-18,1432	3,0178
C-8	9,1424	-61,2249	-16,8711	2,9539
C-9	12,2027	-69,8226	-15,6226	2,8912
C-10	15,2147	-78,2846	-14,3938	2,8292
C-12	21,1324	-94,9102	-11,9795	2,7081
C-14	26,9729	-111,3188	-9,5967	2,5883
C-16	32,8133	-127,7273	-7,2139	2,4686
C-18:0	38,7310	-144,3529	-4,7996	2,3473

Tabela H.12 - Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ácidos Carboxílicos/Graxos pelo Método de Tu (1994).

AG	X_p (kPa)	S (kPa)	Ep (kPa)	e_{max} (kPa)	e_{min} (kPa)	R (kPa)
C-1	3,9986	5,1462	0,6287	22,5135	0,5055	22,008
C-2	4,4602	5,9330	1,0832	18,1776	-0,8136	18,9912
C-3	1,0113	3,3538	0,6338	12,0394	-1,1777	13,2171
C-4	-0,0244	0,9320	0,1702	3,4398	-0,9781	4,4179
C-5	0,7271	1,6906	0,2466	7,4838	-0,1781	7,3057
C-6	2,3741	2,9266	0,4224	9,0676	6,08e-4	9,0670
C-7	0,0569	0,1290	0,0182	0,2494	-0,2557	0,5051
C-8	2,0916	2,3973	0,3574	7,8933	4,36e-4	7,8929
C-9	-0,2528	0,2644	0,0418	-3,02e-3	-1,0135	1,0105
C-10	0,7940	0,9883	0,1490	2,7054	9,38e-5	2,7053
C-12	0,6274	0,8859	0,1240	2,0347	-1,6605	3,6952
C-14	0,4718	0,7765	0,1243	2,3293	6,80e-5	2,3292
C-16	-0,0895	0,1423	0,0244	0,0426	-0,4645	0,5071
C-18:0	-0,2299	0,5414	0,1005	0,0129	-2,4262	2,4391

Tabela H.13 - Parâmetros do Método de Tu (1994) para os Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos (Pressão em kPa).

Ésteres	A	B	C	D
Metil Formato	43,0915	-67,4665	16,5596	-1,9591
Metil Acetato	50,3194	-80,1562	20,8534	-2,3601
Metil Caproato	59,9207	-107,1305	24,7705	-2,5569
Metil Caprilato	66,2550	-124,9265	27,3547	-2,6868
Metil Caprato	74,2298	-147,3315	30,6083	-2,8503
Metil Laurato	83,6907	-173,9115	34,4681	-3,0442
Metil Palmitato	103,9800	-230,9136	42,7457	-3,4602
Metil Miristato	93,9886	-202,8431	38,4054	-3,2554

Tabela H.14 - Parâmetros Estatísticos para a Predição da Pressão de Vapor de Ésteres de Ácidos Carboxílicos/Graxos pelo Método de Tu (1994).

Ésteres	X_p (kPa)	S (kPa)	Ep (kPa)	e_{max} (kPa)	e_{min} (kPa)	R (kPa)
Metil Formato	-21,3066	1,4929	0,4721	-17,8253	-23,1577	5,3324
Metil Acetato	-0,1616	1,3134	0,2576	0,7510	-4,4623	5,2133
Metil Caproato	3,6818	2,1806	0,5630	7,7522	0,6943	7,0579
Metil Caprilato	3,4976	1,2115	0,2473	6,2314	1,2791	4,9523
Metil Caprato	-0,4760	0,1716	0,0350	-0,1908	-0,7051	0,5143
Metil Laurato	-4,3846	1,8863	0,5445	-1,5672	-7,5100	5,9428
Metil Palmitato	-0,8760	0,6203	0,2532	-0,2315	-1,9919	1,7604
Metil Miristato	-3,2487	1,6286	0,3950	-0,9331	-5,7601	4,827

ANEXO J

Tabela J.1 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO₂ Supercrítico a 200 bar e 50°C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
46	52:3	P O LI P LE S	0,1091 0,1822	0,2913	0,7074
48	50:1	P O P	1,7230	1,7230	1,8424
	50:2	P O O P LI S	0,6855 1,4520	2,1375	3,2726
50	52:1	P O S	18,2490	18,2490	14,6400
	54:2	S O O S LI S	3,6306 3,8444	7,4750	10,5316
52	54:1	P O A	3,2240	51,5431	7,9050
		S O S	48,3191		41,0150
54	56:1	S O A	17,0730	17,0730	19,9020
56	58:1	A O A	1,5081	1,5081	0,1840

Tabela J.2 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO₂ Supercrítico a 250 bar e 50°C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
46	52:3	P O LI P LE S	0,1242 0,2269	0,3511	0,6207
48	50:1	P O P	1,5761	1,5761	2,5407
	52:2	P O O P LI S	0,7939 1,5045	2,2984	3,7013
	54:3	S O LI S LE S O O O	0,7579 0,6921 0,1000	1,5500	0,6220
50	52:1	P O S	19,2450	19,2450	21,0022
	54:2	P LI A S O O S LI S	0,2978 4,8437 4,5899	9,7314	10,9919
52	54:1	P O A S O S	3,8060 58,6668	62,4728	11,6703 48,8509
	56:2	S LI A O O A	1,8167 0,9585	2,7752	

Tabela J.3 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO₂ Supercrítico a 260 bar e 50°C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
46	52:3	P O LI P LE S	1,7317 0,1941	1,9258	1,5275
	54:4	S O LE S LI LI O O LI	0,4376 0,4786 1,4635	2,3797	
48	50:1	P O P	2,2968	2,2968	18,7533
	52:2	P O O P LI S	5,1766 2,5396	7,7162	
	54:3	S O LI O O O	5,7249 2,9167	8,6416	
50	52:1	P O S	15,1837	15,1837	56,7346
	54:2	P LI A S O O S LI S	0,7812 17,1104 4,1972	22,0888	
	56:3	S LE A O LI A	0,1974 1,7608	1,9582	
52	54:1	P O A S S O S O S	4,6708 0,1990 25,0936	29,9634	22,9846
	56:2	S LI A O O A	2,5823 5,2635	7,8458	

Tabela J.4 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Cupuaçu extraído com CO₂ Supercrítico a 300 bar e 50°C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
46	52:3	P O LI P LE S	0,1798 0,1499	0,3297	0,8524
48	50:1	P O P	2,0414	2,0414	3,3146
	52:2	P O O P LI S	1,0770 1,7725	2,8495	4,6001
	54:3	S O LI S LE S O O O	0,9351 0,3900 0,1420	1,4671	1,4743
50	52:1	P O S	21,2439	21,2439	23,9554
	54:2	S O O S LI S	5,6040 4,6112	10,2152	
52	54:1	P O A S O S	3,8790 55,2670	59,1460	12,1262 53,6770
	56:2	S LI A O O A	1,6840 1,0232	2,7072	

Tabela J.5 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Bacuri extraído com CO₂ Supercrítico a 200 bar e 50 C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE	
			TG	Grupo		
42	48:3	PO PO PO	0,0214	0,0214	1,4359	
	50:4	PO PO LI	0,0182	0,0182	0,8507	
	52:5	PO LI LI	0,0051	0,0051		
	54:6	LI LI LI	0,0004	0,0004		
44	48:2	P PO PO	1,1699	1,1711		
		PO P PO	0,0012			
	50:3	P PO LI	0,6642	0,8661		2,9578
		PO P LI	0,0007			2,2222
		PO PO O	0,2012			0,4828
	52:4	P LI LI	0,0942	0,2085		0,8861
		PO O LI	0,1142			0,3355
		LI P LI	0,0001			
54:5	O LI LI	0,0162	0,0162			
46	48:1	P P PO	0,0688	16,0476		
		P PO P	15,9788			
	50:2	P P LI	0,0195	11,9177		
		P PO O	7,3294			
		P LI P	4,5365			
		PO P O	0,0078			
		PO PO S	0,0245			
	52:3	P O LI	2,0809	2,7273		
		PO O O	0,6303			
		PO LI S	0,0139			
		O P LI	0,0022			
	54:4	S LI LI	0,0019	0,1808		
		O O LI	0,1789			

Tabela J.5- Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE		
			TG	Grupo			
48	48:0	P P P	0,9400	0,9400	1,5127 16,1310 51,3104		
		P P O	0,2156	50,9384			
		P P O S	0,6694				
		P O P	50,0534				
	52:2	P O O	11,4816	11,8251			
		P L I S	0,1900				
		P O O S	0,1535				
	54:3	S O L I	0,0435	0,7017			
		O O O	0,6582				
	50	50:0	P P S	0,0590		0,0590	0,4359 0,4433 0,2559
			P S O	0,0090		2,1129	
		P O S	2,0969				
S P O S		0,0070					
54:2		S O O	0,2404	0,2425			
		S L I S	0,0019				
		O S O	0,0002				

Tabela J.6. - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Bacuri extraído com CO₂ Supercritico a 250 bar e 50° C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
42	48:3	PO PO PO	0,0056	0,0056	0,3795
	50:4	PO PO LI	0,0053	0,0053	
	52:5	PO LI LI	0,0017	0,0017	
44	48:2	P PO PO	0,6186	0,6189	
		PO P PO	0,0003		
	50:3	P PO LI	0,3939	0,4517	
		PO P LI	0,0002		
		PO PO O	0,0576		
52:4	P LI LI	0,0627	0,0994		
	PO O LI	0,0367			
54:5	O LI LI	0,0058	0,0058		
46	48:1	P P PO	0,0342	17,0757	
		P PO P	17,0415		
	50:2	P P LI	0,0108	9,6879	
		P PO O	4,2366		
		P LI P	5,4261		
		PO P O	0,0021		
		PO PO S	0,0123		
	52:3	P O LI	1,3489	1,5547	
		PO O O	0,1974		
		PO LI S	0,0078		
		O P LI	0,0006		
	54:4	S LI LI	0,0012	0,0640	
O O LI		0,0628			

Tabela J.6 - Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
48	48:0	P P P	0,9428	0,9428	60,4535 0,8463
	50:1	P P O	0,1172	59,1512	
		P P O S	0,6798		
		P O P	58,3542		
52:2	P O O	7,2533	7,5542		
	P L I S	0,2164			
	P O O S	0,0845			
54:3	S O L I	0,0269	0,2522		
	O O O	0,2253			
50	50:0	P P S	0,0564	0,0564	2,2130
	52:1	P O S	2,3279	2,3279	
	54:2	S O O	0,1446	0,1446	

Tabela J.7 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Bacuri extraído com CO₂ Supercrítico a 260 bar e 50 C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
44	48:2	P PO PO	0,1976	0,1976	0,4138 0,3369 0,2856
	50:3	P PO LI	0,1456	0,1501	
		PO PO O	0,0045		
	52:4	P LI LI PO O LI	0,0268 0,0033	0,0301	
54:5	O LI LI	0,0006	0,0006		
46	48:1	P P PO	0,0092	20,3249	0,9286 5,1321 12,0781 1,5536 10,6327
		P PO P	20,3157		
	50:2	P P LI	0,0034	8,7387	
		P PO O	1,2480		
		P LI P	7,4842		
		PO P O	0,0001		
		PO PO S	0,0030		
	52:3	P O LI	0,4597	0,4762	
		PO O O	0,0143		
		PO LI S	0,0022		
54:4	S LI LI	0,0004	0,0057		
	O O LI	0,0053			
48	48:0	P P P	0,9551	0,9551	64,4595
	50:1	P P O	0,0293	64,8088	
		P PO S	0,6289		
		P S PO	0,0002		
		P O P	64,1504		

Tabela J.7 - Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
	52:2	P S LI P O O P LI S PO O S O P O	0,0001 1,9705 0,2317 0,0193 0,0002	2,2218	3,8846
	54:3	S O LI O O O	0,0071 0,0151	0,0222	
50	50:0	P P S	0,0443	0,0443	0,2945
	52:1	P S O P O S S PO S	0,0009 1,9860 0,0048	1,9917	
	54:2	S O O S LI S	0,0305 0,0017	0,0322	

Tabela J.8 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Bacuri extraído com CO₂ Supercrítico a 300 bar e 50°C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
44	48:2	P PO PO	0,6147	0,6147	0,5051 0,3500 0,5261 0,2968 0,2653
	50:3	P PO LI	0,4070	0,4735	
		PO P LI	0,0002		
		PO PO O	0,0663		
52:4	P LI LI PO O LI	0,0673 0,0439	0,1112		
54:5	O LI LI	0,0072	0,0072		
46	48:1	P P PO	0,0366	15,7545	1,3582 0,8304 6,2034 0,5584 9,0516 1,2295 14,5229
		P PO P	15,7179		
	50:2	P P LI	0,0121	9,7613	
		P PO O	4,5279		
P LI P		5,2054			
52:3	PO P O	0,0026	1,7536		
	PO PO S	0,0133			
	P O LI	1,4995			
	PO O O	0,2445			
54:4	PO LI S	0,0088	0,0823		
	O P LI	0,0008			
	S LI LI	0,0014			
48	48:0	O O LI	0,0809	0,9380	61,8854
		P P P	0,9380		
	50:1	P P O	0,1351	58,7307	
		P PO S	0,6819		
		P S PO	0,0015		
P O P	57,9122				

Tabela J.8- Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
	52:2	P S LI	0,0005	8,6704	0,2920
		P O O	8,3411		
		P LI S	0,2258		
		PO O S	0,0982		
		O P O	0,0048		
	54:3	S O LI	0,0325	0,3328	
		O O O	0,3003		
50	50:0	P P S	0,0610	0,0610	2,1249
	52:1	P S O	0,0058	2,5254	
		P O S	2,5123		
		S PO S	0,0073		
	54:2	S O O	0,1809	0,1834	
		S LI S	0,0024		
O S O		0,0001			

Tabela J.9 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Palmiste extraído com CO₂ Supercrítico a 150 bar e 50° C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
30	30:0	CI CI M CI C L C C C	0,1075 0,6105 0,0087	0,7267	0,2436 1,4026
	34:2	CI LI CI	0,0015		
32	32:0	CI CI P CI C M CI L L C C L	0,0512 0,2276 3,7434 0,3231	4,3453	7,2001
	34:1	CI CI O CI O CI	0,0173 0,0103		
34	34:0	CI CI S CI C P CI L M C C M C L L	0,0184 0,1085 2,7917 0,1204 3,9631	7,0021	10,6201
	36:1	CI C O CI O C	0,0366 0,0219		
36	36:0	CI C S CI L P CI M M C C P C L M L L L	0,0390 1,3310 0,5204 0,0574 2,9555 16,2002	21,1035	27,2159
38	38:0	CI L S CI M P C L P C M M L L M	0,4793 0,4963 1,4091 0,5510 18,1223	21,0580	19,8047

Tabela J.9 - Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
40	40:0	C L S C M P L L P L M M	0,5075 0,5254 8,6401 6,7574	16,4304	4,4358 8,4844
	42:1	L L O L O L	2,9208 1,7490	4,6698	4,3468
42	42:0	L L S L M P M M M	3,1119 6,4433 0,8399	10,3952	3,4972 2,3506
	44:1	L M O L O M	2,1782 1,3044	3,4826	3,3349
44	44:0	L M S L P P M M P	2,3207 1,5360 1,2013	5,0580	1,0673 0,9776
	46:1	L P O L O P M M O M O M	1,0385 0,6218 0,4061 0,2431	2,3095	1,5687
46	46:0	L P S M M S M P P	1,1091 0,4326 0,5727	2,1144	2,1004
	48:1	L S O L O S M P O M O P	0,3740 0,2239 0,3872 0,2318	1,2169	1,3493

Tabela J.10 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Palmiste extraído com CO₂ Supercrítico a 200 bar e 50° C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
30	30:0	CI CI M CI C L C C C	0,0713 0,4504 0,0069	0,5286	1,2805
32	32:0	CI C M CI L L C C L	0,1731 2,9537 0,2732	3,400	7,0161
34	34:0	CI C P CI L M C C M C L L	0,0873 2,2713 0,1050 3,5841	6,0477	10,4612
36	36:0	CI L P CI M M C L M L L L	1,1452 0,4366 2,7560 15,6693	20,0071	26,6855
38	38:0	CI L S CI M P C L P C M M L L M	0,4040 0,4403 1,3897 0,5298 18,0738	20,8376	17,5399

Tabela J.10 - Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
40	40:0	C L S C M P L L P L M M	0,4902 0,5343 9,1134 6,9490	17,0869	4,9546 8,2299
	42:1	L L O L O L	3,2467 2,0715		5,3182
42	42:0	L L S L M P M M M	3,2149 7,0079 0,8905	11,1133	3,6931 2,6308
	44:1	L M O L O M	2,4966 1,5929		4,0895
44	44:0	L M S L P P M M P	2,4739 1,7668 1,3472	5,5879	0,5278 1,3739
	46:1	L P O L O P	1,2589 0,8032		2,0621
46	46:0	L P S M M S M P P	1,2465 0,4752 0,6793	2,4010	3,8393
	48:1	L S O L O S M P O M O P	0,4440 0,2833 0,4840 0,3088		1,5201

Tabela J.11 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Palmiste extraído com CO₂ Supercrítico a 250 bar e 50°C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
30	30:0	CI CI M CI C L	0,0375 0,2893	0,3268	0,2127
32	32:0	CI C M CI L L C C L	0,1140 2,0608 0,2194	2,3942	1,3038
34	34:0	CI CI S CI C P CI L M C C M C L L	0,0084 0,0620 1,6244 0,0864 3,1261	4,9073	6,7737
36	36:0	CI L P CI M M C L M L L L	0,8833 0,3201 2,4641 14,8448	18,5123	10,4506
38	38:0	CI L S CI M P C L P C M M L L M	0,3644 0,3481 1,3399 0,4855 17,5518	20,0897	26,3381

Tabela J.11- Continuação

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
40	40:0	CI M S C L S C M P L L P L M M	0,1436 0,5528 0,5280 9,5443 6,9175	17,6862	17,0776
	42:1	L L O L O L	2,8299 2,9503	5,7802	4,4377
42	42:0	L L S L M P M M M	3,9382 7,5232 0,9087	12,3701	8,5030 4,8037 3,5771
	44:1	L M O L O M	2,2306 2,3256	4,5562	2,9647
44	44:0	L M S L P P M M P	3,1042 2,0454 1,4825	6,6321	3,9555 1,8124 1,4560
	46:1	L P O L O P	1,2130 1,2646	2,4776	2,4807
46	46:0	L P S M M S M P P	1,6900 0,6117 0,8061	3,1078	1,7856 1,6558
48	48:0	L S S M P S P P P	0,3482 0,6652 0,1461	1,1595	0,4113

Tabela J.12 - Composição em Triglicerídios (% molar) do Óleo de Maracujá extraído com CO₂ Supercrítico a 260 bar e 60 C.

NP	Grupo	Triglicerídios (TG)	Cálculo Estatístico		CLAE
			TG	Grupo	
40	52:6	P LE LE	0,0010	0,0010	0,7990
	54:7	O LE LE LI LI LE	0,0014 0,7459	0,7473	
42	52:5	P LI LE	0,2759	0,2759	1,0043
	54:6	S LE LE O LI LE LI LI LI	0,0002 0,3881 32,3048	32,6931	0,1073 1,3221 58,2861
44	50:3	P LE P	0,0191	0,0191	1,6039 12,3712 8,4792
	52:4	P O LE P LI LI	0,0718 17,9249	17,9967	
	54:5	S LI LE O O LE O LI LI	0,0696 0,0505 25,2178	25,3379	
46	50:2	P LI P	2,4865	2,4865	2,7580
	52:3	P O LI P LE S	9,3286 0,0096	9,3382	9,3499
	54:4	S O LE S LI LI O O LI	0,0181 4,5242 6,5620	11,1043	3,9190