



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

HERMANN DA SILVA VARGENS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE
CORRENTES LÍQUIDAS DE PRODUTOS NATURAIS EM
COLUNAS EM CONTRACORRENTE USANDO DIÓXIDO DE
CARBONO SUPERCRÍTICO**

**BELÉM/PA
2011**

HERMANN DA SILVA VARGENS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE
CORRENTES LÍQUIDAS DE PRODUTOS NATURAIS EM
COLUNAS EM CONTRACORRENTE USANDO DIÓXIDO DE
CARBONO SUPERCRÍTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos

ORIENTADORES: Prof^ª. Dra. Marilena Emmi Araújo
Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado

BELÉM/PA
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Vargens, Hermann da Silva

Modelagem e simulação do fracionamento de correntes líquidas de produtos naturais em colunas em contracorrentes usando dióxido de carbono supercrítico/ Hermann da Silva Vargens; orientadores, Marilena Emmi Araújo e Nélio Teixeira Machado._ Belém - 2012

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Extração com fluidos supercríticos 2 . Termodinâmica 3. Modelos matemáticos 4. Óleos vegetais I. Título

CDD 22.ed. 660.284248

HERMANN DA SILVA VARGENS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO DE CORRENTES
LÍQUIDAS DE PRODUTOS NATURAIS EM COLUNAS EM CONTRACORRENTE
USANDO DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____
CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Marilena Emmi Araújo (FEQ/ITEC/UFPA - Orientadora)

Prof. Dr. Ing. Nélio Teixeira Machado (FEQ/ITEC/UFPA - Membro)

Prof. Dr. Denilson Luz da Silva (FEQ/ITEC/UFPA - Membro)

Profª. Dra. Geormenny Rocha dos Santos (FEQ/ITEC/UFPA - Suplente)

DEDICATÓRIA

**À minha família que, mesmo longe,
tem fornecido todas as bases para
que meus sonhos se realizem.**

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo, que é a Rocha Inabalável, a qual eu me sustento.

Aos meus queridos pais, José e Valmira, por todo o amor, expresso em conselhos e direção, que tem me conduzido pelo lado bom da vida.

Ao meu irmão, Renan, por todo o apoio e companhia nesses últimos anos, e que agora busca seu caminho em outros lugares.

Aos meus pais em Belém, Nilton e Zária, e meus primos Mateus e Poliana, sem os quais eu nunca seria Eng. Químico.

A minha linda namorada, Larissa Galvão, pela fidelidade e carinho, sem a qual, eu sequer teria iniciado este curso de Mestrado. Amor, valeu a pena!

A minha amada Igreja Batista Equatorial, que tem me acolhido durante todos esses anos em Belém, esteja eu perto, ou longe.

A amigos sinceros, Raiza, Laiza, Preta, Cleber, Felipe, Luís Henrique, Raquel, Carlos Jr., Evilacio.

A todos os meus primos e primas.

A minha professora e orientadora Marilena Emmi Araújo, que direcionou, corrigiu, supervisionou e melhorou este trabalho com ideias iluminadas, e que me forneceu uma nova visão sobre o meio acadêmico e o tipo de futuro profissional que desejamos pra nós mesmos.

Obrigado, professora!

Ao professor Nélio Machado, pelos orientações que a sua experiência me proporcionou ao longo deste curso.

Aos meus colegas de laboratório, Adina, por me ajudar a montar os slides, Sílvio, Andréa, Marcelene, Marcelo, Dyenni, Alberto (o japa) pelas brincadeiras e apoio nessa caminhada e especialmente Fernando, por todas as horas dedicadas a trocar suas experiências termodinâmicas com o PE e EDEFLASH em busca de melhores correlações para o CO_2/α -tocoferol. Que sistema difícil!

Aos meus colegas de trabalho, principalmente as minhas chefes Ormindá e Arlete, que foram tão compreensíveis com meus difíceis horários!!

Aos meus colegas de trabalho, principalmente as minhas chefes Ormindá e Arlete, que foram tão compreensíveis com meus difíceis horários!!

A todos, que de alguma forma colaboraram com uma palavra de apoio pra que esse dia finalmente chegasse.

“Porque Deus amou o mundo de tal maneira que deu o seu Filho unigênito, para que todo aquele que nele crê não pereça, mas tenha a vida eterna. Porque Deus enviou o seu Filho ao mundo, não para que condenasse o mundo, mas para que o mundo fosse salvo por ele. Quem crê nele não é condenado; mas quem não crê já está condenado, porquanto não crê no nome do unigênito Filho de Deus.”

João 3:16-18

RESUMO

Potenciais aplicações da tecnologia com fluidos supercríticos relacionadas a produtos naturais têm sido estudados nas últimas duas décadas. Este trabalho teve como objetivo o estudo da modelagem termodinâmica e simulação do processo de fracionamento de correntes líquidas da indústria de óleos vegetais e de seus subprodutos em colunas em contracorrente empregando o CO₂ supercrítico como solvente, conforme as seguintes etapas: avaliação da capacidade de correlação das equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), com diferentes regras de mistura, de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários de constituintes relacionados a óleos vegetais (ácidos graxos, triglicérides, esqualeno, α -tocoferol, estigmasterol) em CO₂ supercrítico, empregando os programas computacionais PE e EDEFFLASH; predição de dados de equilíbrio líquido-gas de sistemas multicomponentes em CO₂ supercrítico, baseados nas composições do óleo de oliva bruto (OOB) e do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), publicados na literatura, utilizando os melhores parâmetros de interação binária determinados previamente para a determinação dos coeficientes de distribuição, seguido da análise da separação em um único estágio; na terceira etapa deste trabalho estudou-se o processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) e do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) em colunas em contracorrente, utilizando o CO₂ supercrítico como solvente, através dos balanços de massa e energia dos processos utilizando o simulador Aspen Hysys. Foram elaborados diferentes fluxogramas dos processos incluindo a etapa de separação do solvente (CO₂), por despressurização das correntes de extrato e refinado. Os fluxogramas foram simulados empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura Redlich-Kwong-Aspen, com dois parâmetros de interação binária, através da opção de interface do Aspen Properties com o simulador Aspen Hysys. Para a maioria dos sistemas binários estudados não houve diferenças entre os ajustes realizados empregando as regras de mistura com dois parâmetros e regra de mistura com três parâmetros (MKP) de interação binária. As equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura com dois parâmetros de interação binária modelaram adequadamente o equilíbrio líquido-gas de ambas as misturas OOB e DDOS em CO₂ supercrítico. Na simulação realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que os experimentos de desacidificação do OOB, publicados na literatura, foram obtidos um melhor rendimento de extração de 96,76% contra 86,1% experimental e menor perda de óleo neutro (0,49%) contra 11,97% experimental. O melhor resultado para o fracionamento do DDOS foi

obtido na simulação 11, a 350 bar e S/F=3, com aos seguintes resultados: de 100 kg de alimentação foi obtido 9,37 kg com 78,39% de ácido linoléico, acompanhado de 9,8% de ácido oleico, 2% de α -tocoferol, 3,4% de esqualeno e somente 0,5% de estigmasterol. As simulações da desacidificação OOB e do fracionamento do DDOS, reproduziu resultados experimentais de coluna em contracorrente, além de apresentarem melhores combinações de parâmetros (pressão, temperatura, relação de fluxo solvente/alimentação), necessários para a otimização dos processos.

Palavras-chave: Aspen Hysys, dióxido de carbono, óleo vegetal, equação de estado

ABSTRACT

Potential applications of technology with supercritical fluids related to natural products have been studied for the past two decades. This work aimed to study the thermodynamic modeling and simulation of the fractionation process of liquid streams in the vegetable oil industry and its byproducts in countercurrent columns using supercritical CO₂ as a solvent with the following steps: evaluate the capacity of correlation of the equations Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR), with different mixing rules and experimental data phase equilibria of binary systems of components related to vegetable oils (fatty acids, triglycerides, squalene, α -tocopherol, stigmaterol and fatty acid esters) in supercritical CO₂ using the computer programs EDEFLASH and PE; prediction data of gas-liquid equilibrium of multicomponent systems in supercritical CO₂ based on compositions of crude olive oil (OOB) and deodorization distillate of soybean oil (DDOS), published in the literature using the best binary interaction parameters determined previously for the determination of distribution coefficients, followed by analysis of single-stage separation, third stage in this work we studied the process of deacidification of olive oil crude (OOB) and the fractionation of deodorization distillate of soybean oil (DDOS) in countercurrent columns, using supercritical CO₂ as solvent, through the mass and energy balances for processes using Aspen Hysys simulator. They have developed different flowcharts of procedures including the step of solvent-separation (CO₂), by depressurization of the currents of extract and raffinate, employing a set of vessels flash. The flowcharts were simulated using the equation of Soave-Redlich-Kwong with the mixing rules of Redlich-Kwong-Aspen with two binary interaction parameters through the option interface with the simulator Aspen Properties Aspen Hysys. For most binary systems studied, there were no differences between the adjustments made using the mixing rules with two parameters and mixing rule with three parameters (MKP) binary interaction. The equations PR and SRK combined with the mixing rule with two binary interaction parameters modeled adequately the gas-liquid equilibrium of both mixtures OOB and DDOS in supercritical CO₂. In the simulation performed under the same conditions of pressure, temperature, same composition, relation S / F and number of trays (10), of the deacidification of the OOB experiments published in the literature we obtained a better extraction yield of 96.76% against experimental 86.1% and less loss of neutral oil (0.49%) against experimental 11.97%. The best result for the fractionating of the DDOS was obtained in the simulation 11 at 350 bar and S/F = 3, with the following results: 100 kg of feed was obtained 9.37 kg to 78.39% linoleic acid, together of 9.8% of oleic acid, 2% α -tocopherol,

3.4% squalene and only 0.5% of stigmaterol. The deacidification of OOB and DDOS fractionation reproduced experimental results of countercurrent column, and offered the best combinations of parameters (pressure, temperature, flow ratio solvent/feed) required for process optimization.

Keywords: Aspen Hysys, carbon dioxide, vegetable oil, equation of state

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução da produção mundial de óleos (milhões de toneladas).....	25
Tabela 2 – Evolução da produção mundial de óleos vegetais de acordo com o país	26
Tabela 3 - Evolução da produção brasileira de óleo de soja (mil toneladas)	26
Tabela 4 - Composição química aproximada do DDOS	29
Tabela 5 - Parâmetros empregados para as principais equações de estado	44
Tabela 6 - Métodos usados para estimar as propriedades críticas dos componentes puros (Adaptado de ARAÚJO e MEIRELES, 2000)	57
Tabela 7 - Funções Objetivo.....	61
Tabela 8 - Faixas de Temperatura e Pressão estudadas: Triglicerídeos	69
Tabela 9 - Faixas de Temperatura e Pressão estudadas: Componentes Minoritários.....	69
Tabela 10 - Faixas de Temperatura e Pressão estudadas: Ácidos Graxos.....	69
Tabela 11 - Propriedades termofísicas do Dióxido de Carbono	70
Tabela 12 - Propriedades termofísicas dos Triglicerídeos.....	70
Tabela 13 - Propriedades termofísicas de componentes minoritários	71
Tabela 14 - Propriedades termofísicas dos Ácido Graxos.....	71
Tabela 15 - Composição do Sistema Modelo (%massa)	74
Tabela 16 - Composição do Destilado da Desodorização de Óleo de Soja (DDOS) (%massa)	75
Tabela 17- Propriedades termofísicas dos componentes puros utilizados neste trabalho	76
Tabela 18 - Parâmetros de interação binária utilizados para o cálculo do ELV dos sistemas multicomponentes (calculados neste trabalho).....	77
Tabela 19 - Condições operacionais e parâmetros de processo.....	80
Tabela 20 - Condições operacionais e parâmetros de processo.....	80
Tabela 21 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Triglicerídeo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática	86
Tabela 22 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Triglicerídeo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro.....	87

Tabela 23 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Triglicerídeo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Mathias-Klotiz-Prausnitz.....	88
Tabela 24 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Triglicerídeo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.....	89
Tabela 25 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Triglicerídeo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro	89
Tabela 26 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Triglicerídeo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura AspenHysys.....	90
Tabela 27 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Ácido Graxo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.	98
Tabela 28 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Ácido Graxo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro	99
Tabela 29 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Ácido Graxo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Mathias-Klotiz-Prausnitz.....	100
Tabela 30 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Ácido Graxo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.....	100
Tabela 31 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Ácido Graxo, determinado pelo	

programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro	101
Tabela 32 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Ácido Graxo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura AspenHysys.....	101
Tabela 33 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Componente Minoritário, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.....	107
Tabela 34 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Componente Minoritário, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.....	108
Tabela 35 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Componente Minoritário, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Mathias-Klotiz-Praunstiz.....	109
Tabela 36 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Componente Minoritário, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática	110
Tabela 37 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Componente Minoritário, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática	111
Tabela 38 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO ₂ /Componente Minoritário, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura AspenHysys	111
Tabela 39- Condições operacionais iniciais das simulações do processo de desacidificação do OOB (simulações S1, S3, S6).....	123
Tabela 40 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1).....	126
Tabela 41 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1).....	126

Tabela 42 - Resultados da Simulação 3 (PLANTA 2)	129
Tabela 43 - Parâmetros do Processo de Desacidificação do Óleo de Oliva Bruto (OOB).....	131
Tabela 44 - Condições operacionais iniciais das simulações do processo de fracionamento do DDOS (simulações 10 e 11)	132
Tabela 45 - Resultados da simulação 10 (PLANTA 3).....	136
Tabela 46 - Resultados da simulação 11 (PLANTA 3).....	137
Tabela 47 - Parâmetros do Processo de Fracionamento do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja(DDOS).....	138
Tabela 48 - Valores dos coeficientes de distribuição preditos para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂	162
Tabela 49 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1).....	163
Tabela 50 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1).....	164
Tabela 51 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1).....	165
Tabela 52 - Resultados da simulação 3 (PLANTA 2).....	166
Tabela 53 - Resultados da simulação 3 (PLANTA 2).....	167
Tabela 54 - Resultados da simulação 3 (PLANTA2).....	168
Tabela 55 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1).....	169
Tabela 56 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1).....	170
Tabela 57 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1).....	171
Tabela 58 - Resultados da SIMULAÇÃO 10 (PLANTA 3)- DDOS	172
Tabela 59 - Resultados da SIMULAÇÃO 10 (PLANTA 3)	173
Tabela 60 - Resultados da SIMULAÇÃO 10 (PLANTA 3)	174
Tabela 61 - Resultados da SIMULAÇÃO 11 (PLANTA 3)	175
Tabela 62 - Resultados da SIMULAÇÃO 11 (PLANTA 3)	176
Tabela 63 - Resultados da SIMULAÇÃO 11 (PLANTA 3)	177

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processamento de óleo de soja: (1) prensagem, (2) extração com hexano, (3) refino, (4) branqueamento e (5) desodorização. Fonte: Adaptado de Mendes et al. (2002)	27
Figura 2 - Interface líquida e vapor do fluido na região de duas fases.....	31
Figura 3 - Fluido Supercrítico	31
Figura 4 - Diagrama PxV mostrando as Regiões Líquida, Vapor, Duas Fases e Supercrítica .	31
Figura 5 - Diagrama PxT de uma subst'ancia pura mostrando as Regiões Líquida, Vapor, Duas Fases e Supercrítica	31
Figura 6 - Esquema de um processo de extração em contracorrente. (Adaptado de Brunner, 2009).....	33
Figura 7 - Esquema de Vaso Separador Flash.....	58
Figura 8 - Equações, Regras de Misturas e <i>Software</i> utilizados para ajustar os parâmetros de interação binária	72
Figura 9 – Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Tricaprilina a 333,15 K (EDEFFLASH).	92
Figura 10 – Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Tricaprilina a 353,15 K (EDEFFLASH).	92
Figura 11- Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Triestearina a 333,15 K (EDEFFLASH).	93
Figura 12 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Triestearina a 353,15 K (EDEFFLASH).	93
Figura 13 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /Triestearina a 333,15 K (PE).	94
Figura 14 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /Triestearina a 353,15 K(PE).	94
Figura 15 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com as regras de mistura quadrática e AspenHysys para o sistema CO ₂ /Trilaurina a 353,15 K (EDEFFLASH).	95
Figura 16 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Trioleina a 333,15 K (PE).	95
Figura 17 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /Trioleina a 353,15 K (PE).....	96

Figura 18 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /Tripalmitina a 353,15 K (PE).....	96
Figura 19 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Tripalmitina a 333,15 K (EDEFFLASH).....	97
Figura 20 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Tripalmitina a 353,15 K (EDEFFLASH).....	97
Figura 21 - ELV predito com a equação PR combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e AspenHysys para o sistema CO ₂ /Ácido Linoleico a 313,15 K (EDEFFLASH).....	102
Figura 22 - ELV predito com a equação PR combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e AspenHysys para o sistema CO ₂ /Ácido Linoleico a 323,15 K (EDEFFLASH).....	103
Figura 23 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO ₂ /Ácido Linoleico a 333,15 K (PE).....	103
Figura 24 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /Ácido Oleico a 313,15 K (PE).....	104
Figura 25 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /Ácido Oleico a 333,15 K (PE).....	104
Figura 26 – ELV predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO ₂ /Ácido Palmítico a 373,15 K (PE) .	105
Figura 27 - ELV predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO ₂ /Ácido Palmítico a 423,15 K (PE) .	105
Figura 28 - ELV predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO ₂ /Ácido Palmítico a 473,15 K(PE)	106
Figura 29 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e AspenHysys para o sistema CO ₂ /Ácido Palmítico a 473,15 K (EDEFFLASH).....	106
Figura 30 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /α-tocoferol a 313,15 K (PE).....	112
Figura 31 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO ₂ /α-tocoferol a 333,15 K (PE).....	113
Figura 32 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /α-tocoferol a 353,15 K (EDEFFLASH).....	113

Figura 33 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Esqualeno a 313,15 K (EDEFFLASH)	114
Figura 34 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Esqualeno a 333,15 K (EDEFFLASH)	114
Figura 35 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Esqualeno a 343,15 K (EDEFFLASH)	115
Figura 36 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO ₂ /Esqualeno a 353,15 K (PE).	115
Figura 37 - Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ a 338K.	118
Figura 38 - Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ a 353K	118
Figura 39 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ na isoterma 338 K.	119
Figura 40 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ na isoterma 353 K	119
Figura 41 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ na isoterma 338 K.	120
Figura 42 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ na isoterma 353 K.	120
Figura 43 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ na isoterma 338 K.	121
Figura 44 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO ₂ na isoterma 353 K.	121
Figura 45- Fluxograma do processo de desacidificação do OOB para as simulações 1 e 6 (PLANTA 1).....	123
Figura 46 - Fluxograma do processo de desacidificação do OOB (com reciclo de CO ₂) para as simulações 1 e 6 (PLANTA 1)	124
Figura 47 - Representação esquemática da unidade experimental de extração supercrítica em coluna em contracorrente de FORNARI et al. (2008).....	124
Figura 48 - Representação esquemática da simulação do processo de extração supercrítica em coluna em contracorrente de FORNARI et al. (2007).....	125
Figura 49 - Fluxograma do processo de desacidificação do OOB para as simulações 3,4 e 5 (PLANTA 2).....	127

Figura 50 - Fluxograma do processo de desacidificação do OOB (com reciclo de CO ₂) para a simulação 3 (PLANTA 2).....	128
Figura 51 - Representação esquemática da simulação do processo de extração supercrítica em coluna em contracorrente de FORNARI et al. (2008).....	128
Figura 52 - Fluxograma do processo de fracionamento do DDOS para as simulações 10 e 11	133
Figura 53 - Fluxograma do processo de fracionamento do DDOS (com reciclo de CO ₂) para as simulações 10 e 11 (PLANTA 3 com reciclo A).....	133
Figura 54 - Fluxograma do processo de fracionamento do DDOS (com reciclo de CO ₂) para a simulação 11 (PLANTA 3 com reciclo B)	134

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$a = a_m = a_{ii} = a_{ij}$	Parâmetro do termo atrativo da equação de estado ($\text{bar.cm}^6/\text{g.mol}^2$)
$b = b_m = b_{ii} = b_{ij}$	Parâmetro do termo repulsivo da equação de estado ($\text{cm}^3/\text{g.mol}$)
F	Massa ou vazão mássica da alimentação
f_i	Fugacidade do componente i na fase líquida e fase vapor
K	Temperatura em Kelvin
K_i	Coeficiente de distribuição da espécie i , em massa
K_i	Coeficiente de distribuição da espécie i
K_{ij}, l_{ij}	Parâmetros de interação binária entre as substâncias i e j
L	Massa da fase líquida que deixa o vaso <i>Flash</i>
M	Massa molar (g/mol)
MPa	Pressão em mega Pascal
n	Número de pontos experimentais
$^{\circ}\text{C}$	Temperatura em graus Celcius
P	Pressão
P_c	Pressão Crítica
R	Constante universal dos gases
R	Vazão mássica no Refinado
T	Temperatura
T_b	Temperatura de ebulição
T_c	Temperatura Crítica
V	Voltume
V	Massa da fase vapor que deixa o vaso <i>Flash</i>
V_c	Volume Crítico
VPL	Teor de óleo solubilizado no solvente
$\%$	Erro médio absoluto da fase líquida
x_i	Fração mássica da espécie i na fase líquida
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida, calculada e experiemental
\bar{X}_m	Média do erro relativo da estimativa de todas as frações molares
$y\%$	Erro médio absoluto da fase vapor
$Y(\%)$	Rendimento da Extração
y_i	Fração mássica da espécie i na fase vapor
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor, calculada e experimental
Z	Fator de compressibilidade
z_i	Fração molar do componente i

Letras Gregas

α	Fator de separação
ξ	Fração molar da fase líquida ou vapor, experimental e calculada
ϕ_i	Coeficiente de fugacidade da espécie i na fase vapor
ϕ_i	Coeficiente de fugacidade da espécie i na fase líquida
ϕ_i	Fator acêntrico
σ_{ij}	Parâmetro de interação binária entre a substância i e j

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	22
2 – OBJETIVOS	24
2.1 – OBJETIVO GERAL	24
2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3 – CONTEXTUALIZAÇÃO	25
3.1 – ÓLEOS VEGETAIS	25
3.1.1 – Refino do Óleo Bruto: Desodorização e Desacidificação	27
3.1.2 – Composição do Destilado Desodorizado de Óleo de Soja	28
3.2 – FLUIDO SUPERCRÍTICO	30
3.2.1 – Extração com Fluido Supercrítico em contracorrente.....	32
3.2.2 – Aplicação da Extração com Fluido Supercrítico a Produtos Naturais.....	34
3.2.3 - Simulação do Fracionamento de Produtos Naturais Empregando Dióxido de Carbono Supercrítico	37
4 - EQUILÍBRIO DE FASES	40
4.1 –TRATAMENTO TEÓRICO	41
4.2 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	41
4.3 – EQUAÇÕES DE ESTADO	42
4.3.1 – Cálculo do Equilíbrio de Fases de Misturas empregando Equações de Estado ...	50
4.3.2 - Regras de mistura e Regras combinadas	50
4.4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	55
4.4.1 – Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras	56
4.4.2 – Ajuste dos dados experimentais de ELV	58
4.4.3 – O Programa EDEFLASH	61
4.4.4 – O Programa PE 2000.....	62
4.5 – CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES.....	63
4.5.1 – Sistemas Binários.....	63
4.5.2 – Sistemas Multicomponentes	65
5 – MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	68
5.1 – EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS.....	68
5.2 - PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DAS SUBSTÂNCIAS PURAS.....	70
5.3 – CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO.....	71
5.4 – SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO EM UM ÚNICO ESTÁGIO	73
5.4.1 – Predição do Equilíbrio de Fases dos Sistemas Multicomponentes	74
5.4.2 – Determinação dos Coeficiente de Distribuição	77
5.5 – SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO EM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS	79
5.5.1 – Condições Operacionais Utilizadas nas Simulações	79
5.5.2 – Pacotes Termodinâmicos	81
5.5.3 – Equipamentos e Dispositivos Auxiliares.....	82
5.5.4 – Parâmetros de Processo para a Análise das Simulações.....	83

6 – RESULTADOS	85
6.1 – CORRELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES	85
6.1.1 – CO₂/Triglicerídeos	86
6.1.2 – CO₂/Ácidos Graxos	98
6.1.3 – CO₂/Componentes Minoritários	107
6.2 – ANÁLISE DA SEPARAÇÃO EM ÚNICO ESTÁGIO	116
6.2.1 – Sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO₂	116
6.3 - SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO EM COLUNA EM CONTRACORRENTE	122
6.3.1 – Simulação da Desacidificação do Óleo de Oliva Bruto (OOB)	122
6.3.2 – Simulação do Fracionamento do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS)	132
7 – CONCLUSÕES	139
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
ANEXOS	162

1 – INTRODUÇÃO

As aplicações nas indústrias químicas, de alimentos e farmacêuticas dos processos de extração, purificação e/ou fracionamento de produtos naturais são áreas importantes para pesquisas empregando a tecnologia supercrítica. A extração com fluido supercrítico, em particular com o dióxido de carbono, proporciona a obtenção de produtos isentos de resíduos tóxicos e que geralmente possuem uma qualidade elevada quando comparadas aos produtos obtidos por técnicas convencionais.

A tecnologia empregando dióxido de carbono pressurizado tem ampliado de forma considerável suas aplicações, principalmente onde técnicas convencionais mostraram pouca eficiência, tais como: fracionamento de misturas de ácidos graxos e de rejeitos da indústria de óleos vegetais, extração seletiva de carotenóides de óleos vegetais, substituição de solventes orgânicos tradicionais em importantes reações industriais, transesterificação enzimática de óleos vegetais empregando o dióxido de carbono como meio de reação e agente de separação simultaneamente e concentração de tocoferóis de destilados da desodorização associada a transesterificação em meio básico (STOLDT e BRUNNER, 1998; MACHADO e BRUNNER, 2000; GAST et al., 2004; GAST et al., 2005; CHUANG e BRUNNER, 2006).

O sucesso da tecnologia supercrítica para as mais diversas aplicações depende do conhecimento desta tecnologia sob o enfoque de diferentes áreas de estudo. Isto inclui os aspectos fundamentais sobre a transferência de massa e a termodinâmica do equilíbrio de fases. O equilíbrio de fases termodinâmico determina os limites para a transferência de massa entre diferentes fases as quais estão envolvidos em diversos processos.

A precisão das informações relacionadas com as propriedades físicas, propriedades de transporte, e a precisão das relações termodinâmicas e de transferência de massa utilizadas atingem diretamente os custos de investimento em unidades de extração/separação em condições supercríticas. Dados experimentais de equilíbrio de fases e a correlação destes empregando pacotes computacionais representam as ferramentas fundamentais que permitirão um profundo entendimento da natureza dos fluidos envolvidos no estado supercrítico.

Os estudos de viabilidade econômica destes processos requerem além de dados experimentais, o projeto e estudos aprofundados de otimização. Os simuladores comerciais apresentam-se como a opção, pois podem reproduzir com grande fidelidade os processos industriais, baseados nos modelos rigorosos de transferência de massa e de equilíbrio de fases

que descrevem as diversas operações unitárias da engenharia química, comprovados na literatura através de inúmeras aplicações, principalmente na indústria de petróleo e gás natural. (DHAR et al., 2009; MUÑOZ et al., 2006; HAYPEK et al., 2000; SANT'ANNA et al., 2005; MARQUINI, et al., 2006; DARWISH et al., 2004).

As equações de estado são as ferramentas mais comuns para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões e estão disponíveis nos principais pacotes computacionais comerciais. Devido a pouca disponibilidade de dados experimentais na literatura, as equações de estado podem ser utilizadas para avaliar muitas propriedades importantes tanto para substâncias puras quanto para misturas, dentre elas densidade das fases líquida e vapor, entalpia, entropia, pressão de vapor, propriedades críticas de mistura, cálculos de equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido, sólido-líquido e em condições supercríticas (WEI E SADUS, 2000).

Este trabalho teve como objetivo o estudo da modelagem e simulação do processo de fracionamento de correntes líquidas da indústria de óleos vegetais e de seus subprodutos em colunas em contracorrente empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, conforme as seguintes etapas: avaliação da capacidade de correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários de constituintes relacionados a óleos vegetais em dióxido de carbono; modelagem termodinâmica de sistemas multicomponentes de correntes líquidas em dióxido de carbono supercrítico associado à análise da separação em um único estágio, ambos empregando as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson; e finalmente a simulação do processo de fracionamento de correntes líquidas da indústria de óleos vegetais em múltiplos estágios, utilizando o simulador de processos Aspen Hysys.

2 – OBJETIVOS

2.1 – OBJETIVO GERAL

Modelagem termodinâmica e simulação do processo de fracionamento de correntes líquidas de produtos e subprodutos da indústria de óleos vegetais em colunas em contracorrente, utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente, empregando as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson para descrever o equilíbrio líquido-vapor, e o simulador Aspen Hysys para realizar os balanços de massa e energia com a determinação do número de estágios de separação.

2.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.2.1 - Estudo sistemático da capacidade de predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor publicados na literatura, de sistemas binários de constituintes relacionados a óleos vegetais (ácidos graxos, triglicerídeos, esqualeno, α -tocoferol e dióxido de carbono supercrítico, empregando as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR), com diferentes regras de mistura, a fim de contribuir para a elaboração de uma base de dados de parâmetros de interação binária para os diferentes sistemas;

2.2.2 - Predição de dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes em dióxido de carbono supercrítico, baseados nas composições de óleos vegetais brutos e do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), publicados na literatura, utilizando os parâmetros de interação binária determinados no item 2.2.1;

2.2.3 - Realizar a análise da separação em um único estágio a partir dos dados de equilíbrio dos sistemas multicomponentes preditos no item 2.2.2;

2.2.4 - Estudo dos processos de desacidificação de óleos vegetais brutos e do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), em colunas em contracorrente em múltiplos estágios, empregando o simulador de processos comercial Aspen Hysys com os parâmetros de interação binária determinados no item 2.2.1.

3 – CONTEXTUALIZAÇÃO

3.1 – ÓLEOS VEGETAIS

De acordo com LAWSON (1985), os óleos vegetais são substâncias líquidas de origem vegetal, formada predominantemente por triglicerídeos, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos.

Os óleos fazem parte dos principais produtos extraídos dos vegetais, sendo o óleo de palma o mais consumido no mundo em 2010 (45,87 milhões de toneladas) seguido logo abaixo pelo óleo de soja (38,83 milhões de toneladas em 2007) (USDA, 2011). Os óleos vegetais são matérias-primas para diversas indústrias como alimentícia, farmacêutica, cosmética e também de biocombustíveis. O biodiesel (ésteres) é produzido a partir das reações químicas de esterificação ou transesterificação que utiliza como matéria-prima os triglicerídeos e ácidos graxos, obtido a partir dos óleos vegetais, aumentando ainda mais a sua importância. A tabela 1 mostra o aumento na produção de diversos tipos de óleos vegetais no mundo.

Tabela 1 - Evolução da produção mundial de óleos (milhões de toneladas)

	2007/2008	2008/2009	2009/2010
Palma	41,03	44,02	45,87
Soja	37,69	35,88	38,83
Canola/Colza	18,44	20,51	22,31
Girassol	10,14	11,95	12,12
Amendoim	4,86	5,02	4,67
Algodão	5,20	4,78	4,63
Palmiste	4,94	5,17	5,50
Côco	3,54	3,54	3,63
Oliva	2,81	2,78	3,05
Soma	128,66	133,65	140,6

Fonte: USDA (2011)

Segundo dados da USDA (2011), o Brasil é o sétimo maior produtor de óleos vegetais (tabela 2), onde o principal óleo produzido é o óleo de soja, que conta em 2010, com mais de 6,47 milhões de toneladas (tabela 3).

Tabela 2 – Evolução da produção mundial de óleos vegetais de acordo com o país

	2007/2008	2008/2009	2009/2010
Indonésia	21,04	23,69	25,59
Malásia	19,73	19,43	19,94
China	14,69	16,11	17,88
União Européia	14,49	15,48	16,71
Estados Unidos	10,55	9,67	10,07
Argentina	8,49	7,37	7,72
Brasil	6,85	6,78	7,14
Outros	32,83	35,15	35,56
Total	128,66	133,65	140,60b

Fonte: USDA (2011)

Tabela 3 - Evolução da produção brasileira de óleo de soja (mil toneladas)

	2007/2008	2008/2009	2009/2010
Soja	6,16	6,12	6,47

Fonte: USDA (2011)

Após a obtenção do óleo vegetal bruto (feita pela prensagem da matriz sólida) e posterior extração com solvente, o óleo é refinado através de outros processos para que ele esteja compatível com as especificações exigidas pela legislação.

Durante alguns desses processos, como a desacidificação e a desodorização, não apenas ácidos graxos livres, proteínas, substâncias coloidais separados; substâncias importantes como tocoferóis, esteróis, carotenos, esqualeno e outros que poderiam ser aproveitados são descartados. Essas substâncias possuem alto valor econômico agregado, por apresentarem propriedades antioxidantes, neutracêuticas, anticarcinogênica e sintetizadoras de hormônios (KELLY, 1999; MENDES, 2002).

A Flora Amazônica vem sendo estudada para determinar se essas substâncias podem ser obtidas a partir dos óleos dela provenientes e em que quantidades elas estão presentes. Outros óleos, no entanto, têm sua composição bem conhecida. Os óleos de soja e milho são ricos em tocoferóis (AUGUSTO, 1988), óleos de palma ricos em esqualeno, tocoferóis e β -caroteno (GOH et al., 1985). Logo, separar essas substâncias dos subprodutos dos processos de beneficiamento dos óleos vegetais significa investir em desenvolvimento sustentável.

3.1.1 – Refino do Óleo Bruto: Desodorização e Desacidificação

O processamento do óleo bruto envolve várias etapas, a fim de torná-lo apto para o consumo. Na figura 1 estão ilustradas as etapas do processamento, que consistem basicamente na extração do óleo e refino, que pode ser químico ou físico, necessário para remover as substâncias que prejudicam a qualidade do produto (ERICKSON, 1995).

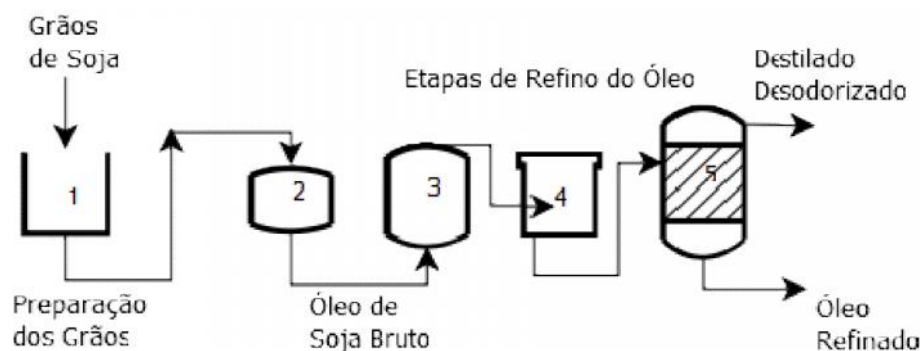


Figura 1 - Etapas do processamento de óleo de soja: (1) prensagem, (2) extração com hexano, (3) refino, (4) branqueamento e (5) desodorização. Fonte: Adaptado de Mendes et al. (2002)

As etapas do refino químico são a degomagem, neutralização, branqueamento e desodorização (Figura 1). As etapas iniciais de degomagem e neutralização promovem a remoção de gomas, proteínas e saponificam os ácidos graxos (neutralização). O branqueamento consiste na adição de terra clarificante, onde se elimina algumas substâncias que conferem cor ao óleo, pesticidas e traços de metais que possam estar presentes.

No refino físico não há a etapa de neutralização, apresentando dentre outras vantagens em relação ao refino químico, a redução das perdas de óleo e a necessidade de adição de produtos químicos.

A fase final do refino (desodorização) consiste na remoção dos compostos que podem atribuir cheiro e cor ao óleo, como substâncias voláteis e coloridas. Ela é conduzida em temperaturas em torno de 240 a 260 °C e pressões na faixa de 2 a 6 mbar. O destilado desodorizado é evaporado e condensado, constituindo o resíduo do processamento (BUCZENKO et al., 2002).

O destilado da desodorização representa cerca de 0,1 a 0,4% do peso do óleo bruto original (WOERFEL, 1981). Segundo dados da USDA, a produção brasileira de óleos vegetais foi de aproximadamente 6,85 milhões de toneladas, puxado principalmente pela soja, cuja produção chegou a 6,47 milhões de toneladas no ano de 2010. Isso implica que foi gerada uma quantidade que variou entre 6,47 e 25,88 mil toneladas de Destilado Desodorizado de Óleo de Soja (DDOS) no ano de 2010, no Brasil.

Substâncias biologicamente ativas, como esqualeno, tocoferóis e fitoesteróis têm sua composição diretamente influenciada pela técnica de refino. No processo de refino físico, os ácidos graxos livres são vaporizados durante a destilação (desodorização), constituindo cerca de 80% do DDOS, enquanto que os insaponificáveis constituem-se em cerca de 5 a 10%. Já na etapa de refino químico, onde os ácidos graxos livres são neutralizados por uma solução básica sendo removidos antes da desodorização, o destilado desodorizado apresenta teor de ácidos em torno de 30 a 50% e de insaponificáveis em torno de 25 a 33%.

3.1.2 – Composição do Destilado Desodorizado de Óleo de Soja

Os óleos vegetais são compostos principalmente por triglicerídeos e ácidos graxos, que são determinantes para suas propriedades. Componentes presentes em menor proporção são os tocoferóis, esteróis, esqualeno, carotenóides e outros. Durante os processos de refino, muito desses componentes, fonte de matéria-prima para diversas indústrias são perdidos.

Tabela 4 - Composição química aproximada do DDOS

Substâncias	Variação de Teores (g/100g)
Compostos voláteis	0,10 - 9,30 ^a
Esqualeno	0,65 - 7,80 ^{a,b,c,d}
AGL	25,30 - 89,30 ^{d,e,f}
δ -tocoferol	2,01 - 5,59 ^{c,d}
β -tocoferol	0,18 - 0,52 ^{c,d}
γ -tocoferol	4,96 - 11,26 ^{c,d}
α -tocoferol	0,54 - 2,2 ^{a,c,d,h}
Tocoferóis totais	4,1 - 14,7 ^{d,e,g,h,i}
Triglicerídeos	1,70 - 5,91 ^{a,c}
Diacilglicerídeos	1,70 - 8,06 ^{a,c}
Monoacilglicerídeos	1,24 - 9,2 ^{a,c}
Campesterol	1,20 - 5,2 ^{a,c,d,h}
Estigmasterol	1,38 - 5,2 ^{c,d,h}
beta-sitosterol	3,03 - 13,30 ^{c,d,h}
Esteróis Totais	4,1 - 22,6 ^{a,d,e,g,h}

a BRUNNER et al (1991); b STOLDT e BRUNNER (1998); c VERLEYEN et al. (2001)

d RAMAMURTHI e McCURDY (1993); e NAGESHA et al. (2003); f CHANG et al. (2000)

g QUANCHENG et al. (2004); h WOERFEL (1981); i ARAÚJO et al. (2000)

Fonte: Adaptado de Carmen, 2007 (Tese de Doutorado)

A vitamina E é um importante antioxidante biológico, que ocorre naturalmente em oito formas (α , β , γ e δ -tocoferol α , β , γ e δ -tocotrienol), das quais a forma absorvida preferencialmente pelo organismo humano é o α -tocoferol (TRABER, 2006). Os tocoferóis são polinutrientes importantes para a manutenção da saúde do corpo humano. Eles possuem efeito antioxidante, protegendo as células do dano causado pelos radicais livres, oriundo de diversas fontes, como fumaça de cigarro, poluição do ar e raios ultravioleta (VERHAGEN, 2006). Os tocoferóis podem ser encontrados naturalmente nos óleos vegetais, sementes e verduras (USDA national nutrient database for standard reference, 2011). A vitamina E ajuda a prevenir doenças do coração, câncer (CHAN; STAMPFER; GIOVANNUCCI, 1998), problemas na visão e também Mal de Alzheimer (SANO et al., 1997; INSTITUTE OF MEDICINE, 2000; GLYNN et al., 2007). A sua ausência pode causar inúmeros distúrbios de

saúde como Doença de Chron, danos aos nervos e músculos, resultando na perda de sensibilidade dos braços e pernas, controle dos movimentos e também problemas de visão.

O esqualeno é um composto natural orgânico, intermediário da síntese do colesterol, cuja principal fonte é o óleo de fígado de peixes marinhos, ocorrendo também em menores quantidades nos óleos vegetais, como óleo de palma, oliva e soja. Também está presente em grande quantidade na epiderme, protegendo a superfície da pele contra a peroxidação. Dietas a base de esqualeno podem reduzir os níveis de triglicerídeos e colesterol dos animais (KELLY, 1999), além de apresentar propriedades terapêuticas contra uma variedade de câncer (SMITH et al., 1998). Ele é largamente aplicado na indústria de cosméticos em hidratantes, cremes anti-envelhecimento e brilho labial. Embora o esqualeno esteja presente em maior quantidade no óleo do fígado de tubarão, empresas do setor cosmético têm optado por extraí-lo de fontes vegetais, devido aos danos causados às populações de tubarões (UNILEVER eliminates shark squalene in cosmetics, 2011).

Os fitoesteróis são compostos químicos presentes nas plantas que desempenham o papel de contribuir na estrutura das membranas celulares, dos quais fazem parte o campesterol, β -sitosterol, estigmasterol e outros. Dentre eles, o estigmasterol tem sido alvo de estudo de inúmeros autores, pois é um composto químico presente em plantas oleaginosas, de grande interesse farmacêutico. É insolúvel em água e solúvel em gorduras. É quimicamente semelhante ao colesterol. Ele é usado para sintetizar progesterona para uso medicinal. Seus benefícios à saúde humana ainda não são bem conhecidos, mas ele é indicado no tratamento de certos tipo de câncer, inflamações e redução dos níveis de colesterol, pois aparentemente bloqueia a absorção do colesterol. (STROM et al., 1999)

Por essas razões, de cunho ambiental, produtivo e econômico, muitos trabalhos envolvendo a aplicação da tecnologia supercrítica para extração e fracionamento de óleos vegetais e subprodutos, visando a obtenção de concentrados de tocoferóis, esqualeno e outros, têm sido investigados.

3.2 – FLUIDO SUPERCRÍTICO

Quando um fluido se encontra em temperatura e pressão acima do seu valor crítico, esta substância é denominada Fluido supercrítico. Abaixo da temperatura e pressão crítica,

existe uma região onde é possível distinguir visualmente uma interface que separa a fase líquida e vapor do fluido (Figura 1). No estado crítico, essa interface desaparece (Figura 2).

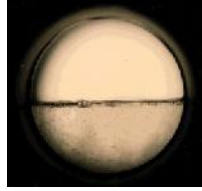


Figura 2 - Interface líquida e vapor do fluido na região de duas fases



Figura 3 - Fluido Supercrítico

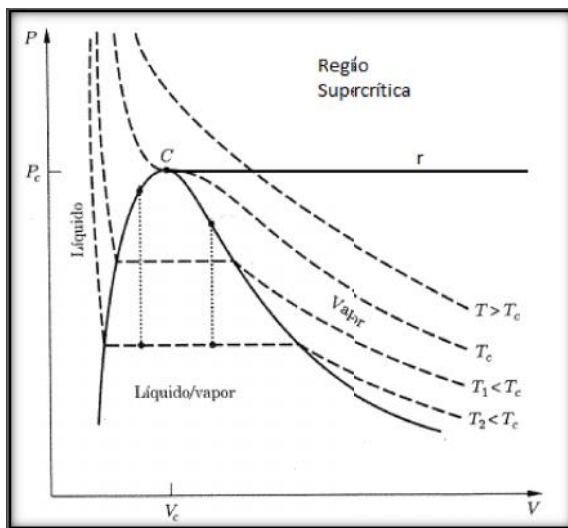


Figura 4 - Diagrama $P \times V$ mostrando as Regiões Líquida, Vapor, Duas Fases e Supercrítica

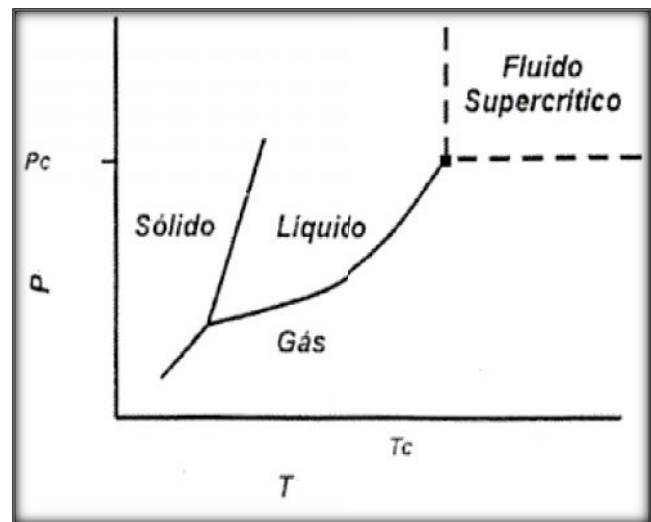


Figura 5 - Diagrama $P \times T$ de uma substância pura mostrando as Regiões Líquida, Vapor, Duas Fases e Supercrítica

O Fluido supercrítico apresenta características intermediárias dos líquidos e gases que serão descritas a seguir.

À semelhança dos líquidos, o fluido supercrítico possui alto poder de solubilização, devido a sua densidade que se aproxima da densidade típica de um líquido. Essa característica faz dele um solvente ideal para processos de extração, por exemplo, quando as matrizes são sólidas, já que é a penetração do fluido gasoso nos pequenos poros ocorreria com muito mais facilidade do que se um solvente líquido fosse empregado. Já a difusividade e viscosidade se assemelham aos valores dos gases, o que faz com que ele seja transportado mais facilmente, com menor perda de carga (BRUNNER, 1994).

Por combinar as características desejáveis dos solventes líquidos (alto poder de solubilização) e gasoso (alta difusividade e baixa viscosidade), o Fluido Supercrítico constitui-se num solvente com grandes vantagens em relação a outros solventes nos processos de extração.

Em resumo:

- Fluidos supercríticos são densos e compressíveis ao mesmo tempo; o coeficiente de difusão de calor é geralmente muito pequeno quando comparado aos gases no estado padrão enquanto que o coeficiente de difusão de massa é muito maior que a maioria dos líquidos.
- As propriedades dos fluidos supercríticos podem ser facilmente ajustáveis por pequenas variações na temperatura e pressão média (CARLÈS, 2010).

3.2.1 – Extração com Fluido Supercrítico em contracorrente

De modo geral, a Extração com Fluido Supercrítico é empregada quando é necessário extrair compostos bioativos ou para remover componentes indesejáveis como poluentes orgânicos, toxinas e pesticidas. Uma das mais antigas aplicações da Extração com Fluido Supercrítico é a descafeinação dos grãos de café, feita com dióxido de carbono. Por ser atóxico, possuir uma temperatura crítica relativamente baixa e alto poder de solubilização, o CO₂ é preferido em relação a outros solventes, como o propano. O controle da densidade desse gás permite que ele se comporte como diversos tipos de solvente, específico para cada caso, tornando-o muito seletivo (RAMSEY, 2009). Em outros casos, apenas esse tipo de extração pode ser aplicada para que o produto alcance as especificações desejadas (BRUNNER, 2005). Outra vantagem é que as etapas de purificação do produto e recuperação do solvente, que costumam ser muito dispendiosas, são muito mais fáceis de serem realizadas, bastando realizar despressurização (BRUNNER, 1994, 2009).

Como outros processos de separação, a extração com fluido supercrítico é basicamente constituída de duas etapas: extração dos componentes solúveis e separação entre solvente e soluto, que nesse caso se dá com facilidade através de uma expansão (redução da pressão). Inicialmente, o fluido supercrítico e a matriz sólida ou líquida são alimentados no extrator, onde estarão em contato continuamente. As espécies químicas que forem dissolvidas no

solvente precipitarão por um aumento da temperatura ou redução da pressão, e o solvente será facilmente regenerado ao sistema.

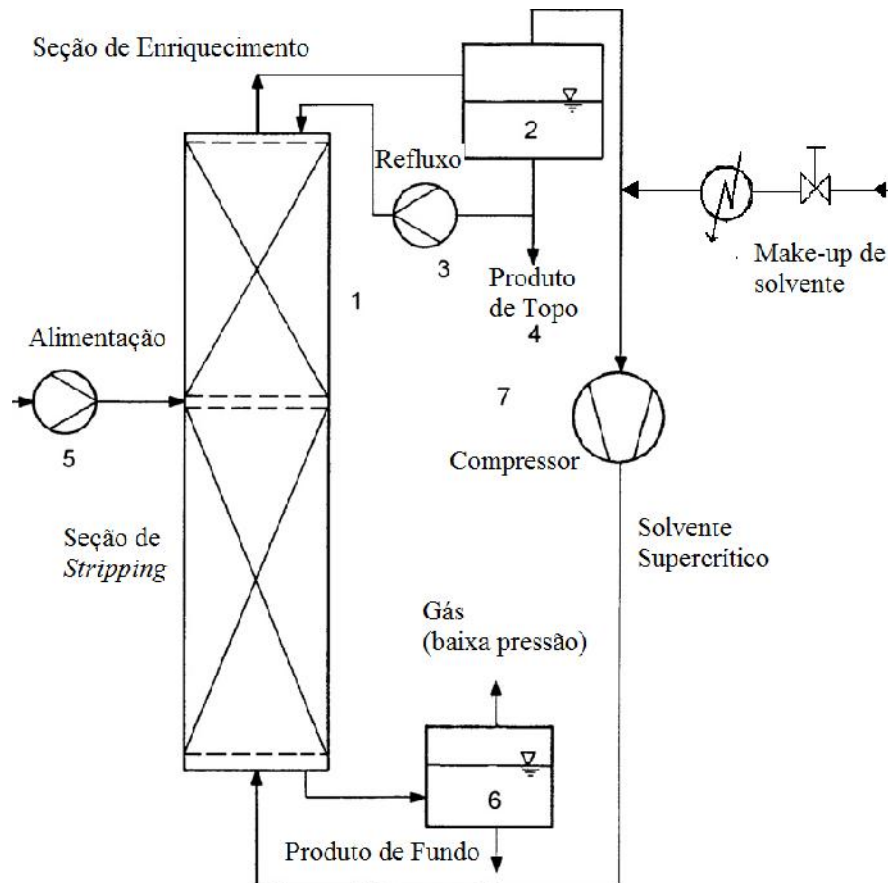


Figura 6 - Esquema de um processo de extração em contracorrente. (Adaptado de Brunner, 2009)

(1) Coluna de Separação, (2) Separador (extrato e solvente), (3) Dispositivo da alimentação do Refluxo, (4) Produto de Topo, (5) Dispositivo para alimentação na coluna, (6) Recuperação do Produto de fundo, (7) Reciclo do Solvente, (8) Alimentação de Solvente (Make-up)

Na operação em contracorrente (figura 6), a coluna produzirá duas correntes, sendo uma delas enriquecida no componente de interesse, enquanto a outra, pobre deste componente. O extrato é rico no componente mais solúvel, também chamado de componentes leves e o refinado é rico no componente menos solúvel, ou componentes pesados (MACHADO, 1998).

Quando comparada a Extração Líquido- Líquido, a Extração com Fluido Supercrítico em contracorrente torna mais viável a operação em cascata de duas colunas de separação, aplicando uma secção de *stripping* e uma de enriquecimento, permitindo um elevado grau de

pureza dos produtos. Isso muitas vezes implica em problemas na extração líquido-líquido, onde uma região de duas fases só pode ser alcançada aplicando um segundo solvente (BRUNNER et al., 2009). No extrator supercrítico em contracorrente, o componente mais solúvel é enriquecido no topo, enquanto que o menos solúvel será enriquecido no refinado.

Além de reduzir a quantidade de solvente necessário, a extração com fluido supercrítico em contracorrente permite atingir concentrações mais elevadas no extrato e menor concentração residual no refinado do que operações em co-corrente (BRUNNER, 2005).

Nos últimos anos, potenciais aplicações da tecnologia com fluidos supercríticos relacionadas a produtos naturais têm sido extensivamente estudados. Dentre as aplicações usando dióxido de carbono como solvente destacam-se a desodorização e a desacidificação de óleos vegetais, e o fracionamento de destilados de desodorização para a obtenção de concentrados de tocoferóis e esqualeno.

3.2.2 – Aplicação da Extração com Fluido Supercrítico a Produtos Naturais

Entre muitas áreas as quais a extração com fluido supercrítico por ser empregado, destacam-se as áreas farmacêuticas, ambiental e produtos naturais, sendo esta de aplicação mais vasta. Na área farmacêutica, pesquisas têm sido realizadas para desenvolver processos de produção com baixo impacto ambiental, tanto para reduzir o uso de compostos orgânicos voláteis durante a fabricação, como para melhorar a qualidade do produto final, que ficará livre de resíduos (RAMSEY et al., 2006, PASQUALI e BETTINI, 2008). Outras aplicações da extração com fluidos supercríticos à indústria farmacêutica incluem a engenharia de partícula e cristal, formação de complexos com ciclodextrinas, revestimento de espuma e engenharia de tecidos, purificação dos excipientes farmacêuticos, esterilização, remoção do solvente, separações enantiosseletiva (BYRAPPA et al., 2008, MEURE et al., 2008, ASHRAF-KHORASSANI et al. 2005, PASQUALI E BETTINI, 2008, IZAKE et al., 2007).

Também na área ambiental, a extração com fluido supercrítico tem se mostrado promissora, sendo aplicada na remoção de metais pesados em solos, lamas e resíduos, redução da geração de resíduos secundários, regeneração de catalisadores inativos e outros (SALDAÑA et al., 2008, SUNARSO et al., 2009).

BRUNNER et al. (2009) realizou uma revisão sobre extração com gás supercrítico em contracorrente, onde afirma que a maioria das pesquisas sobre extração supercrítica está relacionadas a óleos comestíveis e seus componentes. Neste trabalho, são citadas inúmeras aplicações atuais deste tipo de extração e sugerido outras possíveis, como por exemplo, a extração de tocoferóis a partir de óleos vegetais e do destilado desodorizado; extração de esqualeno a partir de fontes de óleo vegetal, desacidificação de óleos vegetais, remoção de ésteres de ácidos graxos, fracionamento de ésteres de ácidos graxos e outros. O autor inclui também a extração de etanol a partir de soluções aquosas, a separação de misturas azeotrópicas, extração de etanol e compostos aromáticos de vinhos e conhaques, além de outras relacionadas a desterpenação e fracionamento de óleos essenciais.

Outras aplicações relacionadas a produtos naturais encontradas na literatura são o fracionamento de misturas complexas de carboidratos sólidos benéficas ao organismo (MONTAÑÉS et al., 2009), extração de produtos com atividades farmacológicas a partir de extratos de sementes de uva (CHAFER et al., 2004), isolamento de compostos fenólicos com propriedades funcionais ou terapêuticas presentes em compostos naturais através de cromatografia líquida de alta eficiência como passo inicial para o projeto em escalas maiores (RAMÍREZ et al., 2004).

RUIZ-RODRIGUEZ et al. (2010) cita trabalhos anteriores realizados pelos autores MEDINA e MARTÍNEZ (1997), GAMSE et al. (1999) e SEÑORANS et al. (2003), onde são estudados a extração com fluido supercrítico de bebidas alcoólicas. Neste trabalho, foi realizada a modelagem termodinâmica de misturas contendo CO₂, etanol e água utilizando uma equação de estado que emprega um método de contribuição de grupos. Foi realizado novos ajustes para melhorar o modelo e simular ensaios de desalcoolização alcançando resultados que concordam bem com a literatura. A vantagem da extração supercrítica no processo de desalcoolização de bebidas como vinhos, cidras e conhaques consiste na não eliminação de substâncias importantes como proteínas, carboidratos e água presente na mistura, causando uma menor alteração no sabor e aroma das bebidas.

A diversidade da Amazônia tem sido foco de pesquisas da tecnologia supercrítica aplicada a obtenção de extratos de óleos essenciais (COSTA et al., 2004). As diversas plantas oleaginosas e frutas da flora amazônica também vêm sendo pesquisadas intensivamente nos últimos anos. Estão relatados na literatura a extração supercrítica de lipídios e vitaminas do bacuri (*Platonia insignis*), maracujá (*Passiflora edulis* f.), pupunha (*Guilielma speciosa*), dendê (*Elae guineensis*), e o buriti (*Mauritia flexuosa*) (MONTEIRO et al., 1997, FRANÇA

et al. 1999; ARAÚJO et al. 2000; ALMEIDA et al, 2001; FRANÇA e MEIRELES ,2000; AZEVEDO et al, 2011; CUNHA et al., 2011).

Resultados experimentais sobre o processo de fracionamento de correntes líquidas de produtos naturais, empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente, em colunas em contracorrente em múltiplos estágios, tem sido relatado desde 1991 pelo grupo de pesquisadores do Instituto de Processos Térmicos e de Separação, da Universidade de Tecnologia de Hamburgo (TUHH), sob a orientação do Professor GERD BRUNNER. Foram investigados diversos sistemas multicomponentes de produtos naturais dentre eles estão a separação de tocoferóis de condensados da desodorização de óleos vegetais, fracionamento de misturas de ésteres etílicos de ácidos graxos e separação de ésteres metílicos de ácidos graxos por tamanho da cadeia e grau de insaturações (BRUNNER et al., 1991; RIHA e BRUNNER, 1994; SAURE e BRUNNER, 1994; FLECK et al., 1998).

MACHADO e BRUNNER (1997) investigaram a separação de misturas multicomponentes com dióxido de carbono supercrítico em contracorrente usando uma metodologia de análise sistemática de um projeto de processo, com o objetivo de contribuir para a consolidação da extração com fluido supercrítico. Os experimentos de extração em contracorrente foram realizados em uma coluna de recheio de 17,5 mm de diâmetro e 7000 mm de altura a 353 K e 26 MPa, visando a separação de ácidos graxos e tocoferóis do destilado de ácidos graxos de óleo de palma.

GAST et al. (2005) utilizaram o óleo de palma bruto como matéria-prima para extração com CO₂ supercrítico, cujo o objetivo era extrair tococromanóis e tocoferóis, substâncias importantes presentes no óleo que exibem atividade de vitamina E e provitamina A no corpo humano e animal. Os autores utilizaram uma coluna para extração com fluido supercrítico com diâmetro interno de 17,5 mm e altura de 7m. A coluna possuía uma janela que permitia ver o fluido em regime. A coluna possuía ainda três entradas para alimentação, situadas na base no meio e no topo da coluna.

CHUANG et al. (2006) estudaram o enriquecimento de componentes presentes em menor percentagem no óleo de palma bruto através do CO₂ supercrítico. Para alcançar melhores resultados, primeiramente foi feito a transesterificação do óleo, visto que o seu componente majoritário, os triglicerídeos, são menos solúveis em CO₂ supercrítico do que os ésteres. Foi empregado um aparato do tipo Misturador-Decantador, com cinco estágios, desenhado para operar acima de 300 bar e 120°C em contracorrente, que apresentou entre outras vantagens, atingir o regime permanente em um tempo menor, quando comparado com uma coluna. Os resultados foram o aumento da concentração de tocoferóis e tocotrienóis de

600 para 60000 ppm, caroteno de 550 para 105000 ppm, esqualeno de 400 para 33000 ppm, demonstrando assim que a extração com fluido supercrítico é um importante método alternativo para recuperar esses componentes do óleo de palma bruto.

FORNARI et al. (2007; 2008) empregaram o CO₂ supercrítico para fracionar o azeite de oliva bruto (alta acidez), o destilado da desodorização do óleo de girassol (também submetido a processo de etilação química), e um subproduto obtido após destilação, esterificação e transesterificação do destilado da desodorização do óleo de oliva visando investigar o comportamento de alguns parâmetros como a desacidificação e a recuperação de compostos presentes em menores porcentagens (esqualeno, tocoferóis e fitosteróis). Foi empregada uma coluna empacotada com altura de 300 cm, construída em aço inoxidável, preenchida com anéis Fenske, operando em contracorrente, tendo três níveis para introdução da alimentação. Para o processo de desacidificação, as extrações foram realizadas na temperatura de 40 °C, pressões de 180, 234 e 250 bar e razão mássica solvente/alimentação igual a 20. Foi utilizado ainda três tipos de alimentação, com 2,5 , 3 e 4% de ácidos graxos livres. Outros resultados alcançados pelo grupo foi a produção de um refinado com uma alta concentração de esqualeno vegetal a partir do destilado esterificado da desodorização do óleo de oliva, chegando a 90% em massa, o que reforça ainda mais o emprego do CO₂ supercrítico para extrair esse composto de fontes vegetais.

3.2.3 - Simulação do Fracionamento de Produtos Naturais Empregando Dióxido de Carbono Supercrítico

As dificuldades de implantação do projeto de um processo químico nos simuladores de processo envolvendo constituintes de produtos naturais, têm sido relatadas na literatura principalmente nos projetos de produção de biodiesel a partir de matérias primas relacionadas a óleos vegetais e gordura animal, onde destaca-se a ausência desses constituintes e de suas propriedades termofísicas na extensa base de dados do simulador (TERIBELE, 2009; MANCIO, 2011). Quando se trata de um processo de extração com fluidos supercríticos as dificuldades são ainda maiores.

A tecnologia supercrítica pode ser aplicada a produtos naturais em duas situações diferentes, na obtenção de extratos de matriz sólida ou no fracionamento de correntes líquidas.

Nas duas situações não há equipamentos nos simuladores que representem diretamente estas operações unitárias.

SANTOS (2007) elaborou um projeto no Aspen Hysys 2004, utilizando os recursos avançados “subflowsheet” e “spreadsheet” do simulador, de uma unidade de extração de leite empacotado de matrizes sólidas, utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente. O processo de transferência de massa da extração supercrítica foi descrito aplicando modelos matemáticos da literatura, para descrever as curvas de cinética de extração das matrizes sólidas de funcho e alecrim. Os dados experimentais de cinética de extração dos óleos essenciais de funcho e alecrim, publicados na literatura, foram reproduzidos e a metodologia de simulação empregando o Aspen Hysys foi aplicada para a ampliação de escala do processo.

Simulações sobre o fracionamento de correntes líquidas empregando dióxido de carbono supercrítico foram publicadas na literatura utilizando tanto programas computacionais acadêmicos quanto os simuladores de processo comerciais.

MENDES et al (2000), empregando o simulador ASPEN +, versão 1990, estudaram a separação do tocoferol de uma mistura sintética de tocoferol + esqualeno + ácidos graxos, empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente. Para o cálculo do equilíbrio de fases, os autores informaram que foi aplicada a equação de estado cúbica de PR com a regra de mistura LCVM a qual utiliza o método UNIFAC, porém não há uma descrição sobre os dados empregados para aplicação do pacote termodinâmico. As simulações foram realizadas considerando um extrator de um único estágio e um separador flash a temperaturas de 35 a 90°C e pressões de 130 a 150 bar. Concluíram que a separação entre o tocoferol e o esqualeno era muito difícil como uma mistura binária e que poderia haver um enriquecimento se a mistura considera-se a presença dos ácidos graxos. Em 2005, estudos do mesmo grupo simularam o fracionamento do destilado da desodorização de óleos vegetais, representado por uma mistura modelo, empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente. As simulações consideraram o processo em semi-batelada de um único estágio. Foi desenvolvido um programa acadêmico o qual fez analogia a uma coluna de destilação diferencial com um estágio de equilíbrio (MENDES et al., 2005).

BENVENUTI et al (2001) realizaram experimentos de fracionamento em um extrator em único estágio e simulações sobre o processo de desterpenação do óleo essencial de limão, a temperatura de 316 K e pressões de 80 e 85 bar, empregando a equação de PR com as regras de mistura quadráticas, com dois parâmetros de interação binária. Foram realizadas simulações, empregando um programa acadêmico desenvolvido pelos autores, para descrever

o extrator em um único estágio e o simulador comercial Aspen Plus para descrever o fracionamento, considerando um sistema em múltiplos estágios representado por um conjunto de vasos flash em série. Os autores relatam que o modelo matemático desenvolvido para descrever o processo de extração em um único estágio representou os dados experimentais. A seguir realizaram uma análise da separação a partir dos resultados obtidos no Aspen Plus.

Nas revisões publicadas nas duas últimas décadas (BRUNNER, 1998, BRUNNER, 2009) são relatados os resultados obtidos nas simulações do processo de extração com dióxido de carbono supercrítico em colunas em contracorrente, empregando o pacote computacional comercial Aspen +. Foi descrito que os dados experimentais de coeficiente de distribuição dos sistemas multicomponentes estudados (condensado da desodorização do óleo de soja, ésteres metílicos de ácidos graxos) foram utilizados como dados de entrada de uma rotina computacional desenvolvida para interagir com o ASPEN +. Os resultados das simulações dos perfis de composição ao longo da coluna contracorrente foram apresentados e discutidos a partir de gráficos.

TORRES (2004) desenvolveu uma metodologia de implantação do processo de extração supercrítica em coluna em contracorrente em múltiplos estágios, no simulador comercial Hysys 3.2. Foram implantados o processo de fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja e o processo de recuperação do β -caroteno a partir do óleo de palma esterificado, empregando em ambos o dióxido de carbono como solvente. Ao longo do texto a autora inclui a descrição sistemática das etapas necessárias do procedimento de implantação no Hysys de uma simulação envolvendo subprodutos de alto valor agregado da indústria de óleos vegetais. O equipamento selecionado no Hysys 3.2 para representar o extrator supercrítico foi uma coluna de absorção. O pacote termodinâmico selecionado para descrever o equilíbrio de fases da fase vapor foi a equação de Peng-Robinson e para descrever a fase líquida, a equação UNIQUAC, com os parâmetros de interação calculados, utilizando o Método UNIFAC, determinados internamente pelo Hysys 3.2. TORRES (2004) obteve fluxogramas que consistiam de uma coluna de absorção de 10 estágios seguidas de dois vasos flash para as correntes de topo e fundo e a corrente de topo alimentando uma segunda coluna de absorção seguida de um vaso flash.

As simulações do processo de extração supercrítica desenvolvidas por TORRES (2004) se deparam com o uso inapropriado da equação UNIQUAC a pressões de 300 e 350 bar, em virtude da versão do simulador Hysys 3.2 não oferecer opções para a descrição do equilíbrio de fases de sistemas complexos a altas pressões. GLISIC e SKALA (2009)

analisaram esta questão sobre seleção de pacotes termodinâmicos nos simuladores comerciais para processos de produção de biodiesel a altas pressões.

Mais recentemente o processo de fracionamento de produtos naturais, empregando dióxido de carbono supercrítico, em colunas em contracorrente de múltiplos estágios tem sido simulado utilizando um programa computacional acadêmico desenvolvido em FORTAN. O programa utiliza como pacote termodinâmico, para descrever o equilíbrio de fases, o modelo (equação de estado) preditivo de contribuição de grupos CG-EOS (SKOLD-JORGENSEN, 1984). Os processos estudados foram a recuperação de esqualeno de resíduos do processo de desodorização do óleo de oliva, fracionamento do destilado da desodorização do óleo de oliva esterificado, separação do esqualeno do destilado da desodorização do óleo de oliva transesterificado, separação de ésteres de fitosterol do destilado da desodorização do óleo de soja modificado enzimaticamente, desacidificação do óleo de oliva bruto (VÁZQUEZ et al, 2007; FORNARI et al, 2007; FORNARI et al, 2008; FORNARI et al, 2009; VÁZQUEZ et al, 2009). Segundo os autores, as simulações reproduziram o comportamento dos experimentos em coluna em contracorrentes para os diferentes sistemas. O programa também foi aplicado na etapa de otimização dos processos.

4 - EQUILIBRIO DE FASES

O Equilíbrio de Fases de sistemas binários é importante para compreender o comportamento de sistemas multicomponentes. Embora o aumento na quantidade de substâncias da mistura faça que ambos os comportamentos se diferenciem consideravelmente, a influência das interações binárias entre os componentes da mistura tornar-se-á menor (SADUS, 1992). Assim, uma descrição adequada dos sistemas binários é essencial para o sucesso da Extração com Fluido Supercrítico.

Nesse contexto, as equações de estado têm desempenhado um papel fundamental para correlacionar os dados de equilíbrio de fases, pois ela possibilita prever, dentro da faixa de temperatura e pressão medida, a solubilidade dos componentes da mistura no fluido supercrítico, diminuindo o número de experimentos necessários (BRUNNER, 1994; ARAÚJO et al., 1999, 2001).

4.1 – TRATAMENTO TEÓRICO

Um sistema encontra-se em equilíbrio de fases quando os potenciais que poderiam provocar o deslocamento líquido de matéria em qualquer uma das direções são nulos. Microscopicamente, as moléculas que estiverem situadas próximas à interface e que possuem nível de energia adequada, abandonarão uma fase e irão para a outra (VAN NESS et al., 2007, p. 295).

Termodinamicamente, para que duas ou mais fases estejam em equilíbrio, é necessário que elas estejam na mesma temperatura e pressão e possuam a mesma Energia Livre de Gibbs molar, para um sistema isotérmico, isobárico e fechado (SANDLER, 1999, p. 263). Isso se traduz em que a *fugacidade* da substância pura deve ter o mesmo valor em cada fase. Essa regra também vale para o caso de *misturas* em equilíbrio de fases: se uma solução contém mais de uma substância, cada substância estará em equilíbrio se a fugacidade da substância *i* for a mesma em todas as fases. Isto é

$$\begin{aligned} \overset{s}{f_i^{\alpha}} &= \overset{s}{f_i^{\beta}} = \dots = \overset{s}{f_i^{\pi}} & (1) \\ \overset{L}{f_i^{\alpha}} &= \overset{L}{f_i^{\beta}} = \dots = \overset{L}{f_i^{\pi}} & (2) \\ \overset{V}{f_i^{\alpha}} &= \overset{V}{f_i^{\beta}} = \dots = \overset{V}{f_i^{\pi}} \\ & i = 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

Onde α, β e π são fases quaisquer.

4.2 – EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O Equilíbrio Líquido-vapor (ELV) é, talvez, a forma mais pesquisada de Equilíbrio de Fases, em razão do grande número de aplicações encontradas. Assim, há uma quantidade enorme de equações e métodos para descrever diferentes tipos de sistemas, sejam de substâncias puras ou misturas. Duas formulações para descrever este equilíbrio são comuns: a Formulação GAMMA/PHI e a Formulação PHI/PHI (há também métodos que utilizam modelos de contribuição de grupos, como UNIQUAC). A primeira utiliza o conceito de solução não-ideal para a fase líquida, empregando o *coeficiente de atividade* (γ) e o

coeficiente de fugacidade (ϕ), enquanto que a segunda, apenas o coeficiente de fugacidade. Esta segunda abordagem (Formulação ϕ - ϕ) é mais comumente usada quando misturas a altas pressões estão sendo empregadas, pois ela permite o uso de equações de estado e dispensa modelos específicos para a predição do comportamento da fase líquida.

$$\tilde{f}_i^l = \tilde{f}_i^v \quad (3)$$

$$f_i^l = f_i^v \quad (4)$$

$$y_i \phi_i^v P = x_i \phi_i^l P \quad (5)$$

$$y_i \phi_i^v = x_i \phi_i^l$$

4.3 – EQUAÇÕES DE ESTADO

Diversos tipos de equações foram desenvolvidos para tentar descrever matematicamente as relações entre Pressão, Volume e Temperatura dos gases, sendo as mais conhecidas as do tipo Virial e as Cúbicas. Equações mais simples como a Equação do Gás Ideal também foram desenvolvidas. Esta analisa o comportamento P-V-T do gás a baixas temperaturas e pressões, região onde as interações repulsivas e atrativas entre as moléculas dos gases são mínimas, pois teoricamente haveria uma tendência de que as moléculas ocupassem um volume infinito ($P \rightarrow 0$).

Por sua vez, a equação do tipo Virial, que se baseia na Mecânica Estatística, consiste numa série infinita de potências em P, V ou Z (o fator de compressibilidade Z é definido como a razão entre o volume real do fluido e aquele obtido com a equação dos gases ideais). Quando é usada, ela é normalmente truncada no primeiro ou no segundo termo, apresentando bons resultados até pressões moderadas. O emprego de mais parâmetros pode tornar a equação mais exata, no entanto a escassez dos dados é muito grande, o que se justifica pela dificuldade de medição.

As equações do tipo Virial não permitem que o volume do líquido seja calculado, e devido suas limitações inerentes, ela não é indicada para o cálculo a pressões altas, sendo as equações cúbicas mais comumente empregadas, existindo hoje, centenas de equações cúbicas

A equação de estado cúbica supre todas as deficiências anteriores, podendo ser usada para sistemas a altas pressões e temperatura, e também para calcular os volumes das fases líquidas e vapor.

Uma equação de estado cúbica tem a forma geral:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\theta(V-\eta)}{(V-b)(V^2 + \kappa V + \lambda)} \quad (7)$$

Onde os parâmetros b , θ , κ , λ e η dependem da natureza da substância, da temperatura e para o caso de misturas, da composição. A partir dela, várias classes de equações cúbicas podem ser obtidas, sendo a mais importante delas:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (8)$$

Que é obtida a partir das especificações

$$\eta = b \quad \theta = a(T) \quad \kappa = (\epsilon + \sigma)b \quad \lambda = \epsilon\sigma b^2$$

Quando $\epsilon = \sigma = 0$ e $a(T) = a$, a equação assume a forma

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (9)$$

Que é conhecida como Equação de van der Waals, a forma mais simples de uma equação cúbica. Foi desenvolvida em 1873 por J. D. van der Waals, e apresenta apenas dois parâmetros. O primeiro, a , corresponde às interações atrativas entre as moléculas do fluido e o segundo, b , às interações repulsivas. Ela apresenta problemas para descrever o ELV próximo ao ponto crítico, pois nessa região, pequenas flutuações no valor da densidade influenciam fortemente as propriedades termodinâmicas das substâncias. Assim diversos outros modelos de Equações de Estado (EDE) cúbicas foram desenvolvidos para tentar minimizar os erros da predição do ELV próxima à região do ponto crítico, através de modificações na forma funcional (termo atrativo ou repulsivo), na dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo e regras de mistura.

REDLICH e KWONG (1949) propuseram uma equação que, embora não tivesse uma forte base teórica, apresentava bons resultados para muitos sistemas gasosos. Até 1979, mais de 150 modificações foram propostas para essa equação (Valderrama, 2003).

WILSON (1964) propôs uma melhoria na equação de Redlich-Kwong que tornava o termo atrativo dependente do fator acêntrico. SOAVE (1972) propôs uma modificação na equação de Redlich-Kwong que trouxe novas melhorias aproveitando a idéia de Wilson. Ele fez uma nova redefinição do termo atrativo, dependente da temperatura e do fator acêntrico, acarretando em mais precisão na predição do comportamento da fase líquida e pressão de vapor na região crítica.

Muitos outros autores apresentaram outras modificações seguindo a mesma idéia. PENG e ROBINSON (1976) realizaram mudanças no termo atrativo e modificaram a dependência do volume em relação ao termo atrativo, conseguindo melhores resultados na predição do volume do líquido saturado e melhores representações do vapor para muitas misturas.

Um resumo das principais equações é apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros empregados para as principais equações de estado

EDE	$\alpha(T_r)$	σ	$\frac{a b P}{\epsilon}$	Ω	Ψ	Z_c
van der Waals	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK (1949)	$\frac{1}{T_r^{1/2}}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
SRK (1972)	$\frac{1}{T_r^{1/2}}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
PR (1976)	$\frac{\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^*}{\alpha_{PR}(T_r; \omega)^*}$	$1 + \frac{\omega}{2}$	$1 - \frac{\omega}{2}$	0,07780	0,45724	0,30740
	$\frac{\alpha_{SRK}(T_r; \omega)^*}{\alpha_{PR}(T_r; \omega)^*} = [1 + (0,4850 + 1,574 \frac{\omega}{\sqrt{2}} - 0,176 \frac{\omega^2}{\omega^2}) (1 - T_r^{0,5})]^2$					
	$\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [1 + (0,37464 + 1,54226 \frac{\omega}{\sqrt{2}} - 0,26992 \frac{\omega^2}{\omega^2}) (1 - T_r^{0,5})]^2$					
	$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r)}{FC}$	(10)		$b = \Omega \frac{R T_c}{FC}$	(11)	

Fonte: Adaptado de VAN NESS, 2007

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

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V}\right)_{T_c} = 0 \quad (12)$$

$$\left(\frac{\delta^2 P}{\delta V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (13)$$

Aplicando as condições (Equações 12 e 13) para as equações de estado de van der Waals, Redlich-Kwong, SRK e Peng-Robinson obtém-se as seguintes equações:

van der Waals

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (14)$$

$$b = \frac{R T_c}{3 P_c} \quad (15)$$

Redlich-Kwong

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c} \quad (16)$$

$$b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (17)$$

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$a = 0,42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (18)$$

$$b = 0,08664 \frac{R T_c}{P_c} \quad (19)$$

Peng-Robinson

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (20)$$

$$b = 0,07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad (21)$$

As equações.14 a 21 representam os parâmetros para as substâncias puras em função da temperatura crítica (T_C) e da pressão crítica (P_C)

As equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong são largamente usadas na indústria (WEI e SADUS, 1994) por apresentarem bons resultados na predição do comportamento de sistemas binários e multicomponentes requerendo apenas informações sobre as propriedades críticas e fator acêntrico, mas geralmente apresenta valores maiores que os medidos experimentalmente para o volume do líquido saturado.

Peng-Robinson

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

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T_c)}{V(V+b)} \quad (23)$$

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:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (24)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left\{ 1 + km \left[1 - (T_r)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^2 \quad (25)$$

Onde

$$km = 0,480 + \frac{1,574}{\omega} - 0,176 \omega^2 \quad (26)$$

Peng-Robinson

$$km = 0,3 \quad 7464 + 1,54226 \omega - 0,26992 \omega^2 \quad (27)$$

As constantes das equações (26) e (27) são obtidas através de dados de pressão de vapor usando a condição de equilíbrio de fases (critério de isofugacidade) para uma substância pura, ou seja, a igualdade das fugacidades em ambas as fases, equação (28), aplicada à equação de estado.

Os coeficientes de fugacidades são calculados através da seguinte relação termodinâmica (SANDLER, 1999).

$$y_i \varphi_i^V = x_i \varphi_i^L \quad (28)$$

$$\ln \varphi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^{r^V} \left[\frac{R_i^V}{V} - P \right] dV - \ln Z + (Z - 1) \quad (29)$$

Substituindo as equações de Peng-Robinson e SRK na equação (29), obtêm-se as equações para os coeficientes de fugacidades das equações de estado SRK (31) e de Peng-Robinson (33) em função do fator de compressibilidade $Z = PV/RT$ descritas a seguir.

Soave-Redlich-Kwong

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i^L = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (30)$$

$$= \ln \varphi_i^L = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (31)$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0$$

Peng-Robinson

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i^L = Z - 1 - \ln(Z - B) + \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (32)$$

$$\ln \left(\frac{f_i}{P} \right) = \ln \varphi_i^L = Z - 1 - \ln(Z - B) + \left[\frac{Z + (1 - \sqrt{2})B}{Z + (1 + \sqrt{2})B} \right] \quad (33)$$

$$Z^3 + Z^2(B - 1) - Z(A - 3B^2 - B) + (B^3 + B^2 - AB) = 0$$

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \quad (34)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (35)$$

As equações (31) e (33) são as soluções das equações de estado cúbicas (PR e SRK) em função do fator de compressibilidade ($Z = PV/RT$).

A equação de Peng-Robinson foi modificada por KWAK e MANSOORI (1986) e é obtida substituindo as equações (24) e (25) no termo $a(T)$ da equação de Peng-Robinson original. Separando as variáveis das constantes obtém-se:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + R^2 d - 2\sqrt{adPT}}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (36)$$

$$\frac{RT}{b} - \frac{a}{V} + \frac{R^2 d}{V^2} - \frac{2\sqrt{adPT}}{V^2} = \frac{a}{(V+b)^2} - \frac{b}{(V+b)^3} + \frac{2\sqrt{adPT}}{(V+b)^2} - \frac{2b\sqrt{adPT}}{(V+b)^3} \quad (37)$$

$$a = a(T_c) \left(\frac{V}{V_c} \right)^2 \quad (km^2) \\ = a(T_c) \left(\frac{1}{Z_c} \right)^2 \quad (km^2) \\ d = \frac{a(T_c)}{RT_c} \quad (m^3) \quad (38)$$

STRYJEK e VERA (1986) propuseram uma modificação para estender a aplicação da equação de Peng-Robinson também a componentes polares:

$$a(T) = \frac{0,45724}{Z_c} \frac{R^2 T_c^2}{T} \left\{ \alpha + \alpha_1 \left[1 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \left(0,7 - \frac{T}{T_c} \right) \right\} \quad (39)$$

$$\alpha = 0,378893 + 1,4897153 \omega - 0,1713184 \omega^2 + 0,0196554 \omega^3 \quad (40)$$

$$b = 0,0778 \frac{R T_c}{Z_c} \quad (41)$$

Onde α_1 é um termo ajustável característico de cada substância.

PATEL e TEJA (1982) propuseram uma terceira constante no termo de atração da equação de van der Waals, c , tornando o fator de compressibilidade crítico Z_c um valor ajustável. Essa modificação melhora a predição dos valores de líquido e vapor saturado para fluidos polares, não sendo necessária uma grande quantidade de dados experimentais de componentes puros ou misturas para melhorar a precisão.

O termo c é obtido segundo os mesmos critérios no ponto crítico, de acordo com as equações (12) e (13). A condição para o terceiro parâmetro c é:

$$\eta^c = \frac{Z_c}{RT_c} \quad (42)$$

Onde o parâmetro η_c é específico para cada substância, obtido minimizando os erros entre o volume do líquido saturado experimental e predito pela equação de estado. Patel e Teja (1982) calcularam η_c para 38 substâncias e correlacionaram com o fator acêntrico para substâncias não-polares através da equação:

$$\eta_c = 0,329032 - 0,076799 \omega + 0,0211947 \omega^2 \quad (43)$$

Satisfeitas as condições, temos:

$$a(T) = \psi \frac{\alpha(T_r) F_1 z_c^2}{T_c^2} \quad (44) \quad b = \Omega b \frac{T_c}{T_c} \quad (45) \quad c = \Omega c \frac{T_c}{T_c} \quad (46)$$

Onde

$$\Omega c = 1 - 3 \eta_c \quad (47)$$

$$\Omega a = 3 \eta_c^2 + 3(1 - 2 \eta_c) \Omega b + \Omega b^2 + 1 - 3 \eta_c \quad (48)$$

E Ω_c é a menor raiz positiva da equação cúbica seguinte:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_c) \Omega_b^2 + 3\eta_c^2 \Omega_b - \eta_c^3 = 0 \quad (49)$$

O termo $\alpha(T_r)$ é dado por:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (1 - T_r^{0,5}) F \right] \quad (50)$$

Onde F, assim como η_c também é determinado pela minimização do erro entre o volume do líquido saturado experimental e predito pela equação de estado. Patel e Teja (1982) calcularam η_c para 38 substâncias e correlacionaram com o fator acêntrico para substâncias não-polares através da equação:

$$F = 0,4 \left[52413 + 1,30982 \omega - 0,295937 \omega^2 \right] \quad (51)$$

4.3.1 – Cálculo do Equilíbrio de Fases de Misturas empregando Equações de Estado

O equilíbrio de fases termodinâmico determina os limites para a transferência de massa entre diferentes fases as quais estão envolvidos em diversos processos. A temperatura e pressão constantes a condição de equilíbrio de fases, em particular do equilíbrio líquido-vapor, é fornecida pela igualdade das fugacidades (\hat{f}_i) dos componentes i da mistura ou dos coeficientes de fugacidade ($\hat{\varphi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$) dada por

$$y^L \hat{\varphi}_i^L = x^L \hat{\varphi}_i^L \quad (52)$$

A igualdade das fugacidades fornece as bases para o cálculo de propriedades de equilíbrio empregando uma equação de estado. Os coeficientes de fugacidades são calculados através da seguinte relação termodinâmica (PRAUSNITZ et al., 1986).

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_{V=\infty}^V \left[\frac{R_i}{V} - N \left(\frac{\partial F_r}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} \right] dV - \ln Z \quad (53)$$

A equação (53) é chamada de equação geral da fugacidade para o cálculo de propriedades volumétricas de mistura. Aplicada a uma equação de estado cúbica a derivada parcial deve ser resolvida utilizando as relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros a e b da equação de estado chamadas regras de mistura.

4.3.2 - Regras de mistura e Regras combinadas

Existem diversas combinações de regras de mistura com regras combinadas cuja complexidade aumenta com o caráter não-ideal do sistema estudado.

A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals são obtidas através da solução teórica desenvolvida através do uso não rigoroso da Teoria da Mecânica Estatística baseada na teoria de soluções do tipo Conformal (REID e LELAND, 1965; LELAND et al, 1968; 1969).

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

$$\sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \sigma_{ij}^3 \quad (54)$$

$$\epsilon \sigma^3 = \sum_i \sum_j x_i x_j \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (55)$$

Considerando as proporcionalidades dos parâmetros de mistura das equações de estado cúbicas com os parâmetros moleculares $a \propto \epsilon \sigma^3$, $b \propto \sigma^3$ e $a/b \propto \epsilon$ (PRAUSNITZ *et al*, 1986), verifica-se que as eqs 10 e 11 são equivalentes as equações para as regras de mistura de van der Waals:

$$a^m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}^m \quad (56)$$

$$b^m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}^m \quad (57)$$

onde x_i é a fração molar do componente i e a_{ij}, b_{ij} são os parâmetros cruzados das interações i - j .

O desenvolvimento teórico aplicado para a determinação dos parâmetros moleculares cruzados $(\epsilon_{ij}, \sigma_{ij})$ está baseado na Teoria de London das forças de dispersão, na função Potencial de Mie (desprezando o termo do Potencial de Ionização) e na Regra de Lorentz (COUTINHO et al, 1994):

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \left(\frac{\sqrt{C_i \sigma_i}}{\sigma_{ij}} \right)^n \quad (58)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \frac{\sigma_i \sigma_j}{\sigma_j}}{2} \quad (59)$$

As regras de mistura de van der Waals são comumente utilizadas na literatura com as regras combinadas para a_{ij} , equivalente a média geométrica para o parâmetro de energia molecular cruzado $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$, conhecido como Regra de Berthelot e para b_{ij} equivalente a Regra de Lorentz (59).

As regras combinadas de KWAK e MANSOORI (1986) são obtidas utilizando para a_{ij} equivalente a Regra de Berthelot e para b_{ij} e d_{ij} a Regra de Lorentz. As regras combinadas de PARK et al (1987) são obtidas aplicando para a_{ij} a Regra de Berthelot considerando a proporcionalidade $a/b \propto \varepsilon$ e para b_{ij} e d_{ij} a regra de Lorentz.

As regras de mistura e regras combinadas com os respectivos parâmetros de interação binária a serem determinados a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, estão descritas a seguir:

- regras de mistura de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária aplicadas com a equação de Peng-Robinson:

$$a_{m,i} = \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (60)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (61)$$

$$b_{m,i} = \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (62)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (63)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i b_j}{2} (1 - l_{ij})$$

- regras de mistura de van der Waals com as regras combinadas com três parâmetros de interação binária aplicadas com a equação de Peng-Robinson modificada:

$$a_{m,i} = \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (64)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (65)$$

$$b_{m,i} = \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (66)$$

$$d_{m,i} = \sum_{j=1}^n x_i x_j d_{ij}$$

a) regra combinada de KWAK e MANSOORI (1986) - KM1

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (67)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + l_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (68)$$

$$d_{ij} = \left(\frac{d_{ii}^{1/3} + a_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - \lambda_{ij}) \quad (69)$$

b) regra combinada de PARK et al (1987) – Park

$$a_{ij} = \left(\frac{a_{ii}^{1/3} c_{jj}^{1/3}}{b_{ii} l_{jj}} \right)^{1/2} b_{ij} (1 - K_{ij}) \quad (70)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + l_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (71)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + l_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (71)$$

$$d_{ij} = \left(\frac{d_{ii}^{1/3} + a_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - \lambda_{ij}) \quad (72)$$

onde K_{ij}, l_{ij} e λ_{ij} são os parâmetros de interação binária, determinados através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio de fases.

MATHIAS-KLOTZ-PRAUSNITZ (1991) propuseram uma nova regra de mistura que alcança melhores resultados para sistemas com componentes semelhantes como isômeros e outros.

$$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) + \sum_i x_i \left(\sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij})^{1/3} \right)^3 \quad (73)$$

$$c = \sum_i r_i + \sum_j v_j = 1$$

$$K_{ij} = K_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

$$b_{ii} = b_{ii} \text{ e } l_{jj} = l_{jj}$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + l_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (74)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii}^{1/3} + l_{jj}^{1/3}}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (75)$$

Os pacotes termodinâmicos disponíveis nos simuladores de processo utilizam como padrão as regras de mistura de van der Waals com a regra combinada de a_{ij} com um parâmetro de interação binária. No simulador Aspen Hysys há a possibilidade do emprego de uma regra de mistura dependente da temperatura com dois parâmetros de interação binária, para as equações de Peng-Robinson e SRK, denominada neste trabalho de Aspen-Hysys descrita a seguir

Regra de Mistura Aspen-Hysys

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij} + \lambda_{ij} T) \quad (76)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) \quad (77)$$

Nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus estão disponibilizadas, além das regras de mistura padrão para todas as equações de estado do pacote termodinâmico, a regra de mistura denominada de Redlich-Kwong-Aspen descrita pelas seguintes equações

Redlich-Kwong-Aspen

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}) \quad (78)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (79)$$

Onde $a_i = \sum_i \sum_j a_{ij}$ e $b_i = \sum_i \sum_j b_{ij}$
 $a_{ij} = f(T, T^*, P^*, \omega_i, \omega_j, \eta_{ij})$, $b_{ij} = f(T^*, P^*, \omega_i, \omega_j)$

E os parâmetros de interação binária K_{ij} e l_{ij} são funções da temperatura:

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + K_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (80)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (81)$$

Há também um grupo de regras de mistura com regras combinadas onde os parâmetros de interação binária são dependentes das composições descritas a seguir. As regras de mistura de PANAGIOTOPOULOS-REID (1987), STRYJEK-VERA (1986) e ADACHI-SUGIE (1986) calculam os parâmetros a e b de mistura para uma equação de estado empregando as regras de mistura de van der Waals, equação (56) e (57). A diferença entre elas reside na regra combinada para calcular o parâmetro cruzado a_{ij} . Todas elas usam a mesma regra combinada para o parâmetro cruzado b_{ij} (equação 63).

PANAGIOTOPOULOS-REID (1985)

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij} + \lambda_{ij} x_i) \quad (82) \quad \lambda_{ij} = \frac{K_{ij} - K_{ji}}{K_{ij} + K_{ji}}$$

ADACHI-SUGIE (1986)

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - K_{ij} - \lambda_{ij} (x_i - x_j)] \quad (83) \quad \lambda_{ij} = \frac{K_{ij} - K_{ji}}{K_{ij} + K_{ji}}$$

STRYJEK-VERA (1986)

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{K_{ij} K_{ji}}{x_i K_{ij} + x_j K_{ji}} \right) \quad (84) \quad \lambda_{ij} = \frac{K_{ij} - K_{ji}}{K_{ij} + K_{ji}}$$

4.4 – MODELAGEM TERMODINÂMICA

O sucesso da simulação de processos de separação depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. O equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes de constituintes de óleos e gorduras em dióxido de carbono supercrítico é particularmente complexo. O uso de equações de estado cúbicas para descrever o equilíbrio de fases de

substâncias naturais com solventes supercríticos é bastante atrativo devido suas relativas simplicidades.

4.4.1 – Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras

Para realizar o cálculo de equilíbrio de fases empregando equações de estado cúbica, é necessário ter informações sobre as propriedades físicas de cada substância que compõe a mistura. As propriedades físicas termodinamicamente relevantes para a caracterização de uma substância pura são a Temperatura Crítica (T_C), Pressão Crítica (P_C) e o Fator Acêntrico (ω), pois a partir deles é possível definir os parâmetros a e b que serão empregados nos cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor, tanto de substâncias puras quanto de misturas. Na prática, uma grande quantidade de substâncias apresenta-se sensível quando submetidas às condições críticas, especialmente produtos obtidos de fontes naturais, como triglicerídeos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, carotenóides, tocoferóis e outras, degradando-se antes mesmo que as condições críticas sejam atingidas, o que inviabiliza a medição de tais propriedades (MOURA et al., 2000; ARAÚJO e MEIRELES, 2000).

Para solucionar esse problema, métodos preditivos baseados em contribuição dos grupos têm sido desenvolvidos. No método de contribuições de grupos, a substância é dividida de acordo com os grupos funcionais presentes na sua estrutura onde cada grupo contribuirá com sua parcela para a propriedade termodinâmica.

LYDERSEN (1955) propôs o primeiro método de contribuição de grupos para avaliar T_C , seguido por JOBACK e REID (1987). CONSTANTINOU e GANI (1994) e CONSTANTINOU, GANI, O'CONNEL (1995) propuseram um método mais abrangente que tornou possível a avaliação das outras propriedades como temperatura de ebulição, pressão crítica e fator acêntrico.

Tabela 6 - Métodos usados para estimar as propriedades críticas dos componentes puros
(Adaptado de ARAÚJO e MEIRELES, 2000)

Propriedade	Método	Informação Necessária
Temperatura de Ebulição	Joback and Reid	Estrutura Química
	Dohrn Constantinou e Gani	
T_C e P_C	Ambrose, Joback & Reid, Somayajulu, Dohrn, Constantinou e Gani, Lydersen, Fedors*	T_b
Fator acêntrico	Lee-Kesler	T_b, T_C, P_C
	Tu Constantinou e Gani Dohrn	P^{sat} , Estrutura Química T_b, T_C, P_C

* Apenas T_C

ARAÚJO e MEIRELES (2000) avaliaram vários métodos preditivos para o ponto de ebulição, temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico de ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular (6 a 8 carbonos) analisando, em seguida, a capacidade da equação de estado de Peng-Robinson para prever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e ternários com CO₂. Para ácidos graxos, concluíram que o método de Constantinou e Gani é o melhor para a predição da temperatura e pressão crítica e o método de SOMAYAJULU(1989) para a predição da pressão crítica, quando a temperatura de ebulição experimental está disponível. Para ésteres de ácidos graxos, o método de Joback e Reid foi escolhido para a predição da temperatura crítica e de ebulição e o método de Constantinou e Gani para a pressão crítica. Já para o fator acêntrico, o método indireto de TU (1994) foi indicado para ácidos graxos de alto peso molecular e metil ésteres.

Quando é necessário representar as propriedades críticas de uma mistura de vários componentes, comumente utiliza-se a Regra de Kay. Ela baseia-se numa combinação linear de da propriedade termodinâmica de cada componente presente na mistura, proporcional a sua concentração. Assim:

$$T_{c_{mistura}} = \sum_i x_i T_{c_i} \quad (85)$$

$$P_{c_{mistura}} = \sum_i x_i P_{c_i} \quad (86)$$

$$\omega_{mistura} = \sum_i x_i \omega_i \quad (87)$$

4.4.2 – Ajuste dos dados experimentais de ELV

A correlação dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor empregando uma equação de estado cúbica pode ser otimizada através do ajuste dos parâmetros de interação binária K_{ij} , l_{ij} e λ_{ij} . Assim, o parâmetro de interação binário ótimo é aquele que minimiza o erro na predição das propriedades termodinâmicas, pressão, temperatura, fração molar, ou uma função das variáveis escolhidas, denominada Função Objetivo (F.O.). Esse procedimento é fundamental para predição de sistemas multicomponentes, pois a partir dele, é possível alcançar excelentes resultados na predição dos mesmos (ARAÚJO et al., 2001).

Como ferramentas para realizar o ajuste, são utilizados programas computacionais, como os programas EDEFLASH (ARAÚJO, 1997; ARAÚJO e MEIRELES, 2001; ARAÚJO et al., 2006) e PE (PFHOL et al., 2000) que utilizam o algoritmo *P-T-Flash* (HEIDEMANN, 1983; SMITH e VAN NESS, 1987) e o método Simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor, aplicando como restrição a minimização de uma função objetivo. No cálculo *flash*, é requerido que a pressão do vaso de separação Flash esteja entre os valores de BOL P e ORV P, ou seja, que haja condições de formar duas fases no interior do vaso.

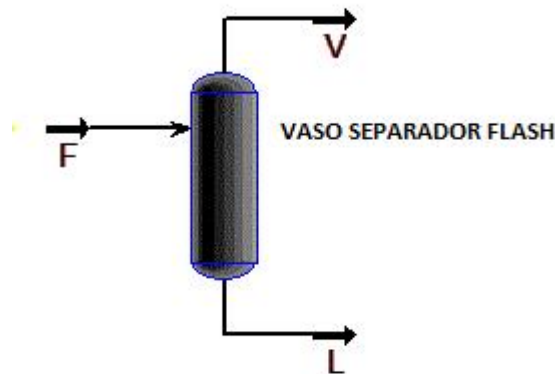


Figura 7 - Esquema de Vaso Separador Flash

O nome Flash deriva-se do fato de que após o líquido saturado adentrar o vaso, uma parte dele evapora instantaneamente, formando duas fases. Os balanços para o sistema acima representado são:

Balanço de Massa Global para o sistema

$$F = L + V \quad (88)$$

Balanço de Massa Parcial para um componente i

$$z_i F = x_i L + y_i V \quad (89)$$

Rearranjando-os, podemos escrever:

$$x_i = \frac{z_i F - y_i V}{L} \quad (90)$$

$$x_i = \frac{z_i F - y_i V}{F + V(K_i - 1)} \quad (91)$$

$$y_i = \frac{z_i F - x_i L}{F + V(K_i - 1)} \quad (92)$$

$$\sum_i \left[\frac{z_i F - x_i L}{F + V(K_i - 1)} \right] - 1 = 0$$

Após aplicar os balanços de massa para a espécie i e fazer uso da equação (92), chegamos a:

$$\sum_i x_i - \sum_i y_i = \sum_i \frac{z_i (1 - K_i) L}{K_i + \left(\frac{L}{F}\right) (1 - K_i)} = 0 \quad (93)$$

O propósito de escrever a equação dessa forma, é que ela atende duas condições:

- 1 - A soma de todas as frações molares da fase líquida é igual a 1.
- 2 - A soma de todas as frações molares da fase vapor é igual a 1.

Assim, a diferença entre ambos os somatórios de frações deverá ser nula.

A equação (93) é resolvida a partir de cálculo *iterativo*. Verifica-se que a substituição de K_i , tanto na Formulação γ - Φ quanto na ϕ - ϕ gera uma equação muito mais complexa, que envolverá a fugacidade com as soluções das integrais, equações de estado cúbicas e regras de mistura, assim, dependendo da complexidade.

Determina-se y_i e x_i para os componentes da mistura, a partir de uma estimativa inicial para K_i e x_i . São feitos vários cálculos iterativos, até que se alcance uma tolerância pré-estabelecida para a igualdade entre as fugacidades.

$$\sum_{i=1}^n \left[\ln \left(\frac{f_i^v}{f_i^l} \right) \right]^2 < \varepsilon \quad (94)$$

Caso não se alcance a tolerância, um novo K_i deve ser estimado, o que pode ser feito a partir de:

$$K_i^{novo} = K_i^{anterior} \left(\frac{f_i^v}{f_i^l} \right)^{\frac{1}{K_i^{anterior}}} \quad (95)$$

A partir de K_i^{novo} , faz-se um novo cálculo para o valor da fração molar do componente i (x_i) através da equação (52) e reinicia-se o processo iterativo. O novo x_i é calculado por:

$$x_i = \frac{1}{\left(1 - \frac{\sum_{j=1}^n z_j (K_j - 1)}{\sum_{j=1}^n z_j (K_j - 1)} \right)} \quad (96)$$

Para a determinação dos parâmetros, é utilizado o método Simplex modificado de Nelder e Mead (1965), generalizado para n parâmetros. Este método utiliza uma figura geométrica regular de $N+1$ vértices ou pontos, chamados de Simplex (duas dimensões triângulo, três dimensões tetraedro, etc.), empregando reflexões, expansões e contrações dos pontos da figura para localizar o mínimo da Função Objetivo.

Tabela 7 - Funções Objetivo

Funções Objetivo	
$Absoluta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \xi_i^{exp} - \xi_i^{calc} \quad (97)$	
$Absoluta^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\xi_i^{exp} - \xi_i^{calc})^2} \quad (98)$	
$Relativa = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{\xi_i^{exp} - \xi_i^{calc}}{\xi_i^{exp}} \right \quad (99)$	
$Relativa^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\xi_i^{exp} - \xi_i^{calc}}{\xi_i^{exp}} \right)^2} \quad (100)$	

Onde ξ corresponde à fração molar da fase líquida ou vapor.

4.4.3 – O Programa EDEFLASH

Desenvolvido em 1997, a sua primeira versão era capaz de ajustar dados de ELV com as EDE de van der Waals, RK, SRK, Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada, com as Regras de misturas de van der Waals e regras combinadas quadrática e KWAK e MANSOORI (1986) e PARK et al. (1987) para o cálculo do parâmetro de interação binária. A partir da sua última atualização em 2006, introduziu-se outras equações de estado e a Regra de Mistura AspenHysys (AspenOne, 2004).

O programa EDEFLASH foi desenvolvido em Delphi (ARAÚJO, 1997, 2006; ARAÚJO e MEIRELES, 2000, 2001) utilizando a linguagem de programação Pascal

orientada a objetos. Para calcular os parâmetros de interação binária, o programa executa o algoritmo *P-T-Flash* para minimizar a Função Objetivo Relativo ao quadrado (Tabela 7). Para a determinação dos parâmetros, o EDEFFLASH utiliza o método Simplex modificado de NELDER e MEAD (1965), generalizado para n parâmetros. Este método utiliza uma figura geométrica regular de $N+1$ vértices ou pontos, chamados de Simplex (duas dimensões triângulo, três dimensões tetraedro, etc.), empregando reflexões, expansões e contrações dos pontos da figura para localizar o mínimo da Função Objetivo.

Após os cálculos, o EDEFFLASH gera um Relatório Parcial, onde é possível verificar a média do erro Relativo, X_m , a Somatória dos erros, S , e o valor de cada parâmetro de interação binária.

$$\begin{array}{c} \text{Erro médio Relativo} \\ \hline \bar{E}_{\text{relati}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\text{Função Obj}}{n}}{\sqrt{\text{Função Obj}}} \quad (101) \\ \hline \end{array}$$

Onde n é o número de pontos.

4.4.4 – O Programa PE 2000

A versão atual do PE 2000 permite o emprego de aproximadamente quarenta equações de estado além de permitir a implementação de uma nova EDE pelo próprio usuário. Além do ajuste de parâmetros de interação de sistemas binários, ele permite o ajuste de parâmetros binários de sistemas multicomponentes, porém não permite a predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes, ao contrário do programa EDEFFLASH. O PE 2000 também pode ser usado para determinar os parâmetros dos componentes puros e a predição de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor.

Assim como o EDEFFLASH, o PE 2000 utiliza o método Simplex-Nelder-Mead para obter o menor valor das funções objetivo (Tabela 7)

4.5 – CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

O cálculo do equilíbrio de fases com equações de estado cúbicas requer informações sobre as propriedades físicas dos constituintes da mistura e do solvente supercrítico (propriedades críticas e fatores acêntricos) e das regras de misturas, que são relações que expressam a dependência com a composição dos parâmetros da equação de estado.

Alguns pesquisadores publicaram na literatura dados de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários e multicomponentes de triglicerídeos, ésteres, tocoferóis, esteróis e esqualeno em dióxido de carbono, correlacionando esses dados experimentais com diferentes equações de estado, regras de mistura e pacotes computacionais.

4.5.1 – Sistemas Binários

BHARATH et al (1989) mediram e correlacionaram com a equação de Peng-Robinson cinco sistemas binários envolvendo ésteres etílicos de ácidos graxos, sendo eles o Etil Estearato, Etil Oleato, Etil Linoleato, Etil Eicosapentanoato e Etil Docosahexanoate a 313,15K , 323,15K e 333,15. Foram comparadas as solubilidades de ésteres metílicos e etílicos correspondentes em CO₂ e observou que os ésteres metílicos são ligeiramente mais solúveis, na faixa de pressão estudada. Foi observado que a equação de Peng-Robinson ajustou bem os dados medidos, exceto por um pequeno desvio próximo do ponto crítico.

INOMATA et al (1989) realizaram estudos de medições de quatro sistemas binários envolvendo o solvente CO₂ supercrítico e os ésteres metil estearato, metil palmitato, metil miristato e metil oleato, nas temperaturas de 313,15K, 323,15K, 333,15K e 343,15K em faixas de pressões que vão de 1,01 MPa a 20,42 MPa. Foi empregada a equação de estado de Peng-Robinson para correlacionar os dados, onde também concluíram que próximo ao ponto crítico, a equação não apresenta bons resultados.

ZOU et al (1990) realizaram medidas de equilíbrio líquido-vapor de ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos em dióxido de carbono supercrítico nas temperaturas de 40°C e 60°C e pressão até 300 bar. A equação de estado Redlich-Kwong com uma regra de mistura não quadrática para correlacionar os dados. Observou-se que a solubilidade do CO₂ aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura.

YAU et al. (1992) realizaram medidas de solubilidade do dióxido de carbono nos ácidos graxos Láurico, Palmítico e Araquídico, a temperaturas de 373,20 K a 473,20 K para pressões de até 5,07 MPa com o objetivo de descrever os dados experimentais e calcular as constantes de Henry e os volumes parciais molares à diluição infinita. Além disso, correlacionaram os dados com a equação de estado de Soave modificada com um parâmetro de interação onde foi observado que a fração molar das fases líquida e vapor de CO₂ aumentam com o aumento da pressão e decrescem com o aumento da temperatura.

YU et al (1992) desenvolveu um novo método para realizar medidas de equilíbrio de fases líquido-vapor de sistemas binários, ternários e multicomponente envolvendo CO₂ supercrítico nas temperaturas de 313,15K e 333,15K, sendo que para o ácido oléico, metil oleato e gordura de leite anidro, as faixas de pressões foram respectivamente de 3 a 31 MPa, 2 a 14 MPa, e 2 a 31 MPa. Os dados experimentais foram correlacionados utilizando a equação de Peng-Robinson e as Regras de Mistura de Panagiotopoulos e Reid.

ARAÚJO et al. (1994) correlacionaram os dados experimentais de alguns triglicerídeos publicados por BAMBERGER et al. (1988) utilizando a equação de PR, regra de mistura de van der Waals onde empregaram o procedimento Bolha P, fornecendo um desvio máximo de 0,71% para a tripalmitina.

WEBER et al (1999) mediram dados de equilíbrio dos triglicerídeos Triestearina, Tripalmitina e Trioleína com o gás CO₂ supercrítico nas temperaturas de 333 e 353K. Os resultados foram ajustados com a equação de Redlich-Kwong e a regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz, concluindo que essa equação e regra de mistura descrevem bem os sistemas binários.

CRAMPON et al. (1999) mediram a solubilidade dos Ésteres Etilícos dos Ácidos Graxos Mirístico, Palmítico e Esteárico em CO₂ supercrítico na faixa de pressão de 16,5 a 144 bar, 18,9 a 161,4 bar e 14,5 bar a 190,8 bar, respectivamente e nas temperaturas 313,15, 323,15 e 333,15 K ajustando os dados à equação de Peng-Robinson modificada de PENELOUX e RAUZY (1982) e Regra de Mistura Quadrática.

CHEN et al. (2000) mediram dados de equilíbrio de fases entre triglicerídeos e α -tocoferol em dióxido de carbono supercrítico e também realizaram medidas de equilíbrio líquido-vapor entre trioleína e α -tocoferol em CO₂.

Com o objetivo de separar ácidos graxos e triglicerídeos de números diferentes de carbono, BHARATH et al (1993) mediram o equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários compostos de triglicerídeos/CO₂ e ácidos graxos/CO₂ num intervalo de 313K a 353K e pressões até 30 MPa. Foi observado que a solubilidade diminui com o número total de

carbono do composto, mostrando que eles podem ser fracionados com base no número total de carbonos do composto.

ARAÚJO et al., (2003) utilizaram as equações de Peng-Robinson e SRK com a regra de mistura de van der Waals para correlacionar os dados de equilíbrio de fases dos sistemas binários β -caroteno/ CO_2 , α -tocoferol/ CO_2 , tripalmitina/ CO_2 , triestearina/ CO_2 , Trioleína/ CO_2 , atingindo desvios médios absolutos inferiores a 10%, na mesma ordem dos erros experimentais encontrados na literatura.

FANG et al. (2004) estudaram a possibilidade de utilizar CO_2 supercrítico para concentrar tocoferóis do desodorizado de óleo de soja. Para isso, inicialmente, mediram os dados binários de equilíbrio de fases para α -tocoferol/ CO_2 no intervalo de temperatura de 313,15K a 353,15K e de pressão de 5-23MPa. Os dados medidos foram correlacionados com a equação de estado de SRK e Regra de Mistura de Adachi Sugie, chegando a uma conclusão positiva em relação ao uso do CO_2 supercrítico. Eles também mediram dados de equilíbrio do sistema Metil Oleato/ CO_2 na faixa de temperatura de 313,15-353,15K e pressão de 5-30MPa.

SAURE et al (2009) apresentaram dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para os sistemas binários Esqualeno/ CO_2 , Esqualano/ CO_2 , dados de equilíbrio de sistemas ternários CO_2 /Esqualeno/ H_2 e quaternário H_2 /Esqualeno/ CO_2 /Esqualano, nas faixas de temperatura de 310 a 350K e 150 a 350 bar. Ele utilizou o programa PE 2000 desenvolvido pela Universidade Técnica de Hamburgo aplicando a equação de estado SRK junto a Regra de Mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz para correlacionar os dados.

VARGENS et al. (2010) correlacionaram dados de equilíbrio de fases de triglicerídeos. α -tocoferol e esqualeno em CO_2 supercrítico com as equações de estado SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática de van der Waals e Mathias-Klotz-Prausnitz (Regras de mistura com 2 parâmetros e 3 parâmetros de interação binária, respectivamente), fazendo comparações entre as Funções Objetivos Relativa ao Quadrado e Absoluta, onde os erros empregando a Função Objetivo absoluta foram menores.

4.5.2 – Sistemas Multicomponentes

MACHADO (1998) realizou medidas experimentais da solubilidade das fases líquida e vapor do sistema pseudo-binário Destilado de Ácido Graxo de Óleo de Palma em CO_2 supercrítico nas temperaturas de 333 a 373 K, na faixa de pressão de 200 a 290 bar,

mostrando que a solubilidade do gás no óleo aumenta com o aumento da pressão e diminui com a diminuição da temperatura. MACHADO (1998) também investigou o ELV do sistema ternário formado pelo Destilado da Desacidificação do óleo de palma/ α -tocoferol/ CO_2 nas isotermas 333, 353 e 373K e pressões entre 20 e 29 MPa, para várias concentrações de α -tocoferol, ficando demonstrado que o aumento da concentração de α -tocoferol na mistura provoca a diminuição da solubilidade do PFAD+ α -tocoferol na fase vapor, uma vez que o α -tocoferol é menos solúvel em CO_2 do que o PFAD.

STOLDT e BRUNNER (1998) apresentaram um trabalho sobre misturas complexas de óleos vegetais e seus compostos, produzindo um banco de dados muito útil para o projeto de processos de Extração com CO_2 Supercrítico. Como matérias-primas, foram usados o óleo de palma para obter dados experimentais de uma mistura pseudo-binária, o produto da Desacidificação do Óleo de Palma enriquecido com esteróis e caroteno, diferentes desodorizados de Óleo de Soja condensados foram combinados para gerar misturas de diferentes composições na alimentação.

ARAÚJO et al. (2001) utilizaram a equação de estado cúbica Peng-Robinson para prever o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura multicomponente de destilado desodorizado do óleo de soja em dióxido de carbono supercrítico, cuja composição foi obtido de AUGUSTO (1988), representado por ácidos graxos Ácido Palmítico, Ácido Oléico, Ácido Linoléico, α -tocoferol, Estigmasterol e Esqualeno. Os parâmetros de interação binária obtidos a partir do ajuste de cada um dos sistemas formados por componente do CO_2 /DDOS foi empregado na predição do comportamento do sistema multicomponente. Os resultados foram comparados com outros da literatura, usando dados de coeficiente de distribuição e seletividade, mostrando a capacidade da equação PR prever o comportamento da mistura, além de mostrar que o emprego dos parâmetros de interação de ajustes de sistemas binários em sistemas multicomponentes pode ser feito com sucesso.

SATO et al. (2004) realizaram medidas da solubilidade do óleo de palma bruto em dióxido de carbono supercrítico nas temperaturas de 333,15 e 353,15 K e faixa de pressão de 150 a 300 bar, representando o óleo por uma mistura pseudo-binária de ácidos graxos e por uma mistura de ésteres de ácidos graxos correlacionando os dados com a equação de Peng-Robinson e regra de mistura de van der Waals.

RODRIGUES et al. (2005) realizaram medidas de solubilidade em CO_2 supercrítico do óleo de castanha do Brasil na faixa de pressão entre 15 e 30 MPa e temperaturas de 323,15 e 343,15K. Os dados experimentais foram correlacionados com sucesso pelas equações de estado PR e SRK, com as regras de mistura de van der Waals (dois parâmetros de interação

binária) e e Panagiotopoulos-Reid, Stryjek-Vera e Adachi-Sugie (três parâmetros de interação binária), concluindo que o óleo de castanha do Brasil possui baixa solubilidade quando comparado com outros óleos.

SILVA et al. (2006) mediram experimentalmente a solubilidade do óleo de copaíba roxa em dióxido de carbono supercrítico nas pressões de 80, 97, 103 e 120 bar e temperaturas de 313,15 K e 323,15 K usando as equações de PR e SRK e regra de mistura de van der Waals para modelar o sistema termodinamicamente. O óleo foi tratado como uma mistura formada por seus cinco principais componentes β -cariofileno, α -humuleno, α -copaeno, β -elemeno

AZEVEDO et al. (2009, 2010) realizaram medidas experimentais dos sistemas pseudo-binários e multicomponente formado por ésteres etílicos de óleo de dendê (*Elae guineensis*)/CO₂ e ésteres etílicos de óleo de murumuru (*Astrocaryum murumuru*)/CO₂ na faixa de pressão entre 80 e 172 bar e temperaturas de 333,15 e 353,15 K, correlacionando os resultados com as equações de Peng-Robinson e SRK e regra de mistura de van der Waals, apresentando bons resultados. Posteriormente, também realizaram ajustes incluindo a Regra de Mistura AspenHysys, que apresentou resultados inferiores a Quadrática.

MACHADO et al. (2010) mediram o equilíbrio de fases do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*) e óleo de ucuúba (*Virola surinamenses*) em dióxido de carbono supercrítico em pressões entre 15 e 30 MPa e temperatura de 323,15 e 343,15 K. Os dados foram correlacionados usando as equações de Peng-Robinson e Soave-Rdlich-Kwong com quatro Regras de Mistura: quadrática de van der Waals, Adachi-Sugie, Panagiotopoulos-Reid e Stryjek-Vera. Os óleos foram representados como uma mistura pseudo-binária formada por Ácidos Graxos. Para todas as isotermas, as equações demonstraram bons resultados. Não foram apresentadas diferenças significativas entre a Regra de mistura de van der Waals com dois parâmetros de interação binária e as outras regras, que apresentam três parâmetros de interação.

Em todos os trabalhos citados anteriormente neste tópico, a menos que seja informado o contrário, a composição dos óleos vegetais foi determinada experimentalmente e foi empregada a Regra de Kay (REID; PRAUSNITZ; POLING, 2000) para calcular as propriedades críticas.

5 – MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

5.1 – EQUILÍBRIO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS

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

A realização do cálculo de equilíbrio de fases empregando equações de estado cúbicas, requer informações das propriedades críticas das substâncias componentes dos sistemas (T_C , P_C , ω). Quando essas propriedades não podem ser medidas experimentalmente, como no caso de substâncias sensíveis a altas temperaturas, elas precisam ser estimadas, sendo para isso empregado diversos métodos, sendo a maioria deles, métodos de contribuição de grupos (LYDERSEN,1955; JOBACK e REID, 1987; CONSTANTINOU e GANI,1994; CONSTANTINOU, GANI, O'CONNEL,1995).

Assim visando estabelecer uma base de dados de parâmetros de interação binária entre diversos componentes dos óleos vegetais e seus subprodutos em CO₂, os dados de equilíbrio entre a fase líquida e a fase gasosa dos sistemas binários foram correlacionados com as equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e de Peng-Robinson (PR) combinadas com diferentes regras de mistura.

Nas tabelas 8 a 10 são descritas as fontes dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários da literatura correlacionadas com as equações de estado PR e SRK.

Tabela 8 - Faixas de Temperatura e Pressão estudadas: Triglicerídeos

Sistemas CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Tricaprilina	333,15 e 353,15	53,3 a 250	10	BARATH et al. (1993)
Triestearina	333,15 e 353,15	200 a 500	9	WEBER et al. (1999)
Trilaurina	353,15	150,8 a 300,5	4	BARATH et al. (1993)
Trioleína	333,15 e 353,15	200 a 500	8	WEBER et al. (1999)
Tripalmitina	333,15 e 353,15	100 a 500	9	WEBER et al. (1999)

Tabela 9 - Faixas de Temperatura e Pressão estudadas: Componentes Minoritários

Sistemas CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
α -tocoferol	315,15 a 353,15	67,4 a 296	25	FANG et al. (2004)
Esqualeno	313,15 a 353,15	100 a 290	18	BRUNNER;SAURE;BUSS,(2009)
Estigmasterol	308,15 a 333,15	91,1 a 333,15	19	WONG e JOHNSTON (1986)

Tabela 10 - Faixas de Temperatura e Pressão estudadas: Ácidos Graxos

Sistemas CO ₂ +	Faixa de Temperatura (K)	Faixa de Pressão (bar)	Número de Pontos Experimentais	Referência
Ácido Oleico	313,15 a 333,15	33,60 a 311,20	17	YU et al. (1992)
Acido Linoleico	313,15 a 333,15	63,4 a 271,4	12	ZOU et al. (1990)
Ácido Palmítico	373,2 a 473,2	10,1 a 50,7	15	YAU et al. (1990)

5.2 - PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

Em um momento inicial, para que fosse possível realizar comparações entre os ajustes dos parâmetros de interação binária realizados neste trabalho com aqueles publicados pelos autores das publicações, foram empregadas as mesmas propriedades críticas das substâncias puras utilizadas por cada autor. Nas Tabela 11 a Tabela 14 estão representadas as propriedades termofísicas utilizadas nas diferentes publicações dos dados experimentais de equilíbrio de fases empregadas neste trabalho.

Tabela 11 - Propriedades termofísicas do Dióxido de Carbono

Substância	M (g/mol)	T_b (K)	T_C (K)	P_C (bar)	ω (-)
Dióxido de carbono (REID;PRAUSNITIZ;POLING, 1987)	44,00	194,60	304,1	73,8	0,225

Tabela 12 - Propriedades termofísicas dos Triglicerídeos

Substância	M (g/mol)	T_C (K)	P_C (bar)	ω (-)	Referência
Tricaprilina	482	847,0 ^b	9,04 ^b	0,574 ^c	BARATH et al. (1993)
Triestearina	869	900,95 ^a	4,58 ^a	1,737092	WEBER et al. (1999)
Trilaurina	647	1004,6 ^b	6,50 ^b	-0,151 ^c	BARATH et al. (1993)
Trioleína	885	947,07 ^a	4,68 ^a	1,686230	WEBER et al. (1999)
Tripalmitina	818	889,14 ^a	5,09 ^a	1,819471	WEBER et al. (1999)

a - AMBROSE e REID, (1979); b - LYDERSON, (1955); c - LEE KESLER, (1975)

Tabela 13 - Propriedades termofísicas de componentes minoritários

Substância	M (g/mol)	T_C (K)	P_C (bar)	ω (-)	Referência
α -tocoferol	430,7	1020	13,7	0,6165	FANG et al. (2004)
Esqualeno	410,73	782,13 ^b	11,1 ^b	1,9083 ^b	BRUNNER;SAURE;BUSS (2009)
Estigmasterol	412,00	848,84 ^a	9,21a	1,0549 ^c	WONG e JOHNSTON (1986)

a – CONSTANTINU e GANI, (1994); b - EDE-SRK; c- CONSTANTINOU (1995)

Tabela 14 - Propriedades termofísicas dos Ácido Graxos

Substância	M (g/mol)	T_C (K)	P_C (bar)	ω (-)	Referência
Ácido Oléico	282,47	804,8 ^a	14,12 ^a	0,994 ^c	YU et al. (1992)
Acido Linoléico	280,45	851,75	14,14	1,0928	ZOU et al. (1990)
Ácido Palmítico	256,43	780,0 ^b	15,10 ^b	1,175 ^d	YAU et al. (1990)

a - AMBROSE, (1987); b - LYDERSON, (1955); c – Extrapolação da Curva de Pressão de Vapor; d - Lee Kesler, (1975)

5.3 – CORRELAÇÃO DE DADOS DE EQUILIBRIO

Foram utilizados os programas EDEFLASH e PE 2000 para a regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases. O esquema abaixo ilustra de que forma foram realizados os ajustes, os programas, equações de estado e Regras de Mistura empregados.

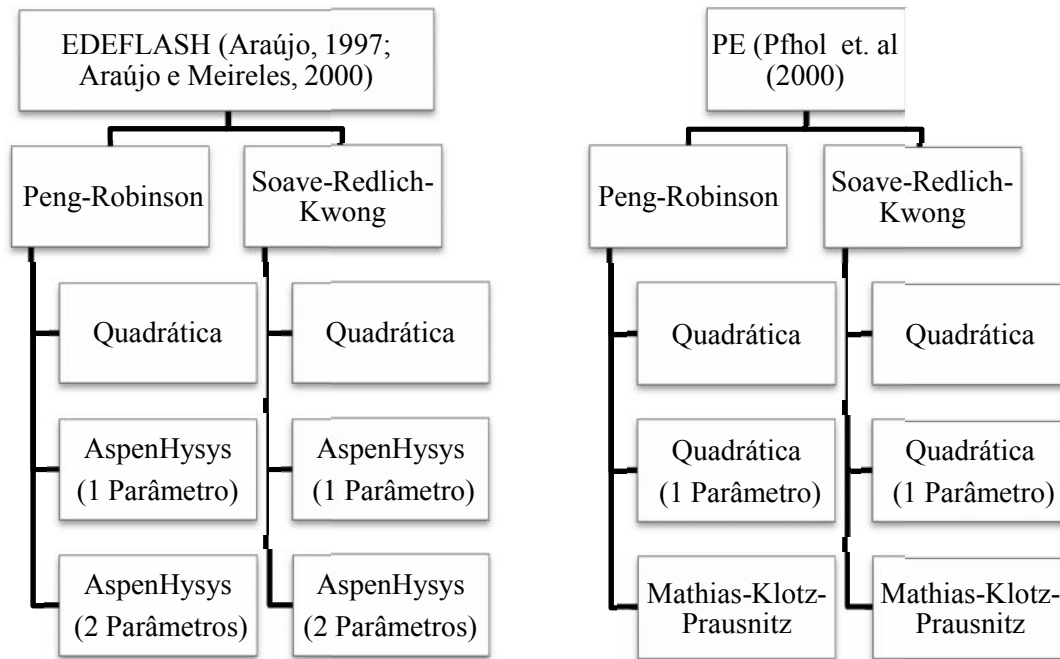


Figura 8 - Equações, Regras de Misturas e *Software* utilizados para ajustar os parâmetros de interação binária

As Equações de Estado SRK e PR e as regras de mistura AspenHysys com 1 e 2 parâmetros, Quadrática e Mathias-Klotz-Prausnitz foram descritas com detalhes no item 4.3.2.

Ambos os programas EDEFLASH e PE 2000 utilizam o Algoritmo P-T-Flash e o método Simplex modificado de NELDER e MEAD (1965) ajustando os parâmetros de interação binária K_{ij} , l_{ij} , λ_{ij} através da minimização da Função Objetivo Relativa ao quadrado mostrada a seguir para cada caso:

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

$$F.O. = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^z \left[\left(\frac{y_i^{exp} - x_i^{exp}}{x_i} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{exp}}{y_i} \right)^2 \right]_j \quad (102)$$

- b) para dados experimentais de equilíbrio somente da fase vapor:

$$F.O. = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^z \left[\left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{exp}}{y_i} \right)^2 \right]_j \quad (103)$$

O erro médio absoluto calculado para cada fase, líquida e vapor, foi obtido conforme as equações abaixo:

$$\% \Delta x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i^{calc} - x_i^{exp}| \quad (104)$$

$$\% \Delta y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i^{calc} - y_i^{exp}| \quad (105)$$

Em seguida, foram feitas diversas comparações entre os ajustes realizados neste trabalho e aqueles realizados pelos autores de cada trabalho, assim como comparações entre os resultados alcançados pelas equações de estado e as diversas regras de mistura empregadas.

Além de permitir o ajuste por isoterma, o EDEFLASH também possibilita o ajuste considerando todas as isotermas disponíveis com dados experimentais, permitindo que o parâmetro ajustado seja válido para uma maior faixa de temperatura e pressão, tornando a sua aplicação mais abrangente.

5.4 – SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO EM UM ÚNICO ESTÁGIO

Para avaliar a viabilidade de um processo de fracionamento empregando CO₂ supercrítico é importante realizar uma análise prévia considerando a separação em um único estágio, preferencialmente a partir de dados experimentais de equilíbrio do sistema multicomponentes objeto do estudo. Na ausência destes dados, a simulação da separação pode ser realizada empregando a modelagem termodinâmica predizendo, portanto quais os componentes da mistura possuem maior ou menor tendência de se enriquecer na fase vapor ou líquida.

Neste trabalho a simulação da separação em um único estágio de correntes líquidas de produtos e subprodutos da indústria de óleos vegetais, utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente, foi realizada a partir da modelagem termodinâmica com as equações de estado cúbicas SRK e PR. As simulações foram aplicadas a sistemas multicomponentes modelos, empregando o programa EDEFLASH.

5.4.1 – Predição do Equilíbrio de Fases dos Sistemas Multicomponentes

O cálculo do equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes empregando equações de estado cúbicas requer as seguintes informações: as propriedades críticas e os fatores acêntricos de cada constituinte da mistura e do solvente supercrítico, a equação de estado e a regra de mistura, com as interações entre os constituintes da mistura e o CO₂, representadas pelos parâmetros de interação binária e finalmente a composição da mistura.

O cálculo do equilíbrio líquido/vapor foi realizado neste trabalho empregando as equações de estado de SRK e PR e as regras de mistura quadrática de van der Waals, para o sistema multicomponente modelo Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO₂. A matriz de parâmetros de interação foi definida utilizando dados experimentais de equilíbrio dos subsistemas binários do tipo componente *i*/CO₂, conforme descrito no item 5.3. Na ausência de dados experimentais, foram considerados nulos os parâmetros de interação binária do tipo componente *i*/componente *j*. Nas Tabela 15 e Tabela 16 estão apresentadas as composições dos sistemas multicomponentes utilizados.

Para avaliar a capacidade de predição das equações de estado com as diferentes regras de mistura, as predições do equilíbrio líquido/vapor dos sistemas multicomponentes foram comparadas com os dados experimentais de equilíbrio publicados por SIMÕES e BRUNNER (1996).

Tabela 15 - Composição do Sistema Modelo (%massa)

SIMÕES e BRUNNER (1996)	
Ácido Oleico	15,3
Trioleína	84,0
Esqualeno	0,7
Total	100

Tabela 16 - Composição do Destilado da Desodorização de Óleo de Soja (DDOS) (%massa)

ARAÚJO et al. (2001)	
TCRR	
Ácido Palmítico	17,36
Ácido Oleico	14,67
Ácido Linoleico	36,43
α -tocoferol	8,95
Estigmasterol	17,96
Esqualeno	4,63
Ac. Graxos Livres	-
Outros	-
Tocoferóis	-
Esteróis	-
Triglicerídeos	-
Total	100

Na Tabela 17 constam as propriedades termofísicas dos componentes puros utilizados neste trabalho para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas multicomponentes. Conforme descrito no item 5.2, para a predição de parâmetros de interação de sistemas binários foi dada preferência ao uso das propriedades críticas publicadas pelos autores dos dados experimentais, com exceção do componente Esqualeno, onde o autor empregou um método preditivo que não era de contribuição de grupos, e do componente α -tocoferol, pois o autor não especificou o método de predição empregado. Em ambos os casos, foram utilizados os métodos de CONSTANTINO (1994) e CONSTANTINO; GANI e O'CONNEL (1995) para a predição das propriedades críticas e fatores acêntrico respectivamente.

Tabela 17- Propriedades termofísicas dos componentes puros utilizados neste trabalho

Substância	M (g/mol)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	ω (-)
Ácido Oleico	282,47	632,05	804,8 ^a	14,12 ^a	0,994 ^c
Ácido Linoleico	280,45	627,05	851,75	14,14	1,0928
Ácido Palmítico	256,43	624,15	780,0 ^b	15,10 ^b	1,175 ^d
α -tocoferol	430,69	725,25	897,04 ^e	8,20 ^e	1,368 ^f
Estigmasterol	412,00	665,05	848,8 ^e	9,21 ^e	1,0549 ^f
Esqualeno	410,73	674,35	838,06 ^e	6,53 ^e	1,3985 ^f
Trioleína	885,00	825,55	947,07 ^c	4,68 ^c	1,686230

a - AMBROSE (1987); b - LYDERSON (1955); c – AMBROSE e REID (1979); d - LEE KESLER, (1975); e – CONSTANTINOU e GANI (1994); f – CONSTANTINOU;GANI;O’CONNEL (1995)

Na Tabela 18 está apresentada a matriz de parâmetros de interação binária para a regra de mistura quadrática de van der Waals que compõe as diferentes matrizes de parâmetros utilizadas para a predição do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas multicomponentes com as equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

Tabela 18 - Parâmetros de interação binária utilizados para o cálculo do ELV dos sistemas multicomponentes (calculados neste trabalho)

Sistemas CO ₂ +	Simulação da Separação em um único estágio				Simulação da Separação em múltiplos estágios (Aspen Hysys®)	
	Peng- Robinson		Soave-Redlich-Kwong		Soave-Redlich-Kwong	
	K_{ij}	l_{ij}	K_{ij}	l_{ij}	K_{ij}	l_{ij}
Ácido Oleico	0,10545	0,06016	0,10308	0,05645	0,10445	0,03994
Ácido Linoleico	0,04609	0,06794	0,04282	0,05939	0,05612	0,01452
Ácido Palmítico	0,48767	0,11980	0,21995	0,04700	0,14990	0,04700
α -tocoferol	0,07756	0,07170	0,07771	0,06378	0,10658	0,05496
Estigmasterol	0,23423	0,108 88	0,23200	0,10559	0,23402	0,00522
Esqualeno	0,07340	0,04410	0,08153	-0,01487	0,07276	0,10706
Trioleina	0,08929	0,09209	0,09905	0,07749	0,12367	0,08564

5.4.2 – Determinação dos Coeficiente de Distribuição

A simulação da separação em um único estágio consiste na análise termodinâmica do comportamento dos constituintes da mistura multicomponente nas fases em equilíbrio e é obtido através da determinação dos coeficientes de distribuição de cada constituinte do sistema, em base livre de CO₂, de acordo com as seguintes equações:

$$x_{m,i} = \frac{x_i^l}{K_{ij}} \quad (106)$$

$$y'_{mi} = \frac{y_i M_i}{\sum_i y_i M_i} \quad (107)$$

$$x_{mi} = \frac{x_i n}{\sum_i x_i n} \quad (108)$$

$$x'_{mi} = \frac{x_i n}{(1 - z_{m,CO_2})} \quad (109)$$

$$y'_{mi} = \frac{y_i n}{(1 - z_{m,CO_2})} \quad (110)$$

$$K'_i = \frac{y'_{mi}}{x'_{mi}}$$

Onde x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e y_i na fase vapor.

M_i é a massa molar do componente i .

x_{mi} é a fração em massa do componente i na fase líquida e y_i na fase vapor.

x'_{mi} é fração em massa do componente i na fase líquida e y'_{mi} na fase vapor em base livre de solvente

K'_i é o coeficiente de distribuição do componente i .

O coeficiente de distribuição K_i indica se o componente i da mistura possui maior ou menor tendência de se enriquecer na fase vapor ou líquida. Quando $K_i > 1$, o componente é enriquecido preferencialmente no extrato e para $K_i < 1$ no refinado (MACHADO, 1998)

5.5 – SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO EM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS

A avaliação de uma separação conforme descrito no item anterior representa a verificação da viabilidade de um processo, à luz da teoria termodinâmica de equilíbrio de fases. O projeto de equipamentos que realizem o fracionamento de sistemas multicomponentes requer outras informações além dos coeficientes de distribuição, os quais estão relacionados aos balanços de massa e energia do processo.

Neste trabalho estudou-se o processo de fracionamento de correntes líquidas de constituintes de óleos vegetais, em coluna em contracorrente, empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente. Foram estudados os casos dos processos de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) e do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) empregando o simulador de processos Aspen Hysys.

5.5.1 – Condições Operacionais Utilizadas nas Simulações

Os projetos dos processos foram simulados considerando as diferentes composições para a alimentação, representados por misturas modelos, e as diferentes razões entre a vazão mássica de solvente com a vazão mássica de alimentação. Todas as substâncias e suas propriedades termofísicas foram cadastradas no simulador utilizando a opção “componentes hipotéticos”. Na Tabela 20 estão apresentadas as substâncias das misturas modelos e as propriedades termofísicas utilizadas neste trabalho para as simulações.

O projeto do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, implantado neste trabalho no simulador Aspen Hysys, está baseado nos resultados experimentais em escala piloto e de simulações realizadas publicadas na literatura (FORNARI et al., 2007, 2008). Na Tabela 19 estão apresentados as condições operacionais e os parâmetros de processo iniciais, publicados por FORNARI et al. (2007, 2008).

O projeto de fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) simulado neste trabalho está baseado nas condições utilizadas por ARAUJO et al. (2001), para a análise termodinâmica da separação em um único estágio. As condições operacionais iniciais utilizadas nas simulações do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) estão apresentadas na tabela 23.

Tabela 19 - Condições operacionais e parâmetros de processo

FORNARI et al. (2008) (experimental)		FORNARI et al. (2008) (simulação)		FORNARI et al. (2007) (simulação)	
Alimentação	S/F=20	Alimentação	S/F=34,5 (simulado)	Alimentação	S/F= 32 (simulado)
P= 234 bar	Número de	P= 211 bar	Número de	P= 234 bar	Número de
T= 40°C	estágios = 10	T= 61°C	Estágios =	T= 40°C	estágios = 10
Composição		Composição	10	Composição	
ac. oleico= 4%	Entrada da	ac. oleico= 6%	Entrada	ac. oleico= 4%	Entrada da
esqualeno=1%	alimentação	esqualeno=1%	da	esqualeno=0,5%	alimentação
trioleina=95%	N=5	trioleina=93%	alimentação	trioleina=95,5%	N=5
vazão= 0,135	Razão de	vazão=0,135	N=5	vazão=0,135	Razão de
kg/h	refluxo	kg/h	Razão de	kg/h	refluxo
	R/L=0		R/L=0,63		R/L=0,6
			(simulado)		(simulado)

Tabela 20 - Condições operacionais e parâmetros de processo

ARAUJO et al. (2001) (simulação)	
Alimentação	S/F= 32
P= 200 a 350 bar	(experimental, MACHADO, 1998)
T= 70°C	
Composição	Número de estágios = 10
ac. oleico= 14,67%	
ac. linoléico= 36,43%	Entrada da alimentação
ac. palmítico= 17,36%	N=5
α -tocoferol= 8,95%	
esqualeno= 4,63%	
estigmasterol= 17,96%	
vazão= 100 kg/h	
(base de calculo)	

5.5.2 – Pacotes Termodinâmicos

Para misturas, os parâmetros a e b da equação de estado são obtidos através das propriedades dos componentes puros, da composição e da utilização de uma regra de mistura, com as interações entre os componentes, representadas pelos parâmetros de interação binária.

A descrição do equilíbrio de fases a altas pressões empregando equações de estado cúbicas é, de forma geral, fortemente dependente da representação das interações entre os componentes (ARAÚJO, 1997). Nenhuma das equações de estado disponíveis no Aspen Hysys possui uma base de parâmetros de interação binária de sistemas envolvendo constituintes de óleos vegetais com dióxido de carbono.

Assim na primeira parte deste trabalho buscou-se elaborar uma base de parâmetros de interação binária desses sistemas para diferentes combinações de equações de estado e regras de mistura que serão utilizadas nas simulações dos processos de separação em colunas em contracorrente empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente.

Neste trabalho os fluxogramas dos processos de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) e do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) foram simulados empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura denominada Redlich-Kwong-Aspen, com dois parâmetros de interação binária K_{ij} e l_{ij} , através da opção de interface do Aspen Hysys com o simulador Aspen Properties. Na Tabela 18 constam os parâmetros de interação binária utilizados em todas as simulações.

De acordo com os manuais do Aspen Properties a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) tem a opção de ser aplicada com a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen, descrita pelas seguintes equações:

$$a^m = \sum_i \sum_j x_i x_j a^{ij} \quad (111)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a^{ij} \quad (112)$$

$$b^m = \sum_i \sum_j x_i x_j b^{ij} \quad (113)$$

$$a^{ij} = (a^{ii} a^{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K^{ij}) \quad (114)$$

$$z_i = \left(\frac{x_{ii} a_j}{1 - K^{ij}} \right) \quad (114)$$

$$b^{ij} = \frac{b^{ii} + b^{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (115)$$

$$K^{ij} = K^{ij0} + K^{ij1} \frac{T}{1000} \quad (116)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000}$$

Eliminando a dependência com a temperatura dos parâmetros K_{ij} e l_{ij} , ou seja, considerando nulos os parâmetros K_{ij}^1 e l_{ij}^1 nas equações (115) e (116) obtém-se $K_{ij} = K_{ij}^0$ e $l_{ij} = l_{ij}^0$, tornando, portanto, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen igual a regra de mistura de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária.

5.5.3 – Equipamentos e Dispositivos Auxiliares

Os projetos de fluxograma para o fracionamento de correntes líquidas em colunas em contracorrente empregando o dióxido de carbono como solvente foram implantados no Aspen Hysys selecionando o equipamento denominado “Absorvedor”, ou seja, uma coluna de absorção para representar a coluna em contracorrente.

O projeto do processo completo consiste de uma coluna de absorção de múltiplos estágios em contracorrente, que representa o extrator supercrítico e vasos flash para a separação do CO₂ dos produtos de topo (extrato) e fundo (refinado) e para a separação de correntes de subprodutos do CO₂. Foram utilizados os dispositivos auxiliares válvulas de expansão, trocadores de calor e compressores para as etapas do processo relacionadas ao reciclo do CO₂.

5.5.4 – Parâmetros de Processo para a Análise das Simulações

Foram utilizados para interpretação e análise dos resultados das simulações os parâmetros de processo (em base livre de CO₂) descritos na literatura para interpretação de experimentos em colunas em contracorrente de múltiplos estágios, empregando dióxido de carbono supercrítico como solvente, descritos a seguir:

- a) Rendimento da extração (FORNARI et al., 2007, 2008)

$$Y(\%) = \frac{\text{Refinado}(R)}{\text{Alimentação}(F)} 100$$

- b) Perda de óleo neutro (processo de desacidificação) (FORNARI et al., 2007, 2008)

$$\text{Perda}(\%) = \frac{[\text{óleo neutro}(F) - \text{óleo neutro}(R)]}{\text{óleo neutro}(R)} 100$$

- c) Teor de óleo solubilizado no solvente- VPL (*vapour phase loading*) (GIRONI e MASCHIETTI, 2008)

$$VPL = \frac{F - R}{\text{Solvente}(S)} 1000$$

F = fluxo de alimentação (g/h)

R = fluxo de refinado (g/h)

S = fluxo de solvente (make up+reciclo) (g/h)

- d) Taxa de recuperação do óleo no Refinado (processo de desacidificação) (FORNARI et al., 2008)

$$\text{Recuperação de óleo}(\%) = \frac{\text{óleo neutro}(R)}{\text{óleo neutro}(F)}$$

e) Fator de separação (CHANG et al., 2000)

$$\alpha(\%) = \frac{\frac{\text{massa do comp. extrato}(E)}{\text{massa do comp}(F)}}{\frac{\text{massa dos outros comp}(E)}{\text{massa dos outros comp}(F)}}$$

6 – RESULTADOS

Nos próximos itens serão apresentados e discutidos os resultados acerca do estudo realizado sobre o fracionamento de óleos vegetais, que envolvem a correlação dos dados experimentais de sistemas binários de constituintes dos óleos vegetais em CO₂ supercrítico, predição do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponentes de óleos vegetais brutos e DDOS, análise da separação desses sistemas em um único estágio e simulação da Desacidificação e fracionamento do DDOS no simulador comercial Hysys®.

6.1 – CORRELAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES

Para a construção de uma base de dados de parâmetros de interação binária de Equilíbrio Líquido-Vapor entre constituintes de óleos vegetais em CO₂, dados experimentais de sistemas binários de triglicerídeos, ésteres, ácidos graxos, α -tocoferol, esqualeno e estigmasterol em CO₂ supercrítico foram correlacionados empregando os programas PE 2000 e EDEFLASH, usando as equações PR e SRK combinadas com as regras de mistura Quadrática, AspenHysys com 1 e 2 parâmetros e Mathias-Klotz-Prausnitz conforme a Figura 8. As propriedades críticas de cada substância são fornecidas nas Tabela 11 a Tabela 14.

Os parâmetros de interação binária determinados foram utilizados para calcular o ELV nas condições de temperatura e pressão correspondente aos dados experimentais. Nas Tabela 21 a Tabela 38 estão apresentados os parâmetros de interação binária ajustados para cada tipo de equação de estado e regra de mistura, de acordo com o programa empregado no ajuste, e os desvios médios absolutos para as fases líquida (Δx) e vapor (Δy) em porcentagem molar. Para todas as tabelas deste tópico, o sinal asterístico (*) implica que não houve correlação de todos os pontos experimentais ou convergência do ajuste.

6.1.1 – CO₂/Triglicerídeos

As Tabela 21 e Tabela 26 apresentam os parâmetros de interação binária e os valores do erro médio absoluto para cada fase em porcentagem molar de cada sistema binário, de acordo com a equação de estado cúbica, regras de mistura e programa empregado, para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo.

Tabela 21 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
Tricaprilina	333,15	0,10598	0,13141	3,9979	0,2254	0,12033	0,10683	4,4817	0,2304
	353,15	0,09633	0,12580	3,0156	0,2259	0,11137	0,09492	3,5065	0,2365
Triestearina	333,15	0,05496	0,00544	10,1896	0,0383	0,07367	0,00378	9,2914	0,0384
	353,15	0,13036	0,11657	3,8294	0,0525	0,13169	0,10769	3,3269	0,0511
Trilaurina	353,15	0,27828	0,42292	1,3555*	0,0692*	0,29490	0,41057	1,2719*	0,0686*
Trioleina	333,15	0,08882	0,18933	1,6303	0,0425	0,09471	0,16404	1,6992	0,0404
	353,15	0,11716	0,12937	2,9678	0,0133	0,11894	0,13746	2,0230	0,0117
Tripalmitina	333,15	0,08342	0,20929	2,0450	0,0666	0,08473	0,15695	1,9396	0,0658
	353,15	0,13331	0,08770	4,2061	0,0663	0,12462	0,07053	7,6499	0,0641

Tabela 22 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			SRK		
		K_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	Δx	Δy
Tricaprilina	333,15	0,13107	21,6235	0,2994	0,13710	17,3423	0,3786
	353,15	0,08826	9,7224	0,3040	0,10833	8,6957	0,2964
Triestearina	333,15	0,05172	10,5572	0,0395	0,07491	10,0315	0,0379
	353,15	0,11646	14,2875	0,0537	0,12798	11,9113	0,0532
Trilaurina	353,15	0,30859	32,9612*	0,0799*	0,34575	32,0455*	0,0799*
Trioleina	333,15	0,06619	11,0592	0,0498	0,08750	10,5392	0,0493
	353,15	0,11072	16,5464	0,0151	0,12062	13,9395	0,0145
Tripalmitina	333,15	0,06438	9,8743	0,1024	0,08098	8,6811	0,0987
	353,15	0,12210	9,7040	0,0673	0,08398	2,3614	0,0644

Tabela 23 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Mathias-Klotiz-Prausnitz

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson					SRK				
		K_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy
Tricaprilina	333,15	0,10679	0,13162	0,00137	3,9999	0,2253	0,00751	0,09604	-0,21930	3,3073	0,2247
	353,15	0,09948	0,12604	0,00515	3,0579	0,2235	0,05059	0,08368	-0,10498	3,2744	0,2296
Triestearina	333,15	0,03249	0,00464	-0,04395	10,1523	0,0378	0,05659	0,00245	-0,03693	9,6166	0,0372
	353,15	0,09025	0,11249	-0,07393	3,8422	0,0525	0,07753	0,13288	-0,04018	2,6567	0,0484
Trilaurina	353,15	0,13508	0,41909	-0,24391	1,1881*	0,0676*	0,12426	0,39262	-0,29342	1,2150*	0,0691*
Trioleina	333,15	0,08640	0,18903	-0,00445	1,6307	0,0425	0,08454	0,16302	-0,01904	1,6988	0,0405
	353,15	0,11166	0,12861	-0,01034	2,9790	0,0133	0,09808	0,13567	-0,03881	2,0322	0,0118
Tripalmitina	333,15	0,21752	0,23085	0,24010	1,9409	0,0666	0,19510	0,19200	0,20332	2,2389	0,0613
	353,15	0,13306	0,08769	-0,00044	4,2059	0,0663	0,10920	0,06797	-0,02571	4,6167	0,0640

Tabela 24 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
Tricaprilina	333,15	0,07170	0,07968	3,4833	0,2180	0,08221	0,07176	2,7942	0,1974
	353,15	0,06468	0,05276	4,1394	0,1312	0,07522	0,06402	2,4945	0,1834
Triestearina	333,15	0,06895	0,07735	7,0952	0,0352	0,08302	0,06733	7,2731	0,0313
	353,15	0,13064	0,10545	4,2172	0,0527	0,13325	0,09324	3,5455	0,0516
Trilaurina	353,15	*	*	*	*	0,31592	0,22706	6,5199	0,0757
Trioleina	333,15	0,08929	0,09209	3,1677	0,0478	0,09905	0,07749	2,7695	0,0470
	353,15	0,12689	0,10948	3,2994*	0,0076*	0,12424	0,08604	3,4694	0,0130
Tripalmitina	333,15	0,08379	0,08588	3,2055	0,0958	0,08903	0,06927	2,3667	0,0906
	353,15	0,13259	0,13259	6,9045	0,0659	0,12461	0,07114	4,5673	0,0641

Tabela 25 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			SRK		
		K_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	Δx	Δy
Tricaprilina	333,15	0,06663	10,4760	0,2631	0,08241	9,2412	0,2409
	353,15	0,05746	7,0537	0,2384	0,07487	6,3506	0,2149
Triestearina	333,15	0,05168	10,5615	0,0395	0,02059	10,0379	0,0379
	353,15	0,07488	9,0742	0,8200	0,12801	11,9336	0,0532
Trilaurina	353,15	*	*	*	0,09187	8,2916	0,2750
Trioleina	333,15	0,00264	6,4823	0,1871	0,08751	16,5583	0,0151
	353,15	0,11072	9,1993	0,2603	0,12010	13,8388	0,0145
Tripalmitina	333,15	0,01227	6,5778	0,5267	0,03882	5,5891	0,8387
	353,15	0,12210	9,7122	0,0673	0,12516	6,5471	0,0663

Tabela 26 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Triglicerídeo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura AspenHysys

Sistemas:	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
CO ₂ + Tricaprilina	333,15	0,02001	-0,00274	10,4753	0,2631	0,02503	-0,00268	14,4901	0,2736
	353,15	0,02540	-0,00260	7,0533	0,2384	0,03548	-0,00252	11,4978	0,2438
Triestearina	333,15	0,01213	-0,00281	10,5616	0,0395	0,01420	-0,00273	10,0380	0,0379
	353,15	0,01372	-0,00273	9,0742	0,8200	0,02606	-0,00240	11,9336	0,0532
Trilaurina	353,15	*	*	*	*	0,00188	-0,00227	10,9597	0,1627
Trioleina	333,15	-0,00081	-0,00281	11,0575	0,0498	-0,00717	-0,00274	12,4947	0,0482
	353,15	*	*	*	*	0,00125	-0,00249	13,8386	0,0145
Tripalmitina	333,15	0,00986	-0,00294	6,5779	0,5267	0,00574	-0,00274	8,6903	0,0987
	353,15	0,01089	-0,00246	9,7114	0,0673	0,00961	-0,00245	6,5473	0,0663

De modo geral, é possível verificar que a regra de mistura quadrática com 1 parâmetro apresenta erro maior quando comparado com as outras regras de mistura com 2 e 3 parâmetros para a maioria dos sistemas, que pode ser percebido pelo valor do erro médio absoluto em cada tabela. Da mesma forma, a regra de mistura AspenHysys com 2 parâmetros apresenta resultados inferiores em relação a quadrática com 2 parâmetros e MKP. Também é possível verificar que as regras de mistura quadrática com 2 parâmetros e MKP (3 parâmetros) não proporcionam diferenças significativas nos valores do erro médio absoluto.

Para os ajustes realizados no EDEFLASH para o sistema binário CO₂/Tricaprilina, a equação SRK não proporcionou diferenças significativas quando comparada com a equação PR, (Tabela 24 e Tabela 25) com exceção da AspenHysys com 2 parâmetros, onde a equação PR teve desempenho superior).

O sistema CO₂/Triestearina apresentou menores erros na fase líquida para a isoterma 353,15 K em relação a isoterma 333,15 K em todos os ajustes. A regra de mistura quadrática apresentou melhor desempenho nos ajustes realizados no EDEFFLASH (Tabela 24). O programa PE 2000 apresentou menores erros absolutos para todos os ajustes realizados com a equação SRK quando comparados com a equação PR (Tabela 21 a Tabela 23). Não houve diferenças significativas entre as regras de mistura quadrática e MKP.

Os ajustes realizados para o sistema binário CO₂/Trilaurina só apresentaram correlação satisfatória no programa EDEFFLASH, para a equação SRK, pois para os demais ajustes não houve convergência ou não houve correlação para todos os pontos experimentais.

O sistema CO₂/Trioleina apresentou o menor erro para a fase líquida e vapor, quando empregada a equação PR e regra de mistura quadrática e MKP, para a isoterma 333,15K (Tabela 21 e Tabela 22), ajustados no PE 2000. Resultados semelhantes também foram alcançados empregando a equação SRK combinadas com as mesmas regras de mistura.

Os ajustes realizados no programa PE para o sistema CO₂/Tripalmitina ofereceram melhores resultados do que aqueles realizados no EDEFFLASH para as fases líquida e vapor, a 333,15 K (Figura 18 e Figura 19). Para os ajustes realizados no EDEFFLASH, a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática proporcionou os menores desvios, como pode ser visto na Tabela 24 e Figura 20.

No geral, não houve diferenças significativas entre os ajustes realizados os programas PE e EDEFflash para a maioria dos sistemas binários de triglicérides em CO₂ supercrítico. Também é importante destacar que o emprego da regra de mistura quadrática com 1 parâmetro apresenta erro maior quando comparado com a regra de mistura com dois parâmetros para todos os sistemas e equações empregados, o que está de acordo com a literatura. Já o emprego da regra de mistura MKP não apresentou diferença significativa em relação a regra de mistura quadrática com 2 parâmetros.

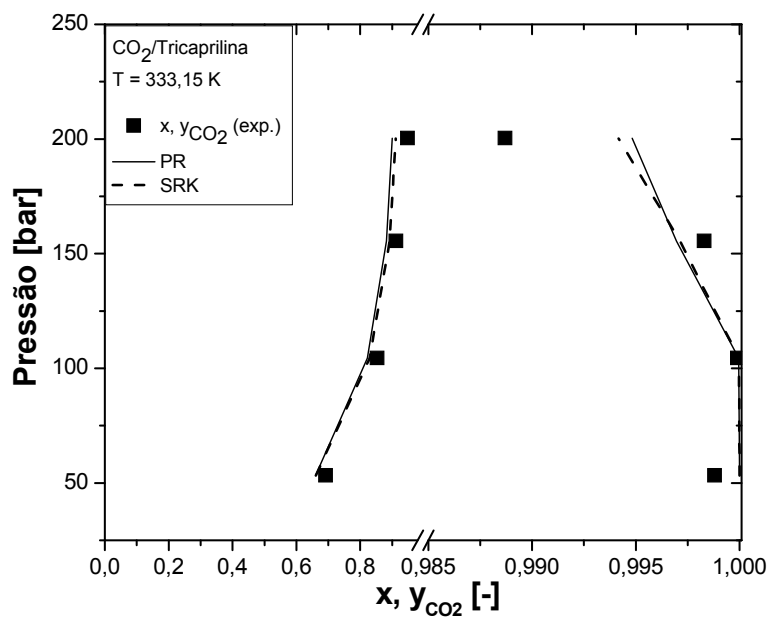


Figura 9 – Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Tricaprilina a 333,15 K (EDEFFLASH).

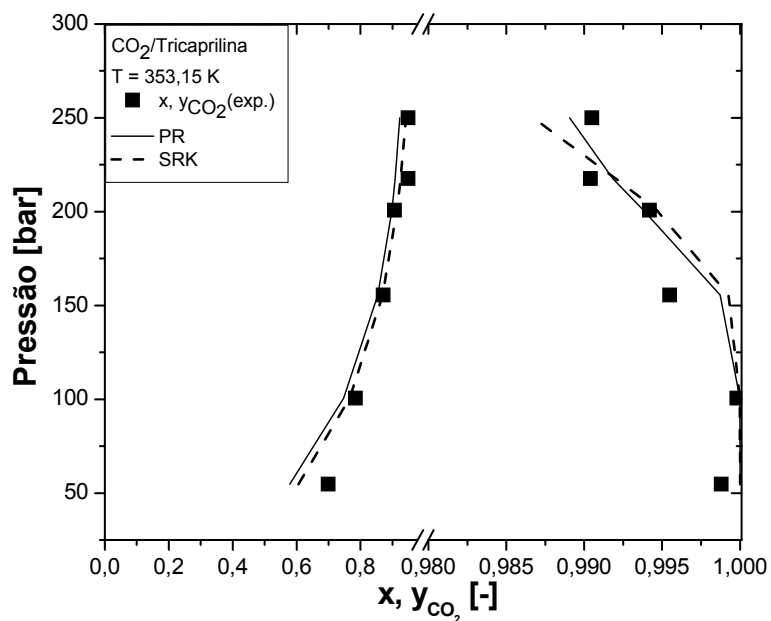


Figura 10 – Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Tricaprilina a 353,15 K (EDEFFLASH).

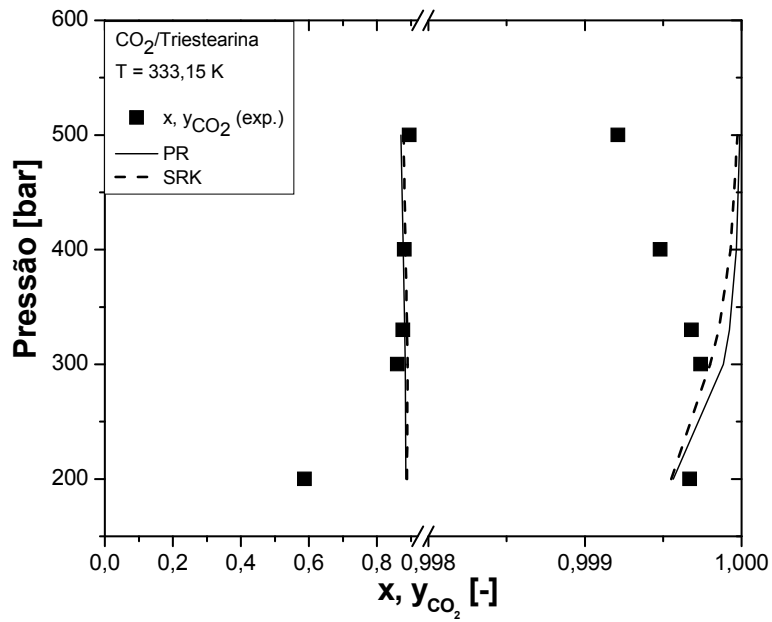


Figura 11- Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Triestearina a 333,15 K (EDEFLLASH).

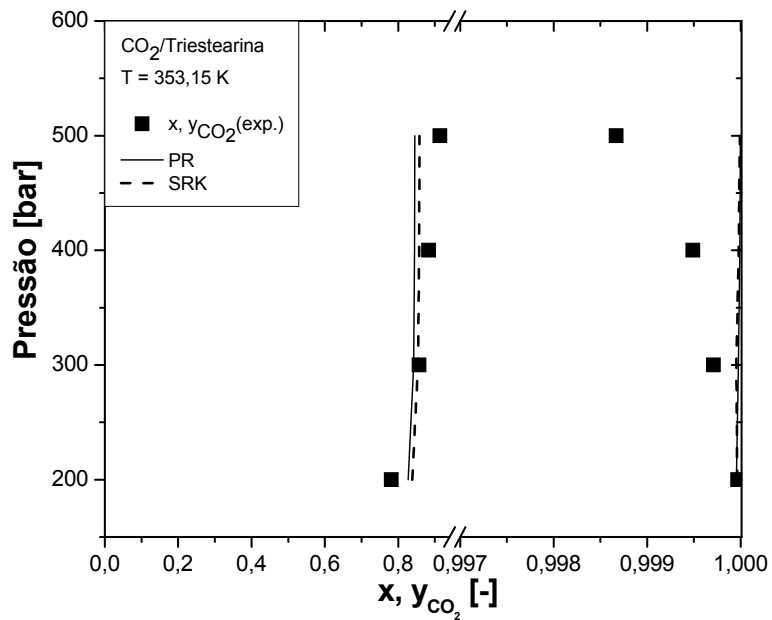


Figura 12 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Triestearina a 353,15 K (EDEFLLASH).

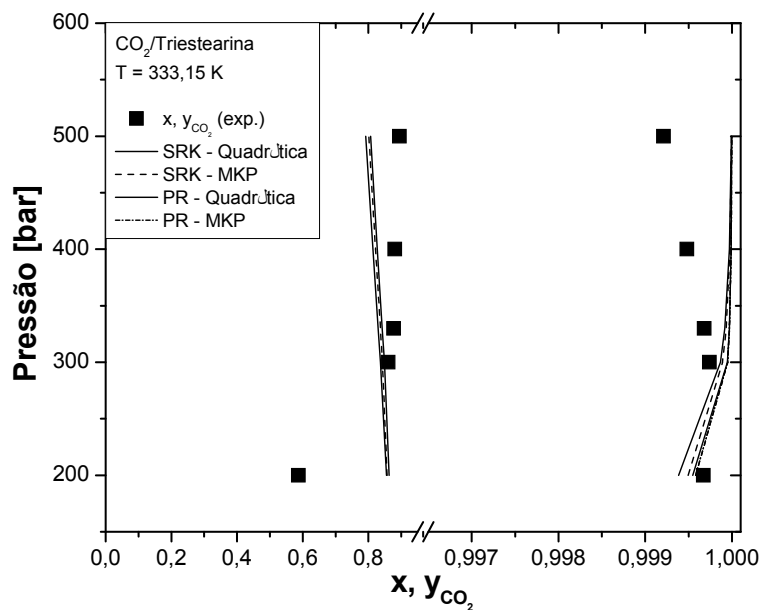


Figura 13 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/Triestearina a 333,15 K (PE).

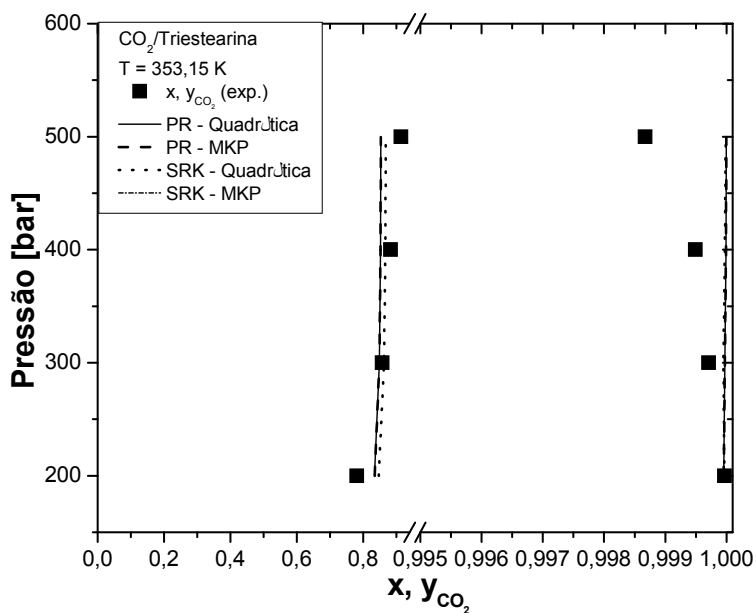


Figura 14 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/Triestearina a 353,15 K (PE).

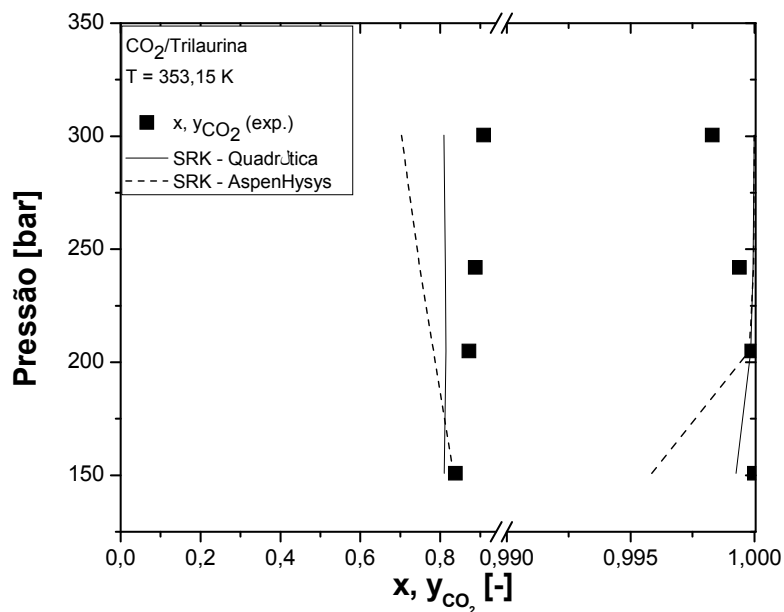


Figura 15 – Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com as regras de mistura quadrática e AspenHysys para o sistema CO₂/Trilaurina a 353,15 K (EDEFFLASH).

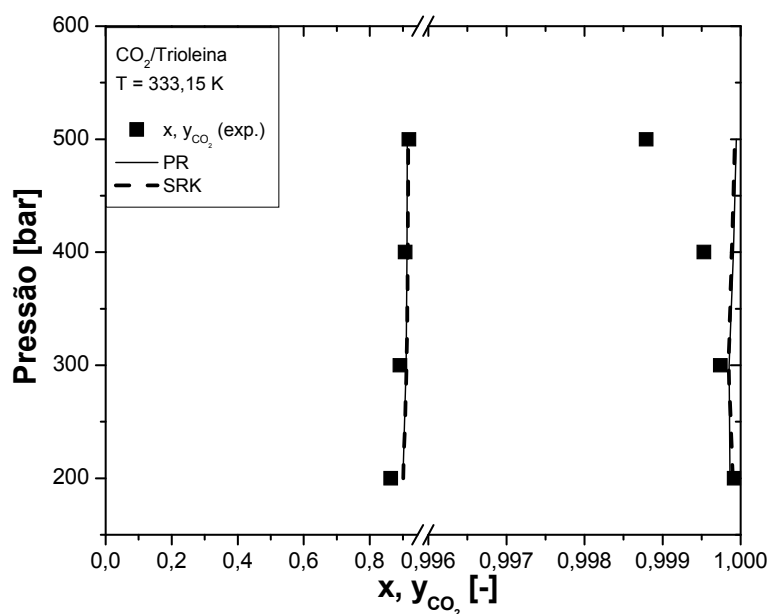


Figura 16 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Trioleina a 333,15 K (PE).

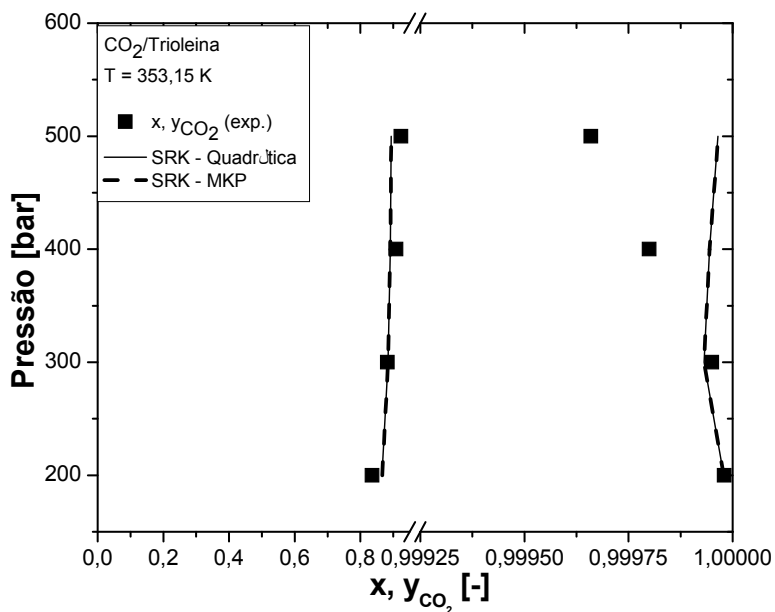


Figura 17 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/Trioleina a 353,15 K (PE).

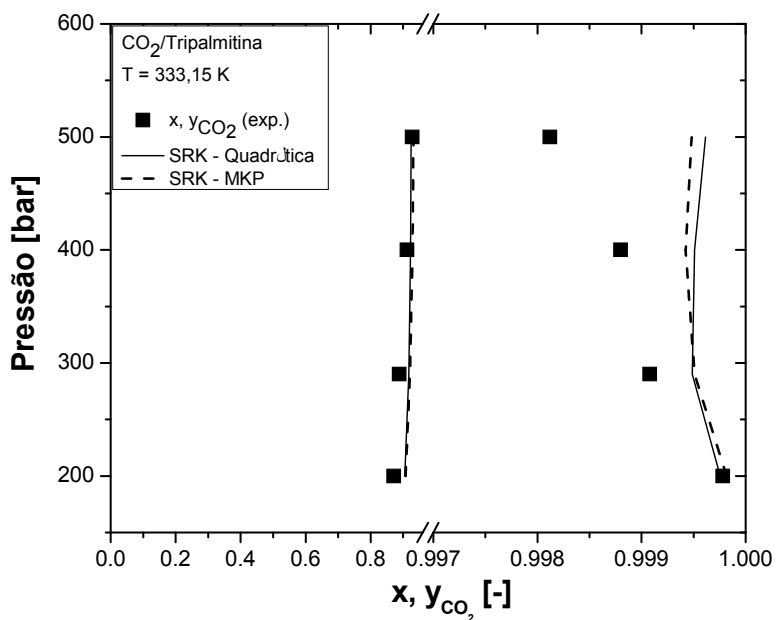


Figura 18 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/Tripalmitina a 353,15 K (PE).

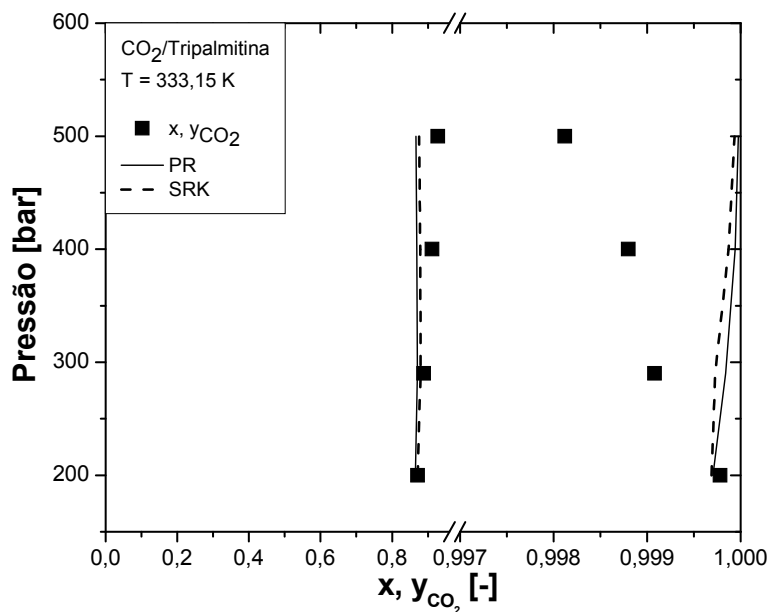


Figura 19 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Tripalmitina a 333,15 K (EDEFFLASH).

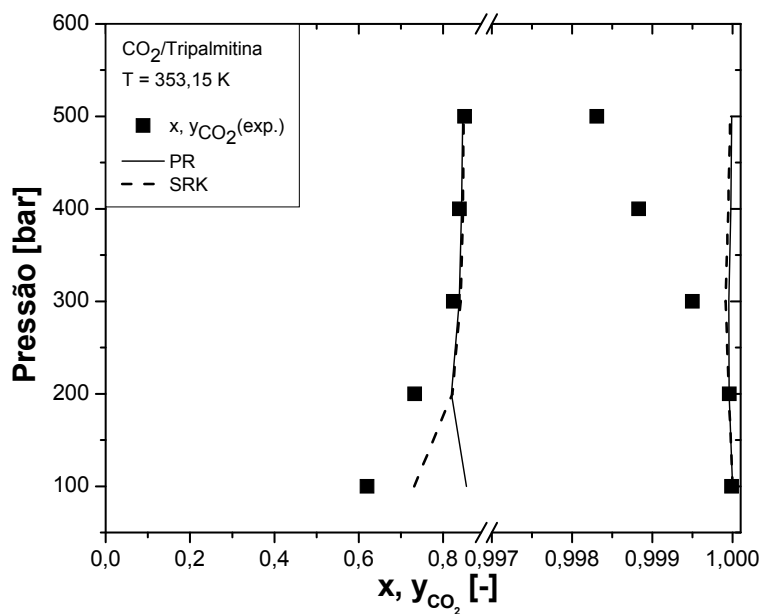


Figura 20 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Tripalmitina a 353,15 K (EDEFFLASH).

6.1.2 – CO₂/Ácidos Graxos

Os parâmetros de interação binária e os desvios médios absolutos para as fases líquida e vapor obtidos nos ajustes dos sistemas CO₂/Ácidos Graxos são apresentados nas Tabela 27

Tabela 32.

Tabela 27 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Ácido Graxo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
Ácido Linoleico	313,15	0,03864	0,00595	7,7421*	0,3399*	0,03701	0,02376	7,5536*	0,3873*
	333,15	0,04416	0,08531	8,1716	0,4739	0,05404	-0,00304	6,9527	0,4486
Ácido Oleico	313,15	0,10496	0,06769	3,3288	0,0694	0,10413	0,04579	2,4729	0,0597
	333,15	0,10532	0,05924	1,5482	0,0512	0,10445	0,03994	1,0022	0,0424
Ácido Palmítico	373,20	0,08124	0,02023	1,4867	0,0002	0,1499	0,0239	2,3780	0,0001
	423,20	0,09858	0,01800	1,2722	0,0090	0,14829	0,03356	2,7512	0,0115
	473,20	0,21368	0,04894	0,9240	0,0152	0,16975	0,04065	0,5164	0,0222

Tabela 28 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Ácido Graxo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			SRK		
		K_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	Δx	Δy
Ácido Linoleico	313,15	0,03129	6,9008*	0,4456*	0,99591	7,9271*	0,3515*
	333,15	0,05306	6,4230	0,4304	0,05064	7,4694	0,4767
Ácido Oleico	313,15	0,10114	8,4036	0,1289	0,10248	5,9272	0,0761
	333,15	0,10334	8,0633	0,0671	0,10424	5,9141	0,0523
Ácido Palmítico	373,20	0,0800	2,9036	0,0002	0,0999	3,9669	0,0001
	423,20	0,12679	4,5852	0,0090	0,08324	2,9163	0,0111
	473,20	0,13981	3,2463	0,0154	0,09496	1,9800	0,0218

Tabela 29 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Ácido Graxo, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Mathias-Klotiz-Prausnitz

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson					SRK				
		K_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy
Ácido Linoleico	313,15	0,02852	0,00194	-0,01713	7,7780*	0,3443*	0,03342	-0,01257	-0,01244	8,4283*	0,3209*
	333,15	0,05560	0,00237	0,00379	6,3345	0,4294	0,05221	-0,00659	-0,04461	7,6127	0,6522
Ácido Oleico	313,15	0,69626	0,24236	0,98567	1,4634	0,0178	0,56754	0,18063	0,78583	1,0458	0,0207
	333,15	0,46396	0,16819	0,60279	0,8476	0,0128	0,56836	0,18058	0,79176	0,8476	0,8476
Ácido Palmítico	373,20	0,1404	0,0263	0,0403	2,0158	0,0002	0,15711	0,02755	0,01826	2,2309	0,0001
	423,20	0,13046	0,03942	0,12778	0,5781	0,0088	0,14334	0,03663	0,00118	0,7912	0,0115
	473,20	0,20031	0,00681	-0,50742	1,5138	0,0158	0,03780	0,00976	0,00597	0,3690	0,0219

Tabela 30 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Ácido Graxo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
Ácido Linoleico	313,15	0,05375	-0,01171	4,3837	0,2502	0,05642	0,01452	5,8411	0,3232
	333,15	0,04608	0,06793	7,9014	0,4727	0,04282	0,05939	8,2777	0,4812
Ácido Oleico	313,15	0,105145	0,068473	3,3768	0,0698	0,103928	0,05423	3,2201	0,0562
	333,15	0,105448	0,060157	1,5904	0,0513	0,103078	0,05645	2,4166	0,0381
Ácido Palmítico	373,20	-0,02724	-0,02147	0,3943	0,0002	-0,02609	-0,01996	0,3941	0,0001
	423,20	-0,36442	-0,11735	3,1065	0,0039	-0,39802	-0,12162	3,4269	0,0083
	473,20	0,48766	0,11980	1,4295	0,0158	0,21995	0,04700	0,7881	0,0227

Tabela 31 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Ácido Graxo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática com 1 Parâmetro

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			SRK		
		K_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	Δx	Δy
Ácido	313,15	0,05483	4,6371	0,2499	0,05661	5,2823	0,2979
Linoleico	333,15	0,05038	6,9603	0,4507	0,05088	7,4403	0,4749
Ácido	313,15	0,10137	8,0601	0,1006	0,10267	5,9708	0,0772
Oleico	333,15	0,10352	8,0926	0,0678	0,10440	5,9344	0,0528
Ácido Palmítico	373,20	0,04401	1,0497	0,0002	0,04454	1,0656	0,0002
	423,20	-0,01374	0,9614	0,0083	-0,00759	0,6953	0,0109
	473,20	0,28151	5,9492	0,0149	0,07972	1,6127	0,0218

Tabela 32 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Ácido Graxo, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura AspenHysys.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
Ácido	313,15	0,22460	-0,00230	4,6360	0,2498	0,19479	-0,00239	5,2824	0,2979
Linoleico	333,15	0,27237	-0,00203	6,9613	0,4507	0,25937	-0,00207	7,4402	0,4749
Ácido	313,15	0,08564	-0,00259	8,0611	0,1006	0,10318	-0,00254	5,9712	0,0772
Oleico	333,15	0,19606	-0,00210	8,0928	0,0678	0,17691	-0,00216	6,0270	0,0576
Ácido Palmítico	373,20	0,32641	-0,00168	1,0496	0,0002	0,32551	-0,00169	1,0340	0,0001
	423,20	0,35323	-0,00156	0,9594	0,0083	0,35682	-0,00154	0,6957	0,0109
	473,20	0,48767	0,11980	1,4296	0,0158	0,21995	0,04700	0,7881	0,0227

Dentre os sistemas binários formados por $\text{CO}_2/\text{Ácido Graxo}$, o binário $\text{CO}_2/\text{Ácido Palmítico}$ apresentou menores erros absolutos para as fases líquida e vapor, para cada tipo de ajuste. Este fato pode ser explicado pela baixa faixa de pressão com que os dados experimentais foram medidos e correlacionados (10,1 a 50,7 bar) tornando o comportamento do equilíbrio de fases mais simples de ser modelado por uma equação de estado cúbica.

O sistema $\text{CO}_2/\text{Ácido Linoleico}$ não apresentou boa correlação na isoterma 313,15 K, pois não convergiu todos os pontos experimentais no programa PE 2000, diferentemente do EDEFLASH, que correlacionou todos os pontos, onde o menor erro absoluto foi alcançado para a isoterma 313,15 K, empregando a equação PR com a regra de mistura quadrática de van der Waals. Para a isoterma 333,15 K, a regra de mistura MKP obteve menor erro médio absoluto para as fases líquida e vapor (Tabela 29).

Para o sistema $\text{CO}_2/\text{Ácido Oleico}$, a regra de mistura com três parâmetros MKP apresentou menores erros absolutos quando comparado com as outras regras de mistura (Figura 24 e Figura 25).

Em geral, não houve diferenças significativas entre as regras de mistura com dois e três parâmetros.

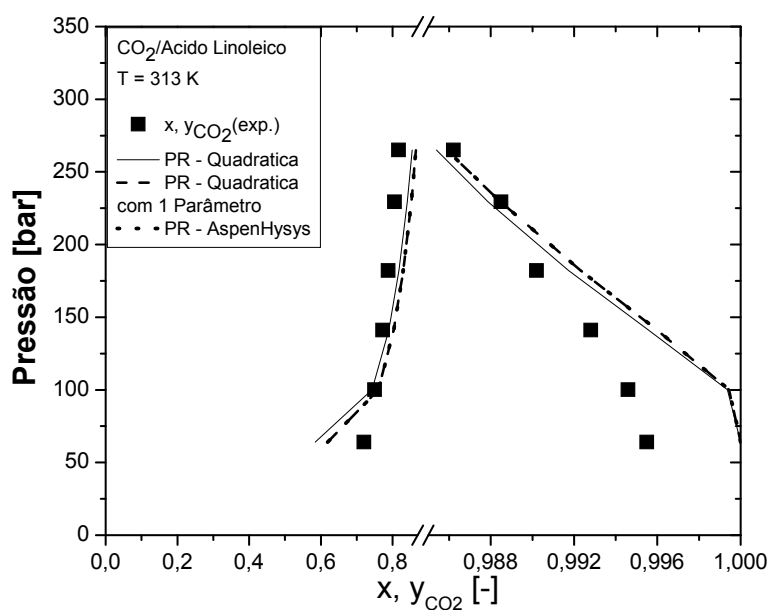


Figura 21 - ELV predito com a equação PR combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e AspenHysys para o sistema $\text{CO}_2/\text{Ácido Linoleico}$ a 313,15 K (EDEFLASH).

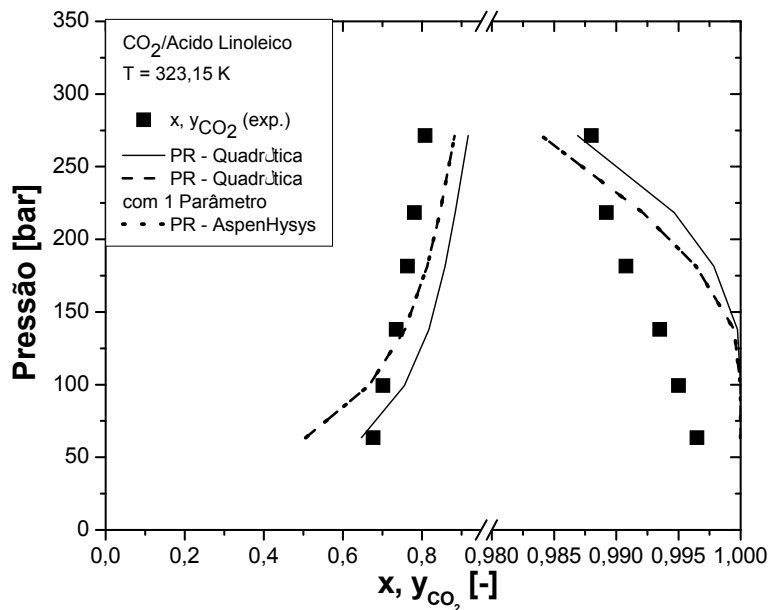


Figura 22 - ELV predito com a equação PR combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e AspenHysys para o sistema $\text{CO}_2/\text{Ácido Linoleico}$ a 323,15 K (EDEFASH).

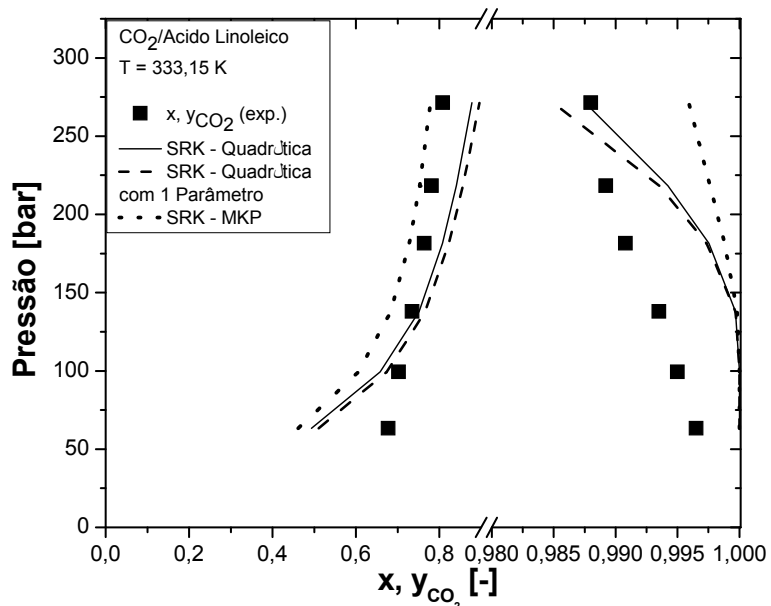


Figura 23 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema $\text{CO}_2/\text{Ácido Linoleico}$ a 333,15 K (PE)

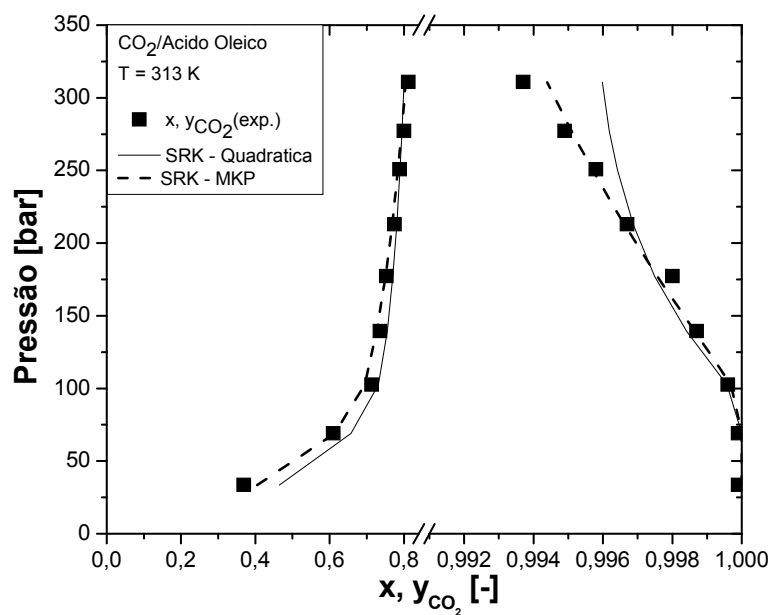


Figura 24 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/Ácido Oleico a 313,15 K (PE).

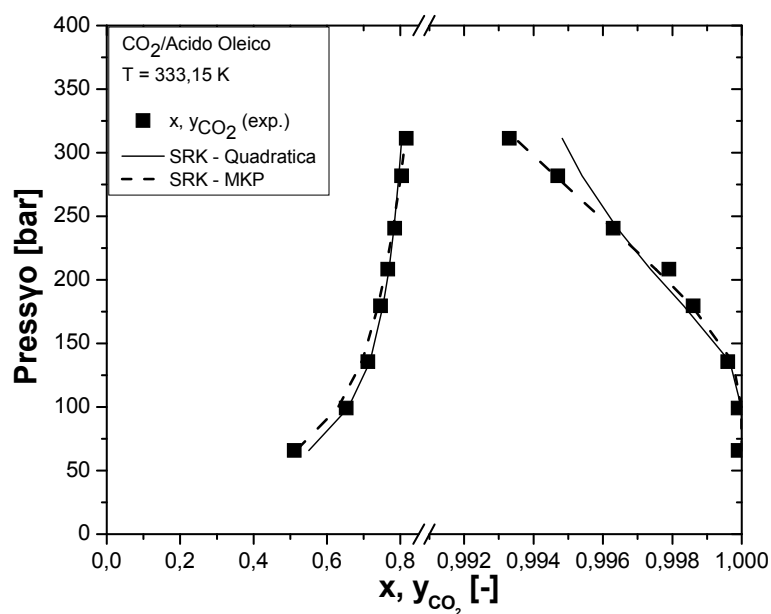


Figura 25 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/Ácido Oleico a 333,15 K (PE).

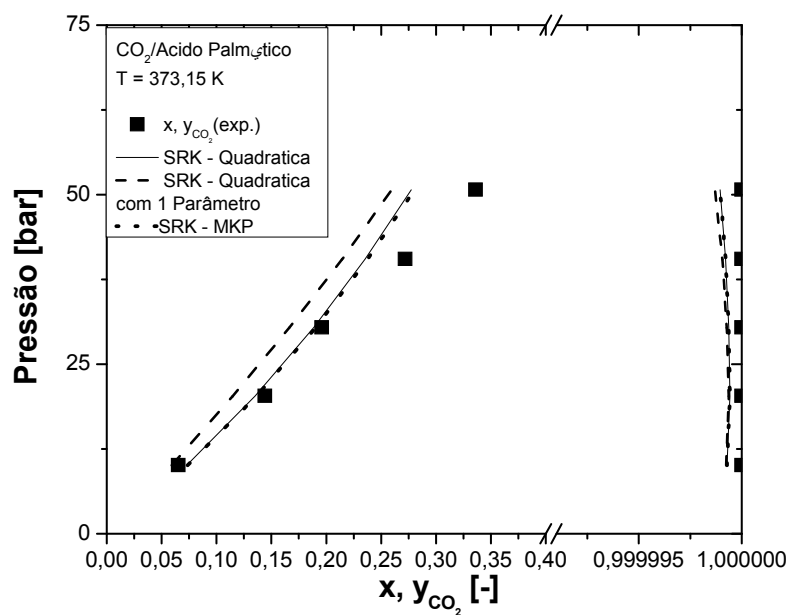


Figura 26 – ELV predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO₂/Ácido Palmítico a 373,15 K (PE)

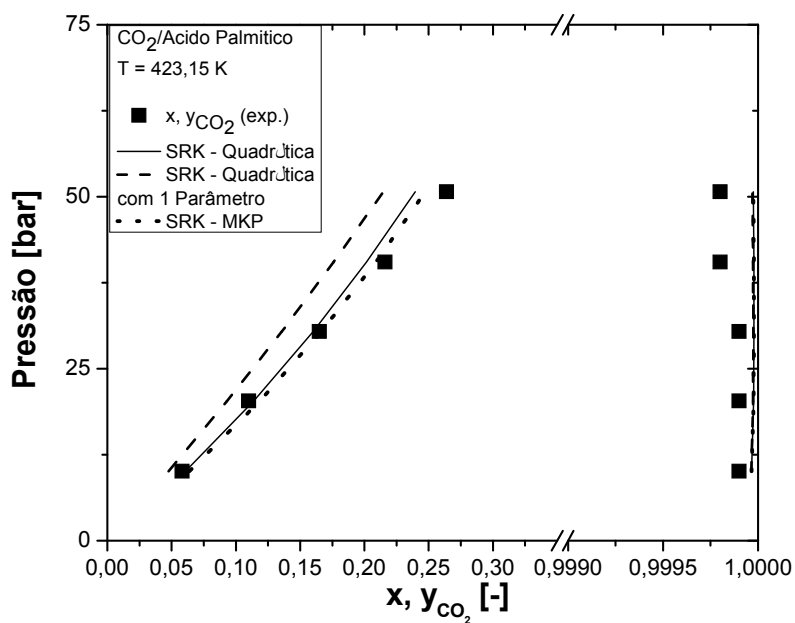


Figura 27 - ELV predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO₂/Ácido Palmítico a 423,15 K (PE)

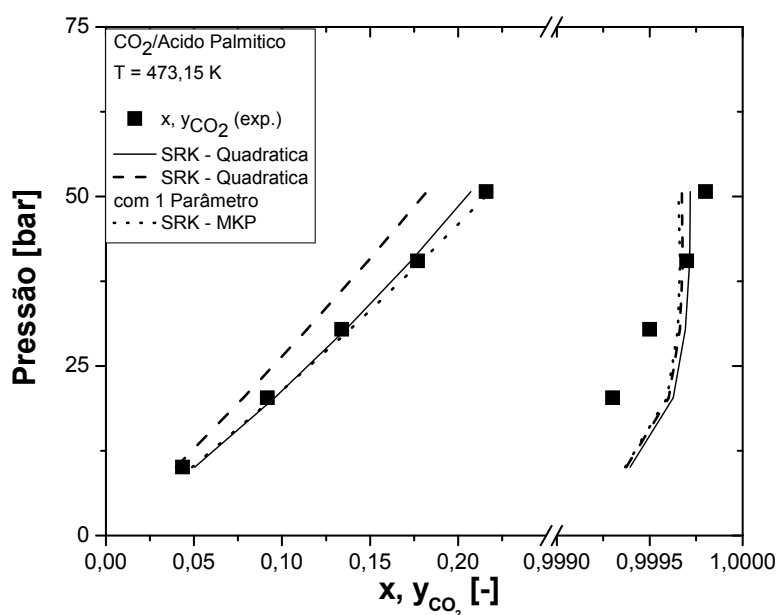


Figura 28 - ELV predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e MKP para o sistema CO₂/Ácido Palmítico a 473,15 K (PE)

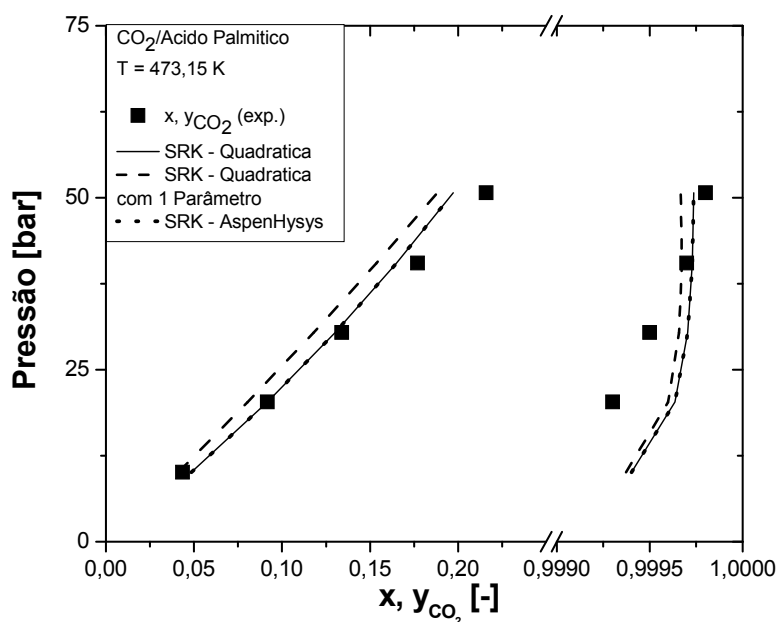


Figura 29 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática, quadrática com 1 parâmetro e AspenHysys para o sistema CO₂/Ácido Palmítico a 473,15 K (EDEFFLASH)

6.1.3 – CO₂/Componentes Minoritários

Os parâmetros de interação binária e os desvios médios absolutos para as fases líquida e vapor obtidos nos ajustes dos sistemas CO₂/α-tocoferol, CO₂/Esqualeno e CO₂/Estigmasterol são apresentados nas Tabela 33 a Tabela 38.

Tabela 33 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Componente Minoritário, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
α-tocoferol	315,15	0,11703	0,06000	1,5347	0,0441	0,10766	0,11791	6,5212	0,0161
	333,15	0,10183	0,06708	3,1771	0,0078	0,10658	0,05496	3,4724	0,0076
	353,15	0,09981	0,09060	3,4641	0,0118	0,10194	0,08731	2,7616	0,0112
Esqualeno	313,15	0,06169	-0,00520	1,7628	0,0316	0,08278	0,06704	1,2082	0,1659
	333,15	0,05574	0,00031	2,5270	0,0524	0,07276	0,10706	0,8105	0,2082
	343,15	0,05600	0,01017	1,7169	0,0640	0,07768	0,11551	0,9793	0,2021
	353,15	0,05278	0,01339	0,9681	0,0316	0,03488	-0,02858	1,8943	0,0620
Estigmasterol	308,15	0,22650	0,01757	-	0,0009	0,23402	0,00522	-	0,0009
	323,15	0,25751	0,01964	-	0,0017	0,25795	0,00613	-	0,0017
	333,15	0,24133	0,0171 5	-	0,0020	0,23887	0,01379	-	0,0018

Tabela 34 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Componente Minoritário, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			SRK		
		K_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	Δx	Δy
α -tocoferol	315,15	0,10704	11,3359	0,0419*	0,11866	11,1010	0,0434*
	333,15	0,10062	11,4336	0,0165	0,10757	9,8242	0,0134
	353,15	0,10044	16,3199	0,0261	0,10722	14,0144	0,0003
Esqualeno	313,15	0,06213	1,5122	0,0293	0,04908	3,1873	0,0499
	333,15	0,05573	2,5538	0,0524	0,04094	2,5886	0,0758
	343,15	0,05618	2,9955	0,0651	0,03756	2,1614	0,0734
	353,15	0,05386	2,1612	0,0346	0,03029	2,9693	0,0554
Estigmasterol	308,15	0,22650	-	0,0009	0,23223	-	0,0009
	323,15	0,25481	-	0,0017	0,25827	-	0,0017
	333,15	0,24058	-	0,0020	0,23852	-	0,0019

Tabela 35 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Componente Minoritário, determinado pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Mathias-Klotz-Praunzitz

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson					SRK				
		K_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	Δx	Δy
α -tocoferol	315,15	0,10928	0,12495	0,00730	6,0794	0,0172	0,10410	0,05043	-0,03005	0,8340	0,0406
	333,15	-0,14229	0,00776	-0,42421	3,0956	0,0103	-0,26738	-0,03301	-0,65832	3,2649	0,0109
	353,15	0,10190	0,09129	0,00323	3,4821	0,0113	0,10074	0,08699	-0,00227	2,7695	0,0111
Esqualeno	313,15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	333,15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	343,15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	353,15	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Estigmasterol	308,15	0,21716	0,01515	0,02166	-	0,0008	0,23147	0,01496	-0,00378	-	0,0007
	323,15	0,245721	0,01711	-0,02125	-	0,0017	0,23528	0,01178	0,04304	-	0,0017
	333,15	0,242834	0,01747	-0,00262	-	0,0020	0,23052	0,01208	0,01527	-	0,0018

Tabela 36 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Componente Minoritário, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
α -tocoferol	315,15	0,10748	0,09805	3,9596	0,0219	0,11507	0,09723	4,1251	0,0029
	333,15	0,09838	0,09488	3,4843	0,0087	0,09895	0,08479	5,0231	0,0166
	353,15	0,09836	0,09971	3,9410	0,0103	0,09822	0,10083	3,3330	0,0110
Esqualeno	313,15	0,05925	0,06930	7,7794	0,0428	0,04923	-0,01789	2,5834	0,0542
	333,15	0,05585	0,00040	2,5104	0,0520	0,04210	-0,01377	3,2556	0,0687
	343,15	0,05615	0,01027	1,7196	0,0636	0,03937	-0,01527	2,2413	0,1160
	353,15	0,05290	0,01401	0,9449	0,0314	0,03505	-0,02840	4,8017	0,4492
Estigmasterol	308,15	0,23183	0,08676	-	0,0008	0,23181	0,08420	-	0,0007
	323,15	0,25788	0,08974	-	0,1609	0,25414	0,08852	-	0,1476
	333,15	0,23423	0,10888	-	0,0015	0,23200	0,10559	-	0,0012

Tabela 37 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Componente Minoritário, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura Quadrática

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			SRK		
		K_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	Δx	Δy
α -tocoferol	315,15	0,10788	11,5762	0,0432	0,11473	9,8496	0,0372
	333,15	0,10085	11,4650	0,0166	0,10781	9,8533	0,0136
	353,15	0,10064	16,3043	0,0260	0,10743	14,7559	0,0251
Esqualeno	313,15	0,06220	1,4999	0,0289	0,04920	3,1728	0,0497
	333,15	0,05583	2,5461	0,0519	0,04124	2,5445	0,0749
	343,15	0,05632	3,0082	0,0648	0,03773	3,5708	0,3014
	353,15	0,05404	2,1877	0,0345	0,03051	5,8376	0,4331
Estigmasterol	308,15	0,22654	-	0,0009	0,23230	-	0,0010
	323,15	0,25504	-	0,0017	0,25813	-	0,0017
	333,15	0,24058	-	0,0021	0,23831	-	0,0019

Tabela 38 - Parâmetros de interação binária e erro médio para a fase líquida e vapor em porcentagem molar para sistemas binários do tipo CO₂/Componente Minoritário, determinado pelo programa EDEFLASH, empregando as EDE PR e SRK, combinada com Regra de Mistura AspenHysys

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				SRK			
		K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy	K_{ij}	l_{ij}	Δx	Δy
α -tocoferol	315,15	0,03614	-0,00273	11,5753	0,0432	0,04058	-0,00270	13,6885	0,0525
	333,15	0,05102	-0,00255	11,4652	0,0166	0,06195	-0,00249	9,8525	0,0136
	353,15	0,02388	-0,00278	12,0337	0,0403	0,01710	-0,00248	14,7553	0,0252
Esqualeno	313,15	-0,00865	-0,00302	1,4995	0,0289	-0,00796	-0,00306	3,1722	0,0497
	333,15	-0,01176	-0,00287	2,5460	0,0519	-0,01036	-0,00291	2,5440	0,0749
	343,15	-0,01365	-0,00279	3,0086	0,0648	-0,01186	-0,00284	2,1509	0,0734
	353,15	-0,01598	-0,00272	2,1874	0,0345	-0,01110	-0,00278	2,9493	0,0553
Estigmasterol	308,15	-0,13553	-0,00295	-	0,0009	-0,14048	-0,00295	-	0,0009
	323,15	-0,16915	-0,00283	-	0,0017	-0,15930	-0,00279	-	0,0017
	333,15	-0,21101	-0,00291	-	0,0021	-0,21084	-0,00292	-	0,0019

De modo geral, os ajustes realizados para os sistemas CO_2/α -tocoferol, CO_2 /Esqualeno e CO_2 /Estigmasterol apresentaram bons resultados tanto no programa PE quanto no EDEFFLASH. A regra de mistura Mathias-Klotiz-Prausnitz, que possui três parâmetros, não ofereceu melhor correlação do que a regra de mistura quadrática de van der Waals, com exceção da isoterma 313,15 K no sistema CO_2/α -tocoferol, que obteve menor desvio na fase líquida empregando a equação de estado SRK (Tabela 35).

Embora a regra de mistura MKP ajustasse a equação de estado aos pontos experimentais, chegando a um valor mínimo para a função objetivo para o sistema binário CO_2 /Esqualeno, o valor numérico dos parâmetros K_{ij} , l_{ij} , λ_{ij} eram menores que 1 negativo (K_{ij} , l_{ij} , $\lambda_{ij} < -1$), sendo esses dados descartados.

Para os ajustes realizados para o sistema binário CO_2 /Estigmasterol onde estavam disponíveis apenas medidas experimentais da fase vapor, devido a baixa solubilidade do estigmasterol em CO_2 todos os ajustes apresentaram erros médios absolutos inferiores a 0,01%.

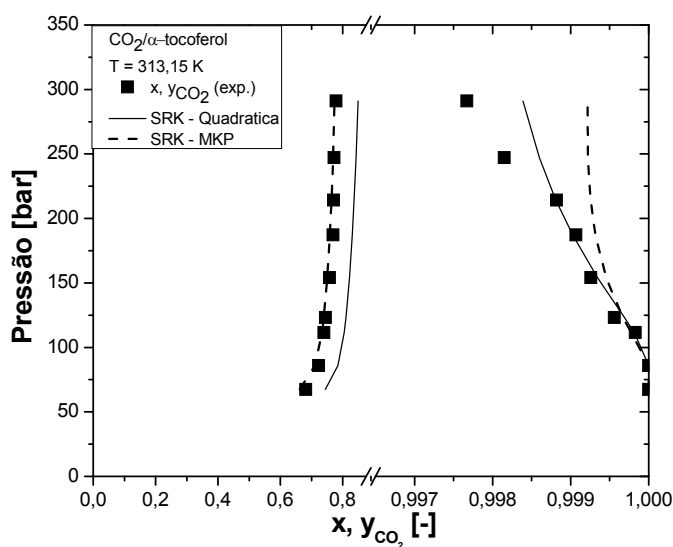


Figura 30 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação SRK combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO_2/α -tocoferol a 313,15 K (PE)

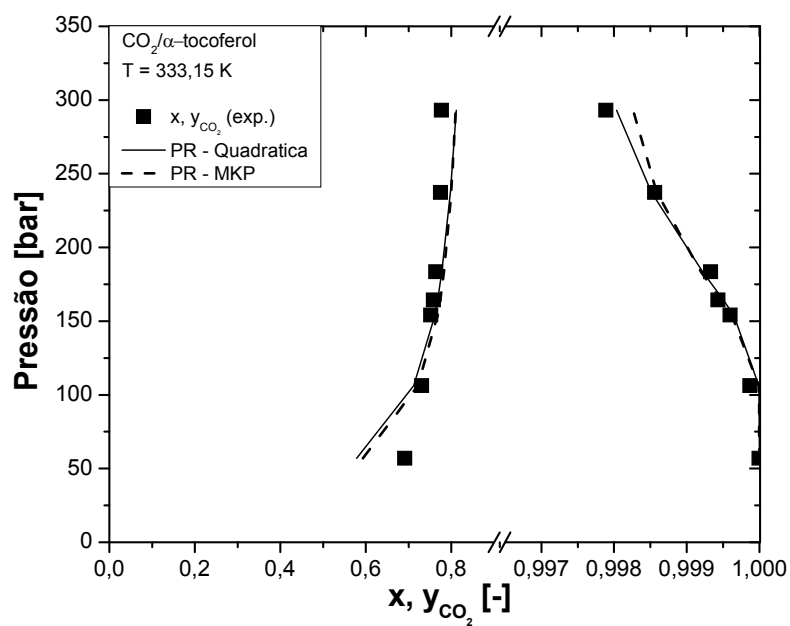


Figura 31 - Equilíbrio líquido-vapor predito com a equação PR combinada com a regra de mistura quadrática e MKP para o sistema CO₂/α-tocoferol a 333,15 K (PE)

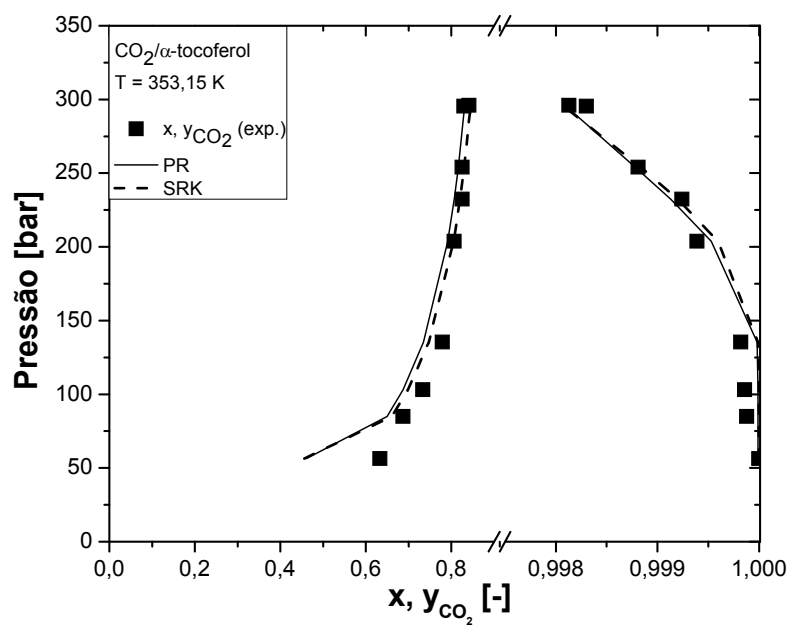


Figura 32 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/α-tocoferol a 353,15 K (EDEFASH)

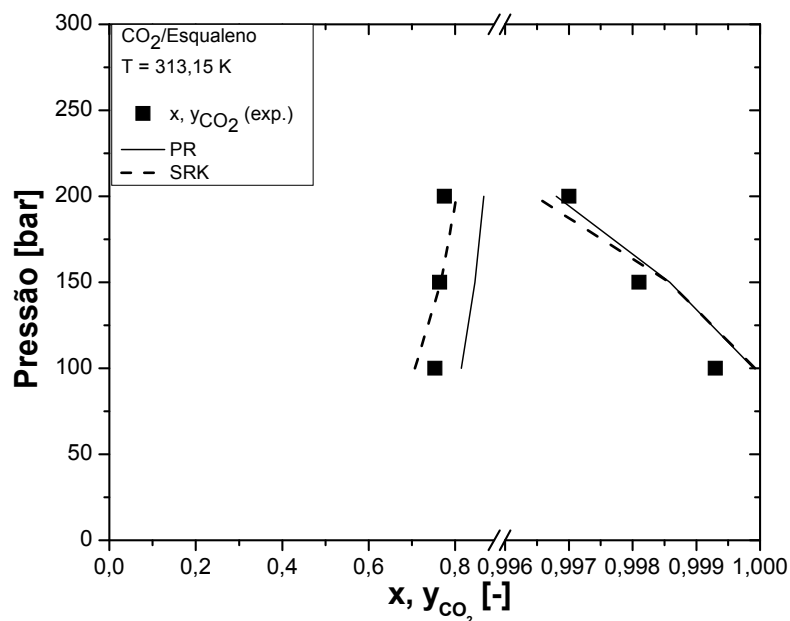


Figura 33 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Esqualeno a 313,15 K (EDEFFLASH)

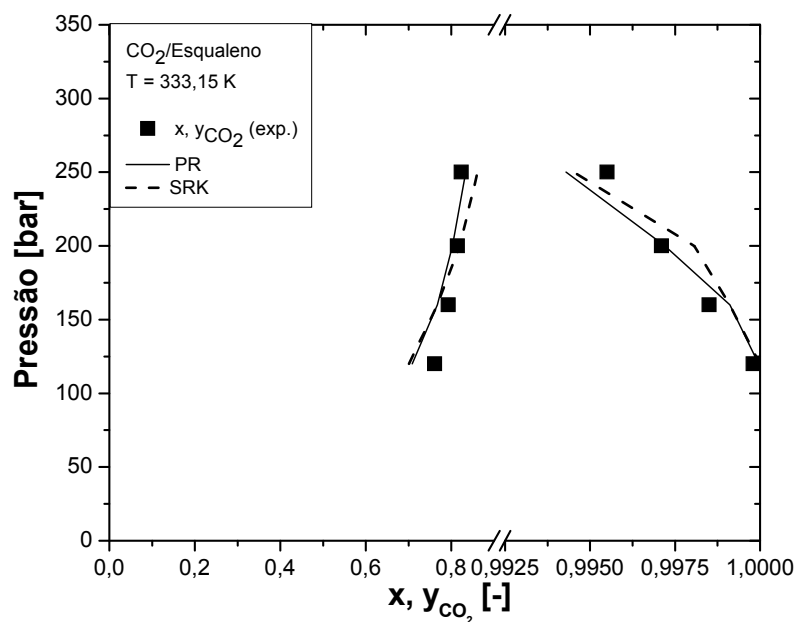


Figura 34 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Esqualeno a 333,15 K (EDEFFLASH)

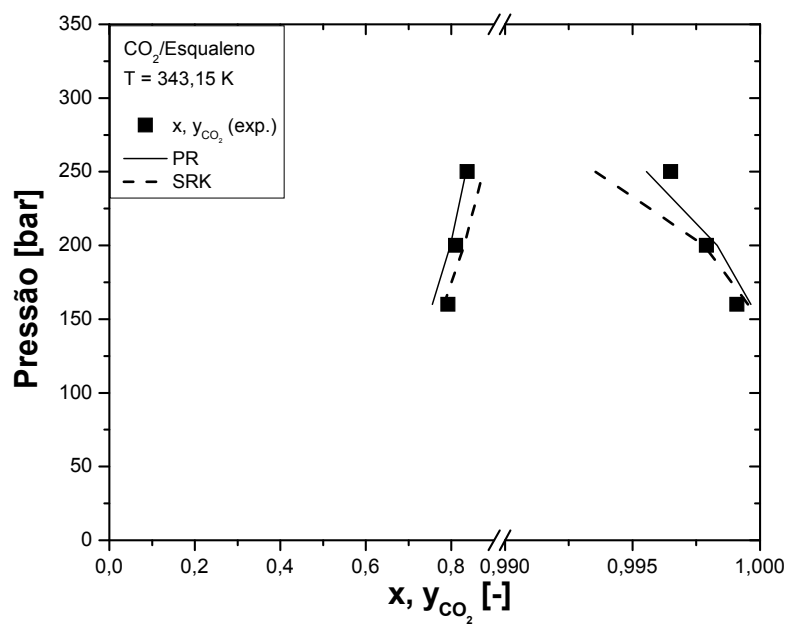


Figura 35 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Esqualeno a 343,15 K (EDEF LASH)

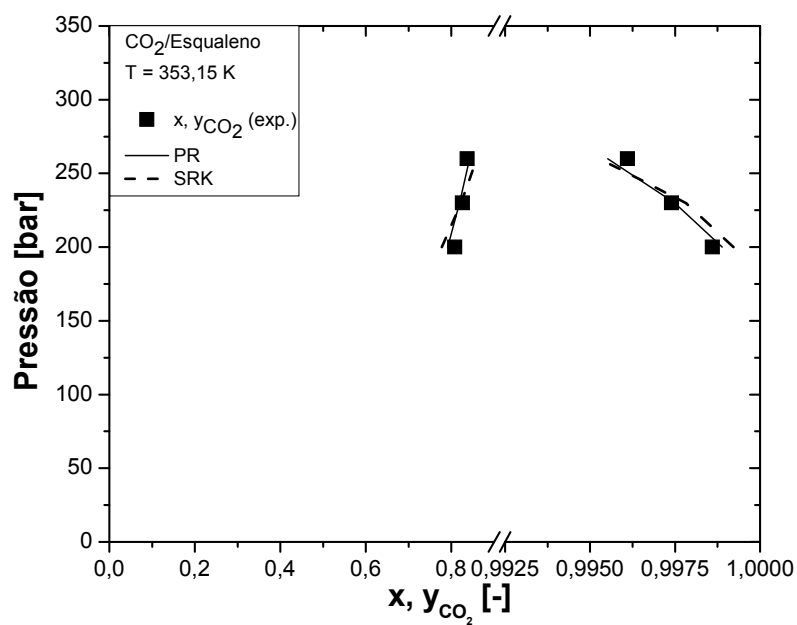


Figura 36 - Equilíbrio líquido-vapor predito com as equações PR e SRK combinada com a regra de mistura quadrática para o sistema CO₂/Esqualeno a 353,15 K (PE).

6.2 – ANÁLISE DA SEPARAÇÃO EM ÚNICO ESTÁGIO

Para realizar a análise da separação em um único estágio, foi realizada a predição do sistema multicomponente, conforme descrito na Tabela 15, empregando as equações de estado Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, combinadas com a regra de mistura quadrática. Foram empregados os parâmetros de interação binária da Tabela 18. Os resultados são obtidos a partir do cálculo dos coeficientes de distribuição provenientes dos dados de equilíbrio preditos pelas equações de estado, calculados em base mássica livre de solvente, conforme equações (106) a (110).

6.2.1 – Sistema Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂

Nas Figura 37 a Figura 44 são apresentados dados relativos ao equilíbrio de fases de uma mistura multicomponente de óleo vegetal de oliva bruto em CO₂, cuja composição modelo, por SIMÕES e BRUNNER (1996), corresponde, em base livre de solvente, a 15,3% de Ácido Graxo, 84% de Trioleina e 0,7% de Esqualeno.

O comportamento deste sistema foi predito com o auxílio das equações de estado cúbicas Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, combinada com a regra de mistura quadrática. O equilíbrio líquido-vapor do sistema pseudo-binário está mostrado na Figura 37 e Figura 38. Como é possível perceber, ambas as equações representam adequadamente o ELV da mistura.

As Figura 39 e Figura 40 mostram os coeficientes de distribuição calculados para cada componente do sistema quaternário medido por SIMÕES e BRUNNER (1996) em base livre solvente. A partir da representação gráfica, verifica-se que o incremento da pressão ocasiona o aumento da dificuldade da separação entre o Ácido Oleico e o Esqualeno, na temperatura de 338 K. Já na temperatura de 353 K, observa-se um comportamento diferente, onde o aumento da pressão ocasiona inicialmente um aumento na tendência do Ácido Oleico e do Esqualeno irem para a fase a vapor, e em seguida acarreta no oposto, onde os valores de K^i diminui para

ambos. Verifica-se que a trioleína, por ser o composto mais pesado, tem o coeficiente de distribuição menor que 1, permanecendo assim em toda a faixa de pressão estudada.

Nas Figura 41 a Figura 44 estão representados os coeficientes de distribuição para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/ CO_2 preditos com o auxílio das equações de estado Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, combinada com a regra de mistura quadrática. Pelos gráficos, é possível perceber que as equações de estado predisseram adequadamente as tendências apresentadas pela trioleína e pelo esqualeno. Já para o Ácido Oleico, há um alto incremento no valor do coeficiente de distribuição, que não está de acordo com os dados experimentais. No entanto, verifica-se que o ácido oléico é enriquecido na fase vapor, de acordo com os dados experimentais medidos por SIMÕES e BRUNNER (1996).

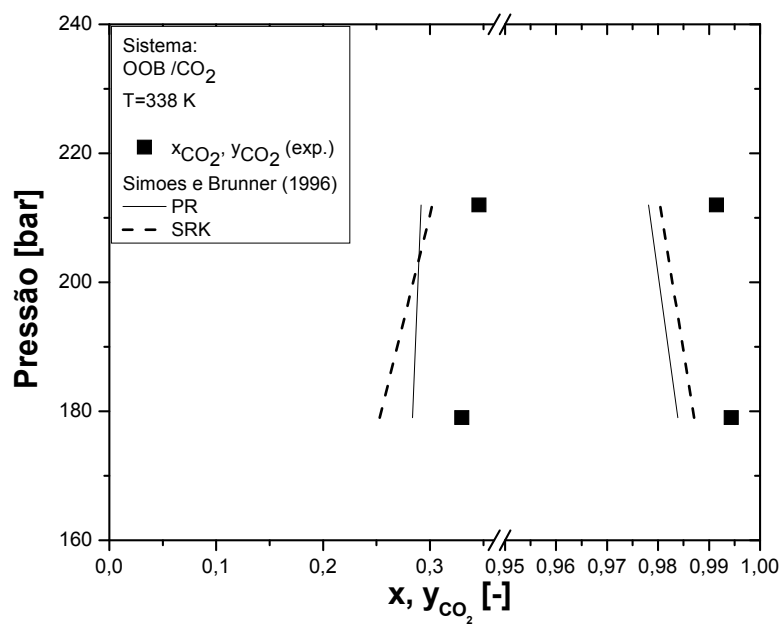


Figura 37 - Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO₂ a 338K.

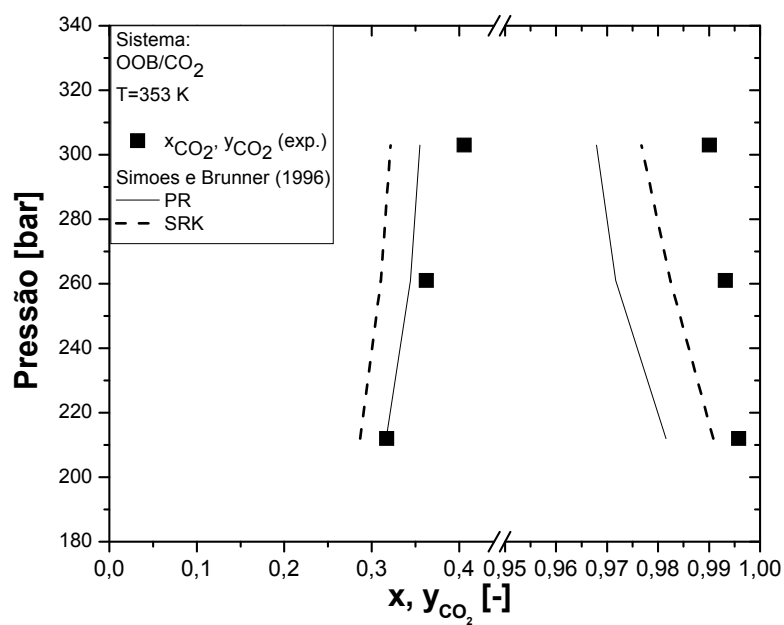


Figura 38 - Equilíbrio Líquido-Vapor para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO₂ a 353K

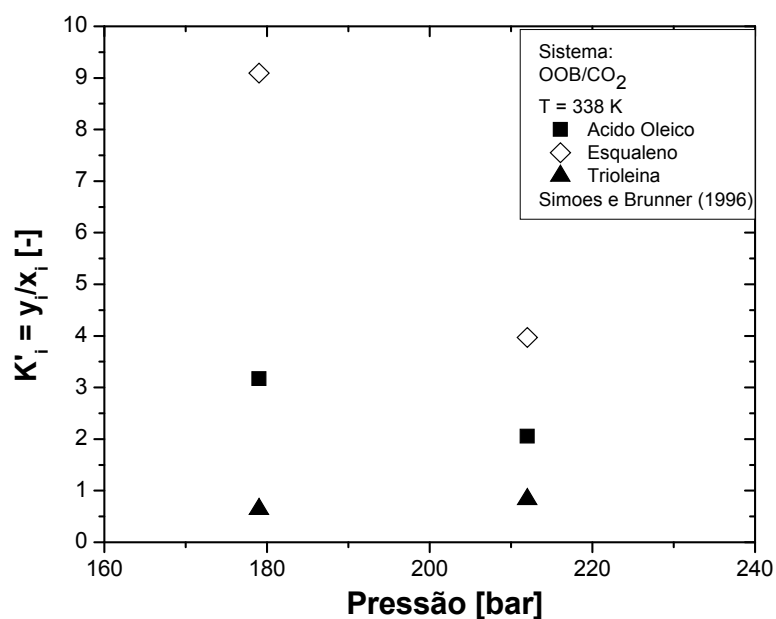


Figura 39 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'_i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂ na isoterma 338 K..

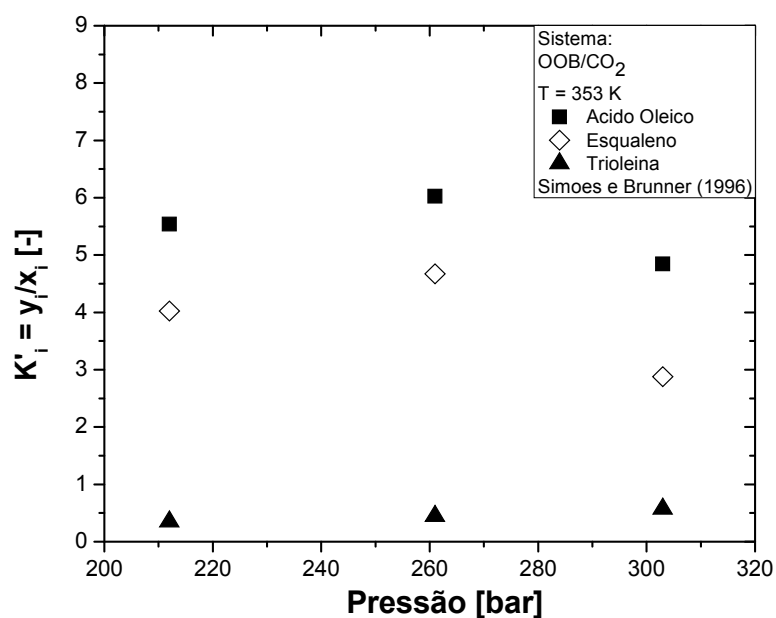


Figura 40 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'_i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂ na isoterma 353 K.

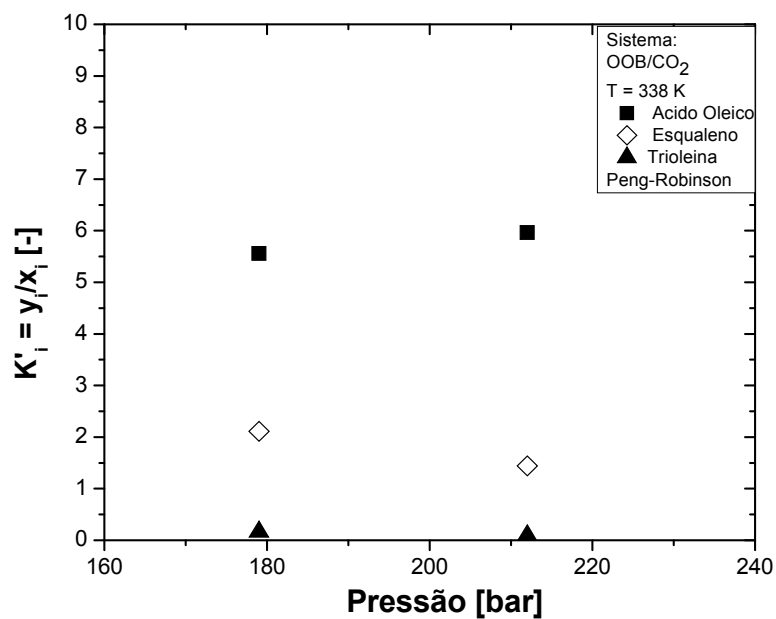


Figura 41 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'_i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂ na isoterma 338 K.

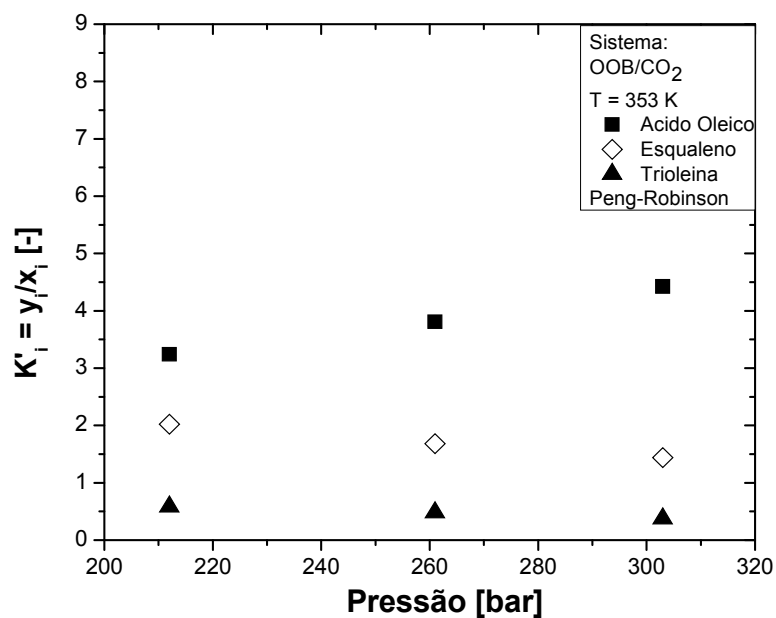


Figura 42 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'_i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂ na isoterma 353 K.

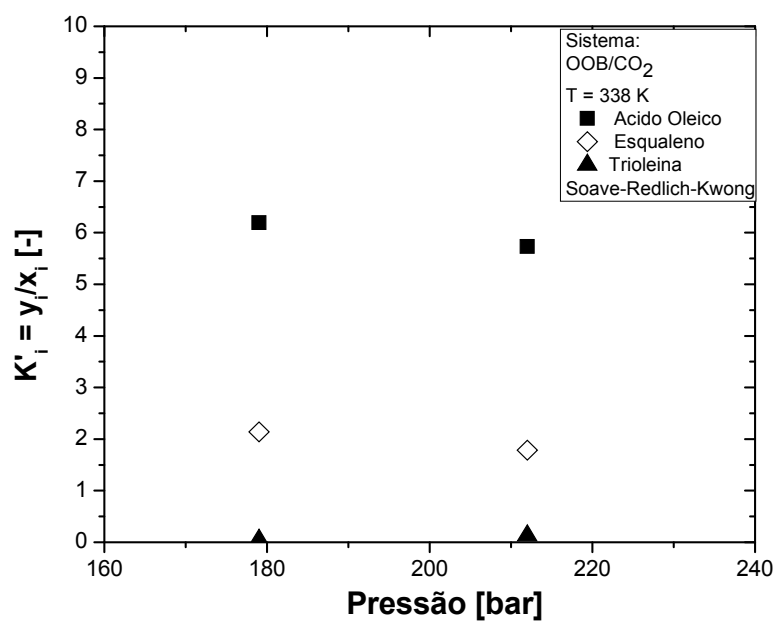


Figura 43 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'_i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂ na isoterma 338 K.

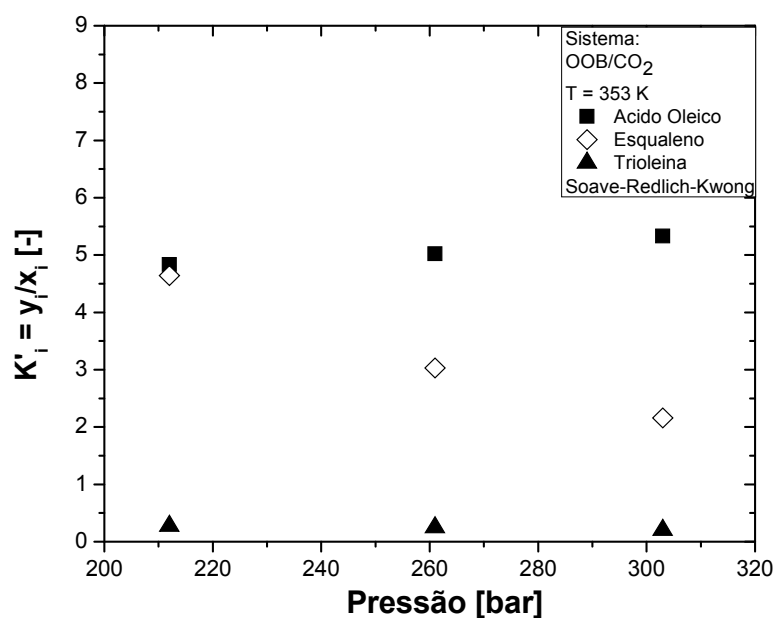


Figura 44 - Coeficiente de Distribuição calculado em base livre de solvente. K'_i dos pseudo componentes do Ácido Oleico+Trioleina+Esqualeno/CO₂ na isoterma 353 K.

6.3 - SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO EM COLUNA EM CONTRACORRENTE

Nesta etapa são apresentados os resultados das simulações da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) e do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), utilizando o processo de extração com dióxido de carbono (CO_2) supercrítico em colunas de múltiplos estágios em contracorrente. Para tal, foram elaborados diferentes projetos de fluxogramas dos processos utilizando o simulador Aspen Hysys. Foram incluídos nos fluxogramas o processo de separação do solvente (CO_2), por despressurização das correntes de extrato e refinado empregando um conjunto de vasos flash.

6.3.1 – Simulação da Desacidificação do Óleo de Oliva Bruto (OOB)

Na Tabela 39- Condições operacionais iniciais das simulações do processo de desacidificação do OOB (simulações S1, S3, S6) estão apresentadas as condições operacionais iniciais das simulações (S1, S3 e S6) do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, implantados neste trabalho no simulador Aspen Hysys. Conforme descrito no item 5.5.1 os projetos do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) foram baseados nos resultados experimentais em escala piloto e de simulações publicados na literatura por FORNARI et al. (2007, 2008). Foram obtidas duas configurações de fluxogramas para as diferentes condições operacionais de temperatura, pressão e composição (PLANTA 1 e PLANTA 2).

Os fluxogramas do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), implantados no simulador Aspen Hysys, correspondentes a PLANTA do tipo 1 estão apresentados na Figura 45 e Figura 46. Na Figura 47 consta a representação esquemática do equipamento experimental de FORNARI et al. (2008) e na Figura 48 consta a representação esquemática da simulação de FORNARI et al. (2007) utilizados para comparação com as simulações realizadas com a PLANTA do tipo 1.

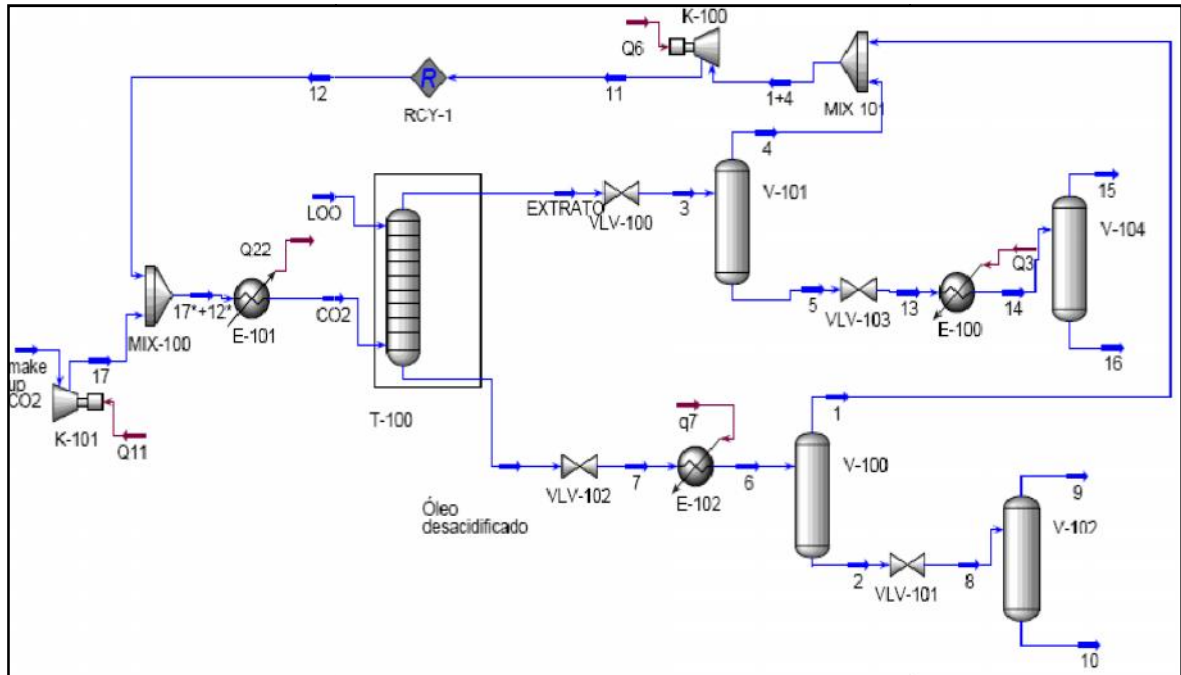


Figura 46 - Fluxograma do processo de desacidificação do OOB (com reciclo de CO₂) para as simulações 1 e 6 (PLANTA 1)

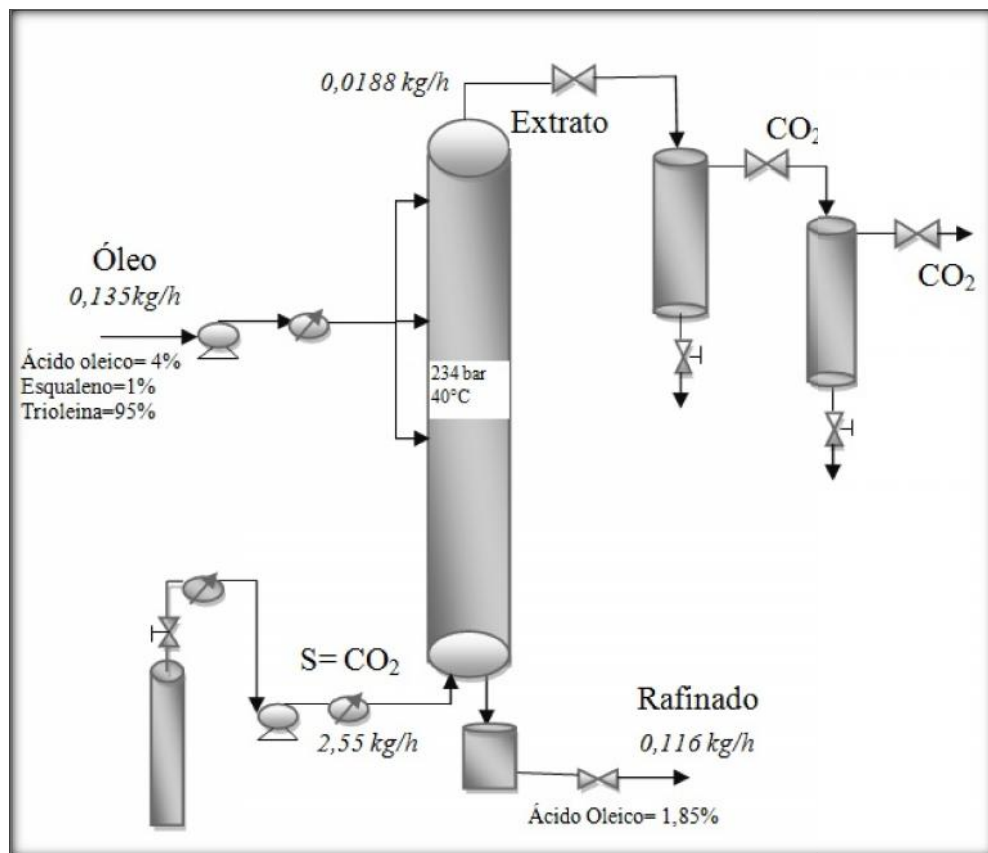


Figura 47 - Representação esquemática da unidade experimental de extração supercrítica em coluna em contracorrente de FORNARI et al. (2008)

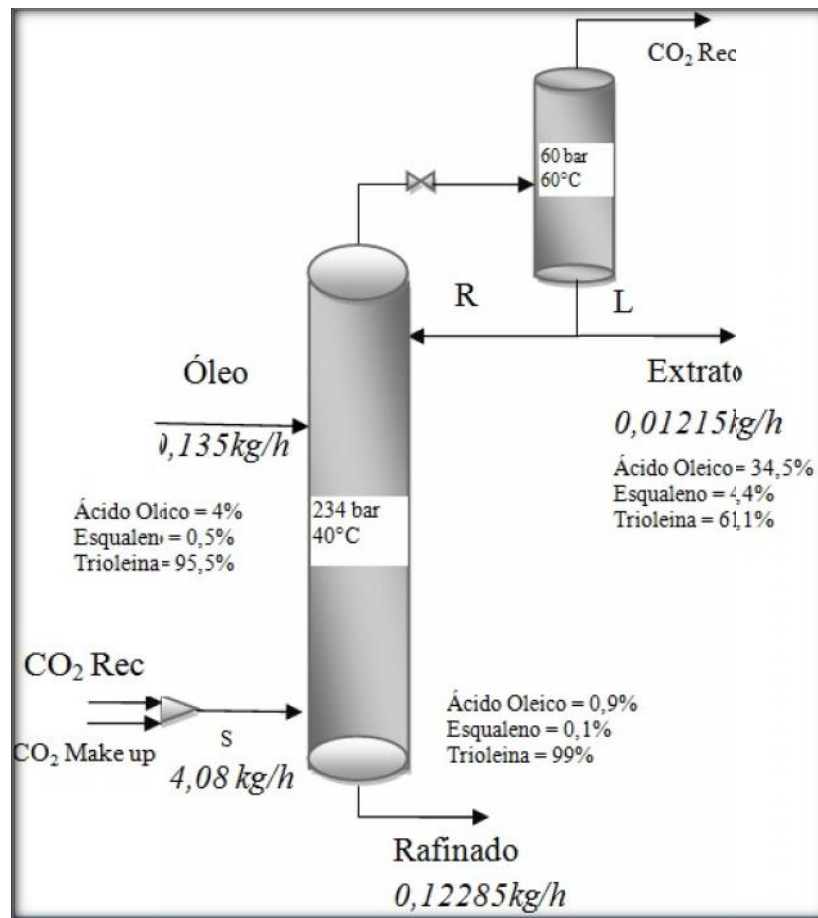


Figura 48 - Representação esquemática da simulação do processo de extração supercrítica em coluna em contracorrente de FORNARI et al. (2007)

Nas Tabela 40 e Tabela 41 estão apresentados os resultados das simulações 1 e 6 da coluna de desacidificação em contracorrente nas mesmas condições operacionais de FORNARI et al, (2008) e de FORNARI et al (2007), respectivamente.

Tabela 40 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1)

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA BRUTO					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	OOB	CO ₂		EXTRATO	REFINADO
T(°C)	40	40	T(°C)	92,59	78,26
P(kPa)	23400	23400	P(kPa)		
Vazão (kg/h)	100	2000	Vazão (kg/h)	1283	817,5
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,99650	0,88316
AC. OLEICO	0,04	0,0	AC. OLEICO	0,00217	0,00118
ESQUALENO	0,01	0,0	ESQUALENO	0,00036	0,00065
TRIOLEINA	0,95	0,0	TRIOLEINA	0,00096	0,11470
(base livre de CO ₂)					
			AC. OLEICO	0,62167	0,01012
			ESQUALENO	0,10409	0,00558
			TRIOLEINA	0,27452	0,98173

Tabela 41 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1)

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA BRUTO					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	OOB	CO ₂		EXTRATO	REFINADO
T(°C)	40	40	T(°C)	89,05	119
P(kPa)	23400	23400	P(kPa)	23400	23400
Vazão (kg/h)	100	3200	Vazão (kg/h)	2053	1247
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,99728	0,92428
AC. OLEICO	0,04	0,0	AC. OLEICO	0,00171	0,00038
ESQUALENO	0,005	0,0	ESQUALENO	0,00016	0,00013
TRIOLEINA	0,955	0,0	TRIOLEINA	0,00084	0,07520
(base livre de CO ₂)					
			AC. OLEICO	0,63204	0,00506
			ESQUALENO	0,05930	0,00179
			TRIOLEINA	0,30865	0,99315

Os fluxogramas do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), implantados no simulador Aspen Hysys correspondentes a PLANTA do tipo 2 estão apresentados nas Figura 49 e Figura 50. Na Figura 51 consta a representação esquemática da simulação de FORNARI et al. (2008), utilizados para comparação com a simulação 3 realizadas com a PLANTA do tipo 2.

Na Tabela 44 estão apresentados os resultados da simulação 3 da coluna de desacidificação em contracorrente nas mesmas condições operacionais de FORNARI et al. (2008).

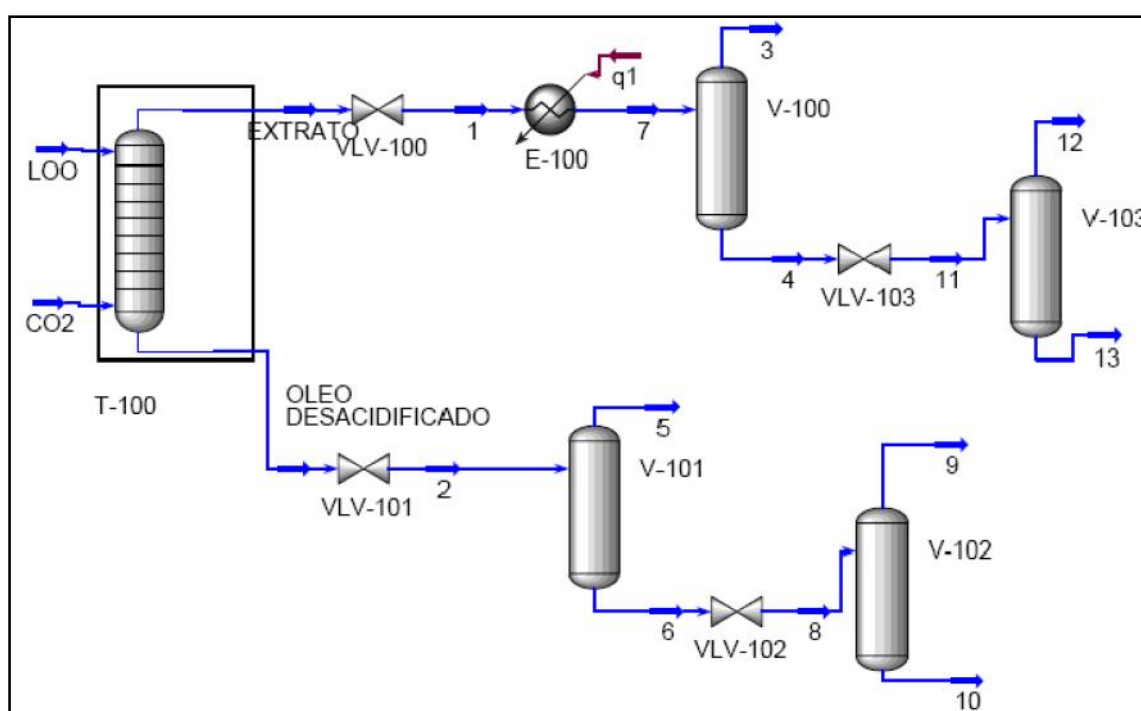


Figura 49 - Fluxograma do processo de desacidificação do OOB para as simulações 3 (PLANTA 2)

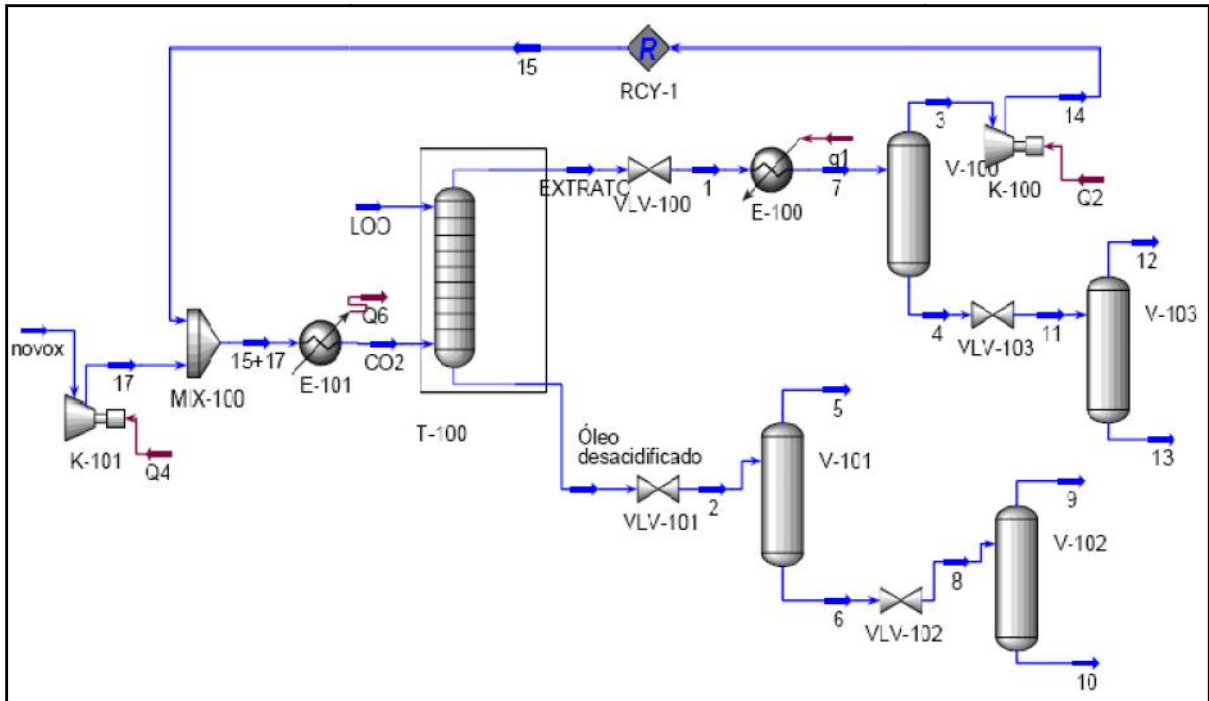


Figura 50 - Fluxograma do processo de desacidificação do OOB (com reciclo de CO₂) para a simulação 3 (PLANTA 2)

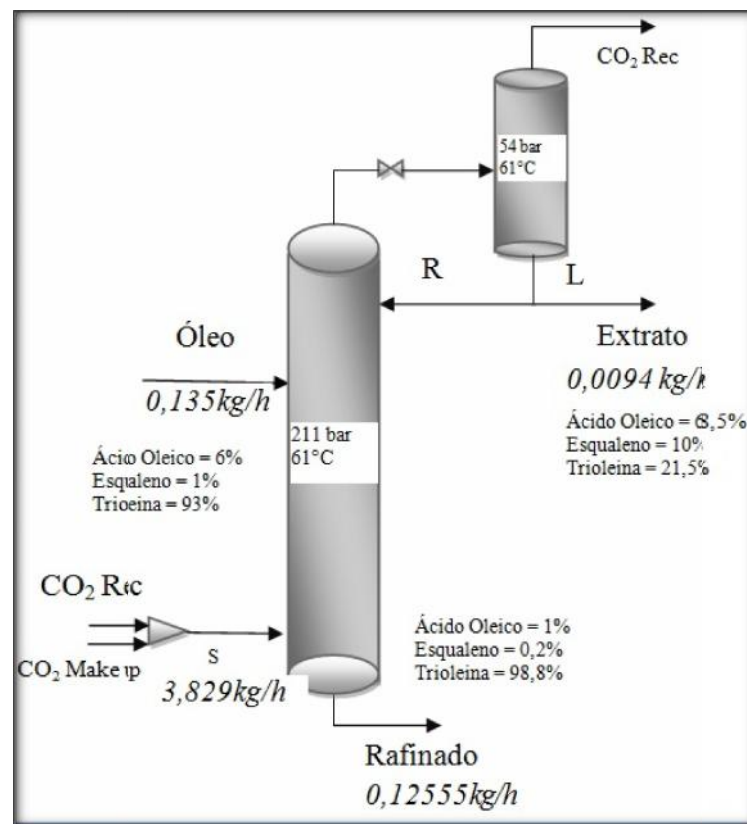


Figura 51 - Representação esquemática da simulação do processo de extração supercrítica em coluna em contracorrente de FORNARI et al. (2008)

Tabela 42 - Resultados da Simulação 3 (PLANTA 2)

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA BRUTO					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	OOB	CO ₂		EXTRATO	REFINADO
T(°C)	61	61	T(°C)	84,95	84,64
P(kPa)	21100	21100	P(kPa)	21100	21100
Vazão (kg/h)	100	3450	Vazão (kg/h)	3435	115
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,99743	0,20697
AC. OLEICO	0,06	0,0	AC. OLEICO	0,00174	0,000007
ESQUALENO	0,01	0,0	ESQUALENO	0,00027	0,00048
TRIOLEINA	0,93	0,0	TRIOLEINA	0,00055	0,79254
			(base livre de CO ₂)		
			AC. OLEICO	0,67938	0,000009
			ESQUALENO	0,10700	0,00061
			TRIOLEINA	0,21362	0,99938

As tabelas com os resultados das simulações 1, 3 e 6 do processo de desacidificação do OOB com as outras condições de S/F, conforme descritos na Tabela 39, estão apresentados no Anexo A.

No anexo A estão apresentadas também as tabelas com os resultados da etapa de separação do solvente (CO₂) do processo de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), para todas as simulações realizadas. Estas tabelas foram utilizadas na determinação dos parâmetros para a análise das simulações (em base livre de CO₂) e para a comparação com os resultados publicados na literatura, conforme equações apresentadas no item 5.5.4.

Na Tabela 43 Tabela 46 constam as condições operacionais e os parâmetros de processo iniciais, publicados por FORNARI et al. (2007, 2008) e das simulações 1, 6 e 3. Completam as tabelas os parâmetros de processo para a análise dos resultados.

Na simulação 1 realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que os experimentos de FORNARI et al. (2008), foram obtidos um melhor rendimento de extração de 96,76% contra 86,1 experimental e menor perda de óleo neutro (0,49%) contra 11,97 experimental.

Na simulação 6 realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que a simulação de FORNARI et al. (2007), foram obtidos melhores resultados de rendimento 95,66% contra 91% e 0,87% de perda de óleo neutro contra 6,06%. Deve-se destacar que na simulação da literatura além de utilizar outro programa computacional, foi também considerado uma taxa refluxo da corrente de topo da coluna, porém não atingindo os parâmetros obtidos neste trabalho com as simulações no Aspen Hysys.

A simulação 3 deste trabalho obteve resultados equivalentes de rendimento de extração de 92,03% contra 93% e perda de óleo neutro de 2,14% contra 2,06%, com condições operacionais iguais a simulação de FORNARI et al. (2008). O refinado obtido na simulação 3 é um óleo totalmente desacidificado (0% ácido oleico) enquanto que no experimento de FORNARI et al. (2008) o refinado ainda contém 1,85% de ácido oleico.

Tabela 43 - Parâmetros do Processo de Desacidificação do Óleo de Oliva Bruto (OOB)

	FORNARI et al (2008) (experimental)	FORNARI et al (2007) (simulado)	FORNARI et al (2008) (simulado)	Simulação 1 (este trabalho)	Simulação 6 (este trabalho)	Simulação 3 (este trabalho)
P (bar)	234	234	211	234	234	211
T (°C)	40	40	61	40	40	61
Alimentação- F (kg/h)	0,135	0,135	0,135	100	100	100
Solvente -S (kg/h)	2,70	4,08	3,83	2000	3200	3450
S/F	20	32	34,5	20	32	34,5
Composição (F) (%)						
Ácido oleico	4	4	6	4	4	6
Esqualeno	1	0,5	1	1	0,5	1
Trioleína	95	95,5	93	95	95,5	93
Extrato- E (kg/h)	0,0188	0,01215	0,0094	1283	2053	3435
Refinado - R (kg/h)	0,1162	0,12285	0,1255	817,5	1247	115
Razão de refluxo	--	0,6	0,63	--	--	--
Rendimento de extração(%)	86,1	91	93	96,76	95,66	92,03
Óleo neutro no Refinado (kg/h)	0,1138	0,1217	0,1243	95,53	95,18	92,03
Perda de óleo neutro (%)	11,97	0,06	2,06	0,49	0,87	2,14
Ácido oleico no óleo neutro (%)	1,85	0,9	1	1	0,5	0
GPL (g de OOB/kg CO ₂)	7,36	2,98	2,47	2,24	1,74	2,56

6.3.2 – Simulação do Fracionamento do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja (DDOS)

Na Tabela 44 estão apresentadas as condições operacionais iniciais das simulações do processo de fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, implantados neste trabalho no simulador Aspen Hysys. Conforme descrito no item 5.5.1, os projetos do processo foram baseados nos resultados experimentais em escala piloto de STOLD e BRUNNER (1998) e nas simulações publicados na literatura por ARAÚJO et al. (2001). Foi obtida uma configuração de fluxograma para as diferentes condições de temperatura e pressão (PLANTA 3). Foram incluídos nos fluxogramas o processo de separação do solvente (CO₂), por depressurização das correntes de extrato e refinado empregando um conjunto de vasos flash. Na etapa de reciclo de solvente foi necessária a implantação de duas configurações para se obter uma maior recuperação do dióxido de carbono, denominadas PLANTA 3 com reciclo A e PLANTA 3 com reciclo B.

Tabela 44 - Condições operacionais iniciais das simulações do processo de fracionamento do DDOS (simulações 10 e 11)

Simulações 10 e 11 (PLANTA 3)	
Alimentação	
P= 350 bar	
T= 70°C	
Composição	S/F=3
ac. oleico= 14,67%	S/F=32
ac. linoléico= 36,43%	Número de Estágios = 10
ac. palmítico= 17,36%	
α-tocoferol= 8,95%	
esqualeno= 4,63%	
estigmasterol= 17,96%	
vazão=100 kg/h	

Os fluxogramas do processo de fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), implantados no simulador Aspen Hysys, correspondentes a PLANTA do tipo 3 estão apresentados nas Figura 52 a Figura 54.

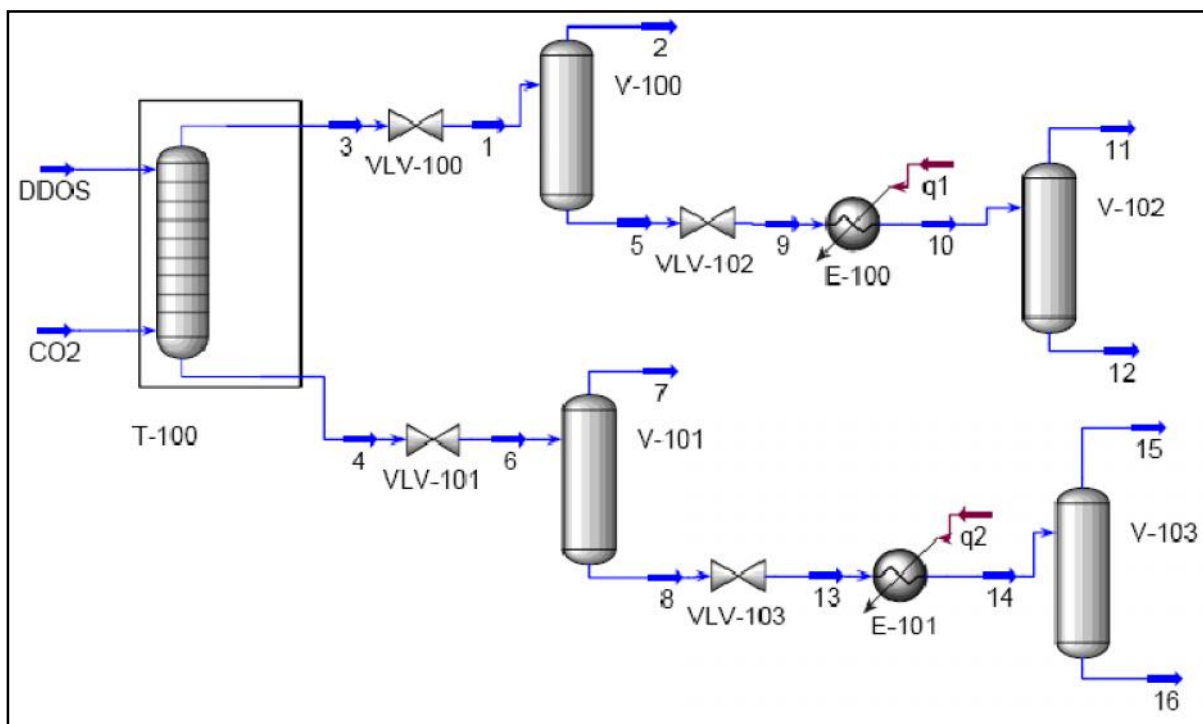


Figura 52 - Fluxograma do processo de fracionamento do DDOS para as simulações 10 e 11

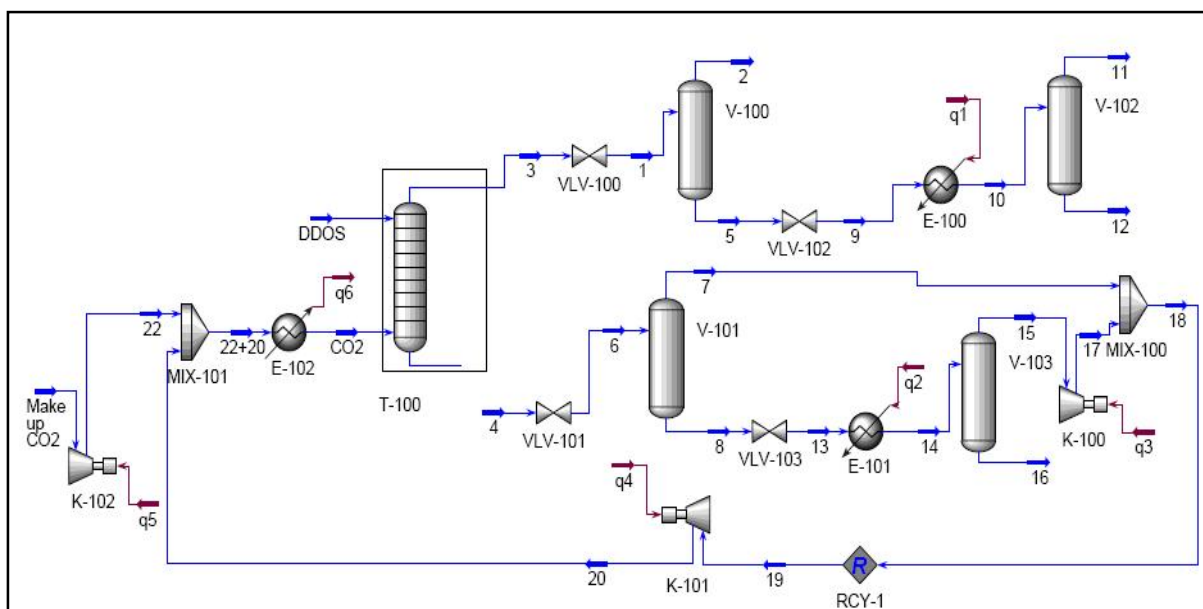


Figura 53 - Fluxograma do processo de fracionamento do DDOS (com reciclo de CO₂) para as simulações 10 e 11 (PLANTA 3 com reciclo A)

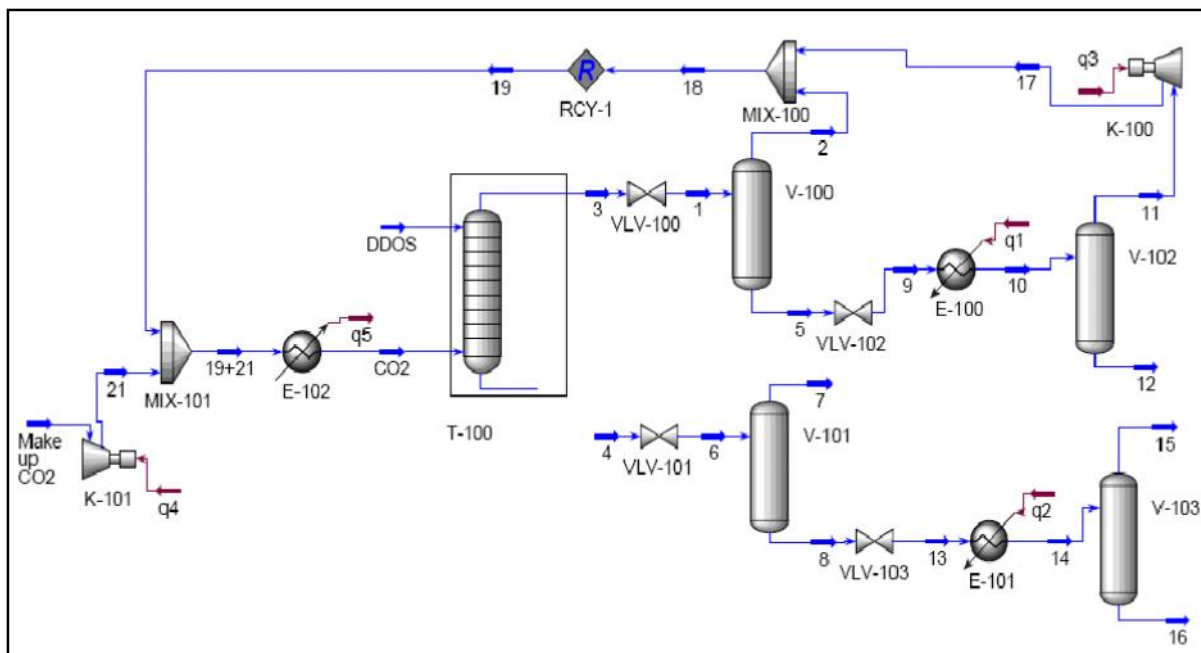


Figura 54 - Fluxograma do processo de fracionamento do DDOS (com reciclo de CO₂) para a simulação 11 (PLANTA 3 com reciclo B)

Nas Tabela 45 e Tabela 46 estão apresentados os resultados das simulações 10 a 11, realizadas empregando o Aspen Hysys, do processo de fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) em coluna contracorrente. Foram realizadas simulações para outras relações S/F (5, 8, 10, 20) as quais não apresentaram diferenças significativas dos resultados apresentados neste trabalho.

No anexo A constam as tabelas com os resultados da etapa de separação do solvente (CO₂), para todas as simulações realizadas. Estas tabelas foram utilizadas na determinação dos parâmetros para a análise das simulações (em base livre de CO₂), conforme equações apresentadas no item 5.5.4.

Na Tabela 47 constam as condições operacionais e os parâmetros de processo iniciais, utilizados nas simulações de 10 e 11. Nesta tabela são apresentados os parâmetros de processo utilizados para a análise dos resultados.

O fracionamento do DDOS, para as condições de pressão, temperatura, composição, relação S/F e número de estágios (10) utilizados nas simulações, produziram correntes de saída (misturas) com composições bem diferentes, com destaque para as simulações 10 e 11. A 350 bar e S/F=3 a simulação 11 conduziu aos seguintes resultados: de 100 kg de alimentação foi obtido 9,37 kg com 78,39% de ácido linoléico, acompanhado de 9,8% de

ácido oleico, 2% de α -tocoferol, 3,4% de esqualeno e somente 0,5% de estigmasterol. Os resultados da simulação 9 a 260 bar e S/F=3 apresentaram uma corrente de 1,76 kg de ácido linoléico a 68,5%, acompanhado de 11% de ácido oleico, 11% de ácido palmítico, 2% de α -tocoferol, 4,4% de esqualeno e 2,4% de estigmasterol.

A metodologia aplicada neste trabalho, empregando o simulador Aspen Hysys, para o processo de fracionamento do DDOS apresentou resultados que indicam a possibilidade de obtenção de misturas com diferentes teores de constituintes de produtos naturais de alto valor agregado necessários para diferentes aplicações da indústria química.

Tabela 45 - Resultados da simulação 10 (PLANTA 3)

FRACIONAMENTO DO DDOS					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS	
	DDOS	CO2		EXTRATO (3)	REFINADO (4)
T(°C)	70	70	T(°C)	133	68,46
P(kPa)	35000	35000	P(kPa)	35000	35000
Vazão (kg/h)	100	3200	Vazão (kg/h)	132,3	3168
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO2	0,0	1,00	CO2	0,97843	0,96933
AC. OLEICO	0,1467	0,0	AC. OLEICO	0,00321	0,00449
AC LINOLEICO	0,3643	0,0	AC LINOLEICO	0,00872	0,01114
AC.PALMITICO	0,1736	0,0	AC.PALMITICO	0,00369	0,00533
α -TOCOFEROL	0,0895	0,0	α -TOCOFEROL	0,00175	0,00275
ESQUALENO	0,0463	0,0	ESQUALENO	0,00089	0,00142
ESTIGMASTEROL	0,1796	0,0	ESTIGMASTEROL	0,00330	0,00553
			(base livre de CO2)		
			AC. OLEICO	0,14870	0,14662
			AC LINOLEICO	0,40440	0,36322
			AC.PALMITICO	0,17110	0,17365
			α -TOCOFEROL	0,08138	0,08973
			ESQUALENO	0,04122	0,04643
			ESTIGMASTEROL	0,15316	0,18037

Tabela 46 - Resultados da simulação 11 (PLANTA 3)

FRACIONAMENTO DO DDOS					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS	
	DDOS	CO2		EXTRATO (3)	REFINADO (4)
T(°C)	70	70	T(°C)	67,83	62,06
P(kPa)	35000	35000	P(kPa)	35000	35000
Vazão (kg/h)	100	300	Vazão (kg/h)	253,2	146,8
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO2	0,0	1,00	CO2	0,95297	0,40006
AC. OLEICO	0,1467	0,0	AC. OLEICO	0,00460	0,09197
AC LINOLEICO	0,3643	0,0	AC LINOLEICO	0,03686	0,18453
AC.PALMITICO	0,1736	0,0	AC.PALMITICO	0,00278	0,11344
α -TOCOFEROL	0,0895	0,0	α -TOCOFEROL	0,00095	0,05930
ESQUALENO	0,0463	0,0	ESQUALENO	0,00159	0,02878
ESTIGMASTEROL	0,1796	0,0	ESTIGMASTEROL	0,00023	0,12191
			(base livre de CO2)		
			AC. OLEICO	0,09788	0,15329
			AC LINOLEICO	0,78391	0,30759
			AC.PALMITICO	0,05905	0,18908
			α -TOCOFEROL	0,02031	0,09885
			ESQUALENO	0,03396	0,047968
			ESTIGMASTEROL	0,00491	0,20321

Tabela 47 - Parâmetros do Processo de Fracionamento do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja(DDOS)

	Simulação 10 (este trabalho)	Simulação 11 (este trabalho)
P (bar)	350	350
T (°C)	70	70
Alimentação- F (kg/h)	100	100
Solvente – S (kg/h)	3200	300
Extrato – E (kg/h)	132,3	253,2
Refinado -R (kg/h)	3168	146,8
Extrato* (base livre) (kg/h)	2,863	11,95
Refinado* (base livre) (kg/h)	97,50	88,42
Ac. linoléico no Extrato (%)	40,44	78,39
Estigmasterol no Refinado (%)	17,59	17,97
Ac. linoléico no Extrato* (kg/h)	1,16	9,37
Estigmasterol no Refinado* (kg/h)	17,59	17,97
Fator de separação	1,19	6,34
GPL (g de DDOS/kg CO ₂)	0,90	39,36

*base livre de solvente

7 – CONCLUSÕES

A tecnologia supercrítica utilizando dióxido carbono como solvente vem sendo largamente aplicada em processos envolvendo produtos naturais, como fracionamento e extração de óleos vegetais.

Uma vez que o sucesso da aplicação dessa tecnologia depende fortemente do conhecimento sobre a termodinâmica do equilíbrio de fases entre os constituintes das misturas, visou-se primeiramente estabelecer uma base de dados de parâmetros de interação binária entre diversos componentes dos óleos vegetais em CO₂ empregando equações de estado cúbicas, e regras de mistura com 1, 2 e 3 parâmetros, donde chegou-se às seguintes conclusões:

- As equações de estado cúbicas Peng-Robinson e SRK mostraram eficiência na correlação dos dados de equilíbrio dos sistemas binários envolvendo componentes dos óleos vegetais em CO₂ supercrítico.
- Para a maioria dos sistemas binários não houve diferença entre os ajustes realizados empregando as regras de mistura com dois parâmetros (quadrática de van der Waals) e regra de mistura com três parâmetros (MKP). Como era de se esperar, de acordo com a literatura, a regra de mistura com 1 parâmetro apresentou resultado inferior às outras regras de mistura.
- A regra de mistura Aspen Hysys não apresentou bons resultados na correlação para os dados experimentais envolvendo sistemas binários de constituintes de óleos vegetais em CO₂ supercrítico a altas pressões.

Na segunda etapa, realizou-se a simulação da separação em um único estágio, do óleo de oliva bruto (OOB) empregando o programa EDEFLASH. Este tipo de análise, utilizando a predição do equilíbrio de sistemas multicomponentes por equações de estado cúbicas, visa predizer quais componentes da mistura possuem maior ou menor tendência de se enriquecer nas fases líquida e vapor.

A partir dos gráficos de ELV dos sistemas pseudo-binários e dos coeficiente de distribuição, em comparação com os valores experimentais publicados na literatura, foi possível verificar que:

- As equações PR e SRK combinadas com a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária modelaram adequadamente o equilíbrio líquido-vapor da misturas OOB em CO₂ supercrítico. Os parâmetros de interação binária entre os diferentes

componentes e o CO₂ foram obtidos a partir da regressão dos dados experimentais extraídos da literatura.

- Foi verificado para o sistema quaternário Ácido Oleico+Esqualeno+Trioleína/CO₂, (SIMÕES e BRUNNER, 1996) a tendência do Ácido Oleico de se enriquecer na fase vapor com o aumento da pressão enquanto que a tendência oposta é observada para o Esqualeno. A Trioleína sempre apresentou a tendência de se enriquecer na fase líquida para as isotermas estudadas.

A simulação da separação em um único estágio, descrita acima foi desenvolvida empregando a modelagem termodinâmica dos sistema multicomponentes, portanto realizada em base molar. Na terceira etapa deste trabalho estudou-se o processo de fracionamento de correntes líquidas de constituintes de óleos vegetais, em coluna em contracorrente, empregando o dióxido de carbono supercrítico como solvente, através dos balanços de massa e energia do processo utilizando o simulador Aspen Hysys.

Foram estudados os casos dos processos de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) e do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS). Foram elaborados diferentes projetos de fluxogramas dos processos incluindo o processo de separação do solvente (CO₂), por despressurização das correntes de extrato e refinado empregando um conjunto de vasos flash. Os fluxogramas dos processos foram simulados empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura denominada Redlich-Kwong-Aspen, com dois parâmetros de interação binária K_{ij} e l_{ij} , através da opção de interface do Aspen Properties com o simulador Aspen Hysys.

Os resultados das simulações empregando o Aspen Hysys mostraram que:

- Na simulação 1 realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que os experimentos de desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), publicados por FORNARI et al. (2008), foram obtidos um melhor rendimento de extração de 96,76% contra 86,1 experimental e menor perda de óleo neutro (0,49%) contra 11,97 experimental.

- Na simulação 6 realizada nas mesmas condições de pressão, temperatura, mesma composição, relação S/F e número de estágios (10), que a simulação da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB), publicados por FORNARI et al. (2007), foram obtidos melhores resultados de rendimento 95,66% contra 91% e 0,87% de perda de óleo neutro contra 6,06%. Deve-se destacar que na simulação da literatura além de utilizar outro programa computacional, foi também considerado uma taxa refluxo da corrente de topo da coluna,

porém não atingindo os parâmetros obtidos neste trabalho com as simulações no Aspen Hysys.

- O estudo do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS), para as condições de pressão, temperatura, composição, relação S/F e número de estágios (10) utilizados nas simulações, produziram correntes de saída (misturas) com composições bem diferentes confirmando a viabilidade do processo.

- O melhor resultado para o fracionamento do DDOS foi obtido na simulação 11, a 350 bar e S/F=3, com aos seguintes resultados: de 100 kg de alimentação foi obtido 9,37 kg com 78,39% de ácido linoléico, acompanhado de 9,8% de ácido oleico, 2% de α -tocoferol, 3,4% de esqualeno e somente 0,5% de estigmasterol.

A metodologia empregada nesta dissertação reproduziu os dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas multicomponentes estudados possibilitando a descrição da separação em um único estágio, através dos coeficientes de distribuição. As simulações da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) e do fracionamento do DDOS, reproduziu resultados experimentais de coluna em contracorrente, além de apresentarem melhores combinações de parâmetros (pressão, temperatura, relação de fluxo solvente/alimentação), necessários para a otimização dos processos.

8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, Y.; SUGIE, H. **A New Mixing Rule-Modified Conventional Mixing rule.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 28, p. 103-118, 1986.

ALMEIDA, O.; ROSSI, A.G.; MARTINS, S.N.N.; MACHADO, N.T.; FRANÇA, L.F.; R-Filho, G.N. **Extraction of Vegetable Oil from the Seeds of Maracujá (*Passiflora edulis*) by Solvent in Soxhlet Apparatus and Supercritical CO₂ Extraction: A Comparative Study.** *Proceedings of 4th Brazilian Meeting on Supercritical Fluids*, Salvador, Bahia, 2001.

AMBROSE, D. **Correlation and Estimation of Vapor-Liquid Critical Properties II.** Critical Pressures of Organic Compound, National Physical Laboratory, Teddington, NPL Rep. Chem., 98, 1979.

ARAÚJO, J.M.A.; NICOLINO, A.P.N.; BLAT, C. **Utilização do Dióxido de Carbono Supercrítico na Concentração de Tocoferóis do Destilado Desodorizado de Óleo de Soja.** *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, p. 201-205, 2000.

ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal / Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson.** *Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos)* – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1997.

ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO, F. F. M.; VARGENS, H. S.; FRANÇA, L. F.; MACHADO, N. T.; BRUNNER, G. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões do Sistema Ésteres Etfílicos do Óleo de Murumuru/Dióxido de Carbono.** In: *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 336, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO-JR., C. M.; SANTOS, J. L.; PENA, M. V.; MEIRELES, M. A. A. **Programa Computacional para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Sistemas Multicomponentes empregando o Algoritmo Flash.** *Proceedings of XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering*, CD-ROM, p. 1-19, setembro, 2006.

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 of Chemical Engineers (AIChE)*. San Francisco, USA, 1994.

ARAÚJO, M.E.; ALMEIDA, O.; SILVA, L.H.M.; AZEVEDO, F.F.M. **Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases de Tocoferóis, Carotenos e Triglicerídeos em Dióxido de Carbono Empregando as Equações de Estado de Soave e Peng-Robinson.** *5º Simpósio Latino Americano de Ciências de Alimentos- SLACA*, Campinas, SP, novembro, 2003.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. **Supercritical Extraction of Pupunha (*Guiljelma speciosa*) Oil in a Fixed Bed Using Carbon Dioxide.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering* v.17(3), p. 297-306, 2000.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; MEIRELES, M.A.A. **Modeling of Soybean Oil Deodorizer Distillates + Supercritical Carbon Dioxide using the Peng-Robinson EOS.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* v. 40, p. 1239-1243, 2001.

ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T.; MEIRELES, M.A.A. **Phase Equilibrium Modeling of Palm Kernel Oil/Carbon Dioxide Using the Peng-Robinson Equation of State.** *Anais do II Congresso de Engenharia de Processos do Mercosul*, CD-ROM, Florianópolis, SC, 1999.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **EDEflash – Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems.** *ChemistryPreprintServer (CPS)/chemeng/0107001*, 6 p., 2001.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **Improving Phase Equilibrium Calculation with The Peng-Robinson EOS for Fats and Oils Related Compounds/ Supercritical CO₂ Systems.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 169, p. 49-64, 2000.

ASHRAF-KHORASSANI, M.; TAYLOR, L. T.; WATERMAN, K. C.; NARAYAN, P.; BRANNEGAN, D.R.; REID, G. L. **Purification of Pharmaceutical Excipients with Supercritical Fluid Extraction.** *Pharmaceutical Development and Technology*. v. 10, p. 507. 2005.

ASPEN Plus™, Reference Manual Vol. 2, Physical Property Methods and Models, ASPEN Plus, Release 9.

AspenOne, 2004. A sequential Modular Simulators, *AspenTech*, Cambridge, M.A.

AUGUSTO, M. M. M. **Obtenção e Caracterização de um Concentrado de Tocoferóis a partir do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1988.

AZEVEDO, F.F.M.; CUNHA, M.A.E.; NEVES, R.F.; FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M.E.; MACHADO, N.T. **Enriching of Carotenes from Palm Oil by Batch Adsorption and Supercritical CO₂ Desorption.** *International Review of Chemical Engineering (I.RE.C.H.E.)*, v. 3(3), p.359-368, 2011.

AZEVEDO, F. F. M. **Determinação Experimental de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões dos Sistemas Ésteres Etilícos de Óleo de Dendê e Ésteres de Óleo de Murumuru em Dióxido de Carbono.** Belém, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PPEQ/ITEC/UFPA, Belém, 2009.

BAMBERGER, T.; ERICKSON, J. C.; COONEY, C. L.; KUMAR, S. K. **Measurement and Model Prediction of Solubilities of Pure Fatty Acids, Pure Triglycerides and Mixtures of Triglycerides in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Chemical Engineering Data*, v.. 33, p. 327-333, 1988.

BENVENUTI, F.; GIRONI, F.; LAMBERTI, L. **Supercritical Deterpenation of Lemon Essential Oil, Experimental Data and Simulation of Semicontinuous Extraction Process.** *Journal of Supercritical Fluids*, v.20, p. 29-44, 2001.

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*. v. 50, p. 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*. v. 83, p. 183-192, 1993.

BOUKOUVALAS, C.; SPILIOTIS, 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*. v. 92, p. 75-106, 1994.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Processes.** Springer, New York, 1994.

BRUNNER, G. **Industrial Process Development Countercurrent Multistage Gas Extraction (SFE) Processes.** *Journal of Supercritical Fluids* v. 13, p. 283-301, 1998.

BRUNNER, G. **Supercritical Fluid: Technology and Application to Food Processing.** *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 21–33, 2005.

BRUNNER, G.; **Countercurrent Separations.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 47 p. 574-582, 2009

BRUNNER, G.; SAURE, C.; BUSS, DIETER. **Phase Equilibrium of Hydrogen, Carbon Dioxide, Squalene, and Squalane.** *Journal of Chemical & Engineering Data*. v. 54, p. 1598-1609, 2009.

BRUNNER, G; MALCHOW. Th.; STÜRKEN, K.; GOTTSCHAU Th. **Separation of Tocopherols from Deodorizer Condensates by Countercurrent Extraction with Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 4, p. 72-80, 1991.

BUCZENKO, G. M.; OLIVEIRAM J. S.; MEIEN, O. F. V. **Caracterização Físico-química do Subproduto Obtido Durante a Desodorização do Óleo de Soja.** *Boletim do Centro de Pesquisas de Processamento de Alimentos – B. CEPPA, Curitiba*, v. 20, p. 55-64, 2002.

BYRAPPA, K.; OHARA, S.; ADSCHIRI, T. **Nanoparticles Synthesis Using Supercritical Fluid Technology – Towards Biomedical Applications.** *Advanced Drug Delivery Reviews*. v. 60, p. 299, 2008.

CABALLERO, A.C.; HERNÁNDEZ, L.N.; ESTÉVEZ, L. A. **Calculation of Interaction Parameters for Binary Solid-SCF Equilibria Using Several EOS and Mixing Rules.** *Journal of Supercritical Fluids*. V.. 5, p. 283-295, 1992.

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.** *Annual AIChE Meeting*, St. Louis, USA, 1993.

CARLÈS, PIERRE. **A Brief Review of the Thermophysical Properties of Supercritical Fluids.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 53, p. 2–11, 2010.

CHAFER, A.; FORNARI, T.; BERNA, A.; STATEVA, R.P. **Solubility of Quercetin in Supercritical CO₂ + Ethanol as a Modifier: Measurements and Thermodynamic Modeling.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 32 p. 89-96, 2004.

CHAN, J. M.; STAMPFER, M. J.; GIOVANNUCCI, E. L.; **What Causes Prostate Cancer? A Brief Summary of the Epidemiology.** *Seminars in Cancer Biology*. v. 8, p. 263-73, 1998.

CHANG, C.J.; CHANG, Y. F.; LEE, H.Z.; LIN, J.; YANG, P.W. **Supercritical Carbon Dioxide Extraction of High-Value substances from Soybean Oil Deodorizer Distillate.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 4521-4525, 2000.

CHANG, CHIEH-MING J.; LEE, MING-SHIAN; LI BOU-CHIN; CHEN, PO-YEN. **Vapor–Liquid Equilibria and Densities of CO₂ with Four Unsaturated Fatty Acid Esters at Elevated Pressures.** *Fluid Phase Equilibria*. v. 233, p. 56-65, 2005.

CHEN, C. C.; CHANG, C. M. J.; YANG, Po. W. **Vapor-Liquid Equilibria of Carbon Dioxide with Linoleic Acid, α -Tocopherol and Triolein at Elevated Pressures.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 175, p. 107-115, 2000.

CHUANG, M-H. **Enrichment of Vitamin E and Provitamin A from Crude Palm Oil with Supercritical Fluids.** *PhD Thesis*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 2007.

CHUANG, M-H.; BRUNNER, G. **Concentration of Minor Components in Crude Palm Oil.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 37, p. 151-156, 2006.

COSTA, T.S., CORRÊA, N.C.F.; MACHADO, N.T.; FRANÇA, L.F. **Extraction of Essential Oil from Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) and Priprioca (*Cyperus sesquiflorus*).** *Proceedings of V Brazilian Meeting on Supercritical Fluids*, 2004.

CONSTANTINO, L.; GANI, R. **New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds.** *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v. 40, p. 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*, v.103, p. 11-22, 1995.

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*. v. 102, p. 31-60, 1994.

CRAMPON, C., CHARBIT, G., NEAU, E. **High-Pressure Apparatus for Phase Equilibria Studies: Solubility of Fatty Acid Esters in Supercritical CO₂.** *Journal of Supercritical Fluids* v.1(16), p. 11-20, 1999.

CUNHA M.A.E.; NEVES, R.F.; SOUZA, J.N.S.; FRANÇA, L.F.; ARAÚJO, M.E.; BRUNNER, G.; MACHADO, N.T. **Supercritical Adsorption of Buriti Oil (*Mauritia flexuosa* Mart.) in γ -alumina: A Methodology for the Enriching of Anti-Oxidants.** *Journal of Supercritical Fluids*, 2011 (*in press*).

D'AVILA, S.G.; KAUL, B.K.; PRAUSNITZ, J.M. **Solubilities of Heavy Hydrocarbon in Compressed Methane and Nitrogen.** *Journal of Chemical and Engineering Data* v. 21(4), p. 488-491, 1976.

DARWISH, N. A.; AL-MEHAIDEB, R. A.; BRAEK, A. M.; HUGHES, R. **Computer Simulation of BTEX Emission in Natural Gas Dehydration using PR and RKS Equations of State with Different Predictive Mixing Rules.** *Environmental Modelling & Software*. v. 19, p. 957-965, 2004.

DHAR, B. R.; KIRTANIA, K. **Excess Methanol Recovery in Biodiesel Production Process using a Distillation Column: a Simulation Study.** *Chemical Engineering Research Bulletin*. v. 13, p. 55-60, 2009.

Edmister, W. C. **Petroleum Refiner.** v.37(4), p. 173, 1958.

ERICKSON, D. R. ed. **Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization.** St. Louis, Missouri, AOCS Press, p. 543, 1995.

FANG, T., GOTO, M., WANG, S., DING, X. **Separation of Natural Tocopherols from Soybean Oil Byproduct with Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 40, p. 50-58, 2007.

FANG, T., GOTO, M., YUN, Z., DING, X., HIROSE, T. **Phase Equilibria for Binary Systems of Methyl Oleate-Supercritical CO₂ and α -Tocopherol-Supercritical CO₂.** *Journal Supercritical Fluids*, v. 30, p. 1-16, 2004.

FLECK, U.; TIEGS, C.; BRUNNER, G. **Fractionation of Fatty Acid Ethyl Esters by Supercritical CO₂: High Separation Efficiency Using an Automated Countercurrent Column.** *Journal of Supercritical Fluids* v.14, p. 67-74, 1998.

FORNARI, T.; VÁZQUES, L.; TORRES, C.F.; SENÓRÁNS, F.J.; REGLERO, G. **Supercritical Fluid Extraction of Minor Lipids from Pretreated Vegetable Oil Deodorizer Distillates.** *Proceedings of I Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids*, PROCIBA, 2007.

FORNARI, T.; VÁZQUEZ, L.; TORRES, C.F.; IBÁÑEZ, E.; SENÓRÁNS, F.J.; REGLERO, G. **Countercurrent Supercritical Fluid Extraction of Different Lipid-type Materials: Experimental and Thermodynamic Modeling.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 45, p. 206-212, 2008.

FRANÇA, L.F.; REBER, G.; MEIRELES, M.A.A.; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. **Supercritical Extraction of Carotenoids and Lipids from Buriti (*Mauritia flexuosa*) a Fruit of the Amazon Region.** *Journal of Supercritical Fluids* v.14(3), p.247-258, 1999.

FRANÇA, L.F.; MEIRELES, M.A.A. **Modelling of the Extraction of Carotenes and Lipids from Pressed Palm Oil (*Elaes guineensis*) Fibers Using Supercritical CO₂.** *Journal of Supercritical Fluids* v.18, p. 35-47, 2000.

GAMSE, T.; ROGLER, I.; MARR, R. **Supercritical CO₂ Extraction for Utilization of Excess Wine of Poor Quality.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 14 123–128, 1999.

GAST, K. **Enrichment of Vitamin E and Provitamin A from Palm Oil Derivates with Supercritical Fluids.** *Doctoral Thesis*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 2005.

GAST, K.; MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. **Countercurrent Extraction of Vitamines from Crude Palm Oil, In: State of the Art Book on Supercritical Fluids**, p. 267-280, ANIA Press, 2004.

GAST, K.; JUNGFER, M.; SAURE, C.; BRUNNER, G. **Purification of Tocochromanols from Edible Oil. *Journal of Supercritical Fluids***. v. 34 p. 17-25, 2005.

GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. **Continuous Countercurrent Deterpenation of Lemon Essential Oil by Means of Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Data and Process Modelling. *Chemical Engineering Science*** v.63, p. 651-661, 2008.

GLISIC, S.; SKALA, D. **The Problem in design and Detailed Analyses of Energy Consumption for Biodiesel Synthesis at Supercritical Conditions. *Journal of Supercritical Fluids*** v. 49, p. 293-301, 2009.

GLYNN, R. J.; RIDKER, P. M; GOLDBERGER, S. Z.; ZEE, R. Y.; BURING, J. E. **Effects of Random Allocation to Vitamin E Supplementation on the Occurrence of Venous Thromboembolism: Report from the Women's Health Study. *Circulation***. v. 116, p. 1497-1503, 2007.

GOH, S. H.; CHOO, Y. M; ONG, S. H. **Minor Constituents of Palm Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society***. v.62 p. 237-240, 1985.

HAYPEK, E.; SILVA, L. H. M.; BATISTA, E.; MARQUES, D. S.; MEIRELES, M. A. A.; MEIRELLES, A. J. A. **Recovery of Aroma Compounds from Orange Essential Oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering***. v. 17, p. 705-712, 2000.

HEIDEMANN, R. A. **Computation of High Pressure Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria***. v. 14, p. 55-78, 1983.

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***. v. 46, p. 41-52, 1989.

Institute of Medicine. **Food and Nutrition Board. Dietary Reference Intakes: Vitamin C, Vitamin E, Selenium, and Carotenoids**. Washington, DC: National Academy Press, 2000.

IWAI , Y.; HOSOTANI, N.; MOROTOMI, T.; KOGA, Y.; ARAI, Y. **High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide + Linalool.** *J. Chem. Eng. Data*, v. 39, p. 900-902, 1994.

IZAKE, E. L. **Chiral Discrimination and Enantioselective Analysis of Drugs: An Overview.** *Journal of Pharmaceutical Sciences*. v. 96, p. 1659, 2007.

JOBACK K.G., REID R.C.; **Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions.** *Chemical Engineering Commun.*v. 57, p. 233-243, 1987.

KAIYA, A. **The Use of Natural Squalene and Squalane, and the Latest Situation of the Raw Materials.** *Journal of the Japan Oil Chemists' Society*. v. 39, p. 8, 1990.

KELLY, G.S.; **Squalene and its Potential Clinical Uses.** *Alternative Medicine Review*. v. 4, p. 29–36, 1999.

KURNIK, R.T.; HOLLA, S.J.; REID, R.C. **Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.. 26, p. 47-51, 1981.

KWAK, T. Y., AND G. A. MANSOORI, **Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling.** *Chemical Engineering Science.*, v. 41, p. 1303, 1986.

LAWSON, H.W. **Standards For Fats And Oils.** Westport: Avi Publishing Company, 1985.

LEE, B. I.; KESLER, M. G. **A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States.** *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v. 21(3), p. 510-527, 1975.

LELAND, T.W.; CHAPPLEAR, P.S. **Recent development in the Theory of Fluid Mixtures.** *Industrial and Engineering Chemical* v.60, p. 15-24, 1968a.

LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A. **Statistical Thermodynamics of Mixtures of Molecules of Different Sizes.** *Trans. Faraday Society*. v. 64, p. 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*, v. 65, p. 2034-2043, 1969.

LYDERSEN, A.L. **Estimation of Critical Properties of Organic Compounds**. Coll. Eng. Univ. Wisconsin, Engineering Experimental Station Rept. 3, Madison, WI, 1955.

MACHADO, N. T.; RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E., FRANÇA, L. F., BRUNNER, G. **Phase Equilibria of Andiroba (*Carapa guianensis*) and Ucuuba (*Virola surinamensis*) Oils in Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Correlation**. *Proceedings of the II Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids- PROSCIBA* , p. 1-10, Natal, RN, Brazil, 2010.

MACHADO, N.T. **Fractionation of PFAD-Compounds in Countercurrent Columns using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent**. *Doctoral Thesis*, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, Germany, 1998.

MACHADO, N.T.; BRUNNER, G. **Separation of Saturated and Unsaturated Fatty Acids from Palm Fatty Acids Distillates in Continuous Multistage Countercurrent Columns with Supercritical Carbon Dioxide as Solvent: A Process Design Methodology**. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*. v. 17(4), p. 361-370, 1997.

MANCIO, A. A. **Simulação do Processo de Produção e Purificação de Biodiesel a partir de Óleo de Microalgas**. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* PPEQ/ITEC/UFPA, Belém, 2011.

MARQUINI, M. F.; MARIANI, D. C.; ANTONIO, J. A.; MEIRELLES; SANTOS, O. A. A.; JORGE, L. M. M. **Simulação e Análise de um Sistema Industrial de Colunas de Destilação de Etanol utilizando o Simulador Hysys**. In: *Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, CD-ROM, Lorena, SP, setembro, 2006.

MARRERO-MOREJÓN, J. AND PARDILLO-FONTDEVILA, E. **Estimation of Pure Compound Properties using Group-Interaction Contributions**. *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v 45, p. 615–621, 1999.

MATHIAS, P.M.; KLOTZ, H.C.; PRAUSNITZ, J.M. **Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: The Problem of Invariance.** *Fluid Phase Equilibria.* v. 67, p. 31, 1991.

MEDINA, I.; MARTÍNEZ, J.L. **Dealcoholization of Cider by Supercritical Extraction with Carbon Dioxide.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* v. 68 14–18, 1997.

MEISSNER, P. *Chemical Engineering Progress.* v. 45, p. 149, 1949.

MENDES, M.F.; ULLER, A.M.C.; PESSOA, F.L.P. **Simulation and Thermodynamic Modeling of The Extraction of Tocopherol from a Synthetic Mixture of Tocopherol, Squalene and CO₂.** *Brazilian Journal of Chemical Engineering* v.17 (4-7), p. 761-770, 2000.

MENDES, M.F.; PESSOA, F.L.P.; ULLER, A.M.C. **An economic evaluation based on an experimental study of the vitamin E concentration present in deodorizer distillate of soybean oil using supercritical CO₂.** *Journal of Supercritical Fluids.* vol. 23, 257–265, 2002.

MENDES, M.F.; PESSOA, F.L.P.; COELHO, G.V.; ULLER, A.M.C. **Recovery of the High Aggregated Compounds Present in the Deodorizer Distillate of the Vegetable Oils using Supercritical Fluids.** *Journal of Supercritical Fluids* v. 34, p. 157-162, 2005.

MEURE, L. A.; FOSTER, N. R.; DEHGHANI, F. **Conventional and Dense Gas Techniques for the Production of Liposomes: A Review.** *AAPS Pharm. Sci. Technol.* v. 9, p. 798, 2008.

MOHAMED, R.S.; HOLDER, G.D. **High Pressure Phase Behavior in Systems Containing CO₂ and Heavier Compounds with Similar Vapor Pressures.** *Fluid Phase Equilibria.* v. 32, p. 295-317, 1987.

MONTAÑÉS, F.; FORNARI, T.; STATEVA, R.P.; OLANO, AUGUSTÍN; IBÁÑEZ, ELENA. **Solubility of Carbohydrates in Supercritical Carbon Dioxide with (ethanol + water) Cosolvent.** *The Journal of Supercritical Fluids.* v. 49 p. 16-22, 2009.

MONTEIRO, A.R.; MEIRELES, M.A.A. **Extraction of the Soluble Material from the Shells of the Bacuri Fruit (*Platonia insignis Mart.*) with Pressurized CO₂ and Other Solvents.** *Journal of Supercritical Fluids* v.11(1-2), p. 91-102, 1997.

MOURA, L.S.; CARVALHO JR., R.N.; MEIRELES, M.A.A.; ARAÚJO, M.E. **Seleção de Métodos Preditivos de Propriedades Físicas de Substâncias Termosensíveis.** *Proceedings of the 13th Brazilian Congress of Chemical Engineering*, CD-ROM, Águas de São Pedro, SP, Brasil, 2000.

MUÑOZ, R.; MONTÓN, J. B.; BURGNET, M. C.; DE LA TORRE, J. **Separation of Isobutyl Alcohol and Isobutyl Acetate by Extractive Distillation and Pressure-swing Distillation: Simulation and Optimization.** *Separation Purification Technology*. v. 50, p. 175-183, 2006.

NAGESHA, G.K.; MANOHAR, B.; SANKAR, K. U. **Enrichment of Tocopherols in Modified Soy Deodorizer Distillate using Supercritical Carbon Dioxide Extraction.** *European Food Research Technology*, v. 217, p. 427-433, 2003.

NELDER, J. A.; MEAD, R. **A Simplex Method for Function Minimization.** *Computer Journal*. v. 7, pp. 308-313, 1965.

NUNES, S. P. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasi,** DESER (Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais) *Boletim Eletrônico* nº159 Jun/2007.

PANAGIOTOPOULOS, A.Z.; REID, R.C. **High-pressure Phase Equilibria in Ternary Fluid Mixtures.** In: T.G. Squires and M.E. Paulaitis (Ed.). *Supercritical fluids: Chemical and Engineering Principles and Applications*, ACS Symposium Series 329, (pp. 101-129), Washington, 1987.

PARK, S.J.; KWAK, T.Y.; MANSOORI, G.A. **Statistical Mechanical Description of Supercritical Fluid Extraction and Retrograde Condensation.** *International Journal of Thermophysics*, v. 8(4), p. 449-471, 1987.

PASQUALI, I.; BETTINI, R. **Are Pharmaceuticals Really Going Supercritical?** *International Journal of Pharmaceutics*. v. 364, p. 176, 2008.

PATEL, N. C. AND TEJA, A. S. **A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures**, *Chemical Engineering Science. Sci.*, v. 37, p. 463-473, 1982.

PAVILICEK, J.; RICHTER, M. **High-Pressure Vapour-Liquid Equilibrium in The Carbon Dioxide- α -pinene System**. *Fluid Phase Equilibria*. v. 90, p. 125-133, 1993.

PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P.; FREDENSLUND, A. **Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State**. *Industrial Engineering Chemical Process Des. Dev.*, v. 23, p. 163-170, 1984.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. **A New Two-Constant Equation of State**. *Industrial and Engineering Chemical Fundamental*. v.15, p.59-64, 1976.

PFOHL, O.; GIESE, T.; DOHRN, R.; BRUNNER, G. **Comparison of 12 Equations of State with Respect to Gas-Extraction Processes: Reproduction of Pure-Component Properties When Enforcing the Correct Critical Temperature and Pressure**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 37, p. 2957, 1998.

PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **PE 2000. A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria**. *Herbert Utz Verlag- Wissenschaft*, 2000.

PRAUSNITZ, J.M.; GUNN, R.D. **Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures**. *AIChE Journal*. v. 4, p. 430-435, 1958.

PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. *2nd. Ed.*, Prentice-Hall, New Jersey, 1986.

QUANCHENG, Z.; GUIHUA, S.; HONG, J. **Concentration of Tocopherol by Supercritical Carbon Dioxide with Solvent**. *European Food Research Technology*, v. 219, p. 398-402, 2004.

RAMAMURTHI, S.; McCURDY, A. R. **Enzymatic Pretreatment of Deodorizer Distillate for Concentration of Sterols and Tocopherols**. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v. 70(3), p. 287-295, 1993.

RAMIREZ, P.; FORNARI, T.; SEÑORÁNS, F.J.; IBAÑEZ, E.; REGLERO, G. **Isolation of Phenolic Antioxidant Compounds by SFC.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 35 p. 128-132, 2005.

RAMSEY, E.; SUN, Q.; ZHANG, Z.; ZHANG, C.; GOU, W. **Mini-Review Green Sustainable Processes using Supercritical Fluid Carbon Dioxide.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, p. 720, 2009.

REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. **On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.** *Chemical Review*, v.44, p.233-244, 1949.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids.** Fourth Edition, McGraw-Hill, 1987.

REID, R.C.; LELAND-JR., T.M. **Pseudocritical Constants.** *AIChE Journal*, v. 11, p. 228-237, 1965.

RIHA, V.; BRUNNER, G. **Separation of Fatty Acid Methyl Esters by Chain Length and Degree of Saturation. A Chemical Engineering Design Analysis.** *Processings of 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Strasbourg, 1994.

RODRIGUES, J.E.; ARAÚJO, M.E., AZEVEDO, F.F.M.; MACHADO, N.T. **Phase Equilibrium of Brazil Nut (*Bertholletia Excelsa*) Oil in Supercritical Carbon Dioxide.** *J. of Supercritical Fluids* 34:223-229, 2005.

RUIVO, M.R.; COUTO, R.M.; SIMÕES, P.C. **High-Pressure Phase Equilibria of the Ternary System Oleic Acid + Squalene +Carbon Dioxide.** *J. of Chemical Engineering Data* v.52, p.566-570, 2007.

RUIZ-RODRIGUEZ A., FORNARI T., HERNANDEZ E.J., SENORANS F.J., REGLERO G. **Thermodynamic Modeling of Dealcoholization of Beverages using Supercritical CO₂: Application to Wine Samples.** *Journal of Supercritical Fluids* v. 52, p. 183-188, 2010.

SADUS, R. J. **High Pressure Phase Behaviour of Multicomponent Mixture.** Elsevier, Amsterdam, 1992.

SALDAÑA, M. D. A.; NAGPAL, V.; GUIGARD, S. E. **Remediation of Contaminated Soils using Supercritical Fluid Extraction: A Review (1994-2004)**. *Environmental Technology*. v. 96, p. 1013, 2005.

SANDLER, S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. New York, 3rd Ed., *John Wiley & Sons, Inc.*, 1999.

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, 1994.

SANO, M.; ERNESTO, C.; THOMAS, R. G.; KLAUBER, M. R.; SCHAFER, K.; GRUNDMAN, M. ET AL. **A Controlled Trial of Selegiline, Alpha-Tocopherol, or Both as Treatment for Alzheimer's Disease**. *New England Journal of Medicine*. v. 336, p. 1216-22, 1997.

SANT'ANNA, A. A.; MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, O. Q. F.; **Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma *off-shore***. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D Petróleo e Gás, outubro, 2005, BA, Salvador*.

SATO, K.B.; AZEVEDO, F.F.M.; ARAÚJO, M.E., MACHADO, N.T. **Estudo da Solubilidade do Óleo de Palma em Dióxido de Carbono Supercrítico: Medidas Experimentais e Correlação de Dados**. *15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, CD-ROM, Curitiba, Paraná, setembro, 2004*.

SAURE, C.; BRUNNER, G. **Laboratory Plant for Countercurrent Extraction and Some Experiments for Separation of Tocochromanols**. *Proceedings of 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, Strasbourg, 1994.

SEÑORANS, F.J.; RUIZ-RODRIGUEZ, A.; IBÁÑEZ, E.; TABERA, J.; REGLERO, G. **Isolation of Brandy Aroma by Countercurrent Supercritical Fluid Extraction**. *Journal of Supercritical Fluids*. v. 26, p. 129–135, 2003.

SILVA, I. C M; MOURA, L. S.; ARAUJO, M. E.; CORREA, N. C. F.; FRANCA, L. F. **Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases do Sistema Pseudo-Binário Óleo de Copaíba/CO₂**. *Anais XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, CD-ROM, Santos, 2006*.

SIMÕES, P.C.; BRUNNER, G. **Multicomponent Phase Equilibria of an Extra-Virgin Olive Oil in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids* v. 9, p.75-81, 1996.

SKJOLD-JØRGENSEN, S. **Gas Solubility Calculations. II. Application of a New Group Contribution Equation of State.** *Fluid Phase Equilibria* v. 16, p. 317-351, 1984.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** Tradução Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. – Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMITH, T. J.; YANG, G. Y.; SERIL, D. N.; LIAO, J.; KIM, S. **Inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanone-induced Lung Tumorigenesis by Dietary Olive Oil and Squalene.** *Carcinogenesis*. v. 19, p. 703–706, 1998.

SOAVE, G. **Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State.** *Chemical Engineering Science*. v.27, p. 1192-1203, 1972.

SPILIOTIS, N.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. **Prediction of the Solubility of Aromatic Hydrocarbons in Supercritical CO₂ with EOS/G^E Models.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 102, p. 121-141, 1994.

STOLDT, J.; BRUNNER, G. **Phase Equilibrium Measurements in Complex Systems of Fats, Fat Compounds and Supercritical Carbon Dioxide.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 146, p. 269-295, 1998.

STROM S. S.; YAMAMURA, Y.; DUPHORNE, C. M.; SPITZ, M. R.; BABAIAN, R. J.; PILLOW, P. C.; HURSTING, S. D. **Phytoestrogen Intake and Prostate Cancer: a Case-control Study Using a New Database.** *Nutrition and Cancer*. v. 33, p. 20–25, 1999.

STRYJEK, R. J.H. VERA, J.H. PRSV: **An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures.** *Canadian Journal of Chemical Engineering* v. 64, p. 334-340, 1986.

SUNARSO, J.; ISMADJI, S. **Decontamination of Hazardous Substances from Solid Matrices and Liquids Using Supercritical Fluids Extraction: A Review.** *Journal of Hazardous Materials*. v. 161, p. 1-20, 2009.

SUSUKI, K.; SUE, H.; ITOU, M.; SMITH, R.L.; INOMATA, H.; ARAI, K., SAITO, S. **Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary System 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 Engineering Data*, v. 35, p. 63-66, 1990.

TANYEL, M. C.; MANCANO, L. D. **Neurologic Findings in Vitamin E Deficiency.** *American Family Physician*. v. 55, p. 97-201, 1997.

TERIBELE, T. **Projeto de uma Planta Piloto de Produção de Biodiesel Empregando o Simulador de Processos Aspen Hysys: Uma Nova Abordagem na Caracterização do Óleo Vegetal.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) PPEQ/ITEC/UFPA*, Belém, 2009.

TORRES, E.B.M. **Estudos dos Processos de Destilação Molecular para a Obtenção de Alfa-Tocoferol (Vitamina E) e de Extração Supercrítica para a Obtenção de Alfa-Tocoferol e Beta-Caroteno (Pró-Vitamina A).** *Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo*, 2004.

TRABER, M.G. **Vitamin E.** In: SHILS, M. E.; SHIKE, M.; ROSS, A. C.; CABALLERO, B.; COUSINS, R. eds. *Modern Nutrition in Health and Disease*. 10th ed. Baltimore, MD: Lippincott Williams & Wilkins, p. 396-411, 2006.

U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service. USDA National Nutrient Database for Standard Reference .< <http://www.ars.usda.gov/ba/bhnrc/ndl>> Acesso em 23/06/2011.

UNILEVER eliminates shark squalene in cosmetics. Disponível em < <http://www.cosmeticsandtoiletries.com/networking/news/company/15040046.html?page=1>> Acesso em 23/06/2011.

VALDERRAMA, J.O. **The State of the Cubic Equations of State.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v. 42, p. 1603-1618, 2003.

VARGENS, H. S.; AZEVEDO, F. F. M.; ARAÚJO, M. E. **Correlação do Equilíbrio de Fases entre constituintes de Óleos Vegetais e Dióxido de Carbono Supercrítico.** In: *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 266, Foz do Iguaçu, PR, 2010.

VÁSQUEZ, L.; TORRES, C.F.; FORNARI, T.; SENORANS F.J.; REGLERO, G. **Recovery of Squalene from Vegetable Oil Sources Using Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction.** *Journal of Supercritical Fluids* v.40, p. 59-66, 2007.

VÁSQUEZ, L.; BENAVIDES-HURTADO, A.M.; REGLERO, G.; FORNARI, T.; IBÁÑEZ, E.; SENORANS, F.J. **Deacidification of Olive Oil by Countercurrent Supercritical Carbon Dioxide Extraction: Experimental and Thermodynamic Modeling.** *Journal of Food Engineering* v.90, p.463-470, 2009.

VERHAGEN, H.; BUIJSSE, B.; JANSEN, E.; BUENO-DE-MESQUITA, B. **The state of Antioxidant Affairs.** *Nutrition Today*. v. 41, p. 244-50, 2006.

VERLEYEN, T.; VERHE, R.; GARCIA, L.; DEWERRINCH, K.; HUYGHEBAERT, A.; GREYT, W. **Gas Chromatographic Characterization of Vegetable Oil Deodorization Distillate.** *Journal of Chromatography A*, v. 921, p. 277-285, 2001.

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*, v. 34, p. 681-687, 1995.

VOUTAS, E.C.; BOUKOUVALAS, C.J.; KALOSPIROS, N.S.; TASSIOS, D.P. **The Performance of EOS/G^E Models in the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Asymmetric Systems.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 16, p. 480-487, 1996.

WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **Vapour-Liquid Equilibria and Calculations Using the Redlich-Kwong-Aspen Equation of State for Ttristearin, Tripalmitin and Ttriolein in CO₂ and Propane.** *Fluid Phase Equilibria*, v.158-160, p. 695- 706, 1999.

WEI, Y. S.; SADUS, R. J. **Equations of State for the Calculation of Fluid Phase Equilibria.** *American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal*, v. 46, 169-196, 2000.

WENG, W.L.; LEE, M.J. **Phase Equilibrium Measurements for the Binary Mixtures of 1-octanol plus CO₂, C₂ H₆ and C₂ H₄.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 73, p. 117-127, 1992.

WENG, W-L.; CHEN, J-T.; LEE, M-J. **High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Conntaining a Supercritical Fluid.** *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 33, p. 1955-1961, 1994.

WILSON, G. M. **A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing.** *Journal of the American Chemical Society*. v. 86, p. 127, 1964.

WOBETO, C. **Extração de Esqualeno do Destilado da Desodorização do Óleo de Soja Modificado Utilizando Dióxido de Carbono Supercrítico.** Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) UFV. Viçosa-MG: 85p. 2007.

WOERFEL, J.B. **Processing and Utilization of By-products from Soy Oil Processing.** *Journal of the American Oil Chemist's Society*, v. 58, p. 188-191, 1981.

WONG, J. M.; JOHNSTON, K. P. **Solubilization of Biomolecules in Carbon Dioxide based Supercritical Fluids.** *Biotechnologic Progress*, v 2(1), p. 29, 1986.

YAKOUMIS, I.V.; VLACHOS, K.; KONTOGEORGIS, G.M.; COUTSIKOS, P.; KALOSPIROS, N.S.; TASSIOUS, D. **Application of the LCVM Model to Systems Containing Organic Compounds and Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*, v. 9(2), p. 88-98, 1996.

YAU, J-S.; CHIANG, Y-Y.; SHY, D-S.; TSAI, F-N. **Solubilities of Carbonn Dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures.** *Journal of Chemical Engineergin of Japan* v. 25(5), p. 544-548, 1992.

YAU, JUN-SHUN; CHIANG, YUNG-YI; SHY, DER-SHIN; TSAI, FUAN-NAN. **Solubilities of Carbon Dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures.** *Journal of Chemical,Engineering of Japan*, v. 25(5), p. 544-548, 1992.

YORK, P.; KOMPELLA, U. B.; SHEKUNOV, B. Y. **Supercritical Fluid Technology for Drug Product Development**, Marcel Dekker, New York, USA, 2004.

YU, ZER-RAN; RIZVI, SYED S. H. **Phase Equilibria of Oleic Acid, Methyl oleate and Anhydrous milk Fat in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids.* v. 5. p. 114-122, 1992.

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.** *Journal of Supercritical Fluids.* v. 3, n. 1, p. 23-28, 1990.

ANEXOS

Tabela 48 - Valores dos coeficientes de distribuição preditos para o sistema Ácido Oleico+Trioleína+Esqualeno/CO₂

Temperatura (K)	Pressão (bar)	PR			SRK		
		COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO $K_i(y_i/x_i)$					
		Ácido Oleico	Trioleína	Esqualeno	Ácido Oleico	Trioleína	Esqualeno
338	179	4,240	0,404	1,632	6,192	0,045	2,142
	212	5,047	0,261	1,252	5,731	0,132	1,785
353	212	3,236	0,584	2,022	4,832	0,272	4,641
	261	3,804	0,484	1,683	5,021	0,251	3,029
	303	4,422	0,373	1,439	5,329	0,202	2,160

Tabela 49 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1)

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA BRUTO					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	OOB	SOLVENTE		EXTRATO	REFINADO
T(°C)	40	40	T(°C)	92,59	78,26
P(kPa)	23400	23400	P(kPa)		
Vazão (kg/h)	100	2000	Vazão (kg/h)	1283	817,5
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,99650	0,88316
ÁCIDO OLEICO	0,04	0,0	ÁCIDO OLEICO	0,00217	0,00118
ESQUALENO	0,01	0,0	ESQUALENO	0,00036	0,00065
TRIOLEINA	0,95	0,0	TRIOLEINA	0,00096	0,11470
			(base livre de CO ₂)		
			ÁCIDO OLEICO	0,62167	0,01012
			ESQUALENO	0,10409	0,00558
			TRIOLEINA	0,27452	0,98173

Tabela 50 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1)

FLASH (V-101)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(3)		(4)	(5)
T (°C)	17,45	T (°C)	17,45	17,45
P(kPa)	5400	P (kPa)	5400	5400
Vazão (kg/h)	1283	Vazão (kg/h)	1071	211,9
CORRENTE		FLASH (V-104)	CORRENTE	CORRENTE
	(14)		(15)	(16)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	150	P(kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	211,9	Vazão (kg/h)	207,4	4,51
Componente				
(fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00751
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,61689
		ESQUALENO	0,0	0,10325
		TRIOLEINA	0,0	0,27234
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,62155
		ESQUALENO	0,0	0,10404
		TRIOLEINA	0,0	0,27441

Tabela 51 - Resultados da simulação 1 (PLANTA1)

FLASH (V-100)				
	CORRENTE		CORRENTE	
	(6)		(1)	(2)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	5400	P (kPa)	5400	5400
Vazão (kg/h)	817,5	Vazão (kg/h)	11,3	106,2
	CORRENTE	FLASH (V-102)	CORRENTE	CORRENTE
	(8)		(9)	(10)
T (°C)	50,31	T (°C)	50,31	50,31
P(kPa)	150	P(kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	106,2	Vazão (kg/h)		96,76
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,01284
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,01252
		ESQUALENO	0,0	0,00551
		TRIOLEINA	0,0	0,96912
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,01269
		ESQUALENO	0,0	0,00558
		TRIOLEINA	0,0	0,98173

Tabela 52 - Resultados da simulação 3 (PLANTA 2)

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA BRUTO					
	CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO		CORRENTES DE PRODUTOS		
	OOB	CO ₂		EXTRATO	REFINADO
T(°C)	61	61	T(°C)	84,95	84,64
P(kPa)	21100	21100	P(kPa)	21100	21100
Vazão (kg/h)	100	3450	Vazão (kg/h)	3435	115
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,99743	0,20697
ÁCIDO OLEICO	0,06	0,0	ÁCIDO OLEICO	0,00174	0,000007
ESQUALENO	0,01	0,0	ESQUALENO	0,00027	0,00048
TRIOLEINA	0,93	0,0	TRIOLEINA	0,00055	0,79254
			(base livre de CO ₂)		
			ÁCIDO OLEICO	0,67938	0,000009
			ESQUALENO	0,10700	0,00061
			TRIOLEINA	0,21362	0,99938

Tabela 53 - Resultados da simulação 3 (PLANTA 2)

FLASH (V-100)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(7)		(3)	(4)
T (°C)	61	T (°C)	61	61
P(kPa)	5400	P (kPa)	5400	5400
Vazão (kg/h)	3435	Vazão (kg/h)	3425	10,35
CORRENTE		FLASH (V-103)	CORRENTE	CORRENTE
	(11)		(12)	(13)
T (°C)	44,38	T (°C)	44,38	44,38
P(kPa)	150	P(kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	10,35	Vazão (kg/h)	1,445	8,905
Componente				
(fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00939
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,67294
		ESQUALENO	0,0	0,10605
		TRIOLEINA	0,0	0,21161
		(base livre de CO ₂)		0,67933
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,67933
		ESQUALENO	0,0	0,10706
		TRIOLEINA	0,0	0,21361

Tabela 54 - Resultados da simulação 3 (PLANTA2)

FLASH (V-101)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(2)		(5)	(6)
T (°C)	82,58	T (°C)	82,59	82,59
P(kPa)	5400	P (kPa)	5400	5400
Vazão (kg/h)	115	Vazão (kg/h)	15,74	99,23
CORRENTE		FLASH (V-102)	CORRENTE	CORRENTE
	(8)		(9)	(10)
T (°C)	75,55	T (°C)	75,55	75,55
P(kPa)	150	P(kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	99,23	Vazão (kg/h)	7,195	92,03
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00935
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,000009
		ESQUALENO	0,0	0,000604
		TRIOLEINA	0,0	0,99004
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,000009
		ESQUALENO	0,0	0,00061
		TRIOLEINA	0,0	0,99938

Tabela 55 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1)

DESACIDIFICAÇÃO DO ÓLEO DE OLIVA BRUTO					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	OOB	CO ₂		EXTRATO	REFINADO
T(°C)	40	40	T(°C)	89,05	119
P(kPa)	23400	23400	P(kPa)	23400	23400
Vazão (kg/h)	100	3200	Vazão (kg/h)	2053	1247
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,99728	0,92428
ÁCIDO OLEICO	0,04	0,0	ÁCIDO OLEICO	0,00171	0,00038
ESQUALENO	0,005	0,0	ESQUALENO	0,00016	0,00013
TRIOLEINA	0,955	0,0	TRIOLEINA	0,00084	0,07520
			(base livre de CO ₂)		
			ÁCIDO OLEICO	0,63204	0,00506
			ESQUALENO	0,05930	0,00179
			TRIOLEINA	0,30865	0,99315

Tabela 56 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1)

FLASH (V-101)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(3)		(4)	(5)
T (°C)	17,42	T (°C)	17,42	17,42
P(kPa)	5400	P (kPa)	5400	5400
Vazão (kg/h)	2053	Vazão (kg/h)	1609	443,5
CORRENTE		FLASH (V-104)	CORRENTE	CORRENTE
	(14)		(15)	(16)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	150	P(kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	443,5	Vazão (kg/h)	437,9	5,612
Componente				
(fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00709
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,62745
		ESQUALENO	0,0	0,05891
		TRIOLEINA	0,0	0,30065
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,63193
		ESQUALENO	0,0	0,05933
		TRIOLEINA	0,0	0,30087

Tabela 57 - Resultados da simulação 6 (PLANTA1)

FLASH (V-100)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(6)		(1)	(2)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	5400	P (kPa)	5400	5400
Vazão (kg/h)	1247	Vazão (kg/h)	1142	104,9
CORRENTE		FLASH (V-102)	CORRENTE	CORRENTE
	(8)		(9)	(10)
T (°C)	50,47	T (°C)	50,47	50,47
P(kPa)	150	P(kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	104,9	Vazão (kg/h)	9,215	95,66
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,01286
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,00499
		ESQUALENO	0,0	0,00177
		TRIOLEINA	0,0	0,98037
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,00506
		ESQUALENO	0,0	0,00179
		TRIOLEINA	0,0	0,99315

Tabela 58 - Resultados da SIMULAÇÃO 10 (PLANTA 3)- DDOS

FRACIONAMENTO DO DDOS					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	DDO S	CO ₂		EXTRATO (3)	REFINADO (4)
T(°C)	70	70	T(°C)	133	68,46
P(kPa)	35000	35000	P(kPa)	35000	35000
Vazão (kg/h)	100	3200	Vazão (kg/h)	132,3	3168
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,00	CO ₂	0,97843	0,96933
ÁCIDO OLEICO	0,1467	0,0	ÁCIDO OLEICO	0,00321	0,00449
ACIDO LINOLEICO	0,3643	0,0	ACIDO LINOLEICO	0,00872	0,01114
ÁCIDO PALMITICO	0,1736	0,0	ÁCIDO PALMITICO	0,00369	0,00533
α-TOCOFEROL	0,0895	0,0	α-TOCOFEROL	0,00175	0,00275
ESQUALENO	0,0463	0,0	ESQUALENO	0,00089	0,00142
ESTIGMASTEROL	0,1796	0,0	ESTIGMASTEROL	0,00330	0,00553
			(base livre de CO ₂)		
			ÁCIDO OLEICO	0,14870	0,14662
			ACIDO LINOLEICO	0,40440	0,36322
			ÁCIDO PALMITICO	0,17110	0,17365
			α-TOCOFEROL	0,08138	0,08973
			ESQUALENO	0,04122	0,04643
			ESTIGMASTEROL	0,15316	0,18037

Tabela 59 - Resultados da SIMULAÇÃO 10 (PLANTA 3)

FLASH (V-102)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(10)		(11)	(12)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	150	P (kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	3,518	Vazão (kg/h)	0,6547	2,863
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00376
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,14814
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,40288
		ÁCIDO PALMITICO	0,0	0,17047
		α-TOCOFEROL	0,0	0,081084
		ESQUALENO	0,0	0,04107
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,15260
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,1487
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,4044
		ÁCIDO PALMITICO	0,0	0,1711
		α-TOCOFEROL	0,0	0,08139
		ESQUALENO	0,0	0,04122
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,15318

Tabela 60 - Resultados da SIMULAÇÃO 10 (PLANTA 3)

FLASH (V-103)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(14)		(15)	(16)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	150	P (kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	1861	Vazão (kg/h)	1763	97,50
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00373
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,14611
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,36173
		ÁCIDO PALMITICO	0,0	0,17301
		α-TOCOFEROL	0,0	0,08941
		ESQUALENO	0,0	0,04628
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,17972
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,14665
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,36308
		ÁCIDO PALMITICO	0,0	0,17365
		α-TOCOFEROL	0,0	0,08975
		ESQUALENO	0,0	0,04645
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,18039

Tabela 61 - Resultados da SIMULAÇÃO 11 (PLANTA 3)

FRACIONAMENTO DO DDOS					
CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO			CORRENTES DE PRODUTOS		
	DDOS	CO ₂		EXTRATO (3)	REFINADO (4)
T(°C)	70	70	T(°C)	67,83	62,06
P(kPa)	35000	35000	P(kPa)	35000	35000
Vazão (kg/h)	100	300	Vazão (kg/h)	253,2	146,8
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
CO ₂	0,0	1,00	CO ₂	0,95297	0,40006
ÁCIDO OLEICO	0,1467	0,0	ÁCIDO OLEICO	0,00460	0,09197
ACIDO LINOLEICO	0,3643	0,0	ACIDO LINOLEICO	0,03686	0,18453
ÁCIDO PALMITICO	0,1736	0,0	ÁCIDO PALMITICO	0,00278	0,11344
α-TOCOFEROL	0,0895	0,0	α-TOCOFEROL	0,00095	0,05930
ESQUALENO	0,0463	0,0	ESQUALENO	0,00159	0,02878
ESTIGMASTEROL	0,1796	0,0	ESTIGMASTEROL	0,00023	0,12191
			(base livre de CO ₂)		
			ÁCIDO OLEICO	0,09788	0,15329
			ÁCIDO LINOLEICO	0,78391	0,30759
			ÁCIDO PALMÍTICO	0,05905	0,18908
			α-TOCOFEROL	0,02031	0,09885
			ESQUALENO	0,03396	0,047968
			ESTIGMASTEROL	0,00491	0,20321

Tabela 62 - Resultados da SIMULAÇÃO 11 (PLANTA 3)

FLASH (V-102)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(10)		(11)	(12)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	150	P (kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	147,8	Vazão (kg/h)	135,8	11,95
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00411
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,09748
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,78068
		ÁCIDO PALMITICO	0,0	0,05880
		α-TOCOFEROL	0,0	0,02022
		ESQUALENO	0,0	0,03381
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,00489
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,09788
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,78399
		ÁCIDO PALMITICO	0,0	0,05905
		α-TOCOFEROL	0,0	0,02108
		ESQUALENO	0,0	0,03395
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,00491

Tabela 63 - Resultados da SIMULAÇÃO 11 (PLANTA 3)

FLASH (V-103)				
CORRENTE		CORRENTE		
	(14)		(15)	(16)
T (°C)	60	T (°C)	60	60
P(kPa)	150	P (kPa)	150	150
Vazão (kg/h)	101,8	Vazão (kg/h)	13,38	88,42
Componente (fração mássica)				
		CO ₂	1,0	0,00368
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,15273
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,30646
		ÁCIDO PALMÍTICO	0,0	0,18838
		α-TOCOFEROL	0,0	0,09849
		ESQUALENO	0,0	0,04779
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,20246
(base livre de CO ₂)				
		ÁCIDO OLEICO	0,0	0,15329
		ACIDO LINOLEICO	0,0	0,30759
		ÁCIDO PALMÍTICO	0,0	0,18908
		α-TOCOFEROL	0,0	0,09885
		ESQUALENO	0,0	0,04796
		ESTIGMASTEROL	0,0	0,20321