



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

MARCILENE PAIVA DA SILVA

**SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO EM COLUNA EM
CONTRACORRENTE DE ÓLEO DE PEIXE E DE SOLUÇÃO AQUOSA
COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

Belém – PA

2015

MARCILENE PAIVA DA SILVA

**SIMULAÇÃO DO FRACIONAMENTO EM COLUNA EM
CONTRACORRENTE DE ÓLEO DE PEIXE E DE SOLUÇÃO AQUOSA
COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Marilena Emmi Araújo (FEQ/ITEC/UFPA).

Belém – PA

2015

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) Sistema de Bibliotecas da UFPA

Silva, Marcilene Paiva da, 1975-

Simulação do fracionamento em coluna em contracorrente de óleo de peixe e de solução aquosa com dióxido de carbono supercrítico / Marcilene Paiva da Silva. - 2015.

Orientadora: Marilena Emmi Araújo. Dissertação (Mestrado) - Universidade

Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2015.

1. Separação (Tecnologia). 2. Extração por solventes. 3. Equação de estado. 4. Termodinâmica. I. Título.

CDD 22. ed. 660.2842

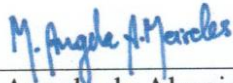
MARCILENE PAIVA DA SILVA

**SIMULAÇÃO DO FRAÇIONAMENTO EM COLUNA EM
CONTRACORRENTE DE ÓLEO DE PEIXE E DE SOLUÇÃO
AQUOSA COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO**

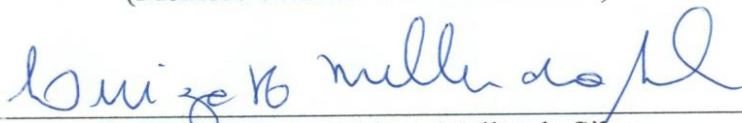
BANCA EXAMINADORA




Prof. Dra. Marilena Emmi Araújo
(Orientadora – PPGEQ/ITEC/UFPA)



Prof. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles Petenate
(Membro externo – FEA/UNICAMP)



Prof. Dra. Luiza Helena Meller da Silva
(Membro externo - PPGCTA/ITEC/UFPA)



Prof. Dr. Raul Nunes de Carvalho Junior
(Membro interno – PPGEQ/ITEC/UFPA)

Prof. Dra. Lúcia de Fátima Henriques Lourenço
(Suplente - PPGCTA /ITEC/UFPA)

BELÉM- PA

2015

*Ao meu companheiro de todas as horas,
que contribuiu decisivamente para que
esta dissertação pudesse ser concluída:*

Meu marido!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Grandioso Deus por tudo o que Ele Fez e Faz por mim. Por ter me dado a oportunidade de viver e condições favoráveis para realização de mais um sonho.

Ao meu marido, Sivanildo Soares de Castro, por todo apoio que tem me dedicado desde a graduação e pela compreensão durante a realização deste trabalho.

A minha orientadora, Prof^a. Dra. Marilena Emmi Araújo, pelos ensinamentos, pelo apoio e por toda a dedicação durante a realização deste trabalho, minha imensa gratidão. És para mim um grande exemplo profissional e a responsável por despertar em mim a vontade de aprender termodinâmica.

Aos meus colegas do TERM@, pela troca de experiência durante a produção deste trabalho.

A Capes pelo apoio financeiro e concessão de bolsa.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo geral a simulação com o Aspen Hysys, do processo de fracionamento utilizando dióxido de carbono supercrítico, em colunas de multiestágios em contracorrente de solução aquosa de etanol e de óleo de peixe, empregando equações de estado cúbicas com os parâmetros de interação binária extraídos de uma base de dados de parâmetros, previamente elaborada com diferentes regras de mistura, para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), suas respectivas modificadas e Redlich-Kwong- Aspen (RK-Aspen), a partir de dados experimentais de sistemas binários de ésteres etílicos e metílicos, ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe, biocompostos, sistemas aquosos e componentes minoritários de óleos vegetais. De modo geral, não ocorreram diferenças significativas na predição do equilíbrio de fases para todas as equações de estado utilizadas com as regras de mistura Quadrática, Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) com 2 e 3 parâmetros, KM1 com 3 parâmetros e RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros. Cabe destacar que a regra de mistura RK-Aspen com 4 parâmetros de interação binária apresentou os menores erros absolutos para a maioria dos sistemas estudados. No simulador foi utilizada a equação de estado de Redlich-Kwong-Aspen como pacote termodinâmico, com as regras de mistura RK-Aspen. As simulações a pressão de 140 e 145 bar e 60°C para as composições P1 e P8 mostraram que o aumento da concentração de (eC20:5 ω 3) e (eC22:6 ω 3) ocorreu às custas do consumo de solvente (dióxido de carbono), ou seja, com o aumento da relação S/F, atingindo 85,67 % para S/F= 200 para a composição P1 e 70,61% para S/F=150 para a composição P8. Os resultados das simulações deste trabalho a 145 bar e 60°C, com as relações S/F de 70, 90, 110 e 130, utilizando diferentes composições de óleo de peixe, apresentaram rendimento em fluxo de refinado superior em relação a coluna simulada na literatura, no Aspen Plus com a equação de Peng-Robinson, para todas as relações de S/F. Quanto a qualidade de recuperação dos compostos de interesse (eC20:5 ω 3 e eC22:6 ω 3), ambas as simulações apresentaram desempenho similares. Para o processo de fracionamento de soluções aquosas foram realizadas a pressão de 101 bar e temperatura de 333 K. Os resultados mostraram que as simulações reproduziram os experimentos na maioria das condições operacionais em escalas de laboratório, piloto e industrial publicados na literatura.

Palavras chaves: Equações de estado. Aspen Hysys. Processos de fracionamento.

ABSTRACT

This work had as its general objective the simulation with Aspen Hysys fractionation process using supercritical carbon dioxide in countercurrent multistage columns of an aqueous solution of ethanol and fish oil, employing cubic equations of state with binary interaction parameters extracted from a database previously prepared with different mixing rules for the equations of state of Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), their respective modified and Redlich-Kwong Aspen (RK-Aspen), from experimental data of binary systems of methyl and ethyl esters, esters of fatty acids from fish oil, biocompounds, aqueous systems and minority components of vegetable oils. Overall, no significant differences in the prediction of phase balance for all equations of state used with the mixing rules of Quadratic, Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) with 2 and 3 parameters, KM1 with 3 parameters and RK-Aspen with 2 and 4 parameters. It is worth mentioning that the mixing rule RK-Aspen with 4 binary interaction parameters, presented the smallest absolute errors for most systems. The simulator used the equation of state of Soave-Redlich-Kwong as a thermodynamic package with the mixing rules of RK-Aspen. The simulations to 140 and 145 bar pressure and 60° C for the P1 and P8 showed that increased concentration (eC20:5 ω 3) and (eC22:6 ω 3) occurred at the expense of the solvent consumption (carbon dioxide), i.e. with the increase of the ratio S/F, reaching 85.67% for S/F = 200 for P1 and 70.61% for S/F = 150 to the composition P8. The simulation results of this study at 145 bar and 60° C, with relations S/F of 70, 90, 110 and 130, using different fish oil compositions, exhibited higher yield of raffinate stream compared to simulated column literature, in the Aspen Plus using Peng-Robinson equation for all the relations S / F. As the quality of recovery of the compounds of interest (eC20:5 ω 3 e eC22:6 ω 3), both simulations showed similar performance. For the fractionation process of aqueous solutions were performed at 101 bar pressure and temperature of 333 K. The results showed that the simulations reproduced the experiments on most operating conditions in laboratory scale, pilot and industrial published in the literature.

Keywords: Equations of State. Aspen Hysys. Fractionation processes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Equações de Estado cúbicas e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras.....	49
Tabela 2-Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas.....	51
Tabela 3- Funções Objetivo.....	62
Tabela 4 - Modelo e descrição das Equações de Estado do Simulador Termodinâmico da Interface Aspen-Properties.....	64
Tabela 5 - Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.....	66
Tabela 6- Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO ₂ supercrítico (continua).....	67
Tabela 6- Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO ₂ supercrítico (continuação).....	68
Tabela 7 - Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (continua).....	69
Tabela 7 - Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (continuação).....	70
Tabela 8 - Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de ésteres etílicos e metílicos e ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe.....	72
Tabela 9 - Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de biocompostos e sistemas aquosos (Dados: P-T-x-y).....	72
Tabela 10 - Sistemas binários de componentes minoritários de óleos vegetais.(Dados P-T-x-y).....	72
Tabela 11 - Dados dos sistemas binários. (Dados P-T-x-y).....	72
Tabela 12 - Propriedades termofísicas das substâncias puras.....	74
Tabela 13 - Condições operacionais das simulações (óleo de peixe).....	84
Tabela 14a - Matriz de parâmetros de interação para o sistema óleo de peixe/dióxido de carbono: Kij.....	84
Tabela 14b - Matriz de parâmetros de interação para o sistema óleo de peixe/dióxido de carbono: lij.....	85
Tabela 15a - Matriz de parâmetros de interação para o sistema solução aquosa: Kij.....	85

Tabela 15b - Matriz de parâmetros de interação para o sistema solução aquosa: lij.....	86
Tabela 16 - Condições operacionais das simulações (solução aquosa).....	86
Tabela 17 - Condições operacionais das simulações (solução aquosa).....	86
Tabela 18 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.....	88
Tabela 19 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para as equações de estado PR e SRK modificadas com a regra de mistura KM1 no programa EDEflash.....	89
Tabela 20 - Erros médios absolutos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE de PR e SRK (Modificadas) e, PR e SRK combinadas com as Regras de Mistura Quadrática e KM1.....	90
Tabela 21 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.....	91
Tabela 22 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	92
Tabela 23 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.....	93
Tabela 24 - Erros médios absolutos determinados pelo programa PE, empregando as EDE de PR e SRK, combinadas com as Regras de Mistura Quadrática, MKP2 e MKP3.....	94
Tabela 25 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.....	95
Tabela 26 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.....	96
Tabela 27 - Erros médios absolutos determinados pelo programa PE, empregando as EDE de PR e SRK, combinadas com as Regras de Mistura Quadrática, MKP2.....	97
Tabela 28 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR Modificada e SRK Modificada, combinada com a Regra de Mistura KM1.....	98

Tabela 29 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.....	99
Tabela 30 - Erros médios absolutos determinados pelo programa EDEflash e PE, empregando as EDE de PR e SRK (Modificadas) e, PR e SRK combinadas com as Regras de Mistura KM1 e MKP3.....	100
Tabela 31 - Matriz de parâmetros de interação binária determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros.....	101
Tabela 32 - Erros médios absolutos e função objetivo determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros.....	102
Tabela 33 - Comparação dos erros médios absolutos do sistema binário CO ₂ / Etil estearato determinados pelo programa PE, calculados através dos parâmetros deste trabalho e com os parâmetros dos autores, empregando a equação de PR, com a Regra de Mistura Quadrática.....	115
Tabela 34 - Comparação dos erros médios absolutos dos sistemas CO ₂ / eC ₂₀ -5 ω 3 (EPA) e CO ₂ / eC ₂₂ -6 ω 3 (DHA) determinados pelo programa PE, calculados através dos parâmetros deste trabalho e com os parâmetros dos autores, empregando as equações de SRK e PR com a regra de mistura quadrática.....	117
Tabela 35- Matriz de parâmetros de interação binária e F.O. dos sistemas CO ₂ /Ésteres metílicos determinados através do programa PE e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.....	118
Tabela 36- Erros médios absolutos dos sistemas CO ₂ /Ésteres metílicos determinados através do programa PE e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.....	118
Tabela 37 - Matriz de parâmetros de interação binária dos sistemas CO ₂ /Ésteres metílicos determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.....	119
Tabela 38- Erros médios absolutos e F.O. dos sistemas CO ₂ /Ésteres metílicos determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.....	119
Tabela 39 - Matriz de parâmetros de interação binária e F.O. dos sistemas CO ₂ /Biocompostos e misturas aquosas determinados através do programa EDEflash e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.....	120

Tabela 40 - Erros médios absolutos dos sistemas CO ₂ /Biocompostos e misturas aquosas determinados através do programa EDEflash e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.....	121
Tabela 41- Matriz de parâmetros de interação binária dos sistemas CO ₂ /Biocompostos e misturas aquosas determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.....	122
Tabela 42-Erros médios absolutos e F.O dos sistemas CO ₂ /Biocompostos e misturas aquosas determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.....	123
Tabela 43-Matriz de parâmetros de interação binária dos sistemas CO ₂ /Compostos minoritários de óleos vegetais determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.....	124
Tabela 44-Erros médios absolutos e F.O dos sistemas CO ₂ / Compostos minoritários de óleos vegetais determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.....	124
Tabela 45 - Análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe utilizando as composições de Riha e Bunner (2000).....	127
Tabela 46-Fluxos das correntes para as simulações com o Aspen Hysys com a composição de Fiori <i>et al.</i> , (2014).....	129
Tabela 47-Análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe utilizando a composição de Fiori <i>et al.</i> , (2014).....	129
Tabela 48-Análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe simulado por Fiori <i>et al.</i> , (2014).....	129
Tabela 49-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=70,7).....	130
Tabela 50-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=70,7) vaso flash v-102.....	131
Tabela 51-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=70,7) vaso flash v-101.....	132
Tabela 52-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=100).....	133

Tabela 53-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=100) vaso flash v-102.....	134
Tabela 54-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=100) vaso flash v-01.....	135
Tabela 55-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=200) coluna de fracionamento.....	136
Tabela 56-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=200). vaso flash v-102.....	137
Tabela 57-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=200) vaso flash v-101.....	138
Tabela 58-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=100) coluna de fracionamento.....	139
Tabela 59-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=100) vaso flash v-102.....	140
Tabela 60-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=100) vaso flash v-101.....	141
Tabela 61-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=126) coluna de fracionamento.....	142
Tabela 62-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=126) vaso flash v-102.....	143
Tabela 63-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=126) vaso flash v-101.....	144
Tabela 64-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=150) coluna de fracionamento.....	145
Tabela 65-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=150) vaso flash v-102.....	146
Tabela 66-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=150) vaso flash v-101.....	147
Tabela 67-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=70) coluna de fracionamento.....	148
Tabela 68-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=70) vaso flash v-102.....	149

Tabela 69-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=70) vaso flash v-103.....	150
Tabela 70-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=90) coluna de fracionamento.....	151
Tabela 71-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=90) vaso flash v-102.....	152
Tabela 72-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=90) vaso flash v-103.....	153
Tabela 73-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=110) coluna de fracionamento.....	154
Tabela 74-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=110) vaso flash v-102.....	155
Tabela 75-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=110) vaso flash v-103.....	156
Tabela 76-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=130) coluna de fracionamento.....	157
Tabela 77-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=130) vaso flash v-102.....	158
Tabela 78-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , S/F=130) vaso flash v-103.....	159
Tabela 79-Resultados da concentração de etanol nas correntes de extrato e do fundo do vaso flash V-102.....	161
Tabela 80-Resultado das simulações com a composição de Pieck <i>et al.</i> , comparado aos resultados do autor.....	162
Tabela 81-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 10% de etanol).....	163
Tabela 82-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 10% de etanol) vaso flash v-102.....	164
Tabela 83-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 20% de etanol).....	164
Tabela 84-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 20% de etanol) vaso flash v-102.....	165

Tabela 85-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 35% de etanol).....	165
Tabela 86-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 35% de etanol) vaso flash v-102.....	166
Tabela 87-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 10% de etanol) coluna de fracionamento.....	166
Tabela 88-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 10% de etanol) vaso flash v-102.....	167
Tabela 89-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 20% de etanol).....	167
Tabela 90-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 20% de etanol) vaso flash v-102.....	168
Tabela 91-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 35% de etanol).....	168
Tabela 92-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 35% de etanol) vaso flash v-102.....	169
Tabela 93-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 10,1, coluna com 10 estágios).....	169
Tabela 94-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 10,1) vaso flash v-102.....	170
Tabela 95-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 10,4, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.....	170
Tabela 96-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F=10,4, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.....	171
Tabela 97-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 26, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.....	171
Tabela 98-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 26, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.....	172
Tabela 99-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 31,5, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.....	172

Tabela 100-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 31,5, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.....	173
Tabela 101-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 41,3, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.....	173
Tabela 102-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 41,3, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.....	174
Tabela 103-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 47,3, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.....	174
Tabela 104-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 47,3, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.....	175
Tabela 105-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 68, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.....	175
Tabela 106-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck <i>et al.</i> , S/F= 68, coluna com 10 estágios) final, vaso flash v-102.....	176
Tabela 107-Parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE SRK com a regra de mistura Quadrática e SRK Modificada com a regra de mistura KM1.....	202
Tabela 108-Parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR com a regra de mistura Quadrática e PR Modificada com a regra de mistura KM1.....	203

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Diagrama PVT para uma substância pura.	27
Figura 2- Diagrama PT para uma substância pura.	28
Figura 3- Diagrama PV para uma substância pura.	28
Figura 4- Diagrama experimental pressão versus densidade do dióxido de carbono. Fonte: Smith, Inomata e Peters, 2013.	29
Figura 5- Diagrama PVT do dióxido de carbono calculado com a equação de Peng-Robinson.	31
Figura 6- Diagrama PVT do dióxido de carbono calculado com a equação de Bender.	31
Figura 7- Fluxograma com os procedimentos de investigação de novos biomateriais.	32
Figura 8- Representação esquemática do processo de extração supercrítica de matriz sólida.	33
Figura 9- Representação esquemática da unidade piloto de extração supercrítica da FEQ/UFPA.	34
Figura 10- Fluxograma do processo de extração supercrítica de matriz sólida no Aspen Hysys.	35
Figura 11- Diagrama TS do ciclo do dióxido de carbono para a extração supercrítica.	35
Figura 12- Diagrama PT de uma substância pura e o estado termodinâmico usado como agente de separação.	36
Figura 13 -Representação de um processo de extração líquido-líquido com a recuperação do solvente por destilação.	37
Figura 14 - Representação esquemática de uma coluna de absorção ou stripping.	38
Figura 15-Representação esquemática de uma unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico.	39
Figura 16- Representação esquemática do processo de extração/fracionamento icosa-pentae de alimentação líquida, em coluna de mult estágios em contracorrente com recirculação de solvente.	40
Figura 17- Fracionamento do destilado da desodorização do óleo de palma.	42
Figura 18- Família dos ácidos graxos ω -3.	43

Figura 19- Representação esquemática de uma célula de equilíbrio.....	44
Figura 20- Equações, Regras de Misturas e Software EDEflash para ajustar os parâmetros de interação binária.	56
Figura 21- Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEflash). ...	58
Figura 22- Ajuste de parâmetros pelo Método Simplex (EDEflash).	59
Figura 23-Equações, Regras de Misturas e Software PE para ajustar os parâmetros de interação binária.	60
Figura 24- Equação, Regra de Mistura e Software Aspen One para ajustar os parâmetros de interação binária.	62
Figura 25- Representação dos parâmetros binário do sistema CO ₂ / Água no Aspen Properties.	76
Figura 26-Representação do banco de dados experimentais fornecidos através da fonte literária do sistema CO ₂ /Água.	77
Figura 27- Representação esquemática do processo de fracionamento de correntes líquidas em coluna em contracorrente.....	80
Figura 28-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO ₂ /EPA(Bharath et al., 1989) a 323,15K (PE e Aspen-Properties).	103
Figura 29-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO ₂ /DHA(Bharath et al., 1989) a 323,15K (PE e Aspen-Properties).	104
Figura 30-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO ₂ /EPA(Chang et al., 2005) a 333 K (PE e Aspen-Properties).....	104
Figura 31-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO ₂ /DHA(Chang et al., 2005) a 333 K (PE e Aspen-Properties).	105
Figura 32-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para o sistema CO ₂ /EPA (Bharath et al., 1989) a 333,15 K (EDEflash).....	105
Figura 33-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para o sistema CO ₂ /DHA (Bharath et al., 1989) a 333,15 K (EDEflash).....	106
Figura 34-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para os sistemas CO ₂ /EPA (Chang et al., 2005) a 333 K (EDEflash).....	106

Figura 35-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para os sistemas CO ₂ /DHA (Chang et al., 2005) a 333 K (EDEFflash).....	107
Figura 36a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.....	108
Figura 36b-Valores dos erros médios absolutos da fase vapor (Δy) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.....	108
Figura 37a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong Modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K.....	109
Figura 37b-Valores dos erros médios absolutos da fase vapor (Δy) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong Modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K.....	109
Figura 38a-Valores dos erros médios absolutos das fase líquida (Δx) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.	110
Figura 38b-Valores dos erros médios absolutos das fase vapor (Δy) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.	110
Figura 39a-Valores dos erros médios absolutos das fase líquida (Δx) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K.	111
Figura 39b-Valores dos erros médios absolutos das fase vapor (Δy) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K.	111
Figura 40a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K e 333K.....	112
Figura 40b-Valores dos erros médios absolutos da fase vapor (Δy) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K e 333K.....	112
Figura 41a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K e 333 K.	113

Figura 41b-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida vapor (Δy) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K e 333 K.	113
Figura 42-Representação da planta simulada no Hysys referente ao fracionamento de óleo de peixe (alimentação de Riha e Brunner, 2000).	129
Figura 43-Representação da planta simulada no Hysys referente ao fracionamento de óleo de peixe (alimentação de Fiori <i>et al.</i> , 2014).	147
Figura 44-Representação da planta simulada no Hysys referente ao fracionamento de solução aquosa de etanol com CO2 supercrítico. (alimentação de Budich e Brunner (2003) e de Pieck <i>et al.</i> , 2015).	161

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$a, a_m, a_{ij}, a_{ii}, a_{jj}$	Parâmetro do termo atrativo da equação de estado ($\text{bar}\cdot\text{cm}^6/\text{g}\cdot\text{mol}^2$)
$b, b_m, b_{ij}, b_{ii}, b_{jj}$	Parâmetro do termo repulsivo da equação de estado ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{mol}$)
F	Massa ou vazão mássica da alimentação
f_i^l, f_i^v	Fugacidade da espécie pura i na fase líquida e na fase vapor
\hat{f}_i	Fugacidade da espécie i em solução
G_{RES}^E	Excesso da energia livre de Gibbs residual
K_i	Coefficiente de distribuição da espécie i
Km	Função polinomial do fator acêntrico para cada equação de estado
$k_{ij}, k_a, k_b, k_{aij}, k_{bij}$	Parâmetros de interação binária
L	Moles de líquido
l_{ij}, l_i	Parâmetros de interação binária
n	Número de pontos experimentais
P	Pressão, em bar ou kPa
P_c	Pressão crítica
P_r	Pressão reduzida
R	Constante universal dos gases
T	Temperatura, em K ou °C
T_c	Temperatura crítica
T_r	Temperatura reduzida
V	Volume
V	Moles de vapor
Xm	Média do erro relativo da estimativa de todas as frações molares
$x_i, x_i^{calc}, x_i^{exp}$	Fração molar do componente i na fase líquido, calculada e experimental
$y_i, y_i^{calc}, y_i^{exp}$	Fração molar do componente i na fase vapor, calculada e experimental
Z	Fator de compressibilidade
z_i	Fração molar do componente i

α	Função das equações de estado cúbicas
β_i	Parâmetro de interação binária
δ_i, δ_j	Parâmetros de interação binária
$\epsilon_i^{exp}, \epsilon_i^{calc}$	Fração molar da fase líquida ou vapor do componente i , experimental e calculado
η_1, η_2, η_3	Parâmetros de interação binária
φ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie pura i
λ_{ij}	Parâmetro de interação binária
$\hat{\varphi}_i^l, \hat{\varphi}_i^v$	Coefficiente de fugacidade da espécie i em solução na fase líquida e na fase vapor
ε	Tolerância pré-estabelecida para a igualdade entre as fugacidades nas fases líquida e vapor
ω	Fator acêntrico
eC20-5 ω 3	Ácido Icosapentaenóico (EPA)
eC22-6 ω 3	Ácido Docosahexaenóico (DHA)
eC6-0	Etil Caproato
eC8-0	Etil Caprilato
eC10-0	Etil Caprato
eC12-0	Etil Laurato
eC14-0	Etil Palmitato
eC16-0	Etil Miristato
eC18-0	Etil Estearato
eC18-1 ω 9	Etil Oleato
eC18-2 ω 6	Etil Linoleato
mC18-1	Metil Oleato
mC18-2	Metil Linoleato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	OBJETIVOS	26
2.1	Objetivo Geral.....	26
2.2	Objetivos Específicos	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1	Fluido Supercrítico	27
3.2	Tecnologia Supercrítica.....	31
3.2.1	Extração de matrizes sólidas.....	32
3.2.2.	Extração/Fracionamento de Líquidos.....	36
4	EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES.....	44
4.1.	Equações de Estado	46
4.1.1	Regras de Mistura	50
4.2	Modelagem do Equilíbrio de Fases	53
4.3	Simuladores de Processos e Equações de Estado.....	61
5	MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	70
5.1	Base de Dados Experimentais.....	70
5.2	Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras	72
5.3	Correlação de Dados de Equilíbrio	74
5.4	Simulações com o Aspen Hysys	78
5.4.1	Pacote termodinâmico	80
5.4.2	Estudo do Fracionamento de Óleo de Peixe	82
5.4.3	Estudo da Separação do Etanol de Solução Aquosa.....	84
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
6.1	Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases.....	86
6.1.1	Sistemas binários de CO ₂ / Ésteres etílicos e CO ₂ / Ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe.....	86
6.1.2	Sistemas binários de CO ₂ / Ésteres metílicos, CO ₂ / Biocompostos e misturas aquosas e CO ₂ /Compostos minoritários de óleos vegetais.	117
6.2	Simulações com o Aspen Hysys	125

6.2.1	Estudo de caso: Fracionamento de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico	125
6.2.2	Estudo de caso: Fracionamento de solução aquosa de etanol com CO ₂ supercrítico .	159
7	CONCLUSÕES.....	176
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179
9	ANEXOS.....	188

1 INTRODUÇÃO

A tecnologia supercrítica representa uma variedade de processos aplicados principalmente a produtos naturais em que um dos componentes da mistura, denominado solvente, se encontra no estado supercrítico nas condições operacionais (P, T) do processo. Dentre as aplicações do fluido supercrítico destacam-se os processos de separação extração, fracionamento, purificação, meio de reação/separação e como anti-solvente. O solvente supercrítico de maior aplicabilidade é o dióxido de carbono por ser atóxico, apresentar condições críticas amenas ($T_c = 31\text{ °C}$ e $P_c = 72,9\text{ bar}$) e ser de baixo custo, características de interesse para as áreas de alimentos, nutraceuticos, fármacos e cosméticos.

A tecnologia com dióxido de carbono supercrítico é essencialmente vital para a obtenção de biomateriais de origem vegetal ou marinha, obtidos por extração de matrizes sólidas (folhas, sementes, polpas, tubérculos, etc.) ou por extração/fracionamento de misturas líquidas (soluções aquosas, óleos marinhos, destilados da desodorização de óleos vegetais, etc.), apresentando superioridade aos processos convencionais devido a total ausência de resíduo de solvente e temperaturas de processamento amenas evitando, portanto a degradação de produtos de alto valor agregado (Sahena *et al.*, 2009; Casas *et al.*, 2009; Herrero *et al.*, 2010; Passos *et al.*, 2010; Pereira e Meireles, 2010; Rubio-Rodriguez *et al.*, Andrade e Ferreira, 2013 ; Moraes *et al.*, 2014; Vardanega *et al.*, 2015; Herrero e Ibanez, 2015).

Além de subprodutos de matérias primas vegetais e marinhas a tecnologia de separação supercrítica tem sido aplicada para a extração/fracionamento de diferentes soluções aquosas como a separação do etanol de corrente efluente do processo fermentativo do caldo da cana de açúcar e a precipitação de formulação farmacêutica em partículas de solução aquosa, utilizando o dióxido de carbono como antisolvente e o etanol como cosolvente (Budich e Brunner, 2003; Herrero *et al.*, 2010; Kalani e Yunus, 2011; Santos *et al.*, 2013; Silva e Meireles, 2014;).

A dinâmica e os desafios das aplicações da tecnologia supercrítica requerem o constante aprofundamento na interpretação dos fenômenos de transferência de massa e de 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.

Os simuladores de processos comerciais, como o Aspen Plus e Aspen Hysys, apresentam-se como a opção para o projeto ou otimização destes processos, por aplicarem

modelos rigorosos de transferência de massa e de equilíbrio de fases que descrevem os diversos equipamentos relacionados aos processos de separação, contribuindo para diminuir o número de medidas experimentais em plantas piloto, que são de custo elevado.

O sucesso da simulação de processos depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases. As equações de estado cúbicas são os modelos mais comumente aplicados para a correlação e predição do equilíbrio de fases a altas pressões e estão disponíveis nos principais simuladores de processos. São utilizadas também para calcular quase todas as propriedades necessárias para o balanço de energia, tanto para substâncias puras quanto para misturas, dentre elas destacam-se as densidades das fases líquida e vapor, entalpia, entropia e pressão de vapor.

No contexto da aplicação da tecnologia supercrítica aos processos de extração/separação/fracionamento/purificação, este trabalho teve como objetivo o estudo da modelagem termodinâmica de sistemas binários de constituintes relacionados a soluções aquosas e a óleos marinhos em dióxido de carbono supercrítico e a simulação com o Aspen Hysys do fracionamento em colunas em contracorrente, de óleos de peixe e de solução aquosa, utilizando dióxido de carbono supercrítico como solvente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Simulação do processo de fracionamento em colunas em contracorrente em múltiplos estágios de óleo de peixe e de solução aquosa de etanol, utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente e a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases dos subsistemas binários empregando as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudo sistemático da capacidade de predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor publicados na literatura, de sistemas binários de constituintes relacionados a composição de óleo de peixe e a solução aquosa de etanol 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;
- Construir um banco de dados de parâmetros de interação binária das equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e Redlich-Kwong Aspen com as regras de mistura de van der Waals (quadrática) com dois parâmetros de interação, de Mathias-Klotz-Prausnitz, com dois e três parâmetros de interação e de RK-Aspen com dois e quatro parâmetros de interação para aplicações com o simulador Aspen Hysys;
- Simulação com o Aspen Hysys do processo de fracionamento em coluna em contracorrente em múltiplos estágios do óleo de peixe, empregando equações de estado cúbicas com os parâmetros de interação binária determinados previamente, a fim de obter um concentrado dos ácidos graxos eicosapentaenoico (eC20:5 ω 3) e docosahexaenóico (eC22:6 ω 3);
- Simulação com o Aspen Hysys do processo de fracionamento em coluna em contracorrente em múltiplos estágios da solução aquosa de etanol, empregando equações de estado cúbicas com os parâmetros de interação binária determinados previamente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fluido Supercrítico

A tecnologia supercrítica consiste no emprego de substâncias que atuam como solvente quando estão no estado termodinâmico próximo ou acima do ponto crítico. O ponto crítico (T_c , P_c , V_c) de uma substância pura é o estado termodinâmico máximo atingido pela curva de saturação entre as fases líquida e vapor. Quando a substância encontra-se no estado acima de T_c e P_c é chamado de fluido supercrítico, e quando a pressão está acima de P_c e a temperatura abaixo de T_c , o estado termodinâmico é denominado de líquido subcrítico.

As Figuras 1, 2 e 3 correspondem a representação esquemática dos diagramas PVT, PT e PV de uma substância pura com as condições de coexistência de duas fases e as condições limitantes de uma única fase, respectivamente. O diagrama pressão versus volume específico (Figura 3) representa as isotermas para as regiões líquido/vapor/gas e líquido-vapor.

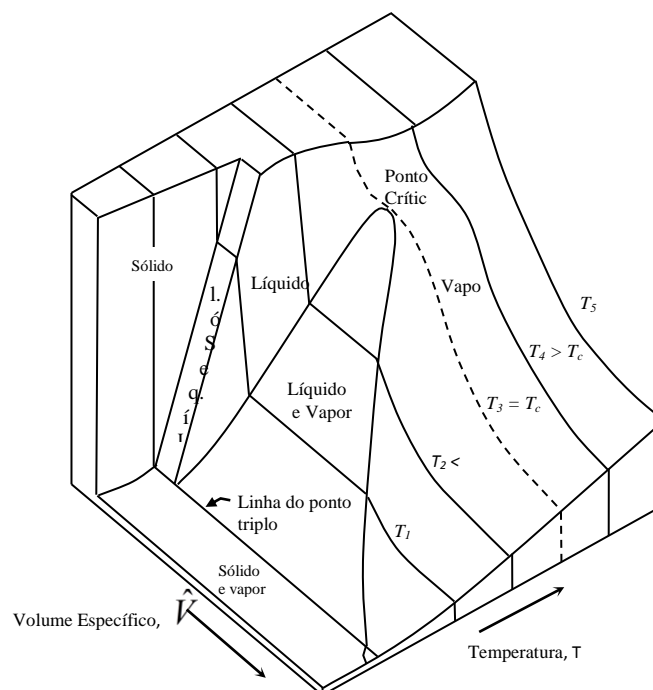


Figura 1-Diagrama PVT para uma substância pura.

Fonte: Adaptado de Smith e Van Ness, 1987.

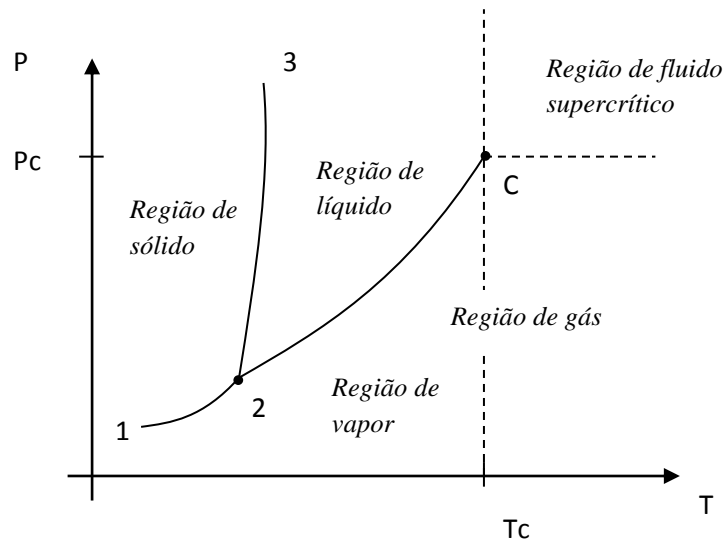


Figura 2- Diagrama PT para uma substância pura.
 Fonte: Adaptado de Smith e Van Ness, 1987.

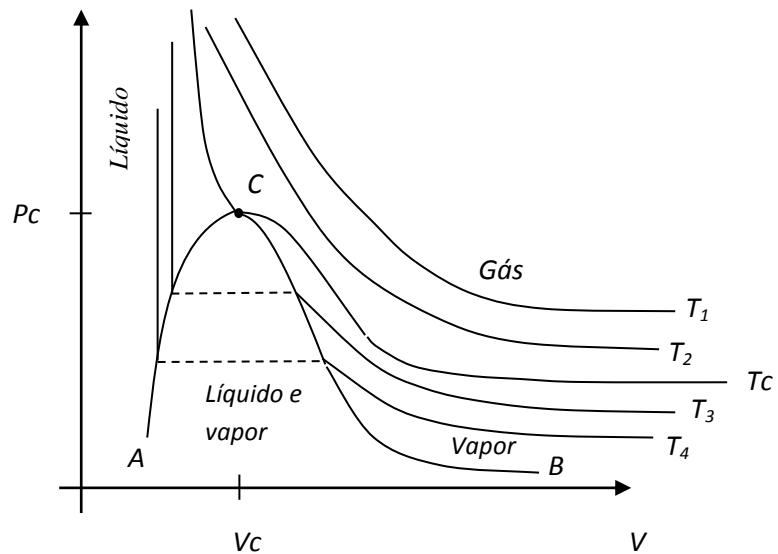


Figura 3- Diagrama PV para uma substância pura.
 Fonte: Adaptado de Smith e Van Ness, 1987.

Os fluidos supercríticos apresentam propriedades físicas similares a líquidos e gases preenchendo as características fundamentais de um solvente. Apresentam valores baixos para a viscosidade como os gases e valores de difusividade entre líquidos e gases além da alta capacidade de dissolução de solutos semelhante aos líquidos. Na região do ponto crítico pequenas variações de pressão e/ou temperatura provocam altas variações na densidade (inverso do volume específico) e na difusividade.

Algumas substâncias tem se destacado como solvente nas diversas aplicações da tecnologia supercrítica dentre eles o dióxido de carbono, a água, o etanol e o propano. Para as aplicações nas áreas de alimentos, nutraceuticos, fármacos e cosméticos o dióxido de carbono é o solvente mais utilizado, por ser atóxico, não inflamável, barato e, principalmente, por apresentar condições críticas amenas, com destaque para a temperatura crítica (31,1°C) próxima a temperatura ambiente, condição fundamental para evitar a degradação de substâncias termosensíveis durante o processamento de bioamaterias. Na figura 4 está representado o diagrama com os valores experimentais de pressão versus densidade para os o dióxido de carbono destacando a variação da densidade para as isothermas entre 35 a 60°C, para a faixa de pressão entre 8 a 20 MPa.

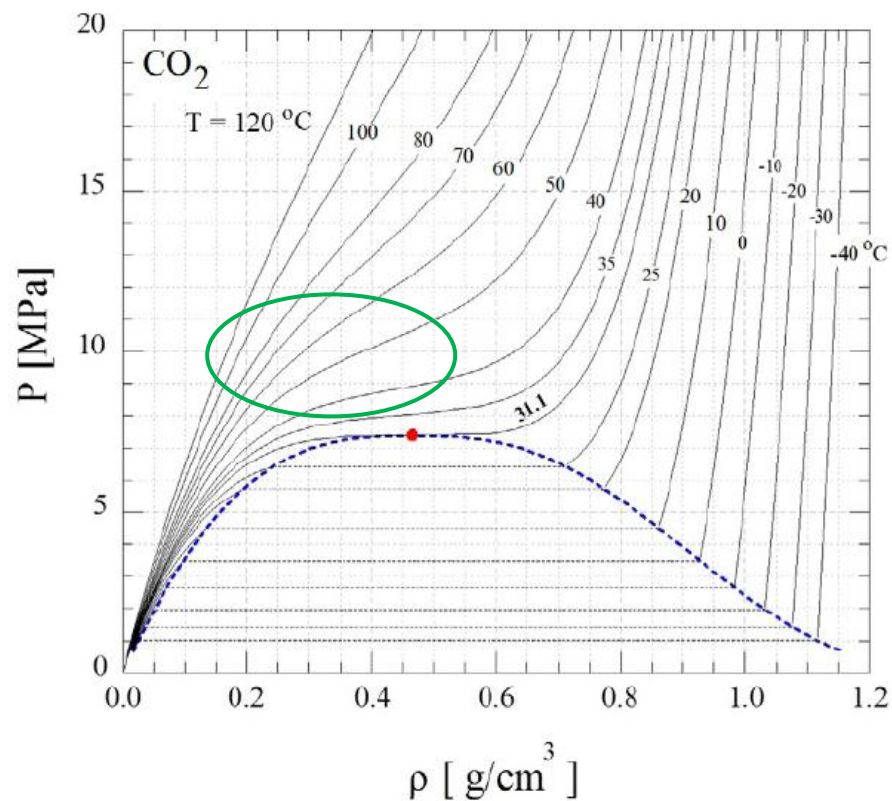


Figura 4- Diagrama experimental pressão versus densidade do dióxido de carbono. Fonte: Smith, Inomata e Peters, 2013.

A aplicação da tecnologia supercrítica na extração de compostos de matrizes sólidas naturais como folhas, polpas, sementes, tubérculos, cascas e raízes requer dados de densidade de acordo com a variação da temperatura e pressão do sistema. Estas informações são importantes para a interpretação da variação do rendimento de extração com as condições

operacionais. Nestes casos se faz necessário o uso de equações de estado precisas com parâmetros específicos para a substância pura. No caso do dióxido de carbono as equações do tipo Virial de Bender e de Span e Wagner são as mais utilizadas. A equação de Bender está apresentada a seguir onde os parâmetros a_1 até a_{20} foram determinados a partir de dados experimentais PVT do dióxido de carbono.

$$P = \frac{T}{V} \left[R + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \frac{E}{V^4} + \frac{F}{V^5} + \left(G + \frac{H}{V^2} \right) \frac{1}{V^2} \exp(-a_{20}/V^2) \right] \quad (1)$$

onde:

$$B = a_1 - \frac{a_2}{T} - \frac{a_3}{T^2} - \frac{a_4}{T^3} - \frac{a_5}{T^4} \quad (2)$$

$$C = a_6 + \frac{a_7}{T} + \frac{a_8}{T^2} \quad (3)$$

$$D = a_9 + \frac{a_{10}}{T} \quad (4)$$

$$E = a_{11} + \frac{a_{12}}{T} \quad (5)$$

$$F = \frac{a_{13}}{T} \quad (6)$$

$$G = \frac{a_{14}}{T^3} + \frac{a_{15}}{T^4} + \frac{a_{16}}{T^5} \quad (7)$$

$$H = \frac{a_{17}}{T^3} + \frac{a_{18}}{T^4} + \frac{a_{19}}{T^5} \quad (8)$$

$$a_{20} \approx V_C^2 \quad (9)$$

No entanto para todas as aplicações da tecnologia supercritica são necessárias muito mais propriedades termodinâmicas além da densidade do dióxido de carbono. Há a necessidade de determinar, nas condições operacionais ao longo do processo, simultaneamente tanto as propriedades termodinâmicas do solvente puro como densidade, entalpia, entropia quanto as propriedades termodinâmicas da mistura soluto/solvente, dentre as quais as composições de equilíbrio, entalpias e entropias de mistura. Nestes casos as equações de estado cúbicas como as equações de Peng-Robinson e Soave Redlich-Kwong apresentam-se com a opção e são as mais comumente aplicadas em simulação de processos. As figuras 5 e 6 apresentam a precisão do cálculo do diagrama PVT do dióxido de carbono comparativamente ao diagrama calculado com a equação de Bender.

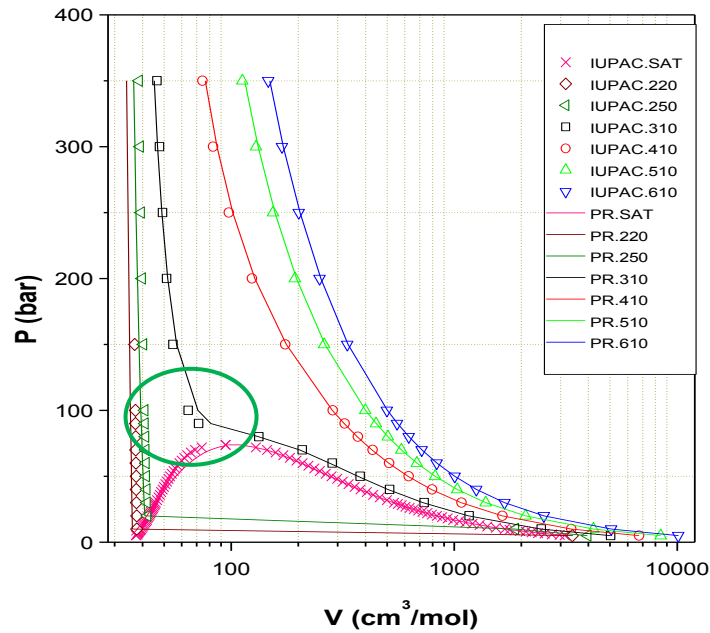


Figura 5- Diagrama PVT do dióxido de carbono calculado com a equação de Peng-Robinson.
Fonte: Rodrigues, 2000.

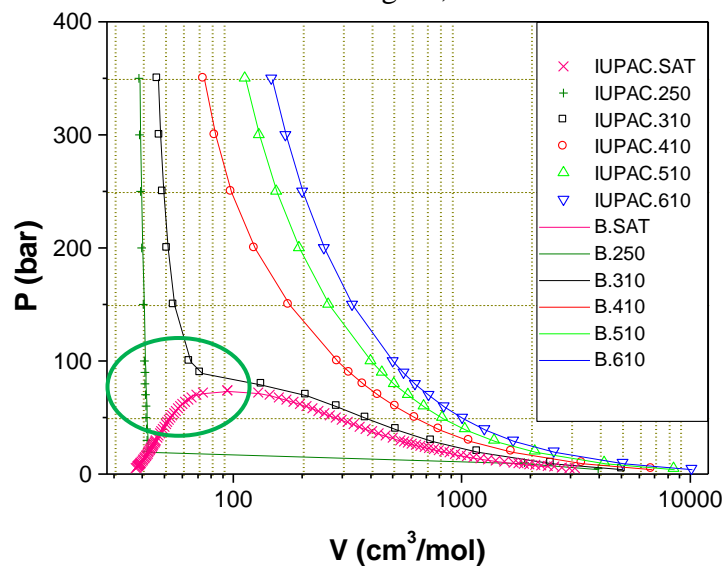


Figura 6- Diagrama PVT do dióxido de carbono calculado com a equação de Bender.
Fonte: Rodrigues, 2000.

3.2 Tecnologia Supercrítica

A complexidade que envolve a identificação, a extração e separação de biomaterias requer o conhecimento dos fundamentos teóricos de diferentes áreas. De uma forma geral alguns autores sugerem algumas etapas para os procedimentos de investigação de novos biomateriais. Braga *et al.* (2013) representaram em um fluxograma as etapas e suas relações Figura 7.

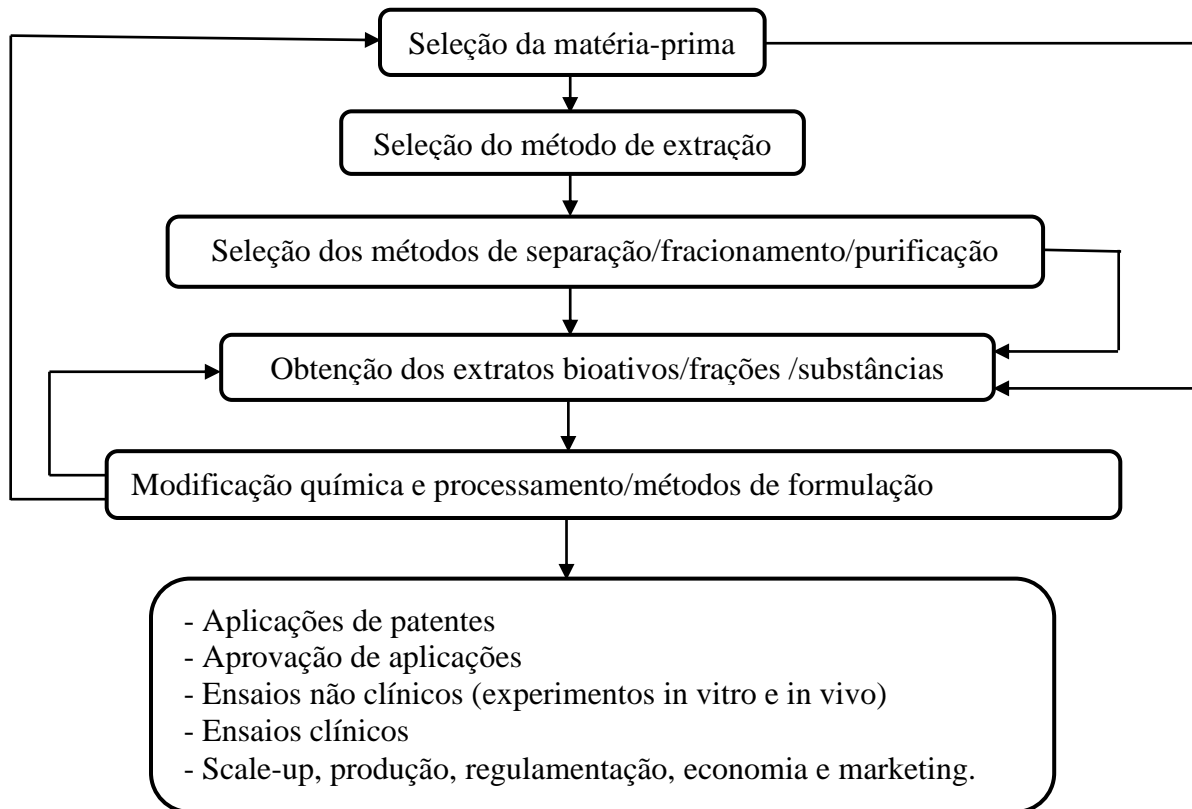


Figura 7- Fluxograma com os procedimentos de investigação de novos biomateriais.
Fonte: Adaptado de Braga *et al.*, 2013.

3.2.1 Extração de matrizes sólidas

O processo de extração/separação com dióxido de carbono supercrítico de extratos de matrizes sólidas é o processo supercrítico mais estudado na busca por novos produtos naturais que possuam atividade biológica, de acordo com as inúmeras aplicações descritas na literatura (Meireles, 2008; Casas *et al.*, 2009; Leal *et al.*, 2010; Passos *et al.*, 2010; Pereira e Meireles, 2010; Sanchez-Camargo *et al.*, 2012; Fariás-Campananes *et al.*, 2013; Kumhom *et al.*, 2011).

Na extração o solvente supercrítico flui através de um leito fixo de partículas sólidas e dissolve os componentes extraíveis do sólido (Figura 8). O solvente é alimentado no extrator e distribuído uniformemente na entrada do leito fixo. O solvente e os componentes solúveis saem do extrator e alimentam o separador ou precipitador onde se separam os produtos do solvente supercrítico. O mais simples método para regeneração do solvente consiste na redução da densidade por expansão (abaixamento da pressão), visto que a baixas densidades, o poder de solubilização do solvente diminui e os produtos precipitam. Dentre as variáveis determinantes do processo estão as propriedades cinéticas (curva de extração, vazão do

solvente, etc..) e poder de solubilização do solvente que dependem das condições operacionais (P,T), do material sólido e do tipo de solvente (Brunner, 1994).

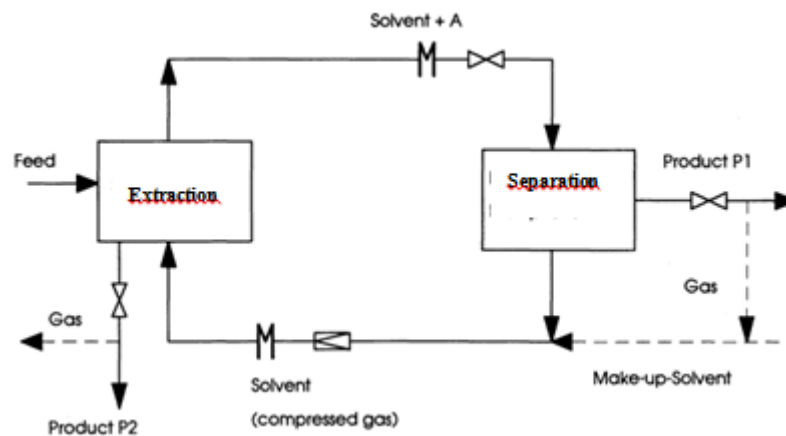


Figura 8- Representação esquemática do processo de extração supercrítica de matriz sólida.
Fonte: Adaptado de Brunner, 1994.

Do ponto de vista de engenharia o processo de extração supercrítica pode ser realizado com e sem recirculação de solvente, como por exemplo, a unidade piloto da FEQ/UFGA (Figura 9), que é constituído de um extrator supercrítico, de dois separadores, possibilitando a separação de frações de extrato diferenciadas de acordo com as diferentes condições de depressurização.

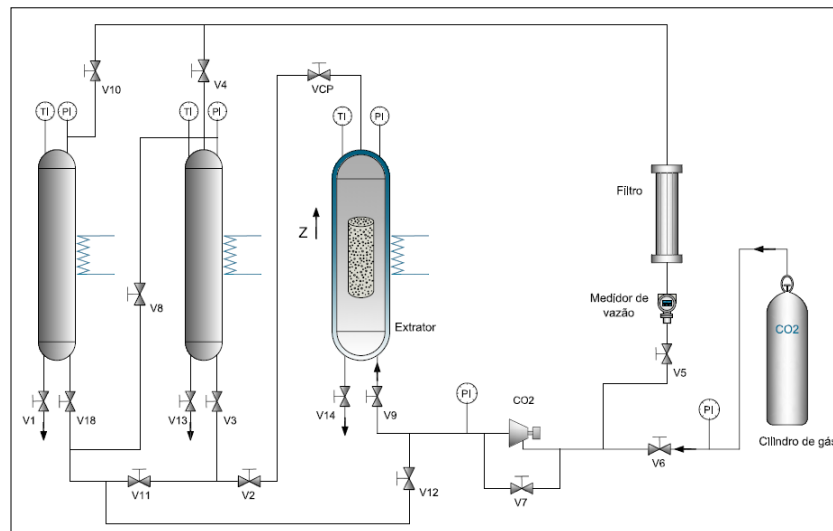


Figura 9- Representação esquemática da unidade piloto de extração supercrítica da FEQ/UFGA.
Fonte: Este trabalho.

O processo de extração com dióxido de carbono supercrítico com o esgotamento da matriz sólida e com recirculação de solvente foi simulado por Santos (2007), utilizando modelos de transferência de massa para descrever a cinética de extração e correlações de ampliação de escala. Foi aplicada a equação de Peng-Robinson para o cálculo das propriedades termodinâmicas do dióxido de carbono puro e das misturas extrato/dióxido de carbono. Com o fluxograma implantado no simulador Aspen Hysys e apresentado na Figura 10, o autor reproduziu a extração/separação de extratos de funcho e alecrim. Para realizar a simulação e a ampliação de escala do processo utilizando diferentes matrizes sólidas, o autor destacou a necessidade dos seguintes experimentos prévios: determinação da configuração do leito (porosidade, densidade aparente, altura e diâmetro) e determinação das cinéticas de extração para a condição operacional e vazão de solvente desejada, a fim de determinar o rendimento global de extração.

Uma das informações fundamentais para a determinação do custo do processo de extração supercrítica de matrizes sólidas é o cálculo energético do ciclo do solvente, que pode ser determinado utilizando fluxogramas implantados nos simuladores de processo.

No diagrama temperatura versus entropia (Figura 11), estão representadas cada uma das etapas do ciclo do dióxido de carbono ao longo do processo simulado no Aspen Hysys por Santos (2007), descrito a seguir: 1- 2 compressão isentrópica do CO₂ para a pressão operacional de extração; 2-3 resfriamento isobárico do CO₂ para a temperatura operacional da extração; 3-4 extração da matriz sólida a temperaturas e pressão constante; 4-5

despressurização isoentálpica da mistura extrato/ CO₂; 5-6 evaporação da mistura para fase vapor saturado; 6-7 precipitação do extrato e regeneração do CO₂ a pressão e T constante.

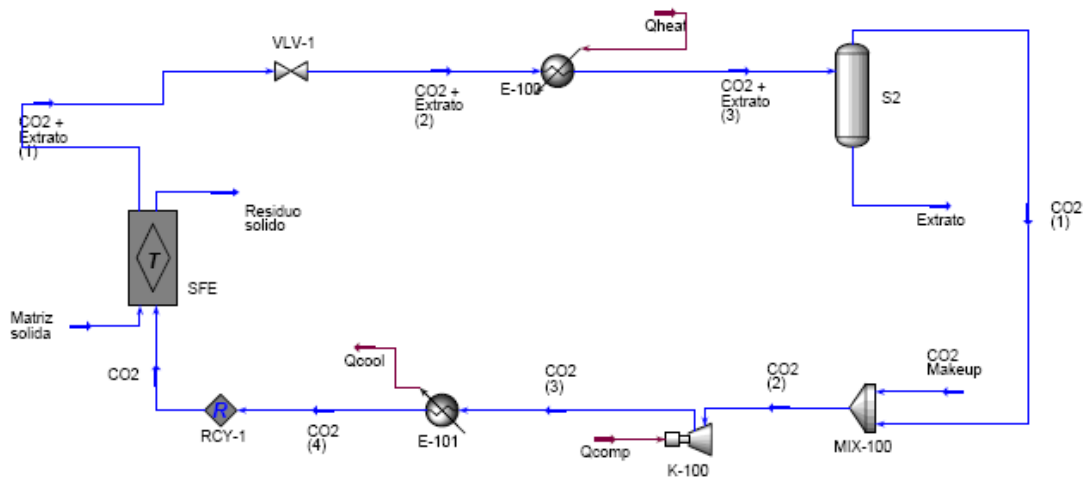


Figura 10 - Fluxograma do processo de extração supercrítica de matriz sólida no Aspen Hysys. Fonte: Santos, 2007.

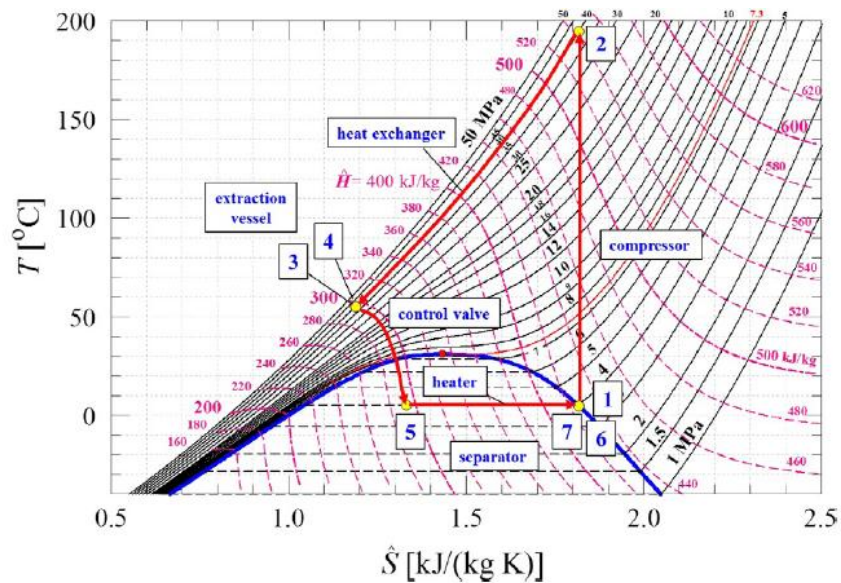


Figura 11 - Diagrama TS do ciclo do dióxido de carbono para a extração supercrítica. Fonte: Smith, Inomata e Peters, 2013.

3.2.2. Extração/Fracionamento de Líquidos

A extração/fracionamento de misturas líquidas é outra aplicação relevante da tecnologia supercrítica. A extração/fracionamento supercrítica é controlada pela solubilidade relativa dos vários compostos que formam a mistura com o solvente (agente de separação) e representam as limitações termodinâmicas da separação (Brunner, 1998).

Os processos supercríticos aplicados para a extração/fracionamento de misturas líquidas são similares aos processos de separação convencionais como a destilação, a extração líquido-líquido, a absorção e o *stripping* (desabsorção). O diferencial mais importante está relacionado ao estado físico do agente de separação (sólido, líquido, vapor, gás, fluido supercrítico). A Figura 12 é uma representação esquemática do diagrama PT de uma substância pura (agente de separação) relacionado aos diferentes processos de separação.

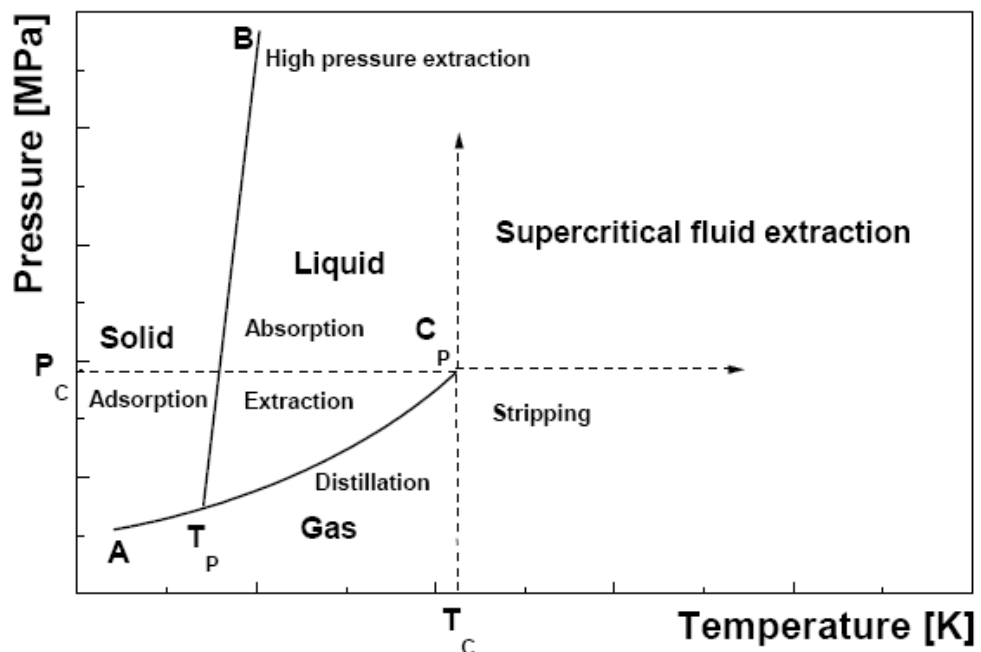


Figura 12 - Diagrama PT de uma substância pura e o estado termodinâmico usado como agente de separação.

Fonte: Machado, 1998.

O agente de separação para a destilação é energia (de aquecimento da mistura) e a temperatura do processo de destilação é definida pela região de duas fases líquido-vapor da mistura de alimentação. Como na destilação o agente de separação é o aquecimento da mistura, o equipamento utilizado consiste de uma coluna de múltiplos estágios com um

rebulidor acoplado no fundo e um condensador acoplado no topo (Brunner, 1994; Wankat, 2012).

A extração líquido-líquido é um processo de separação onde um ou mais solutos são removidos de uma mistura líquida através da transferência do soluto(s) para a segunda fase líquida (outro líquido). A segunda fase líquida é o solvente (agente de separação) que deve ser recuperado posteriormente. As duas fases líquidas devem ser imiscíveis (insolúvel uma na outra) ou parcialmente imiscíveis (Wnakat, 2012).

O equipamento para o processo de extração líquido-líquido é uma coluna em múltiplos estágios em contracorrente, chamada de coluna de extração líquido- líquido. A Figura 13 representa um processo de extração líquido-liquido simulado no Aspen Hysys com a recuperação do solvente realizada por destilação.

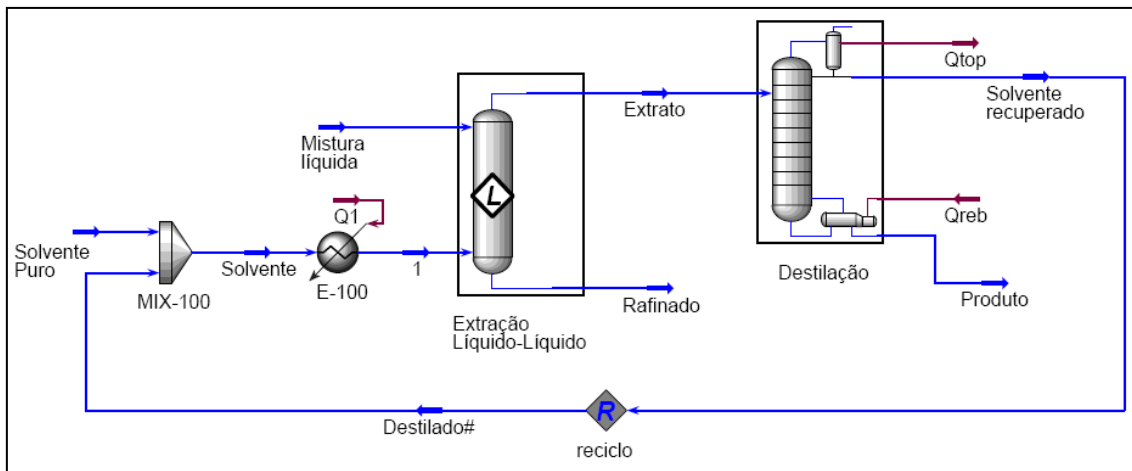


Figura 13 -Representação de um processo de extração líquido-liquido com a recuperação do solvente por destilação.

Fonte: Araújo, 2010.

A absorção é um processo de separação onde um ou mais compostos de uma corrente de gás é removido (absorvido) em um líquido não volátil (solvente). Neste caso o agente de separação é o solvente líquido. Na desabsorção ou *stripping*, que é o oposto da absorção, um ou mais componentes de uma mistura líquida são removidos através da vaporização e arrastados para a corrente insolúvel de gás. Neste caso o agente de separação é a corrente de gás (agente de *stripping*) adicionado (Wnakat, 2012).

A absorção e o stripping são processos em múltiplos estágios em contracorrente que ocorrem a altas pressões e que utilizam o mesmo tipo de equipamento comumente

denominado absorvedor. A Figura 14 é uma representação esquemática de uma coluna de absorção ou *stripping*.

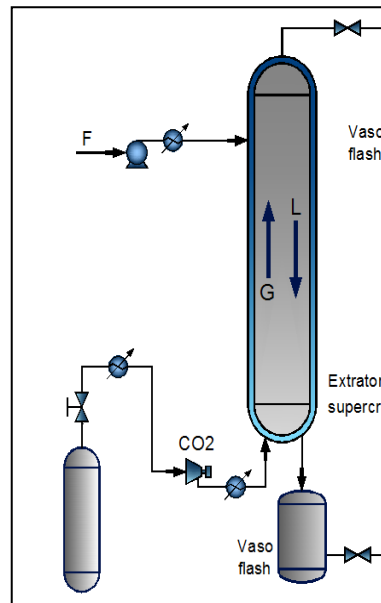


Figura 14 - Representação esquemática de uma coluna de absorção ou stripping.
Fonte: Este trabalho.

O processo de extração/fracionamento supercrítico pertence a um grupo de processos de separação onde o agente de separação (solvente) está na fase supercrítica e a mistura de alimentação está na fase líquida.

A grande vantagem do processo de extração/fracionamento supercrítico reside na temperatura de operação do processo, que é definida pela temperatura crítica do solvente e não como é o caso da destilação pela transição das fases líquido-vapor da mistura de alimentação. Se o dióxido de carbono for o solvente supercrítico utilizado temperaturas pouco acima de 31°C são ideais para as aplicações a produtos naturais, evitando a degradação dos compostos termosensíveis (Brunner, 2009). A Figura 15 representa a ilustração de uma unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico.

Comparada a extração líquido-líquido destaca-se a dificuldade de separação do solvente do(s) soluto(s) da corrente de extrato simultaneamente com a recuperação do solvente que ocorre na maioria das aplicações por destilação, enquanto que na extração/fracionamento supercrítico esta separação é realizada pela despressurização da mistura, mantendo temperaturas de operação amenas.

As similaridades da extração/fracionamento com fluido supercrítico em relação ao processo separação stripping são: ocorrem a altas pressões, o agente de separação está na fase gás (temperatura acima da temperatura crítica), porém no stripping o agente de separação está a pressão abaixo de sua pressão crítica. A maior diferença entre os dois processos reside no fato de que no processo de stripping é necessária a vaporização da mistura líquida submetida ao fracionamento, ou seja, as condições operacionais do processo provocam a vaporização da corrente de alimentação.

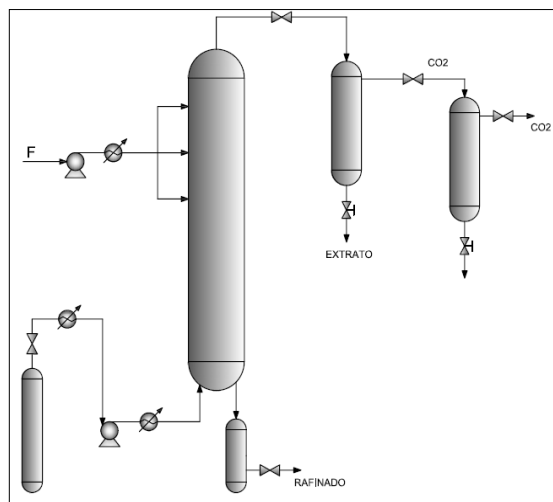


Figura 15 - Representação esquemática de uma unidade experimental de extração/fracionamento de mistura líquida com solvente supercrítico.

Fonte: Fornari *et al.*, 2008.

No processo de extração/fracionamento com fluido supercrítico em coluna de multiestágios em contracorrente, o(s) composto(s) de interesse da mistura líquida e o solvente se distribuem entre a fase extrato e a fase refinado, onde flui em contracorrente através do equipamento de separação. O extrato é rico no(s) componente(s) mais solúvel, também chamado de componentes leves e o refinado é rico no(s) componente(s) menos solúvel, ou componentes pesados. Dentre as vantagens da operação em contracorrente para uma separação, em comparação com o processo em um único estágio, estão a redução da quantidade de solvente necessária e a possibilidade da obtenção de altas concentrações de extrato no solvente e baixa concentração residual no refinado (Brunner, 2009; Brunner e Machado, 2012). Porém como a resistência a transferência de massa é governada pela fase líquida a relação solvente/ alimentação líquida é alta (Egerss, 2012).

A Figura 16 é uma representação esquemática do processo de extração/ fracionamento de misturas líquidas com fluido 40icosapentae, em coluna de multiestágios em contracorrente com recirculação de solvente (Machado, 1998). Os equipamentos do processo consistem em: coluna de extração/separação (1) onde as fases líquida e gasosa são colocadas em contato; um separador no topo da coluna para a separação do solvente do extrato (2), dispositivos auxiliares para alimentar o refluxo a coluna (3); para recuperação do produto de topo (4), para alimentar a coluna (5), para recuperação do produto no fundo da coluna (6) e para recirculação do solvente (7). O processo de extração/fracionamento ocorre em duas cascatas de separação. Na parte de cima da coluna (seção de enriquecimento) os compostos do produto de fundo são separados dos compostos do produto de topo e rejeitados para a seção inferior (seção de stripping). Na seção de stripping os compostos do produto de topo são separados dos compostos do produto de fundo e transportados para a seção de enriquecimento. No topo da coluna o separador remove o extrato do solvente. O solvente é então reconicionado (evaporado, pressurizado) e reciclado (Machado, 1998, Brunner, 2009). Vale destacar que o ciclo do solvente para o processo de extração/fracionamento de misturas líquidas com fluido supercrítico como solvente é o mesmo representado no diagram TS apresentado na Figura 11.

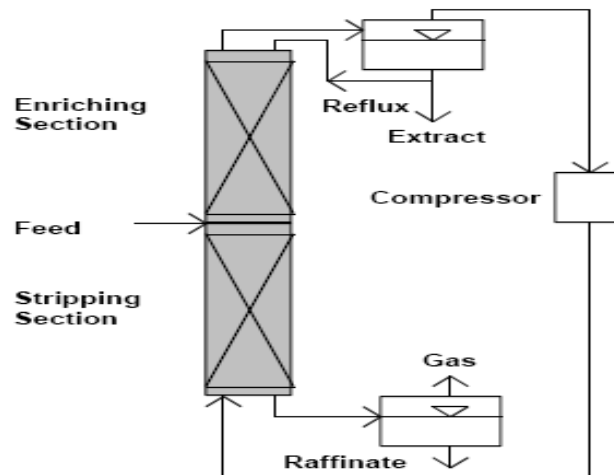


Figura 16 - Representação esquemática do processo de extração/fracionamento icosapentae de alimentação líquida, em coluna de multiestágios em contracorrente com recirculação de solvente.

Fonte: Machado, 1998.

Na comparação com a extração líquido-líquido a extração/fracionamento com fluido supercrítico em contracorrente torna mais viável a operação em cascata de duas colunas de separação, aplicando uma seção 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, 2009).

Diversas aplicações do processo de extração/fracionamento com dióxido de carbono supercrítico para a recuperação de produtos de alto valor agregado tem sido reportadas na literatura, dentre as quais se destacam: fracionamento de misturas de ácidos graxos e de rejeitos da indústria de óleos vegetais, extração seletiva de icosapentae de óleos vegetais, separação de tocoferóis do destilado da desodorização do óleo de palma, fracionamento de misturas de ésteres etílicos de ácidos graxos; extração de tococromanóis e tocoferóis do óleo de palma bruto; concentração de tocoferóis, tocotrienóis e esqualeno de destilados da desodorização associada a transesterificação em meio básico; 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 (Stoldt e Brunner, 1998; Gast *et al.*, 2004; Gast *et al.*, 2005; Chuang e Brunner, 2006; Vázquez *et al.*, 2007; Fornari *et al.*, 2007; Fornari *et al.*, 2008; Vázquez *et al.*, 2009;. Machado e Brunner, 2012).

O fracionamento do destilado da desodorização do óleo de palma desenvolvido experimentalmente por Machado (1998), associado a separação do esqualeno por cristalização está representado esquematicamente na Figura 17.

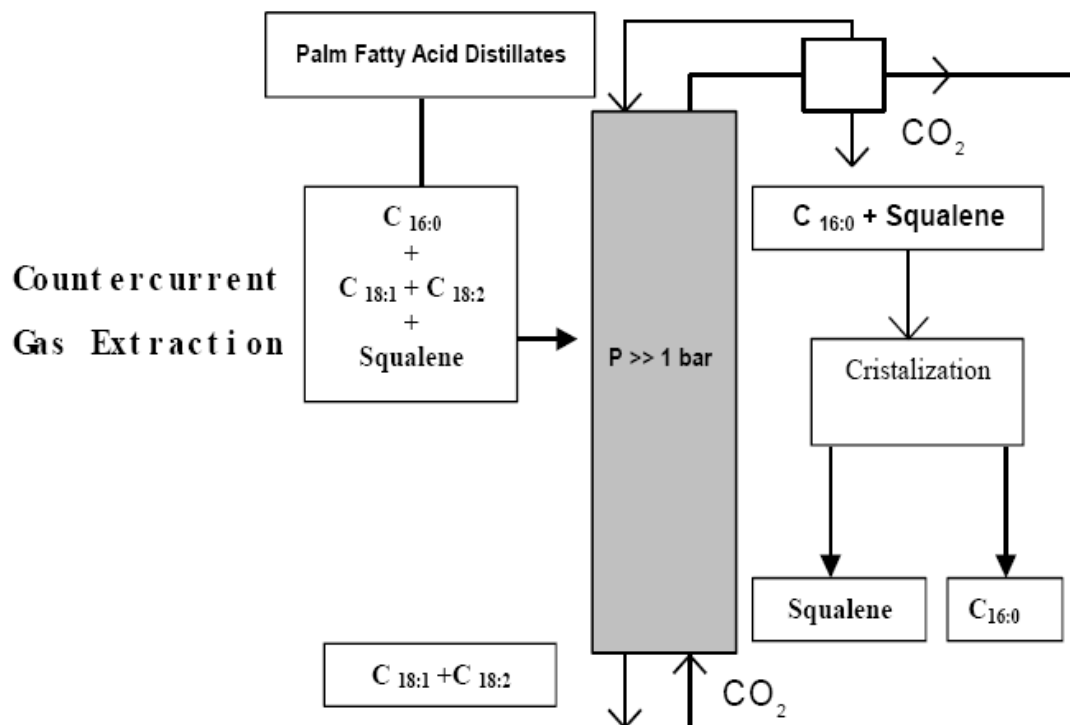


Figura 17 - Fracionamento do destilado da desodorização do óleo de palma.
Fonte: Machado,1998.

A biodiversidade marinha (algas, microalgas, peixes, crustáceos e seus subprodutos) apresenta-se como outro grupo potencial para aplicações do processo de extração/fracionamento em colunas de multiestágios em contracorrente de mistura líquidas com dióxido de carbono supercrítico, como fonte de compostos bioativos. A maioria das pesquisas estão relacionadas a obtenção de concentrados dos ácidos graxos icosaenoico ω -3 e carotenoides. O óleo do resíduo do processamento industrial de peixes tem atraído o interesse comercial como fonte de ácidos graxos polinsaturados, particularmente o ácido icosaenoico, EPA (C_{20:5} ω 3) e ácido docosaenoico, DHA (C_{22:6} ω 3), os quais são reportados na literatura com comprovada atividade terapêuticas e nutricionais. Os ésteres etílicos desses ácidos graxos são a forma mais estável para os processos de extração/separação/fracionamento de óleo de peixe, além de serem mais solúveis em CO₂ (Rubio-Rodrigues *et al.*, 2010; Maschietti e Pedacchia, 2014; Fiori *et al.*, 2014; Espinosa *et al.*, 2008; Riha e Brunner, 2000; Cavalcanti *et al.*, 2013).

Os ácidos graxos polinsaturados (PUFAs, pelas siglas em inglês) são ácidos graxos de cadeia longa com duas ou mais duplas ligações. Esses ácidos graxos são classificados de

acordo com a posição da primeira dupla ligação, a partir do grupo terminal metil da cadeia de carbonos. Distinguindo-se assim dois diferentes grupos: a série Ômega-6 (n-6), e a série Ômega-3 (n-3), nas quais a primeira dupla ligação é observada respectivamente entre o sexto e o sétimo e o terceiro e o quarto átomo de carbono na cadeia do ácido graxo (Newton & Snyder, 1997). As estruturas químicas da família dos ácidos graxos ômega-3 são mostradas na Figura 18.



Figura 18 - Família dos ácidos graxos ω -3.
Fonte: Adaptado de Sahena *et al.*, 2009.

Na linha de pesquisa da saúde, estudos relatam que o consumo diário de EPA e DHA através tanto de carnes de peixe quanto dos ácidos graxos polinsaturados diminuem o risco de mortes por doenças cardíacas, devido os efeitos destes ácidos graxos sobre a diminuição da taxa de colesterol ruim no sangue (Schmidt *et al.*, 1993). Além disso, essas substâncias possuem efeitos nutricionais que atendam a necessidade do ser humano.

Portanto, algumas aplicações do processo de extração/fracionamento com dióxido de carbono supercrítico para a produção de óleo de peixe tem sido reportadas da literatura, como mostra a Tabela 6.

4 EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES

Uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema, isolado de sua vizinhança, num determinado intervalo de tempo é chamada estado de equilíbrio (Smith, Van Ness e Abbott, 2007).

Segundo Pinto (2011), a base para o conhecimento dos fenômenos que ocorrem a altas pressões é obtida a partir de informações experimentais sobre o equilíbrio de fases do sistema em estudo. A previsão do comportamento de fases em tais sistemas depende de um modelo termodinâmico, o qual é utilizado também na modelagem matemática e otimização do processo. Os dados experimentais consistem na matéria-prima mais importante para o desenvolvimento de tais modelos termodinâmicos.

É importante ressaltar que os compostos de interesse nos processos a altas pressões geralmente apresentam elevado peso molecular e, desta forma, a estrutura molecular exerce uma grande influência sobre o comportamento termodinâmico macroscópico das soluções, de forma que o equilíbrio de fases de tais soluções depende fortemente das interações energéticas e das diferenças de tamanho entre as moléculas (Kiao *et al.*, 1996).

A Figura abaixo representa um esquema de uma célula de equilíbrio, na qual consiste em um cilindro provido de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. Apresenta também suas válvulas de entrada e de saída e um medidor de temperatura para a realização do processo de equilíbrio de fases.

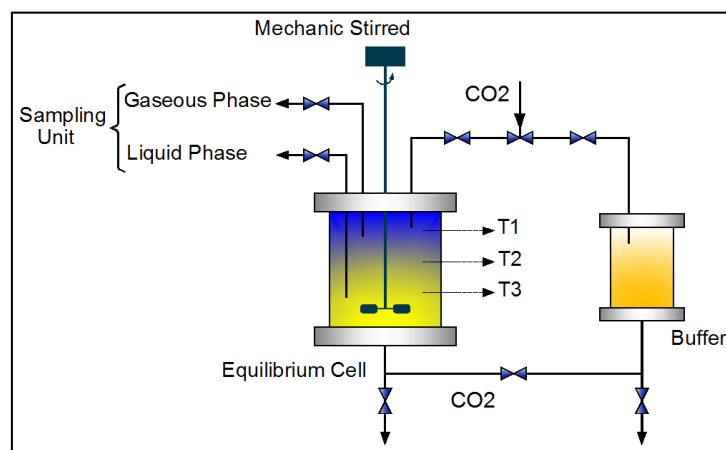


Figura 19 - Representação esquemática de uma célula de equilíbrio.

Como os processos a temperatura e pressão são os de maior interesse nos sistemas termodinâmicos, o critério baseado na energia de Gibbs é o mais utilizado nos cálculos de equilíbrio de fase. A partir de algumas deduções para a energia livre de Gibbs, em relação à energia interna e à entropia é definido o critério fundamental para o equilíbrio de fases fornecido pela igualdade dos potenciais químicos de cada espécie em todas as fases a uma dada T e P, que através da aplicação de alguns critérios da termodinâmica chega-se à introdução da fugacidade, f . Como todas as fases em equilíbrio estão na mesma temperatura, um critério alternativo e igualmente geral é dado com a igualdade das fugacidades de cada componente. Assim, múltiplas fases nas mesmas T e P estão em equilíbrio quando a fugacidade de cada espécie pura i é a mesma em todas as fases (Smith, Van Ness e Abbott, 2007). E é definida como,

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (10)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (11)$$

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

onde α , β e π são fases quaisquer.

O modelo termodinâmico, mais direto em termos computacionais para calcular o comportamento de fases a alta pressão, é usar uma equação de estado (EDE) para modelar tanto a fase líquida quanto a fase vapor (abordagem PHI/PHI). A formulação PHI/PHI utiliza uma equação de estado para representar o comportamento e as não idealidades de ambas as fases em equilíbrio através dos respectivos coeficientes de fugacidade (ϕ). Com esta abordagem, a fugacidade em cada fase pode-se escrever como:

$$f_i^v = f_i^l \quad (12)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = y_i \hat{\phi}_i^l P \quad (13)$$

$$y_i \hat{\phi}_i^v = y_i \hat{\phi}_i^l \quad (14)$$

onde l e v são as fases líquido e vapor, respectivamente.

4.1. Equações de Estado

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões baseia-se na aplicação de equações de estado, assim uma única equação é usada para representar todas as fases fluidas. Do ponto de vista termodinâmico, esta é uma abordagem mais forte proporcionando uma representação uniforme das propriedades termodinâmicas. É aplicável a uma grande faixa de temperatura e pressão e também possibilita o cálculo de várias outras propriedades (Araújo, 1997; Carvalho Jr. e Araújo, 2002).

As equações de estado do tipo cúbicas são as mais simples capazes de representar o comportamento tanto de líquidos quanto de vapores (Smith, Van Ness e Abbott, 2007). Genericamente, elas derivam da equação de van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (15)$$

onde ambos os parâmetros a e b são determinados através das propriedades críticas das substâncias analisadas e cada termo da equação representa o seguinte:

$\frac{RT}{V - b} \rightarrow$ *Termo repulsivo, devido ao tamanho das moléculas.*

$\frac{a}{V^2} \rightarrow$ *Termo atrativo, devido a relação de interação entre as moléculas.*

Para melhorar a representação das propriedades termodinâmicas pelas equações de estado cúbicas, diversos outros modelos de EDE cúbicas foram desenvolvidos a partir da equação de van der Waals. Modificações na forma funcional, termo atrativo ou repulsivo, na dependência com a temperatura do parâmetro a do termo atrativo e regras de misturas.

Algumas equações de estado têm sido propostas na literatura, mas para a modelagem dos sistemas de interesse para cálculos práticos em engenharia, as equações modificadas do tipo van der Waals, como as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson são, atualmente, as duas equações de estado mais largamente difundidas e usadas na indústria, devido ao fato de aliarem uma estrutura matemática relativamente simples a uma boa capacidade preditiva para misturas constituídas por substâncias de caráter apolar ou fracamente polar (Chvidchenko V., 2008).

A equação SRK foi proposta por Soave (1972) como um melhoramento da equação de estado de Redlich-Kwong (Redlich e Kwong, 1949), em que foi feita uma nova redefinição do termo atrativo, dependente da temperatura e do fator acêntrico, resultando em maior precisão na predição do comportamento da fase líquida e pressão de vapor na região crítica. Desde que foi proposta em 1972, esta equação se estabeleceu entre as EDEs mais utilizadas em simulação e modelagem termodinâmica de processos pela indústria em geral. Neste trabalho, foi empregada esta equação na forma apresentada a seguir:

Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b)} \quad (16)$$

onde v é o volume molar do sistema, T é a temperatura, P é a pressão do sistema e R é a constante universal dos gases perfeitos.

A equação de estado Peng-Robinson foi apresentada como um melhoramento da equação SRK, sendo, portanto, mais recente. Peng e Robinson (1976) realizaram mudanças no termo atrativo e modificaram a dependência do volume em relação ao termo atrativo, o que melhorou os resultados na predição do volume do líquido saturado e nas representações do vapor para muitas misturas. Juntamente com a SRK, a equação de estado Peng-Robinson está entre as equações de estado de uso mais disseminado na indústria para simulação e modelagem termodinâmica de processos. A experiência acumulada até o presente com o uso destas equações vem mostrando que, de maneira geral, ambas apresentam um desempenho aproximadamente equivalente (Wei e Sadus, 2000). Uma examinada geral na vasta literatura publicada sobre a aplicação destas equações mostra que a superioridade relativa de uma com relação à outra varia de acordo com a natureza do sistema em estudo (classes de compostos presentes, tipo de composição) e com as condições operacionais empregadas (faixas de temperatura e pressão).

A forma da equação Peng-Robinson empregada neste trabalho está apresentada a seguir:

Peng-Robinson (PR)

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (17)$$

A equação de estado Redlich-Kwong-Aspen é a base para o método de propriedade RK-ASPEN. Ele pode ser usado para aplicações de processamento de hidrocarbonetos. É usado também para mais componentes polares e misturas de hidrocarbonetos e de gases leves na forma de altas pressões para determinar parâmetros a partir de regressão dos dados experimentais de pressão de vapor para obter os melhores resultados possíveis para o equilíbrio de fases (Mathias, 1983).

Um fator a ser ressaltado é que este método de propriedade RK-ASPEN é uma extensão da equação de estado Redlich-Kwong-Soave. Portanto, a equação é a mesma do SRK, já descrita na Equação (16).

Na Tabela abaixo estão apresentados os parâmetros dos componentes puros das equações de estado cúbicas.

Tabela 1- Equações de Estado cúbicas e seus respectivos parâmetros para as substâncias puras.

Equações de Estado	Parâmetros
Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976).	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$
	$\alpha(T_r, \omega) = \{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$
	$Km = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
	$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson Modificada (Modificação de Kwak-Mansoori 1, 1986).	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b) + b(V-b)}$	$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times (1 + Km)^2$
	$d = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \frac{Km^2}{RT_c}$
Soave-Redlich-kwong (Soave, 1972).	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(T_r, \omega)$
	$\alpha(T_r, \omega) = \{1 + Km[1 - (T_r)^{1/2}]\}^2$
	$Km = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
	$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-kwong Modificada (Modificação de Kwak-Mansoori 1, 1986)	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times (1 + Km)^2$
	$d = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \frac{Km^2}{RT_c}$
Redlich-Kwong-Aspen (Aspen One, Manual Vol.2)	
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \times \alpha(m_i, \eta_i, T_{ri})$
	$\alpha(m_i, \eta_i, T_{ri}) = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{1/2}) - \eta_i(1 - T_{ri})(0.7 - T_{ri})]^2$
	$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$

4.1.1 Regras de Mistura

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).

As regras de mistura mais amplamente aplicadas são as de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}), denominadas regras de mistura quadráticas, determinados através do ajuste de dados experimentais de equilíbrio líquido/vapor á equação de estado, dadas pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (18)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (19)$$

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{1/2}(1 - k_{ij}) \quad (20)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_{ii}b_{jj})}{2}(1 - l_{ij}) \quad (21)$$

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

A dependência quadrática com a composição das regras de mistura de van der Waals (equações 18 e 19) é obtida a partir da teoria de soluções envolvendo as proporcionalidades entre os parâmetros de mistura das equações de estado e os parâmetros moleculares cruzados de energia e co-volume (Reid e Leland, 1965; Leland *et al.*, 1969; Prausnitz *et al.*, 1986).

Existem, na literatura, diversas regras de mistura e regras combinadas com os respectivos parâmetros de interação binária (k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij}) a serem determinados a partir da correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases, como mostra a Tabela 2.

Tabela 1 - Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas.
(continua)

Regras de mistura/combinadas	Equações	
van der Waals (quadrática) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_{ij}	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$	$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$
	$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$
Panagiotopoulos-Reid, (1987) (PR) 2 parâmetros: k_{ij}, k_{ji} 3 parâmetros: k_{ij}, k_{ji}, l_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i]$	
	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$	
Kwak-Mansoori, (1986) (KM) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 (b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3 (1 - l_{ij})$
	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
Modificação de Kwak-Mansoori1, (1986) (KM1) 3 parâmetros: $k_{ij}, \lambda_{ij}, l_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - l_i) + b_j (1 - l_j)]$
	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$	
	$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes	
Modificação de Kwak-Mansoori2, (1986) (KM2) 3 parâmetros: $\delta_i, \delta_j, \beta_i$ (um soluto)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$	$d_{ij} = 0,5 (d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3$
	$k_{ij} = \delta_i x_i + \delta_j x_j$	$b_{ij} = 0,5 [b_i (1 - \beta_i) + b_j (1 - \beta_j)]$
	$\beta_i \neq 0$ para todos os solutos e $\beta_j = 0$ para todos os solventes	
	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} - (\tau - \Phi) g_{RES}^E / \ln[(b - \Phi)/(b - \tau)]$	
Kurihara et al., (1987) (KTK) 3 parâmetros: η_1, η_2, η_3	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$	$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$
	$g_{RES}^E = RT x_1 x_2 [\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2]$	
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$b = \sum \sum x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} / \left[1 - \sum \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E(x)}{\Omega RT} \right]$	
	$a = b \left[\sum \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{A_\infty^E(x)}{\Omega} \right]$	

(continuação)

Tabela 2- Regras de mistura e regras combinadas usadas em equações de estado cúbicas.

Regras de mistura/combinadas	Equações
Wong-Sandler, (1992) 1 parâmetro: k_{ij} 2 parâmetros: k_{ij}, l_i (um soluto)	$\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_i) + b_j] - \frac{(a_i a_j)^{0,5}(1 - k_{ij})}{RT}$ <p>$l_i \neq 0$ para todos os solutos e $l_j = 0$ para todos os solventes</p>
Park <i>et al.</i> , (1987) – Park 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$	$a_{ij} = \left(\frac{a_i a_j}{b_i b_j}\right)^{\frac{1}{2}} b_{ij}(1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i^{1/3} + b_j^{1/3})^3(1 - l_{ij})$ $d_{ij} = \frac{1}{2}(d_i^{\frac{1}{3}} + d_j^{\frac{1}{3}})^3(1 - \lambda_{ij})$
Mathias-Klotz-Prausnitz, (1991) (MKP) 3 parâmetros: $k_{ij}, l_{ij}, \lambda_{ij}$ 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \sum_i x_i \left(\sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ $b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$
Adachi-Sugie, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} - \lambda_{ij}(x_i - x_j)]$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$
Stryjek-Vera, (1986) 2 parâmetros: k_{ij}, λ_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}}\right) \quad \lambda_{ij} = k_{ij} - k_{ji} = -\lambda_{ji}$
Aspen Hysys 2 parâmetros: k_a, k_b	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_a + k_b T) \quad b_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ii} + b_{jj})$
Redlich-Kwong-Aspen 2 parâmetros: k_{aij}, k_{bij} (funções da temperatura)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{aij})$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - k_{bij})$ <p>Onde $a_i = f(T, T_{ci}, P_{ci}, \omega_i, \eta_i)$ e $b_i = f(T_{ci}, P_{ci})$</p> $k_{aij} = k_{aij}^0 + k_{aij}^1 \frac{T}{1000} \quad k_{bij} = k_{bij}^0 + k_{bij}^1 \frac{T}{1000}$

Os simuladores de processo, como o Aspen Plus e Aspen Hysys, possuem pacotes termodinâmicos que utilizam como padrão as regras de mistura de van der Waals com a regra combinada de a_{ij} com um parâmetro de interação binária.

A regra de mistura Aspen-Hysys, descrita na Tabela 2, disponível no simulador Aspen Hysys, é uma equação dependente da temperatura com dois parâmetros de interação binária para as EDE de PR e SRK. Nos simuladores Aspen Properties e Aspen Plus está disponibilizada, além das regras de mistura padrão para todas as equações de estado do pacote termodinâmico, a regra de mistura denominada de Redlich-Kwong-Aspen (Tabela 2).

4.2 Modelagem do Equilíbrio de Fases

A precisão de uma equação de estado para descrever o equilíbrio de fases de sistemas binários e multicomponentes é avaliada de acordo com a precisão em reproduzir os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, quando disponíveis. Na literatura costumam-se correlacionar os dados experimentais para sistemas binários, os quais passam a serem representados pelos parâmetros de interação binária para uma equação de estado específica. A seguir baseado na matriz de parâmetros de interação binária, é possível simular o equilíbrio de fases do sistema multicomponentes (Azevedo e Araújo, 2005).

O parâmetro de interação binária ótimo é aquele que minimiza o erro na predição de todas as propriedades termodinâmicas. Na prática é preciso escolher quais as propriedades termodinâmicas se deseja minimizar o erro, baseado na escolha do método computacional de cálculo. Este erro mínimo é definido através de uma função das variáveis termodinâmicas escolhidas, chamada de função objetivo (FO). Logo, os parâmetros devem ser o resultado do melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de fases através da equação de estado.

Para a obtenção desse ajuste é necessário o formalismo da termodinâmica para o cálculo do equilíbrio de fases e um método matemático para minimizar a função objetivo pré-determinada (Araújo, 1997).

Os parâmetros de interação binária pode ser determinados utilizando ferramentas computacionais, como os programas EDEflash (Araújo, 1997; Araújo e Meireles, 2001; Araújo *et al.*, 2006) e *Phase Equilibria* (PE 2000) (Pfhol *et al.*, 2000) que utilizam o procedimento *P-T-Flash* (Heidemann, 1983; Smith e Van Ness, 1987) e o método matemático

Simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para realizar o cálculo de equilíbrio líquido-vapor aplicando, como restrição, a minimização da função objetivo.

O método do cálculo P-T-Flash calcula o equilíbrio líquido-vapor para uma equação de estado com o objetivo de determinar, a uma dada temperatura e pressão, as composições dos componentes do sistema nas fases líquida e vapor.

O algoritmo para o cálculo P-T-Flash descreve-se para um sistema contendo um total de 1 mol de espécies químicas, com composição total representada pelo conjunto de frações molares (z_i), estima-se determinar como o sistema se procede quando entra em contato com o solvente a altas pressões, ou seja, qual a fração de líquido e de vapor estará em equilíbrio. Deseja-se assim determinar quantos moles de líquido (L), com fração molar x_i , e quantos moles de vapor (V), com fração molar y_i , são formados, onde:

$$L + V = 1 \quad (22)$$

$$z_i = x_i L + y_i V \quad (23)$$

$$(i=1, 2, \dots, N)$$

Combinando as equações 21 e 22, obtém-se:

$$z_i = x_i(1 - V) + y_i V \quad (24)$$

Explicitando x_i e y_i , combinados com $K_i = y_i/x_i$:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (25)$$

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} \quad (26)$$

Como $\sum x_i = 1$, $\sum y_i = 1$, $\sum (y_i - x_i) = 0$ e $K_i = \frac{Y_i}{X_i}$ as equações 25 e 26 são somadas para todas as espécies:

$$\sum_i \frac{z_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (27)$$

$$\sum_i \frac{z_i K_i}{1 + V(K_i - 1)} - 1 = 0 \quad (28)$$

onde K_i é o coeficiente de distribuição da espécie i .

O cálculo de x_i e y_i , para os componentes da mistura, é executado a partir de uma estimativa inicial para K_i e x_i do componente 1 a uma dada temperatura e pressão. São realizados vários cálculos iterativos sugeridos por Heidemann (1983), a fim de alcançar uma tolerância pré-estabelecida (ε) para a igualdade entre as fugacidades nas fases líquida e vapor dada por:

$$\sum_i \left[\ln \left(\frac{f_i^V}{f_i^L} \right) \right]^2 < \varepsilon \quad (29)$$

Se a tolerância não for atingida, um novo K_i deve ser considerado até atingi-la, o que pode ser feito baseado em:

$$K_i^{novo} = K_i^{anterior} \left(\frac{f_i^L}{f_i^V} \right)^{anterior} \quad (30)$$

A partir de K_i^{novo} , reavalia-se o valor de x_i fazendo um novo cálculo com base na equação 27 e reinicia-se o processo iterativo, em que o novo x_i é dado por:

$$x_1 = \frac{\sum_i z_i (K_i - 1)}{(K_i - 1) + \sum_i z_i (K_i - 1)} \quad (30)$$

Utiliza-se o método matemático Simplex de Nelder e Mead (1965) para a determinação dos parâmetros de interação binária que generaliza para n parâmetros à minimização de uma função objetivo. Este procedimento utiliza uma figura geométrica

regular constituída 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.

✓ **Programa EDEFLASH**

O programa EDEflash foi desenvolvido em Delphi (Araújo e Meireles, 2000; Araújo e Meireles, 2001; Araújo *et al.*, 2006). Utilizando a linguagem de programação Pascal orientada a objetos, aplicando o algoritmo flash para o cálculo de equilíbrio de fases, empregando equações de estado cúbicas e o método matemático simplex modificado para a determinação dos parâmetros de interação das regras de mistura para localizar o mínimo da função objetivo, conforme o desenvolvimento teórico descrito anteriormente. O programa apresenta os seguintes formulários:

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

No esquema abaixo, para o cálculo do equilíbrio de fases estão apresentadas as equações de estado com as regras de misturas de van der Waals e as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (quadrática) e, as equações modificadas com as regras combinadas com três parâmetros de interação de Kwak e Mansoori (1986) e Park *et al.* (1987).

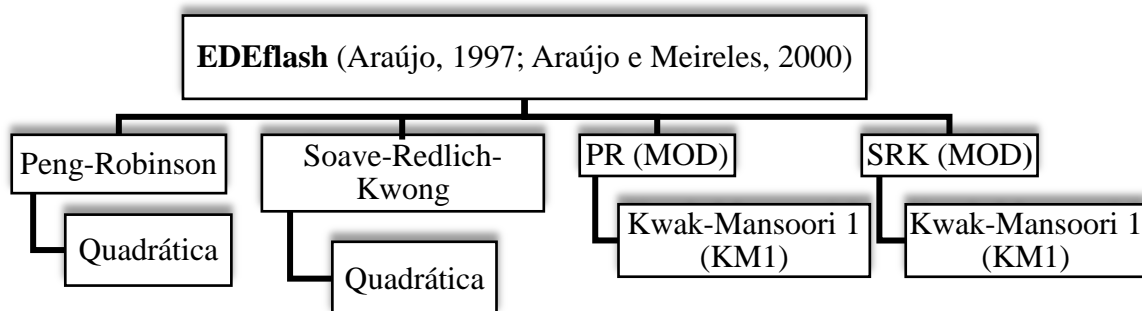


Figura 20 - Equações, Regras de Misturas e Software EDEflash para ajustar os parâmetros de interação binária.

O EDEflash ajusta 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:

$$F.O. = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x_i^{cal} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \right]_j \quad (31)$$

b) Para dados experimentais de equilíbrio somente da fase vapor:

$$F.O. = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{y_i^{cal} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \right]_j \quad (32)$$

A média do erro relativo (X_m) para a predição das n variáveis (todas as frações molares) é calculada por:

$$X_m = \frac{\sqrt{FO}}{n} \quad (33)$$

O programa ainda permite armazenar em arquivos todas as informações relacionadas às propriedades físicas das substâncias puras (T_c , P_c e ω), de dados de equilíbrio de fases e de matrizes de parâmetros de interação binária.

Os fluxogramas mostrados nas Figuras 21 e 22, a seguir, explicam o procedimento de cálculo dos métodos *P-T Flash* e *Simplex*, respectivamente.

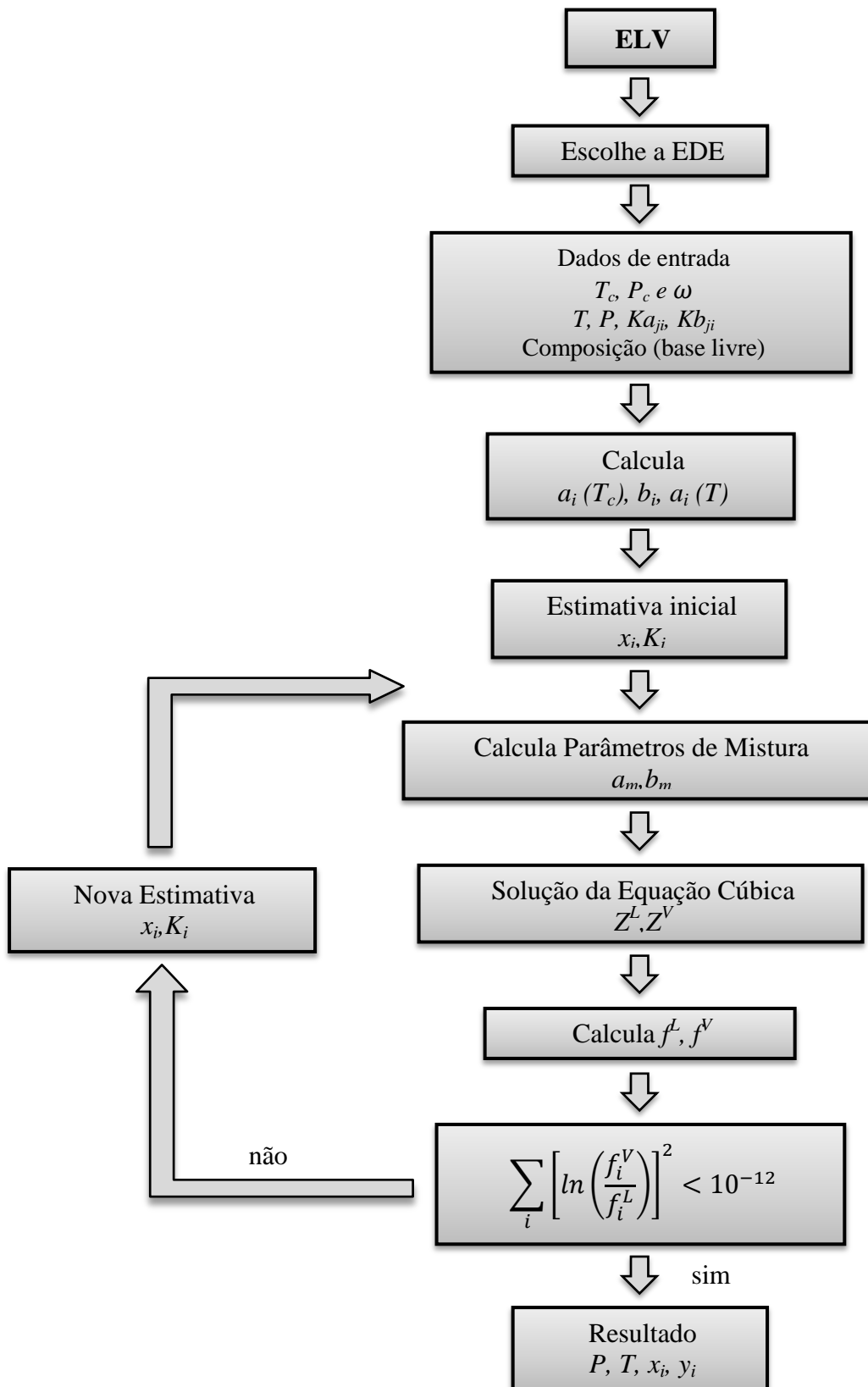


Figura 21- Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor com as Equações de Estado (EDEflash).
 Fonte: Adaptado de Araújo ,1997.

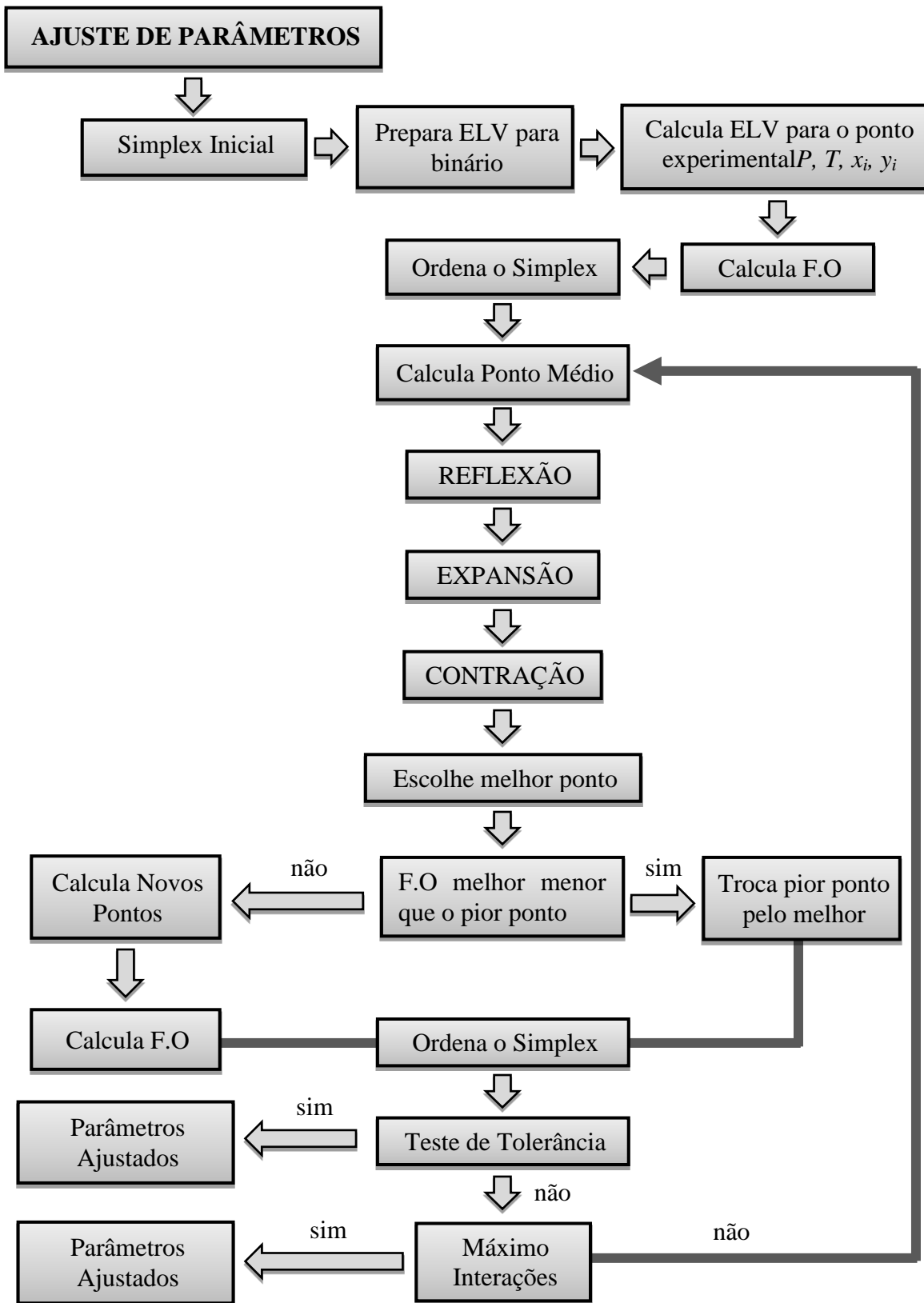


Figura 22 - Ajuste de parâmetros pelo Método Simplex (EDEFflash).
 Fonte: Adaptado de Araújo, 1997.

✓ **Programa PE 2000**

O programa computacional PE (*Phase Equilibria*) (Pfohl et al., 2000) foi desenvolvido no Departamento de Processos de Separação Térmica da Universidade Técnica de Hamburgo (TUHH) na Alemanha. O programa foi desenvolvido para modelagem do equilíbrio de fases com equações de estado não preditivas, de sistemas binários e multicomponentes. Além disso, disponibiliza mais de 40 combinações diferentes entre equações de estado, funções alfa (para melhorar a descrição de dados de pressão de vapor), regras de misturas e regras combinadas, permitindo ao usuário escolher aquela que melhor ajusta suas necessidades.

No esquema abaixo, para o cálculo do equilíbrio de fases estão apresentadas algumas das equações de estado com as suas respectivas regras de misturas com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária (quadrática) e, as com as regras de misturas combinadas MKP2 com dois parâmetros de interação e MKP3 com três parâmetros de interação binária.

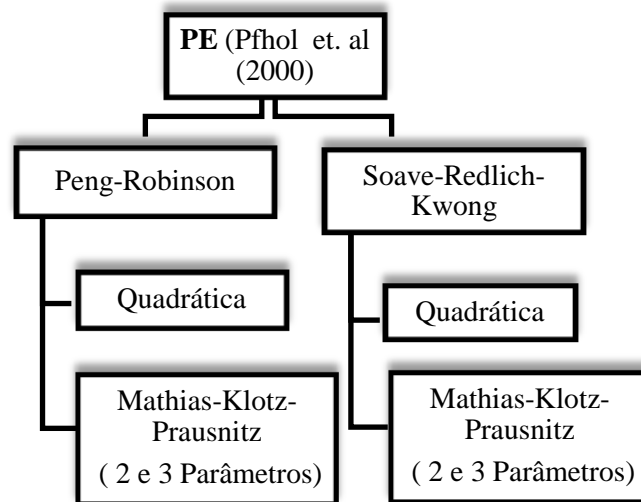


Figura 23 - Equações, Regras de Misturas e Software PE para ajustar os parâmetros de interação binária.

O programa também oferece poderosas rotinas computacionais para determinar além do mencionado acima, ajuste de parâmetros para componentes puros e misturas pela correlação de dados experimentais e sub-rotinas para usar esses parâmetros para predição de equilíbrio ainda não investigado experimentalmente (Pfohl et al, 2000).

Assim como o EDEflash, o PE 2000 também utiliza o método Simplex-Nelder-Mead para obter o menor valor das funções objetivo (Tabela 3), na qual estão definidas as expressões para a predição das frações molares nas fases líquida e vapor.

Tabela 3- Funções Objetivo.

Funções Objetivo	
$Absoluta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc} $	(34)
$Absoluta^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc})^2}$	(35)
$Relativa = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left \frac{\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}}{\epsilon_i^{exp}} \right $	(36)
$Relativa^2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\epsilon_i^{exp} - \epsilon_i^{calc}}{\epsilon_i^{exp}} \right)^2}$	(37)

Fonte: Adaptado de Vargens, 2011.

Onde ϵ_i corresponde à fração molar da fase líquida ou vapor do componente i .

4.3 Simuladores de Processos e Equações de Estado

O uso dos simuladores nos processos químicos apresenta, como resultado mais importante, em um modelo manipulável, a representação das respostas do processo real na realização de simulações de condições de operação, otimização, desenvolvimento, pesquisa e, inclusive, modificações na unidade, o que permite observar mais claramente as relações de causa e efeito entre as variáveis do processo, ou seja, diversas oportunidades de melhorias poderão ser identificadas. Assim, os simuladores de processos podem ser úteis em todas as fases da vida útil de uma unidade de processamento, tais como a síntese do processo, operação e estudos para a sua otimização (Fruehauf e Mahoney, 1994).

O cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões, utilizado nos simuladores de processos, é normalmente realizado com as equações de estado cúbicas, tais como a Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson, que são executadas na maioria nos simuladores comerciais

e, para isso requer informações sobre as propriedades físicas dos constituintes da mistura (propriedades críticas e fatores acêntricos) e das regras de mistura, que são as relações de expressam a dependência com os parâmetros da equação de estado específica. Estas equações foram aplicadas na literatura descrevendo o equilíbrio de fases dos mais diversos sistemas, desde misturas de sistemas binários e multicomponentes de constituintes de produtos naturais de alta massa molar em dióxido de carbono supercrítico.

Segundo Silva (2012), existem simuladores de processos comerciais como o Aspen Plus que se baseia na arquitetura na arquitetura molecular, onde a convergência de reciclos da planta é feita de modo iterativo. Além deste procedimento o Aspen Plus disponibiliza-se de uma lista de modelos e equações termodinâmicas para as simulações, através da interface do aplicativo Aspen Properties, e o Aspen Hysys, com uma base de modelos termodinâmicos mais restrita, mas apresentando uma maior facilidade de ligação com o usuário para fazer as simulações.

Conforme as definições apresentadas nos simuladores Aspen Hysys, Aspen Plus e no aplicativo Aspen Properties, o pacote termodinâmico “*fluid package*” que se baseia em um conjunto composto de modelos termodinâmicos. A figura abaixo apresenta um esquema dos simuladores com a interface Aspen Properties com um modelo de Equação de Estado com a sua respectiva regra de mistura RK-Aspen com dois e quatro parâmetros de interação binária.

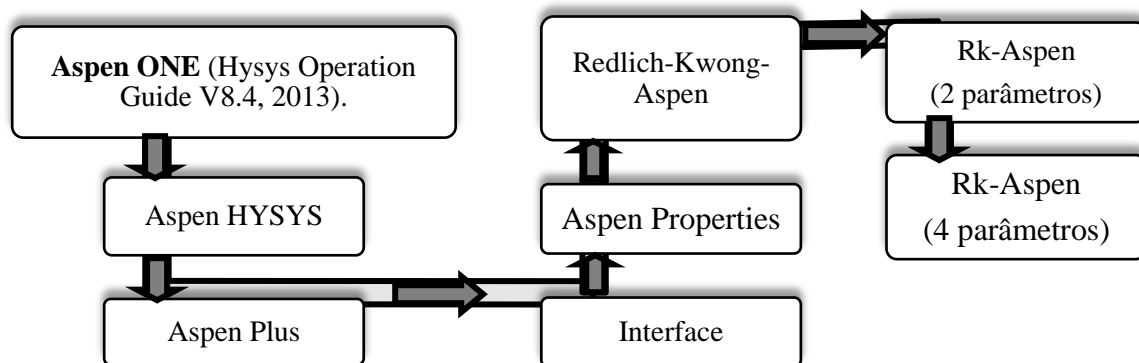


Figura 24 - Equação, Regra de Mistura e Software Aspen One para ajustar os parâmetros de interação binária.

Para as equações de estado, o pacote termodinâmico inclui a função alfa selecionada, regra de mistura e uma base de dados de parâmetros de interação binária padrão. No entanto, a Tabela 4 consta as informações descritas acima:

Tabela 4 - Modelo e descrição das Equações de Estado do Simulador Termodinâmico da interface Aspen-Properties.

Stand. Peng-Robinson (PR)	Stand. Redlich-Kwong-Soave (RK-Soave)	Redlich-Kwong-Soave-Boston Mathias (RKS-BM)	Soave-Redilch-Kwong (SRK)
Regra de Mistura			
QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)	QUAD. (1 Parâmetro)
QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)	QUAD. (Parâmetros dep. da T)
MKP2	MKP2	MKP2	MKP2
			Usa o conceito de transladação de volume
			Pode usar Kabadi-Danner
Função α			
(Função α e Km original)	(Função α e Km original)	(Função α e Km original)	(Função α e Km original)
Boston-Mathias, Twu, Mathias-Copeman e Hysys.	Boston-Mathias, Twu, Mathias-Copeman e a função estendida de Mathias e Hysys.	Boston-Mathias	Mathias

Outras denominações das equações de estado, regras de mistura e a codificação dos parâmetros de interação binária de qual aplicativo computacional ou simulador a que pertencem, estão apresentadas na Tabela 5.

As Tabelas 6 e 7 apresentam um panorama das aplicações das simulações de processos de fracionamento e de correlações de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor a altas pressões de sistemas tanto de binários quanto de ternários e multicomponentes correlacionando esses dados experimentais com diferentes equações de estado, regras de mistura e pacotes computacionais.

Tabela 5 - Codificação dos parâmetros de interação binária das regras de mistura correspondente a cada programa computacional.

Símbolo	Código	Regra de mistura	Equação de Estado	Aplicativo/Simulador
k_{aij}	K_a	Quadrática	PR / SRK	EDEFflash
k_{bij}	K_b			
k_{ij}	K_a	KwaK-Mansoori 1 (KM1)	PR / SRK (Modificadas)	EDEFFLASH
l_{ij}	K_b			
λ_{ij}	K_d			
A_{ij}	A_{ij}	Aspen-Hysys	GCEOS (PR / SRK)	Aspen Hysys
B_{ij}	B_{ij}			
k_{ij}	k_{ij}	Quadrática/MKP2/MKP2	PR / SRK	PE
l_{ij}	l_{ij}	Quadrática/MKP2/MKP2	PR / SRK	
λ_{ij}	λ_{ij}	MKP3	PR / SRK	
$k_{ij}(1)$	PRKBV/1	MKP2	PR	Aspen Properties Aspen Plus
$k_{ij}(2)$	PRKBV/2			
$k_{ij}(3)$	PRKBV/3			
$l_{ij}(1)$	PRLIJ/1			
$l_{ij}(2)$	PRLIJ/2			
$l_{ij}(3)$	PRLIJ/3			
$k_{ij}(1)$	SRKKIJ/1	MKP2	SRK	Aspen Properties Aspen Plus
$k_{ij}(2)$	SRKKIJ /2			
$k_{ij}(3)$	SRKKIJ /3			
$l_{ij}(1)$	SRKLIJ /1			
$l_{ij}(2)$	SRKLIJ /2			
$l_{ij}(3)$	SRKLIJ /3			
k_{aij}^0	RKAKA0	R-K-Aspen	RK-ASPEN	Aspen Properties Aspen Plus
k_{aij}^1	RKAKA1			
k_{bij}^0	RKAKB0			
k_{bij}^1	RKAKB1			

Tabela 6- Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO₂ supercrítico (continua).

Referência	Aplicação	Simulador
Riha V. & Brunner G. (2000)	Simulação de fracionamento em contracorrente de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	ASPEN ⁺
Espinosa <i>et al.</i> (2002)	Simulação e otimização do fracionamento em colunas em contracorrente da extração de ésteres EPA e DHA de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	Programa computacional acadêmico
Budich M. & Brunner G. (2003)	Simulação de fracionamento em contracorrente da recuperação do etanol a partir de soluções aquosas com CO ₂ supercrítico.	Programa computacional acadêmico
Gironi F. & Maschietti M. (2006)	Simulação de fracionamento semicontínuo de um único estágio de uma mistura de acetato de ésteres de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico. Os dados experimentais foram utilizados para validar o modelo termodinâmico com base na equação de Estado Peng-Robinson.	Programa computacional acadêmico
Álvarez <i>et al.</i> (2009)	Simulação da separação de uma mistura de múltiplos componentes em colunas de múltiplos estágios em contracorrente com CO ₂ supercrítico, com o objetivo de obter acetato R-metilbenzilo, um aroma frutado e floral usado na indústria alimentícia e cosmética.	Programa computacional acadêmico
Espinosa <i>et al.</i> (2009)	Simulação de fracionamento em colunas em contracorrente da otimização da extração de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo peixe com o etano como solvente supercrítico alternativo ao dióxido de carbono.	Programa computacional acadêmico
Manan <i>et al.</i> (2009)	Simulação da desacidificação do óleo de palma em colunas em contracorrente com CO ₂ supercrítico. O processo foi simulado usando Aspen Plus com base no modelo termodinâmico Redlich-Kwong-Aspen (RKA).	ASPEN PLUS

Tabela 6- Panorama das aplicações do processo de fracionamento em coluna em contracorrente com CO₂ supercrítico (continuação).

Referência	Aplicação	Simulador
Vargens <i>et al.</i> (2010)	Simulação da desacidificação do óleo de oliva bruto (OOB) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE)	Aspen Hysys/ Aspen Properties
Vargens (2011)	Simulação do fracionamento do destilado da desodorização do óleo de soja (DDOS) em colunas em contracorrente em múltiplos estágios com CO ₂ supercrítico (matriz de parâmetros determinada com o PE)	Aspen Hysys/ Aspen Properties
Darmaki <i>et al.</i> (2012)	Simulação do fracionamento em contracorrente da extração e recuperação do esqualeno do óleo de palma com CO ₂ supercrítico	Programa computacional acadêmico
Fiori <i>et al.</i> (2014)	Simulação de fracionamento em coluna de separação de derivados de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico para obtenção de ômega-3 concentrados.	ASPEN PLUS™
Cunha (2014)	Simulação de fracionamento em soluções aquosas de acetona+água e β-caroteno+água em coluna em contracorrente, empregando o CO ₂ supercrítico como solvente, utilizou-se parâmetros otimizados para a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen do aplicativo Aspen Properties.	ASPEN HYSYS
Maschietti & Pedacchia (2014)	Simulação de fracionamento em contracorrente contínuo em um processo de refluxo interno de ésteres etílicos de óleo de peixe com CO ₂ supercrítico.	Programa computacional acadêmico
Pieck <i>et al.</i> (2015)	Simulação de fracionamento de misturas de água-etanol por CO ₂ supercrítico, utilizando como um sistema modelo para comparar o extrato das composições experimentais em escala laboratorial, escala piloto e escalas industriais para contribuir para o método de dimensionamento de fracionamento em coluna em contracorrente.	Programa computacional acadêmico

Tabela 7 - Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (continua).

Referência	Aplicação	Aplicativo/ Simulador
Weber e Brunner (1999)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de triglicerídeos/CO ₂ com a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen	Aspen Properties
Riha e Brunner (1999)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário óleo de peixe/CO ₂ com a equação de PR e a regra de mistura de Melhem	PE
Araújo e Meireles (2000)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários de ac. graxos e ésteres de ac. graxos com CO ₂ com a equação de PR e regra de mistura quadrática e KM1	EDEFflash
Chang <i>et al.</i> (2005)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de ésteres etílicos de ácidos graxos do óleo de peixe/CO ₂ com as equações PR e SRK e diferentes regras de mistura	PE
Rodrigues <i>et al.</i> (2005)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário óleo de castanha do Brasil/CO ₂ com as equações de PR e SRK e diferentes regras de mistura	PE
Pena <i>et al.</i> (2006)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário ésteres etílicos do óleo de soja e do óleo de mamona/CO ₂ com a equação de PR e a regra de mistura quadrática	EDEFflash PE
Azevedo (2009)	Correlação do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário ésteres etílicos do óleo de palma e do óleo de murumuru/CO ₂ com as equações de PR e SRK e a regra de mistura quadrática	EDEFflash PE
Gracia <i>et al.</i> (2009)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários de trioleína/CO ₂ e ácido oleico/CO ₂ com a EDE de SRK e a regra de mistura RK-Aspen	ASPEN-plus®
Vargens <i>et al.</i> , (2010)	Correlação de dados de equilíbrio de fases entre constituintes de óleos vegetais em CO ₂ supercrítico com as EDE de SRK e PR com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros de interação binária.	EDEFflash, PE

Tabela 7- Correlação do equilíbrio de fases com equações de estado (continuação).

Referência	Aplicação	Aplicativo/ Simulador
Silva <i>et al.</i> (2013)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre α -tocoferol/ CO_2 , esqualeno/ CO_2 , água/ CO_2 , β -caroteno/ CO_2 empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros	EDEFflash PE
Silva (2014)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre ésteres de ácidos graxos/ CO_2 , α -tocoferol/ CO_2 , esqualeno/ CO_2 e sistemas multicomponentes de constituintes de óleos vegetais/ CO_2 empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros.	EDEFflash PE
Cunha (2014)	Correlação do equilíbrio de fases de sistemas binários entre CO_2 com a água, β -caroteno, acetona, etanol e metanol, empregando as EDE de SRK e PR combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP com 2 e 3 parâmetros.	EDEFflash PE

5 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

5.1 Base de Dados Experimentais

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

À vista disso, a modelagem termodinâmica dos sistemas binários foi realizada utilizando a base de dados experimentais de equilíbrio obtidos da literatura, que foram ajustados com o emprego dos programas EDEFlash, PE e Aspen Hysys da interface Aspen Properties.

A escolha dos sistemas estudados foi feita com o objetivo de avaliar a capacidade de predição do equilíbrio de fases entre ésteres de ácidos graxos/CO₂ de óleo de peixe e outros sistemas binários envolvendo o CO₂ como o fluido supercrítico.

Os dados experimentais de equilíbrio entre a fase líquida e a fase vapor dos sistemas binários foram correlacionados com as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson modificadas e a RK-Aspen combinadas com diferentes regras de mistura a fim de estabelecer uma matriz de parâmetros de interação binária a partir do ajuste dos sistemas estudados.

A base de dados experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas binários correlacionados neste trabalho está apresentada nas Tabelas 8, 9, 10 e 11.

Tabela 8 - Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de ésteres etílicos e metílicos e ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe.

Sistemas CO ₂ +	Faixa de T (K)	Faixa de P (bar)	Pontos. Exp.	Dados	Referências
eC6-0	308,2 – 328,2	16 - 92	8	P-T-x-y	Hwu <i>et al.</i> (2004)
eC8-0	308,2 – 328,2	16 - 92	8	P-T-x-y	Hwu <i>et al.</i> (2004)
eC10-0	308,2 – 328,2	16 - 92	8	P-T-x-y	Hwu <i>et al.</i> (2004)
eC12-0	308,15 – 328,15	14,8-100,99	8-9	P-T-x-y	Cheng <i>et al.</i> (2001)
eC14-0	313,15 – 333,15	22,5-93,5	19	P-T-x	Crampon <i>et al.</i> (1999)
eC16-0	313,15 – 333,15	18,9-24	12-14	P-T-x	Crampon <i>et al.</i> (1999)
eC18-0	313,15 – 333,15	14,5-190,8	10-12	P-T-x	Crampon <i>et al.</i> (1999)
eC18-0	313,15 – 333,15	14,7-182,6	9-11	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC18-0	313,15 – 333,15	49,3-136,5	4	P-T-x	Brandalize <i>et al.</i> (2014)
eC18-1 ω 9	313,15 – 333,15	11,4-186,2	9-16	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC18-2 ω 6	313,15 – 333,15	19,7-169,7	6-13	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC20-5 ω 3	313,15 – 333,15	20-200	7	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC22-6 ω 3	313,15 – 333,15	18,7-210,7	4-8	P-T-x-y	Bharath <i>et al.</i> (1989)
eC20-5 ω 3	313 – 333	28-207,9	13-14	P-T-x-y	Chang <i>et al.</i> (2005)
eC22-6 ω 3	313 – 333	42,4-235,4	13-14	P-T-x-y	Chang <i>et al.</i> (2005)
mC18-1	313 - 333	28,6 – 180,3	12 - 13	P-T-x-y	Chang <i>et al.</i> (2005)
mC18-2	313 - 333	28,6 – 180,3	12 - 13	P-T-x-y	Chang <i>et al.</i> (2005)
mC18-1	313,15 – 353,15	50 – 220	8	P-T-x-y	Fang <i>et al.</i> (2004)
mC18-2	313,15 – 333,15	38 – 203	7	P-T-x-y	Zou <i>et al.</i> (1990)

Tabela 9 - Referência dos dados experimentais dos sistemas binários de biocompostos e sistemas aquosos (Dados: P-T-x-y)

Sistemas CO ₂ +	Faixa de T (K)	P (bar)	Pontos. Exp.	Referências
Etanol	333,15	9,5 - 100,7	9	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
1-Propanol	333,15	9,4 - 99,7	5	Secuianu <i>et al.</i> (2008)
1-Butanol	314,8 e 325,3	46,33 - 98,73	8-9	Jennings <i>et al.</i> (1991)
Acetona	308,15 e 313,13	8,2 - 73,9	17-18	Day <i>et al.</i> (1996)
Água	323,15 e 348,15	10,89 - 175,33	6	Hou <i>et al.</i> (2013)

Tabela 10 - Sistemas binários de componentes minoritários de óleos vegetais. (Dados P-T-x-y)

Sistemas CO ₂ +	Faixa de T (K)	P (bar)	Pontos. Exp.	Referências
Esqualeno	313-333	100-350	5	Hernandéz <i>et al.</i> (2010)
Esqualeno	313,15-373,15	100-300	5	Brunner <i>et al.</i> (2009)
α -Tocoferol	313,15-353,15	85-300	6-7	Fang <i>et al.</i> (2004)

Tabela 11 - Dados dos sistemas binários. (Dados P-T-x-y)

Sistemas CO ₂ +	Faixa de T (K)	P (bar)	Pontos. Exp.	Referências
Etil acetato	303 - 323	20 - 90	13 - 17	Wagner e PavliEek (1994)
Propil acetato	303 - 323	20 - 91	19	Wagner (1995)

Na Tabela 11 constam os ésteres que foram utilizados para a validação da regra de mistura KM1 para os sistemas de ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe.

5.2 Propriedades Termofísicas das Substâncias Puras

A realização do cálculo de equilíbrio de fases empregando equações de estado cúbicas necessita de informações das propriedades críticas das substâncias que compõem os sistemas, tais como temperatura de ebulição (T_b), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω). Quando essas propriedades não podem ser medidas experimentalmente elas precisam ser estimadas, sendo para isso empregado diversos métodos, como por exemplo, o método de contribuição de grupo (Lydersen,1955; Joback e Reid, 1987; Constantinou e Gani,1994; Constantinou, Gani, O'Connel,1995).

A base de dados das propriedades críticas utilizadas para este estudo foram as mesmas dos autores dos dados experimentais, a fim de analisar o erro comparativo e, além disso, cada substância possui seu cadastro no CAS, que significa registro CAS (*CAS number ou CAS registry number*), obtido de Yaws (2008). Este número tem um registro único no banco de dados do *Chemical Abstracts Service*, que é uma divisão da *Chemical American Society* atribuído a cada substância química descrita na literatura, como é o caso dos compostos expostos neste trabalho, cujo objetivo é facilitar as pesquisas no banco de dados, visto que, muitas vezes, os produtos químicos têm mais de um nome. Os dados dessas propriedades estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Propriedades termofísicas das substâncias puras.

Substâncias	Nº CAS	M(g/mol)	Tb(K)	Tc (K)	Pc (bar)	ω
CO ₂	124-38-9	44	194,6	304,1	73,8	0,225
eC6-0	123-66-0	144,2	444,91	611,62	25,48	0,555
eC8-0	106-32-1	172,26	484,55	648,64	21,18	0,653
eC10-0	110-38-3	200,32	517,04	680,32	17,88	0,742
eC12-0	106-33-2	228,4	542,15	708,40	16,26	0,777
eC14-0	124-06-1	256,4	583,86	743,41	14,548	0,8062
eC16-0	628-97-7	284,5	609,59	765,18	13,152	0,869
eC18-0	111-61-5	312,53	594,3	761,8	16,17	0,887
eC18-1 ω 9	111-62-6	310,5	631,4	782	12,10	0,992
eC18-2 ω 6	544-35-4	308,5	630,8	783,7	12,64	1,082
eC20-5 ω 3	94-70-2	302,46	671,5	833,8	11,81	1,013
eC22-6 ω 3	73310-11-9	356,5	702,5	867,1	11,02	0,990
mC18-1	112-62-9	296,5	700,7	875,31	11,22	1,0797
mC18-2	112-63-0	94,5	696,5	866,9	11,62	0,9835
Etanol	64-17-5	46,069	351,4	513,9	61,4	0,644
Propanol	71-23-8	60,096	370,3	536,8	51,7	0,623
Butanol	71-36-3	74,123	390,9	563,1	44,2	0,593
Acetona	67-64-1	58,080	329,2	508,1	47,0	0,304
Esqualeno	7683-64-9	411	674,4	782,13	11,12	1,908
α -Tocoferol	59-02-9	430,7	974	1020	13,7	0,6165
Água	7732-18-5	18,015	373,2	647,3	221,2	0,344
Etil acetato	141-78-9	88,1	347,05	523,2	3,83	0,362
Propil acetato	109-60-4	102,1	574,55	549,4	3,33	0,391

5.3 Correlação de Dados de Equilíbrio

Foram utilizados os programas EDEFash, PE 2000 e Aspen Hysys para a regressão dos dados experimentais de equilíbrio de fases.

Neste estudo, foram aplicadas as equações de estado de PR, SRK e suas modificadas além de Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen), com as suas respectivas regras de misturas: Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 e RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros. Para o emprego da regra de mistura para MKP com 2 parâmetros, fez-se l_{ij} igual a zero, no programa PE e para a regra de mistura RK-Aspen da interface do Aspen Properties fez-se k_{aij}^1 e k_{bij}^1 iguais a zero.

Tanto o EDEFash quanto o PE utilizam o algoritmo *P-T-Flash* e o método simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para o ajuste dos parâmetros de interação binária k_{ij}, l_{ij} e λ_{ij} através da minimização da função objetiva (FO) relativa ao quadrado (Tabela 3), a qual é mostrada a seguir para dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de ambas as fases.

$$FO = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{exp} - y_i^{calc}}{y_i^{exp}} \right)^2} \quad (38)$$

Posteriormente, foram feitas comparações entre os ajustes realizados nos dois programas a fim de avaliar qual apresentaria os melhores parâmetros de interação binária levando aos menores desvios médios para o cálculo do equilíbrio líquido vapor. Os valores dos parâmetros foram calculados para cada isoterma dos dados dos sistemas analisados minimizando a FO (Equação 38) de erro médio relativo entre os valores calculados e experimentais das fases líquida e vapor.

O programa EDEFash permite fazer o ajuste dos dados por isoterma e também considerando todas elas disponíveis com os dados experimentais, permitindo que o parâmetro ajustado seja válido para uma maior faixa de temperatura e pressão, o que torna sua aplicação mais abrangente.

No EDEFash, primeiramente é feito o ajuste dos dados de ELV de sistemas binários para a obtenção dos parâmetros de interação, em seguida estes são aplicados para a obtenção dos valores calculados das frações de líquido e vapor, que é feita ponto a ponto.

Diferentemente desse programa, o PE fornece, ao mesmo tempo, os parâmetros de interação e os valores calculados das frações de líquido e vapor de qualquer dos sistemas.

Após a obtenção dos valores calculados de x_i e y_i , é feito o cálculo dos erros médios absolutos para cada fase, líquida e vapor, através das equações 38 e 39, dadas abaixo:

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_i |x_i^{calc} - x_i^{exp}| \quad (38)$$

$$\Delta y = \frac{1}{n} \sum_i |y_i^{calc} - y_i^{exp}| \quad (39)$$

Através do programa ASPEN ONE na interface Aspen Properties, utilizou-se para os ajustes dos parâmetros de interação binária o método dos mínimos quadrados da máxima verossimilhança da função objetiva (FO), modificado de Stold e Brunner (1999), que é a função da máxima probabilidade objetiva, a qual é mostrada na equação a seguir:

$$FO = \sum_i^n \left[\left(\frac{T^{cal} - T^{exp}}{W_T} \right)_i^2 + \left(\frac{P^{cal} - P^{exp}}{W_P} \right)_i^2 + \left(\frac{x_1^{cal} - x_1^{exp}}{W_{x1}} \right)_i^2 + \left(\frac{y_1^{cal} - y_1^{exp}}{W_{y1}} \right)_i^2 \right] \quad (40)$$

Neste trabalho, foram correlacionados os dados experimentais de alguns sistemas binários com o objetivo de avaliar a capacidade de predição do equilíbrio de fases empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com a regra de mistura RK-Aspen, com 2 e 4 parâmetros de interação binária.

Na interface Aspen Properties estão descritas as equações com os parâmetros a e b da equação de estado e os parâmetros de interação binária, K_{ij} e l_{ij} :

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (41)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (42)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (43)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (44)$$

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + K_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (45)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (46)$$

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 45 e 46, obtém-se $K_{ij} = K_{ij}^0$ e $l_{ij} = l_{ij}^0$, tornando, portanto, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen igual à regra de mistura Quadrática da equação de estado SRK. Portanto, nesta etapa do trabalho fez-se uma comparação dos parâmetros de interação binária de alguns sistemas tanto da equação de estado SRK com a regra de mistura quadrática quanto com a equação de estado RK-Aspen com 2 parâmetros de interação binária. Na Figura abaixo, estão apresentados os parâmetros de interação binária:

Type	Binary paramete	Binary paramete	Binary paramete	Binary paramete
Name	RKAKA0	RKAKA1	RKAKB0	RKAKB1
Element				
Component or	H2O	H2O	H2O	H2O
Group	CO2	CO2	CO2	CO2
Usage	Regress	Regress	Regress	Regress
Initial value	0	0	0	0
Lower bound	-5	0	-5	0
Upper bound	5	0	5	0
Scale factor				
Set Aji = Aij	No	No	No	No

Figura 25 - Representação dos parâmetros binário do sistema CO₂/ Água no Aspen Properties.

Para obter-se os valores dos parâmetros de interação binária na opção do modelo termodinâmico “Aspen Properties”, deve-se primeiramente escolher os componentes do sistema, especificar o método e/ou modelo que será aplicado para a regressão de dados experimentais, escolher a propriedade ELV que informa sobre os componentes em equilíbrio líquido-vapor, incluindo: o tipo de categoria, tipos de dados (P_{xy}), temperatura e a composição da substância em fração molar e posteriormente escolher através do ícone buscar banco de dados da literatura o sistema de estudo, como ilustra a Figura abaixo:

The screenshot displays the Aspen Properties software interface. At the top, there are tabs for 'Setup', 'Data', 'Constraints', 'Measurement Method', and 'Information'. Below these, the 'Data type' is set to 'PXY'. A button labeled 'Retrieve TDE Binary Data...' is highlighted with a green box. To its right are buttons for 'Generate Data...' and 'Clear Data'. Below this is the 'Experimental data' section, which includes a table with columns for 'Usage', 'PRESSURE', 'X', 'X', 'Y', and 'Y'. The 'Usage' is 'STD-DEV', 'PRESSURE' is 'bar', and the 'X' and 'Y' components are 'CO2' and 'WATER' respectively. Below this is the 'TDE Binary Results' table, which is also highlighted with a green box. It contains the following data:

No.	Liquid mole fraction CO2	Temperature (K)	Vapor mole fraction CO2	Total pressure (N/sqm)
1	0,84	541,03	0,414	9000000
2	0,862	541,03	0,397	8000000
3	0,882	541,03	0,378	7000000
4	0,905	541,03	0,362	6000000
5	0,936	541,03	0,356	4000000
6	0,952	541,03	0,38	3000000

At the bottom, the source is cited as 'Fonte da literatura: Todt, K.; Franck, E. U. Z. Phys. Chem., 1963, 37, 387-401 The Two-Phase System and the Critical Curve of the System Carbon Dioxide-Water up to Pressures of 3500 Bar.'

Figura 26 - Representação do banco de dados experimentais fornecidos através da fonte literária do sistema CO₂/Água.

No Anexo, encontra-se o roteiro completo para realizar a avaliação da capacidade de predição de equilíbrio de fases dos sistemas em estudo através da interface do Aspen Properties.

5.4 Simulações com o Aspen Hysys

A implantação de unidades industriais para extração/fracionamento em colunas de multiestágios em contracorrente de misturas líquidas empregando solvente supercrítico encontra dificuldades devido a ausência de parâmetros para o projeto do processo dentre as mais importantes estão: a determinação dos coeficientes de distribuição de cada constituinte do sistema (em base livre de solvente) e a relação solvente/alimentação nas condições operacionais e o número de estágios, que permitam o cálculo dos investimentos reais.

Os esforços em otimizar ou propor novas rotas tecnológicas empregando fluidos supercríticos para as etapas de separação/fracionamento/purificação de biocompostos de misturas líquidas como o fracionamento de destilados da desodorização de óleos, fracionamento de soluções aquosas provenientes de processos fermentativos de biomassa, requer a aplicação da simulação de processos, considerando os altos custos dos experimentos em unidades piloto.

Os simuladores comerciais Aspen Plus e Aspen Hysys utilizam os procedimentos estabelecidos da Engenharia de Separações possibilitando a análise detalhada das variáveis que afetam o desempenho dos processos.

O procedimento de cálculo utilizado para a realização dos balanços de massa e energia dos simuladores Aspen Plus e Aspen Hysys, para todos os processos de separação, é o método rigoroso conhecido como **MESH** :

- **M** equações – balanço **M**aterial para cada componente (C equações para cada estágio);
- **E** equações – relação de **E**quilíbrio para cada componente baseado nos k_i = coeficiente de distribuição (C equações para cada estágio);
- **S** equações – **S**oma das frações molares (uma para cada estágio);
- **H** equações – balanço de energia (**H** = entalpia) (uma para cada estágio).

Neste trabalho estudou-se o processo de fracionamento em coluna de multiestágios em contracorrente do óleo de peixe e do etanol de uma solução aquosa modelo utilizando o

dióxido de carbono supercrítico como solvente, empregando o simulador de processos Aspen Hysys.

De maneira geral o projeto de um fluxograma de processo utilizando o Aspen Hysys consiste nas seguintes etapas:

- Seleção das substâncias que compõem a corrente de alimentação na base de dados do simulador;
- Cadastro das substâncias que não constam na base de dados do simulador na opção substância hipotética através da fórmula molecular, massa molar, densidade e de suas propriedades termofísicas;
- Seleção do pacote termodinâmico e cadastro, caso necessário, dos parâmetros de interação binária. A seguir selecionar o ambiente de simulação;
- Selecionar a(s) corrente(s) de alimentação, cadastrar o título e suas especificações: condições operacionais (P, T), composição do sistema multicomponente e vazão,
- Seleção dos equipamentos para representar as operações de separação e reatores caso necessário;
- Selecionar a(s) corrente(s) de produto(s) e cadastrar seu(s) título(s);
- Associar todas as correntes aos equipamentos;
- Finalmente selecionar os dispositivos auxiliares (compressores, trocadores de calor, etc.).

Os fluxogramas dos processos para o fracionamento de misturas líquidas foram implantados no Aspen Hysys 8.4 selecionando o equipamento do simulador denominado “Absorvedor”, para representar a coluna em multiestágios em contracorrente utilizando fluido supercrítico como solvente (puro), devido as similaridades da operação unitária fracionamento com fluido supercrítico (gás puro) de misturas líquidas em coluna de multiestágios em contracorrente com as operações unitárias a altas pressões absorção (gases em líquidos) e *stripping* (líquidos em gases). A Figura 25 mostra uma representação esquemática da coluna de multiestágios em contracorrente.

O projeto do processo completo no simulador consiste de uma coluna de absorção/stripping 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 e trocadores de calor, porém não foram consideradas as etapas do processo relacionadas ao reciclo do CO₂.

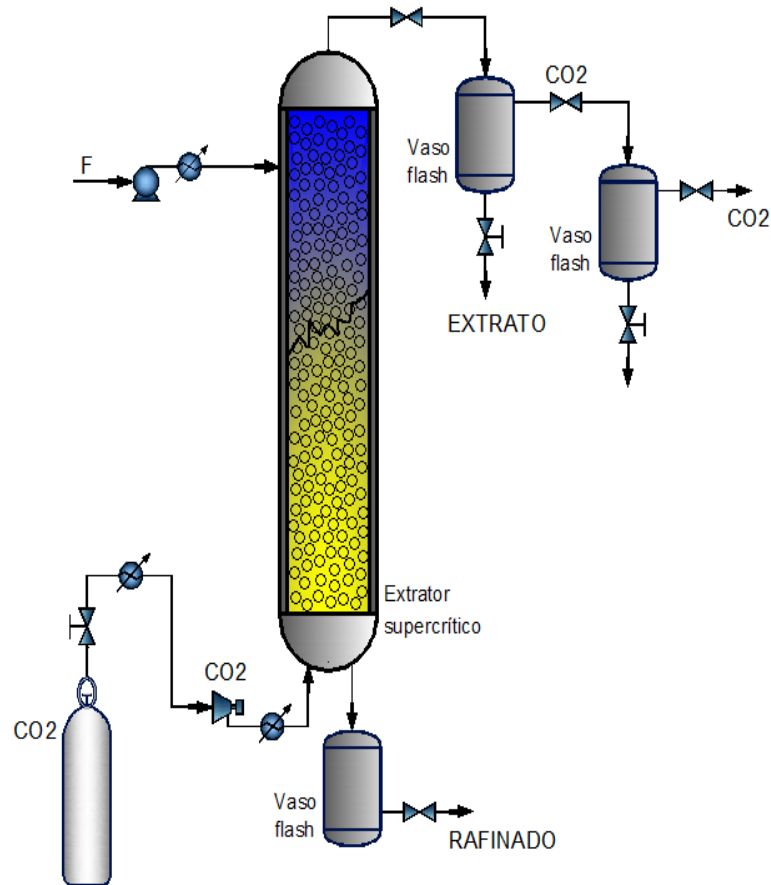


Figura 27 - Representação esquemática do processo de fracionamento de correntes líquidas em coluna em contracorrente.

5.4.1 Pacote termodinâmico

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). 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.

Neste trabalho, os fluxogramas dos processos de separação aplicados nos diferentes estudos de caso, foram simulados empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong, com as regras de mistura denominada Redlich-Kwong-Aspen, com 2 parâmetros de interação binária, K_{ij} e l_{ij} , através da opção de interface do Aspen Hysys com o aplicativo Aspen Properties do pacote ASPEN ONE, descrita pelas seguintes equações:

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (47)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (48)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - K_{ij}) \quad (49)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (50)$$

$$K_{ij} = K_{ij}^0 + K_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (51)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^0 + l_{ij}^1 \frac{T}{1000} \quad (52)$$

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 51 e 52, obtém-se $K_{ij} = K_{ij}^0$ e $l_{ij} = l_{ij}^0$, tornando, portanto, a regra de mistura Redlich-Kwong-Aspen, com dois parâmetros, equivalente à regra de mistura de van der Waals com as regras combinadas com dois parâmetros de interação binária.

5.4.2 Estudo do Fracionamento de Óleo de Peixe

O projeto do processo de fracionamento do óleo de peixe empregando o dióxido de carbono como solvente foi simulado neste trabalho baseado nas condições operacionais iniciais de Riha e Brunner (2000) e de Fiori *et al.*, (2014).

As simulações foram realizadas empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com as regras de mistura RK-Aspen com dois parâmetros, do aplicativo Aspen Properties, com a matriz de parâmetros de interação binária determinada previamente neste trabalho, a partir de dados experimentais publicados na literatura dos respectivos subsistemas binários.

Na Tabela 13, estão apresentadas as condições operacionais implantadas no Aspen Hysys e nas Tabelas 14a e 14b, consta uma representação da matriz de parâmetros de interação binária:

Tabela 13 - Condições operacionais das simulações (óleo de peixe).

Riha e Brunner (2000) (experimental)		Fiori <i>et al.</i> , (2014) (simulado)	
P= 145 bar T= 333 K		P=140 bar T=333 K	
Alimentação (F) = 2,4 kg/h Solvente (S)= 303 kg/h		Alimentação (F) = 4,2 kg/h Solvente (S)= 297 kg/h	
P8		P1	
Composição (% massa)		Composição (% massa)	
eC-14 =8,38		eC-14 =6,47	
eC-16=33,73		eC-16=26,91	
eC-18=22,26		eC-18=20,90	
eC-20=21,23		eC-20=24,02	
eC-22=14,40		eC-22=21,71	
N estágios=10		N estágios=10	
		Alimentação (F) = 4,2 kg/h S/F= 70, 90, 110, 130	
		Composição (% massa)	
		eC-14 =6,21	
		eC-16=29,39	
		eC-18=46,37	
		eC-20=9,72	
		eC-22=8,35	
		N estágios=10	

Tabela 14a - Matriz de parâmetros de interação para o sistema óleo de peixe/dióxido de carbono: Kij.

SUBST.	CO ₂	eC-14	eC-16	eC-18:1	eC-20:5	eC-22:6
CO ₂		0,049162	0,039812	0,064623	0,057902	0,062765
eC-14	0,049162		X	X	X	X
eC-16	0,039812	X		X	X	X
eC-18:1	0,064623	X	X		X	X
eC-20:5	0,057902	X	X	X		X
eC-22:6	0,062765	X	X	X	X	

Tabela 14b - Matriz de parâmetros de interação para o sistema óleo de peixe/dióxido de carbono: lij.

SUBST.	CO₂	eC-14	eC-16	eC-18:1	eC-20:5	eC-22:6
CO₂		0,004959	0,011895	0,021884	0,004101	0,042516
eC-14	0,004959		X	X	X	X
eC-16	0,011895	X		X	X	X
eC-18:1	0,021884	X	X		X	X
eC-20:5	0,004101	X	X	X		X
eC-22:6	0,042516	X	X	X	X	

5.4.3 Estudo da Separação do Etanol de Solução Aquosa

O projeto do processo de separação da mistura modelo solução aquosa de etanol, empregando o dióxido de carbono como solvente foi simulado neste trabalho baseado nas condições operacionais iniciais de Budich e Brunner (2003) e de Pieck *et al.*, (2015).

As simulações foram realizadas empregando a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), com as regras de mistura RK-Aspen com dois parâmetros, do aplicativo Aspen Properties, com a matriz de parâmetros de interação binária determinada previamente neste trabalho, a partir de dados experimentais publicados na literatura dos respectivos subsistemas binários.

Nas Tabela 15a e 15b, consta uma representação da matriz de parâmetros de interação binária. Nas Tabelas 16 e 17 estão apresentadas as condições operacionais implantadas no Aspen Hysys.

Tabela 15a - Matriz de parâmetros de interação para o sistema solução aquosa: Kij.

Substância	CO₂	Etanol	Água
CO₂		0,086886	0,201766
Etanol	0,086886		X
Água	0,201766	X	

Tabela 15b - Matriz de parâmetros de interação para o sistema solução aquosa: lij.

Substância	CO ₂	Etanol	Água
CO ₂		0,008985	0,182062
Etanol	0,008985		X
Água	0,182062	X	

Tabela 16 - Condições operacionais das simulações (solução aquosa).

Budich e Brunner (2003)	Budich (1999)
Rafinado máximo 0,1% em massa de etanol (calculado método Ponchon-Savarit)	
P= 100 bar	P=100 bar
T= 333K	T=333
	S/F=15
Composição (% massa)	Composição (% massa)
etanol =10	etanol =20 e 35
N estágios=10 e 20	N estágios=10 e 20

Tabela 17 - Condições operacionais das simulações (solução aquosa).

Solução aquosa P=101 bar T=333 K (Pieck <i>et al.</i>, 2015)					
Equipamento	Simulação	S/F	F (kg/h)	Composição F (% massa)	S (kg/h)
Laboratório altura=2m	1	68	0,176	etanol=11,11	12
	2	31,5	0,381	etanol=38,70	12
	3	10,1	1,191	etanol=38,90	12
Piloto altura=4m	4	47,3	0,528	etanol=37%	25
	5	10,4	5,065	etanol=37,50	52,6
Industrial altura=8m	6	41,3	9,627	etanol=39,80	398
	7	26	11,71	etanol=39,80	142

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados será descrita fazendo uma avaliação da correlação e predição de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários de ésteres etílicos e metílicos, ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe, biocompostos e misturas aquosas, componentes minoritários de óleos vegetais, obtidos da literatura, com as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR), as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson Modificadas e a Redlich-Kwong-Aspen através dos programas EDEFash, PE e da interface Aspen Properties e, além de apresentar as simulações do processo de fracionamento em coluna de multiestágios em contracorrente do óleo de peixe e do etanol de uma solução aquosa modelo utilizando o dióxido de carbono supercrítico como solvente no simulador de processos Aspen Hysys.

6.1 Correlação de Dados de Equilíbrio de Fases

Os valores dos parâmetros de interação binária, ajustados para as equações de estado de SRK, PR, as SRK e PR Modificadas e a Redlich-Kwong-Aspen, combinadas com as regras de mistura de van der Waals quadrática, com 2 parâmetros de interação binária, e Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP), com 2 e 3 parâmetros, Kwak-Mansori 1 (KM1), com 3 parâmetros, RK-Aspen, com 2 e 4 parâmetros, as funções objetivo (FO) e os erros médios absolutos para as fases líquida (Δx) e vapor (Δy), estão apresentados nas Tabelas 18 a 45 de acordo com cada programa empregado no ajuste. A representação dos símbolos dos parâmetros de interação binária corresponde à descrição mostrada na tabela 5 e a denominação MKP2 representa a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz com 2 parâmetros de interação binária e MKP3 com 3 parâmetros.

6.1.1 Sistemas binários de CO₂/ Ésteres etílicos e CO₂/ Ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe

As Tabelas 18 a 32 apresentam os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com as equações de estado cúbicas, regras de mistura e programa empregado para os sistemas binários de ésteres etílicos e ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe.

Tabela 18 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	F.O.
eC6-0	308,2	0,032178	-0,005057	0,9385	-0,004132	-0,065929	1,2051
	318,2	0,017887	-0,028798	0,2321	0,011748	-0,049391	0,6393
	328,2	0,022567	-0,003468	0,4709	0,015112	-0,028493	0,7044
eC8-0	308,2	0,018776	-0,044927	3,7235	0,028183	-0,042174	4,7665
	318,2	0,012609	-0,035324	2,3283	0,010973	-0,050048	3,2662
	328,2	0,055532	0,034404	2,6930	0,075499	0,034400	2,6935
eC10-0	308,2	0,041142	-0,020253	6,0147	0,047860	-0,021031	6,7889
	318,2	0,023863	-0,034962	5,1015	0,029367	-0,038956	6,1037
	328,2	0,061456	0,025163	4,6558	0,038026	-0,018792	5,2786
eC12-0	308,15	0,064668	0,010836	6,9027	0,082317	0,023509	7,3966
	318,15	0,057058	0,001586	5,6920	0,078932	0,015829	7,2068
	328,15	0,053309	-0,004125	5,9405	0,073280	0,009797	4,1263
eC14-0	313,15	0,046928	0,004238	0,5537	0,051634	0,006732	0,9937
	323,15	0,043085	0,000613	1,6137	0,049162	0,004959	1,8993
	333,15	0,043072	0,009805	1,6857	0,055189	0,015223	1,3371
eC16-0	313,15	0,042477	0,022414	3,1873	0,039969	0,008272	2,0505
	323,15	0,035002	0,012507	0,7529	0,039812	0,011895	0,7596
	333,15	0,038566	0,028338	0,8505	0,044096	0,026315	0,9423
eC18-0 ^a	313,15	0,060672	0,037401	1,7761	0,068962	0,035894	1,4407
	323,15	0,060561	0,027491	1,8916	0,069041	0,025332	1,3193
	333,15	0,061663	0,028222	1,4479	0,069783	0,025931	0,9375
eC18-0 ^b	313,15	0,057601	0,017831	0,0042	0,067271	0,016522	0,0043
	323,15	0,059154	0,022285	0,0011	0,069232	0,021754	0,0012
	333,15	0,059612	0,020311	0,0003	0,069816	0,018581	0,0003

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*, 1999/ (eC18-0)^b - Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 19 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para as equações de estado PR e SRK modificadas com a regra de mistura KM1 no programa EDEflash.

Sistemas: CO ₂ +	T(K)	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO
eC6-0	308,2	-0,042152	-0,299271	0,169983	0,6697	-0,045138	-0,316852	0,164361	1,2261
	318,2	-0,036103	-0,270858	0,162610	0,2458	-0,037138	-0,294637	0,163982	0,6576
	328,2	-0,038039	-0,239131	0,155244	0,4915	-0,042668	-0,265971	0,151303	0,7353
eC8-0	308,2	-0,073316	-0,364317	0,180853	3,7754	0,033525	-0,369252	0,346676	4,7883
	318,2	-0,078605	-0,341083	0,171806	4,3016	-0,071099	-0,356236	0,183483	5,1468
	328,2	-0,189980	-0,250565	-0,065843	2,3400	-0,074928	-0,291399	0,153404	2,7319
eC10-0	308,2	-0,237897	-0,377156	-0,048935	6,2548	-0,100972	-0,381637	0,178449	6,8609
	318,2	-0,116821	-0,413231	0,182803	4,9814	-0,111308	-0,410209	0,184150	6,1395
	328,2	-0,115177	-0,388171	0,180714	3,9934	-0,271156	-0,396847	-0,046124	5,2466
eC12-0	308,15	-0,129113	-0,427752	0,166101	5,7002	-0,173361	-0,405311	0,090414	6,4929
	318,15	-0,139399	-0,423423	0,155396	4,7252	-0,139713	-0,420590	0,155767	5,4686
	328,15	-0,145312	-0,420677	0,155412	3,3844	-0,151917	-0,436112	0,154098	4,1592
eC14-0	313,15	-0,152576	-0,434633	0,171410	0,5537	-0,186173	-0,406392	0,105104	0,0662
	323,15	0,153044	0,359711	0,177100	1,6315	0,180526	-0,344028	0,122782	1,5471
	333,15	-0,164081	-0,399316	0,173699	1,1806	-0,201126	-0,395291	0,102077	0,8456
eC16-0	313,15	-0,165729	-0,374908	0,203416	0,8380	-0,163582	-0,364518	0,204830	0,7353
	323,15	-0,138609	-0,418061	0,239526	0,5158	-0,135504	-0,386122	0,242949	0,3957
	333,15	-0,108879	-0,389869	0,288838	0,5260	-0,104814	-0,381618	0,290491	0,4764
eC18-0 ^a	313,15	-0,197681	-0,474762	0,193712	0,6590	-0,194299	-0,398000	0,199212	0,5821
	323,15	-0,198842	-0,413171	0,199499	0,4661	-0,198158	-0,396348	0,200916	0,4668
	333,15	-0,204085	-0,407727	0,199166	0,3192	-0,203623	-0,394712	0,200250	0,3391
eC18-0 ^b	313,15	-0,200111	-0,473725	0,193487	0,0032	-0,200451	-0,456413	0,194799	0,0033
	323,15	-0,202377	-0,464268	0,194789	0,0010	-0,202922	-0,447277	0,196101	0,0013
	333,15	-0,206264	-0,464441	0,194735	0,0007	-0,206916	-0,447251	0,196076	0,0014

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*, 1999/ (eC18-0)^b - Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 20 - Erros médios absolutos determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE de PR e SRK (Modificadas) e, PR e SRK combinadas com as Regras de Mistura Quadrática e KM1.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson		Peng-Robinson (MOD.)		Soave-Redlich-Kwong		Soave-Redlich-Kwong (MOD.)	
		QUAD		KM1		QUAD		KM1	
		Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)
eC6-0	308,2	1,2863	0,0251	4,4478	0,0133	0,0555	0,0201	5,7242	0,0201
	318,2	2,2621	0,0111	2,3134	0,0121	0,0380	0,0205	3,8455	0,0211
	328,2	0,5899	0,0342	0,8485	0,0342	0,0220	0,0372	2,2271	0,0384
eC8-0	308,2	5,7801	0,0176	5,4343	0,0188	0,0644	0,0177	5,0300	0,0222
	318,2	3,8743	0,0155	3,6342	0,0161	0,0566	0,0164	5,0566	0,0185
	328,2	0,8412	0,0232	2,4333	0,0213	0,0073	0,0199	1,1521	0,0201
eC10-0	308,2	3,3209	0,0155	4,0636	0,0166	0,0345	0,0177	3,6113	0,0177
	318,2	6,8931	0,0123	4,6987	0,0134	0,0524	0,0154	5,1967	0,0156
	328,2	0,7914	0,0154	2,5469	0,0141	0,0249	0,0151	5,4569	0,0134
eC12-0	308,15	4,3307	0,0081	3,5455	0,0089	4,2668	0,0091	3,3155	0,0091
	318,15	3,3031	0,0099	3,1443	0,0077	4,8859	0,0112	3,6154	0,0088
	328,15	6,4188	0,0212	2,8142	0,0079	4,4638	0,0073	4,9542	0,0076
eC14-0	313,15	3,7711	-	1,6292	-	5,2078	-	1,1828	-
	323,15	4,8093	-	4,3729	-	6,6301	-	3,7831	-
	333,15	4,3433	-	3,9326	-	4,3838	-	2,2291	-
eC16-0	313,15	1,7299	-	4,9785	-	1,7466	-	4,6264	-
	323,15	4,5092	-	1,6595	-	4,4814	-	2,6031	-
	333,15	4,3558	-	3,1679	-	4,4449	-	3,2469	-
eC18-0 ^a	313,15	2,6212	-	1,5789	-	2,5535	-	3,6934	-
	323,15	1,9821	-	2,9001	-	1,7661	-	2,8291	-
	333,15	1,9071	-	2,5159	-	1,9316	-	2,3024	-
eC18-0 ^b	313,15	0,7177	-	0,6414	-	0,7278	-	0,6116	-
	323,15	0,3772	-	0,3223	-	0,3751	-	0,3243	-
	333,15	0,1871	-	0,2501	-	0,1922	-	0,3421	-

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*,1999/ (eC18-0)^b -Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 21 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	F.O.
eC6-0	308,2	0,001249	-0,049509	1,3374	-0,002673	-0,064501	1,5580
	318,2	0,018961	-0,028213	0,8764	0,013401	-0,048382	1,1261
	328,2	0,023516	-0,003353	0,9137	0,017072	-0,027064	1,0086
eC8-0	308,2	0,018776	-0,044932	1,8914	0,028184	-0,042172	2,0110
	318,2	0,012609	-0,035317	1,5548	0,010971	-0,050051	1,6910
	328,2	0,055526	0,034402	1,3823	0,075504	0,034403	1,4695
eC10-0	308,2	0,041141	-0,020251	2,1312	0,047862	-0,021032	2,1964
	318,2	0,023857	-0,034957	1,8727	0,029371	-0,038961	1,9761
	328,2	0,061458	0,025163	1,7374	0,038035	-0,018793	1,7751
eC12-0	308,15	0,064668	0,010842	0,2936	0,082312	0,023512	0,4403
	318,15	0,057061	0,001591	0,2427	0,078931	0,015834	0,3194
	328,15	0,053308	-0,004131	0,3138	0,073284	0,009795	0,2501
eC14-0	313,15	0,046927	0,004238	0,3058	0,051634	0,006732	0,3128
	323,15	0,043084	0,000613	0,3059	0,049162	0,004959	0,3113
	333,15	0,043072	0,009805	0,3177	0,055189	0,015223	0,3516
eC16-0	313,15	0,042477	0,022414	0,4128	0,039969	0,008272	0,3411
	323,15	0,035002	0,012507	0,3399	0,039812	0,011895	0,3518
	333,15	0,038566	0,028338	0,3595	0,044096	0,026315	0,3763
eC18-0 ^a	313,15	0,082341	0,055661	0,6841	0,084455	0,003299	0,7911
	323,15	0,072203	0,053832	0,5342	0,077771	0,034145	0,4928
	333,15	0,072842	0,048731	0,5234	0,069344	0,032951	0,5202
eC18-0 ^b	313,15	0,058813	0,019674	0,4019	0,068823	0,019752	0,4066
	323,15	0,058821	0,019701	0,3145	0,070399	0,023376	0,3032
	333,15	0,060384	0,020252	0,2344	0,070712	0,018701	0,2223

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*, 1999/ (eC18-0)^b - Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 22 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	λ_{ij}	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	F.O.
eC6-0	308,2	0,038562	0,016072	1,4620	0,088812	0,122032	1,6013
	318,2	0,042952	0,014981	0,9671	0,083981	0,099691	1,1642
	328,2	0,030161	0,011793	0,9122	0,060011	0,053804	1,0161
eC8-0	308,2	0,086784	0,088872	1,9080	0,091853	0,087381	2,0236
	318,2	0,073412	0,087833	1,5643	0,093941	0,118912	1,7080
	328,2	0,028914	0,008301	1,4655	0,031742	0,003463	1,4086
eC10-0	308,2	0,076065	0,050642	2,1353	0,083231	0,052831	2,2004
	318,2	0,088621	0,096021	1,8827	0,099884	0,105094	1,9865
	328,2	0,045683	-0,004204	1,7214	0,049241	0,013935	1,7852
eC12-0	308,15	0,049492	-0,015052	0,2306	0,064283	0,004212	0,6452
	318,15	0,070521	0,018061	0,4350	0,074423	0,010973	0,3930
	328,15	0,050743	-0,003177	0,5380	0,073281	0,009791	0,2501
eC14-0	313,15	0,034458	0,020666	0,3055	0,053271	0,157046	0,3206
	323,15	0,040382	0,004509	0,3054	0,045948	0,002106	0,3177
	333,15	0,048480	0,015388	0,3171	0,563749	0,020728	0,3237
eC16-0	313,15	0,030941	0,015314	0,4227	0,030793	-0,016191	0,3568
	323,15	0,028858	-0,009458	0,4191	0,042198	0,006640	0,4394
	333,15	0,007598	-0,045269	0,3378	0,031945	0,002288	0,3816
eC18-0 ^a	313,15	0,044863	-0,047272	0,7480	0,049308	-0,057742	0,7203
	323,15	0,050452	-0,040341	0,6953	0,073369	-0,014700	0,6745
	333,15	-0,004913	-0,138393	0,6350	0,057751	-0,043955	0,6724
eC18-0 ^b	313,15	0,011564	-0,076601	0,4127	0,023454	-0,074691	0,4180
	323,15	0,006341	-0,090782	0,3672	0,021988	-0,076566	0,3724
	333,15	0,003072	-0,096112	0,2384	0,024361	-0,080365	0,2986

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*, 1999/ (eC18-0)^b - Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 23 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas: CO ₂ +	T(K)	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO
eC6-0	308,2	-0,452092	-0,339492	-0,662701	1,1921	-0,789842	-0,574723	-1,188132	1,3238
	318,2	-0,274213	-0,213831	-0,440642	0,8164	-0,468511	-0,356142	-0,741771	0,9744
	328,2	0,144133	0,070654	0,182103	0,8986	0,035002	-0,015284	0,022893	1,0104
eC8-0	308,2	-0,551312	-0,368921	-0,843431	1,8154	-0,949683	-0,598701	-1,500571	1,8894
	318,2	-0,547841	-0,331732	-0,872102	1,5757	-0,575812	-0,370172	-0,945233	1,6291
	328,2	0,164562	0,073821	0,205651	1,4001	0,156084	0,065021	0,198744	1,3977
eC10-0	308,2	-0,426931	-0,247153	-0,741722	2,1054	-0,886001	-0,471604	-1,517921	2,1354
	318,2	-0,421212	-0,249731	-0,724863	1,8372	-1,049394	-0,559853	-1,788194	1,8893
	328,2	0,046302	0,004072	-0,004891	1,7205	0,055943	-0,010301	0,029482	1,7758
eC12-0	308,15	0,144241	0,073401	0,080712	0,1388	0,138892	0,053842	0,082221	0,5052
	318,15	0,071011	0,011012	0,016201	0,1868	0,085301	0,012521	0,025296	0,2125
	328,15	0,139823	0,050101	0,110631	0,3401	0,135472	0,030302	0,134261	0,3983
eC14-0	313,15	0,079730	0,013576	0,057725	0,3086	0,071824	0,010741	0,035173	0,3125
	323,15	0,065101	0,010781	0,037183	0,3048	0,064841	0,007139	0,031650	0,3132
	333,15	0,088397	0,023592	0,076196	0,3149	0,059359	0,007968	0,022536	0,3198
eC16-0	313,15	0,054902	0,031851	0,019151	0,4373	0,081934	0,027756	0,073017	0,3626
	323,15	0,047463	0,035111	0,017792	0,4194	0,105151	0,039067	0,125995	0,3789
	333,15	0,110098	0,051684	0,133992	0,3672	0,071779	0,027661	0,040553	0,3932
eC18-0 ^a	313,15	0,044812	0,000253	-0,047312	0,7458	0,048633	0,037888	-0,056566	0,6014
	323,15	0,049653	0,021221	-0,040201	0,5827	0,077586	0,033823	-0,022821	0,6317
	333,15	-0,009861	0,024022	-0,138673	0,5237	0,048565	0,009055	-0,056565	0,5844
eC18-0 ^b	313,15	0,027664	0,008991	-0,052312	0,4016	0,028922	0,006031	-0,068153	0,4052
	323,15	0,004313	0,003634	-0,093813	0,2985	0,022741	0,005554	-0,080401	0,3014
	333,15	0,251451	0,086811	0,320952	0,2309	0,022929	0,002942	-0,082213	0,2235

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*, 1999/ (eC18-0)^b - Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 24 - Erros médios absolutos determinados pelo programa PE, empregando as EDE de PR e SRK, combinadas com as Regras de Mistura Quadrática, MKP2 e MKP3.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson						Soave-Redlich-Kwong					
		QUAD		MKP2		MKP3		QUAD		MKP2		MKP3	
		Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)
eC6-0	308,2	4,3031	0,0132	2,0182	0,0221	1,923	0,012	5,4998	0,0201	5,1953	0,0231	5,499	0,0201
	318,2	2,2652	0,0112	1,1781	0,0192	0,739	0,014	3,7841	0,0202	3,6832	0,0242	3,784	0,0203
	328,2	0,6819	0,0375	0,7973	0,0373	1,362	0,034	2,1182	0,0391	2,0821	0,0391	2,118	0,0392
eC8-0	308,2	5,6673	0,0172	5,0181	0,0191	3,780	0,016	5,6263	0,0223	4,9182	0,0234	3,876	0,0182
	318,2	3,8921	0,0165	3,9122	0,0154	1,857	0,019	5,3901	0,0171	4,9734	0,0192	2,612	0,0191
	328,2	1,4382	0,0192	1,3734	0,0242	1,263	0,021	2,6902	0,0224	1,2301	0,0193	1,410	0,0192
eC10-0	308,2	3,4411	0,0153	3,0831	0,0151	0,0152	0,015	3,5596	0,0171	3,0352	0,0171	0,0142	0,0163
	318,2	4,4689	0,0134	4,1582	0,0132	0,0197	0,013	5,0552	0,0151	4,3885	0,0162	0,0172	0,0142
	328,2	1,1461	0,0157	0,7781	0,0151	0,0030	0,014	2,4362	0,0154	1,5642	0,0163	0,0250	0,0151
eC12-0	308,15	0,8152	0,0083	0,4895	0,0085	3,749	0,0089	1,9731	0,0091	0,6312	0,0091	2,5826	0,0092
	318,15	0,5602	0,0071	1,9512	0,0071	0,3522	0,0074	0,8617	0,0095	1,5885	0,0095	0,3753	0,0092
	328,15	1,1473	0,0057	0,8353	0,0062	1,3414	0,0109	0,6488	0,0143	1,1772	0,0123	1,5792	0,0124
eC14-0	313,15	1,9324	-	1,9355	-	2,0347	-	2,2252	-	2,1330	-	2,1482	-
	323,15	1,8519	-	1,8616	-	1,9993	-	2,1133	-	2,2968	-	2,1651	-
	333,15	1,7514	-	1,8516	-	1,9526	-	2,4044	-	2,1595	-	2,0976	-
eC16-0	313,15	2,3347	-	2,5687	-	3,2431	-	1,8479	-	2,0174	-	2,1088	-
	323,15	1,3503	-	2,2697	-	2,5187	-	1,6417	-	2,5245	-	1,8998	-
	333,15	1,8715	-	1,6039	-	2,2975	-	2,1802	-	2,1252	-	2,2309	-
eC18-0 ^a	313,15	5,3934	-	7,2632	-	7,2113	-	8,3932	-	6,6624	-	4,2921	-
	323,15	3,9321	-	7,7124	-	4,7121	-	3,4101	-	7,3213	-	5,6711	-
	333,15	3,5331	-	5,0424	-	3,4743	-	3,5121	-	6,7943	-	4,8731	-
eC18-0 ^b	313,15	0,7643	-	0,7801	-	0,7521	-	0,7743	-	0,7812	-	0,7712	-
	323,15	0,4323	-	0,6221	-	0,3990	-	0,3925	-	0,7121	-	0,3741	-
	333,15	0,1842	-	0,1908	-	0,2002	-	0,1901	-	0,3854	-	0,1908	-

(eC18-0)^a - Crampon *et al.*, 1999/ (eC18-0)^b -Brandalize *et al.*, 2014.

Tabela 25 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	F.O.
eC18-0 ^c	313,15	0,065922	0,033284	0,3169	0,075092	0,027223	0,3295
	323,15	0,070774	0,062061	0,3435	0,078347	0,060398	0,3517
	333,15	0,072940	0,040670	0,4421	0,077107	0,025022	0,5048
eC18-1 ω 9	313,15	0,070058	0,085779	2,1231	0,077772	0,049746	2,2741
	323,15	0,056927	0,019972	0,2532	0,064623	0,021884	0,3924
	333,15	0,073469	0,019984	1,7312	0,089102	0,013418	1,7241
eC18-2 ω 6	313,15	0,067521	0,087403	2,1824	0,076213	0,060365	2,3312
	323,15	0,048822	0,029032	0,1901	0,053359	0,028726	0,3421
	333,15	0,082151	-0,002114	1,8830	0,077324	0,036137	1,7534
eC20-5 ω 3 ¹	313	0,070918	0,048327	1,3014	0,070892	0,048246	6,1901
	333	0,054014	0,091923	2,1103	0,070923	0,070402	2,4101
eC20-5 ω 3 ²	313,15	0,051001	0,025987	2,2212	0,051929	0,044894	2,3031
	323,15	0,052724	0,026813	1,7113	0,057902	0,004101	1,7901
	333,15	0,053168	0,027812	1,0212	0,058868	0,000653	1,2743
eC22-6 ω 3 ¹	313	0,053183	0,027814	3,0321	0,065202	0,031818	3,1941
	333	0,057902	0,024111	3,3201	0,070394	0,099957	5,2724
eC22-6 ω 3 ²	313,15	0,064843	0,008514	0,7510	0,090618	0,006421	0,9342
	323,15	0,060782	0,058251	0,2643	0,062765	0,042516	0,3805
	333,15	0,059501	0,040464	0,2615	0,067442	0,032973	0,2602

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*, 1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*, 2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*, 1989.

Tabela 26 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP2.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			Soave-Redlich-Kwong		
		k_{ij}	λ_{ij}	F.O.	k_{ij}	λ_{ij}	F.O.
eC18-0 ^c	313,15	-0,026615	-0,153829	0,3131	-0,009573	-0,142784	0,3023
	323,15	-0,016399	-0,130582	0,4934	-0,038867	-0,195271	0,4104
	333,15	-0,018025	-0,136887	0,4682	-0,041836	-0,208942	0,4098
eC18-1 ω 9	313,15	0,042814	0,058701	2,5243	0,077772	0,049746	2,2732
	323,15	0,048056	-0,011539	0,4008	0,040713	-0,049260	0,3986
	333,15	0,050704	0,045812	1,8031	0,089102	0,013418	1,7221
eC18-2 ω 6	313,15	0,018768	0,097789	2,6045	0,076213	0,060365	2,3342
	323,15	0,003372	-0,070518	0,3474	0,008292	-0,079677	0,3477
	333,15	0,079048	0,011129	1,8523	0,077324	0,036137	1,7531
eC20-5 ω 3 ¹	313	0,029953	-0,039971	3,5341	0,070892	0,048246	6,1948
	333	-0,042001	-0,170782	5,5898	0,070923	0,070402	2,4138
eC20-5 ω 3 ²	313,15	-0,020874	-0,170453	2,9631	0,051929	0,044894	2,3002
	323,15	-0,055032	-0,185501	1,6999	0,057902	0,004101	1,7867
	333,15	-0,063384	-0,200372	0,9551	0,058868	0,000653	1,2686
eC22-6 ω 3 ¹	313	-0,039153	-0,170461	5,0008	0,065202	0,031818	3,1969
	333	-0,041021	-0,170976	2,9508	0,070394	0,099957	5,2765
eC22-6 ω 3 ²	313,15	-0,027013	-0,137062	0,2861	0,090618	0,006421	0,9280
	323,15	-0,136851	-0,340704	0,2592	0,062765	0,042516	0,3771
	333,15	-0,065493	-0,214452	0,2617	0,067442	0,032973	0,2633

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*, 1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*, 2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*, 1989.

Tabela 27 - Erros médios absolutos determinados pelo programa PE, empregando as EDE de PR e SRK, combinadas com as Regras de Mistura Quadrática, MKP2.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
		QUAD		MKP2		QUAD		MKP2	
		Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)
eC18-0 ^c	313,15	1,0274	0,1463	0,9714	0,1705	1,2106	0,0913	0,9274	0,1178
	323,15	1,3140	0,1019	1,9175	0,2607	1,3414	0,1385	1,5510	0,0957
	333,15	2,3274	0,1135	2,0603	0,1826	2,8061	0,1037	1,7302	0,1215
eC18-1ω9	313,15	4,4731	0,0901	6,4121	0,2131	3,0812	0,0714	3,7514	0,1825
	323,15	0,7552	0,1374	1,9890	0,2610	0,7321	0,0883	2,6098	0,1340
	333,15	7,1721	0,1431	4,1921	0,1634	1,6643	0,1801	3,5841	0,1901
eC18-2ω6	313,15	4,4713	0,0901	5,0541	0,1124	3,0821	0,0714	1,8301	0,1424
	323,15	0,4582	0,1231	1,6090	0,1827	0,5072	0,2463	1,4101	0,1959
	333,15	7,1721	0,1441	6,3642	0,2153	1,6615	0,1821	5,3534	0,1901
eC20-5ω3 ¹	313	3,8084	0,2426	1,7077	0,6939	1,8303	0,1949	4,4235	0,2274
	333	3,6628	0,0895	3,6628	0,0895	2,9526	0,2258	2,4651	0,0545
eC20-5ω3 ²	313,15	0,5462	0,1655	9,1249	0,7668	2,4425	0,1160	0,6023	0,2315
	323,15	0,7589	0,0295	0,5875	0,0226	1,0231	0,0425	0,8456	0,0396
	333,15	0,4504	0,0340	0,2958	0,0218	0,7712	0,0612	0,6345	0,0571
eC22-6ω3 ¹	313	1,5050	0,7147	4,1232	0,1858	2,7672	0,1992	1,0330	0,6594
	333	1,6384	0,3879	1,6943	0,2996	1,6299	0,1740	4,3507	0,1633
eC22-6ω3 ²	313,15	6,3701	0,1975	0,7358	0,1219	11,8051	0,4015	9,4892	0,1046
	323,15	0,3468	0,0881	0,3980	0,0522	1,0955	0,0572	0,8786	0,0896
	333,15	0,3163	0,0371	0,3167	0,0323	0,3292	0,0962	0,3201	0,0647

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*, 1989/ (eC20-5ω3)¹ e (eC22-6ω3)¹ - Chang *et al.*, 2005/ (eC20-5ω3)² e (eC22-6ω3)² - Bharath *et al.* 1989.

Tabela 28 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR Modificada e SRK Modificada, combinada com a Regra de Mistura KM1.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	F.O.
eC18-0 ^c	313,15	-0,196242	-0,382363	0,120532	1,5432	-0,198242	-0,382361	0,121243	1,7751
	323,15	-0,201931	-0,369547	0,120858	0,7945	-0,203731	-0,351684	0,121883	0,9889
	333,15	-0,207702	-0,35931	0,121757	1,4009	-0,210101	-0,340492	0,122714	1,6867
eC18-1 ω 9	313,15	-	-	-	-	-	-	-	-
	323,15	-	-	-	-	-	-	-	-
	333,15	-	-	-	-	-	-	-	-
eC18-2 ω 6	313,15	-0,077981	-0,339012	0,125232	28,1309	-0,093582	-0,339014	0,125211	28,1512
	323,15	-0,330142	-0,514753	0,110387	3,7154	-0,110284	-0,350152	0,122274	29,5613
	333,15	-0,339991	-0,536772	0,110618	4,5434	-0,346323	-0,508021	0,111012	5,0621
eC20-5 ω 3 ¹	313	-0,273982	-0,363066	0,120858	13,2162	-0,285623	-0,359704	0,120983	12,3787
	333	-0,296704	-0,386887	0,119449	11,5665	-0,308231	-0,393404	0,118932	10,8262
eC20-5 ω 3 ²	313,15	-0,305742	-0,569134	-0,305738	2,9809	-0,307134	-0,533739	0,109531	2,8683
	323,15	-0,309748	-0,553785	-0,309747	1,7001	-0,312676	-0,524614	0,110873	2,0012
	333,15	-0,313114	-0,546048	0,109417	0,8709	-0,318039	-0,503693	0,111242	1,0780
eC22-6 ω 3 ¹	313	-0,332286	-0,411767	0,118083	10,5791	-0,340484	-0,424673	0,117351	9,7779
	333	-0,328681	-0,374934	0,119538	11,1380	-0,341392	-0,387778	0,118723	11,3231
eC22-6 ω 3 ²	313,15	-0,359768	-0,472222	0,115124	5,5717	-0,318946	-0,358129	0,121141	7,8009
	323,15	-0,352513	-0,617798	0,106623	1,5128	-0,365132	-0,522027	0,111821	2,2010
	333,15	-0,359076	-0,630456	0,104012	0,8454	-0,365263	-0,585984	0,106412	0,8345

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*,1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*,2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*,1989.

OBS: Para o sistema CO₂/Etil oleato (eC18-1 ω 9), não houve a convergência para a regra de mistura KM1.

Tabela 29 - Matriz de parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa PE, empregando as EDE PR e SRK, combinada com a Regra de Mistura MKP3.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
		k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	F.O.
eC18-0 ^c	313,15	0,079295	0,026416	0,023549	0,3958	0,003897	0,000109	-0,119951	0,3389
	323,15	-0,013675	0,035163	-0,143673	0,3507	-0,040917	0,006447	-0,198282	0,3676
	333,15	0,011505	0,019199	-0,113858	0,4927	-0,040908	-0,009826	-0,198816	0,4632
eC18-1 ω 9	313,15	0,058174	0,083368	0,019936	2,1234	0,008213	0,035392	0,119519	2,1131
	323,15	0,045469	0,014812	-0,021934	0,2821	0,043164	0,041742	-0,041532	0,3943
	333,15	0,026013	0,001138	0,091116	1,7742	0,089913	0,010412	0,014424	1,6754
eC18-2 ω 6	313,15	0,013048	0,075163	0,090642	2,1982	0,016923	0,036814	0,102815	2,1968
	323,15	0,000161	0,012202	-0,080478	0,1924	0,008261	0,000999	-0,079675	0,3342
	333,15	0,077487	0,007951	0,010001	1,8142	0,057437	0,006652	0,058213	1,7145
eC20-5 ω 3 ¹	313	-0,701304	-0,178021	-1,288204	4,0801	-0,028786	0,007432	-0,158371	0,9253
	333	-0,023869	0,027753	-0,150442	6,8971	-0,024016	0,027854	-0,151443	14,6327
eC20-5 ω 3 ²	313,15	0,038526	0,025214	-0,022969	2,2236	0,048802	0,014221	-0,011814	2,2745
	323,15	0,039541	0,023272	-0,022766	1,7089	-0,677012	-0,178014	-1,288201	1,7350
	333,15	-0,392912	-0,079953	-0,769011	0,8613	-0,384843	-0,071816	-0,768614	1,4290
eC22-6 ω 3 ¹	313	-0,683401	-0,198284	-0,126079	4,2077	-0,384842	-0,071835	-0,767786	3,1969
	333	-0,040722	0,020001	-0,173478	2,7778	-0,027927	0,019784	-0,176739	3,3148
eC22-6 ω 3 ²	313,15	0,023231	0,071883	-0,167291	0,9618	0,124901	0,065387	-0,028163	1,1471
	323,15	0,063624	0,058914	0,004954	0,2603	-0,121021	0,162387	-0,367269	0,3738
	333,15	0,073172	0,044752	0,023483	0,2600	0,071279	0,034269	0,006665	0,2651

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*,1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*,2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*,1989.

Tabela 30 - Erros médios absolutos determinados pelo programa EDEflash e PE, empregando as EDE de PR e SRK (Modificadas) e, PR e SRK combinadas com as Regras de Mistura KM1 e MKP3.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson (MOD.)		Peng-Robinson		Soave-Redlich-Kwong (MOD.)		Soave-Redlich-Kwong	
		KM1		MKP3		KM1		MKP3	
		Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)	Δx (%)	Δy (%)
eC18-0 ^c	313,15	1,8123	0,0671	1,7229	0,1739	1,9019	0,0501	1,1950	0,1173
	323,15	3,0232	0,0301	1,3222	0,1057	2,9394	0,0309	1,5088	0,0932
	333,15	2,5334	0,0421	3,2845	0,1308	2,2746	0,0501	2,0257	0,1156
eC18-1ω ⁹	313,15	-	-	3,2341	0,0991	-	-	1,7354	0,0826
	323,15	-	-	1,1652	0,1091	-	-	1,8924	0,2141
	333,15	-	-	3,4414	0,1905	-	-	1,8134	0,2178
eC18-2ω ⁶	313,15	35,1801	0,3586	4,8058	0,0901	38,476	0,3509	2,7121	0,0716
	323,15	4,5001	0,3689	0,5344	0,0973	38,29	0,4943	1,3021	0,1999
	333,15	5,8325	0,1511	5,5924	0,1443	5,1054	0,1767	3,1843	0,1331
eC20-5ω ³ ¹	313	3,4836	0,4454	1,3314	0,2154	2,7446	0,4278	0,5923	0,2628
	333	2,7629	0,3929	2,9860	0,1257	2,2627	0,3661	1,8585	0,0771
eC20-5ω ³ ²	313,15	4,5545	0,5265	0,7452	0,1836	4,2551	0,4557	0,4967	0,1325
	323,15	3,6661	0,1234	0,7673	0,0283	4,0401	0,0905	0,4405	0,0392
	333,15	2,7809	0,1376	0,3630	0,0240	3,0401	0,1001	1,6892	0,0386
eC22-6ω ³ ¹	313	2,0106	0,4519	2,8052	0,3265	1,3682	0,4209	1,6000	0,6371
	333	2,0331	0,3736	1,3092	0,1954	2,5192	0,3661	2,4769	0,1260
eC22-6ω ³ ²	313,15	8,0990	0,1715	10,415	0,5084	3,3772	0,5101	14,8504	0,5261
	323,15	4,7365	0,1909	0,3928	0,0878	7,8207	0,0801	0,6327	0,3994
	333,15	4,0606	0,1425	0,3176	0,0387	4,6252	0,1001	0,3290	0,0978

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*,1989/ (eC20-5ω³)¹ e (eC22-6ω³)¹ - Chang *et al.*,2005/ (eC20-5ω³)² e (eC22-6ω³)² - Bharath *et al.*,1989.

Tabela 31 - Matriz de parâmetros de interação binária determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros		Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros			
		K_{aij}^0	K_{bij}^0	K_{aij}^0	K_{aij}^1	K_{bij}^0	K_{bij}^1
eC18-0 ^c	313,15	0,071392	-0,019112	0,389482	-1,014101	-0,667553	1,984521
	323,15	0,074589	-0,015253	0,688613	0,231822	-0,678241	-0,036989
	333,15	0,077028	-0,015521	0,752715	0,232031	-0,652323	-0,424893
eC18-1 ω 9	313,15	0,064357	-0,038663	0,126696	-0,201356	-0,082254	0,133621
	323,15	0,068076	-0,016683	0,719748	0,209654	-0,626026	-0,519251
	333,15	0,071731	0,001132	0,740563	0,214843	-0,649686	0,011202
eC18-2 ω 6	313,15	0,065146	-0,036563	-0,543421	1,910731	-0,723034	-0,124756
	323,15	0,072212	0,022022	0,721649	0,224791	-0,614462	0,077614
	333,15	0,070547	-0,009828	0,595087	-1,559578	-0,650263	-0,028191
eC20-5 ω 3 ¹	313	0,086023	0,008791	0,721073	0,268924	0,655682	0,006734
	333	0,093237	0,055593	0,759152	0,278172	0,728914	0,160467
eC20-5 ω 3 ²	313,15	0,082384	-0,011023	1,528112	-6,320665	-2,300938	-2,333491
	323,15	0,099263	0,078951	0,049343	0,173214	-1,358191	4,598158
	333,15	0,107312	0,120913	1,446127	-0,323282	0,090318	0,129869
eC22-6 ω 3 ¹	313	0,086756	-0,002431	0,096921	0,090152	0,115891	0,150794
	333	0,100486	0,073294	0,776803	0,311637	0,763991	0,273057
eC22-6 ω 3 ²	313,15	0,110118	0,126187	1,369054	0,346749	0,533421	-1,265153
	323,15	0,119112	0,130029	1,420031	0,367124	1,437222	0,405193
	333,15	0,125439	0,126951	0,797164	0,376051	-0,532653	0,380692

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*, 1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*, 2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*, 1989.

Tabela 32 - Erros médios absolutos e função objetivo determinados através do Aspen-Properties, empregando a equação Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros		
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.
eC18-0 ^c	313,15	2,2946	0,3151	0,1252	0,7679	0,4052	0,0513
	323,15	3,1770	0,2532	0,1533	1,2222	0,7075	0,0727
	333,15	0,4447	0,3800	0,0226	0,3124	0,1617	0,0111
eC18-1 ω 9	313,15	0,7279	0,3009	0,0227	0,7239	0,3952	0,0263
	323,15	0,4300	0,3307	0,0250	0,0203	0,0642	0,0010
	333,15	0,1572	0,3639	0,0223	0,0329	0,2458	0,0138
eC18-2 ω 6	313,15	0,6507	0,4592	0,0245	0,0771	0,4328	0,0176
	323,15	0,0918	0,1337	0,0063	0,0401	0,0811	0,0026
	333,15	0,2962	0,2269	0,0157	0,1175	0,0876	0,0059
eC20-5 ω 3 ¹	313	1,0430	0,6849	0,0608	0,7249	0,6353	0,0659
	333	0,3826	0,1956	0,0213	0,3609	0,1824	0,0200
eC20-5 ω 3 ²	313,15	0,3674	0,7276	0,0244	1,4934	1,8151	0,2965
	323,15	0,3365	0,1632	0,0189	0,4939	0,0245	0,0215
	333,15	0,2108	0,0370	0,0059	0,0557	0,0493	0,0043
eC22-6 ω 3 ¹	313	0,6806	1,5576	0,0676	2,2012	0,4652	0,0847
	333	0,8356	0,2568	0,0534	0,6654	0,4120	0,0787
eC22-6 ω 3 ²	313,15	0,2061	0,1177	0,0111	0,0306	0,0950	0,0042
	323,15	0,4595	0,0815	0,0106	0,0739	0,0705	0,0033
	333,15	0,3877	0,0710	0,0094	0,1396	0,0586	0,0036

(eC18-0)^c - Bharath *et al.*, 1989/ (eC20-5 ω 3)¹ e (eC22-6 ω 3)¹ - Chang *et al.*, 2005/ (eC20-5 ω 3)² e (eC22-6 ω 3)² - Bharath *et al.*, 1989.

Para os ajustes realizados no programa EDEflash, com o emprego das equações de PR, SRK e, PR e SRK Modificadas, combinadas com as regra de mistura quadrática e KM1, a equação de PR e PR Modificada foram as que apresentaram melhores desempenho no ajuste dos dados de equilíbrio, obtendo os menores valores para as FO e os menores erros médios absolutos para a fase líquida (Δx) e para a fase vapor (Δy) para a maioria dos sistemas em relação à equação de estado SRK e SRK Modificada. Porém, os valores dos erros obtidos com as quatro equações de estado não apresentaram grandes diferenças entre elas, as maiores diferenças ocorreram nos ajustes dos sistemas CO₂/Etil linoleato (eC18-2 ω 6) e CO₂/DHA (eC22-6 ω 3)² em ambas as equações PR e SRK Modificadas, que obtiveram maiores erros e para o sistema CO₂/Etil oleato não houve convergência para a regra KM1 (Tabela 30). No anexo, constam os ajustes dos sistemas CO₂/Etil acetato e CO₂/Propil acetato com as equações de estado PR, SRK e, PR e SRK Modificadas, que foram utilizados para validação da regra de mistura KM1 para os sistemas de ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe.

Para os ajustes realizados no programa PE, utilizando as EDE de PR e SRK combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP, com 2 e 3 parâmetros de interação binária (Tabelas 21 a 23 e 25 a 31), a regra de mistura quadrática apresentou os menores valores para as FO e os menores erros médios na correlação dos dados de ELV para ambas as equações de estado para as fases líquida e vapor da grande maioria dos sistemas estudados (Tabelas 24 e 30), mas os ajustes realizados com as equações PR e SRK utilizando a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros de interação binária, não apresentaram grandes diferenças significativas nos erros médios para as ambas as fases (Tabelas 24, 27 e 30).

Quanto aos sistemas CO₂/Etil palmitato (eC14-0), CO₂/Etil miristato (eC16-0), CO₂/Etil estearato (eC18-0)^a Crampon *et al.*,1999, CO₂/Etil estearato (eC18-0)^b Brandalize *et al.*, 2014, apenas houve a correlação para a fase líquida, pois os autores mediram experimentalmente somente os dados da fase líquida a uma dada T e P.

Para os ajustes realizados na interface do Aspen-properties, utilizando a equação de estado Redlich-Kwong-Aspen, com a regra de mistura RK-Aspen, com 2 e 4 parâmetros de interação binária (Tabela 31), a regra de mistura com 4 parâmetros apresentou os menores valores para as FO e os menores erros médios absolutos para a fase líquida (Δx) e para a fase vapor (Δy) para a maioria os sistemas em relação a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros de interação binária. Porém, fazendo uma comparação com a equação de estado SRK quadrática ajustados no programa PE com a equação de Redlich-Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros, o melhor

desempenho nos valores dos erros médios absolutos para ambas as fases apresentou a equação de estado Redlich-Kwong-Aspen (Tabela 32).

Nas Figuras 28 a 41, é possível visualizar de maneira mais clara a diferença entre os ajustes realizados com as equações de estado e regras de mistura mencionados neste trabalho.

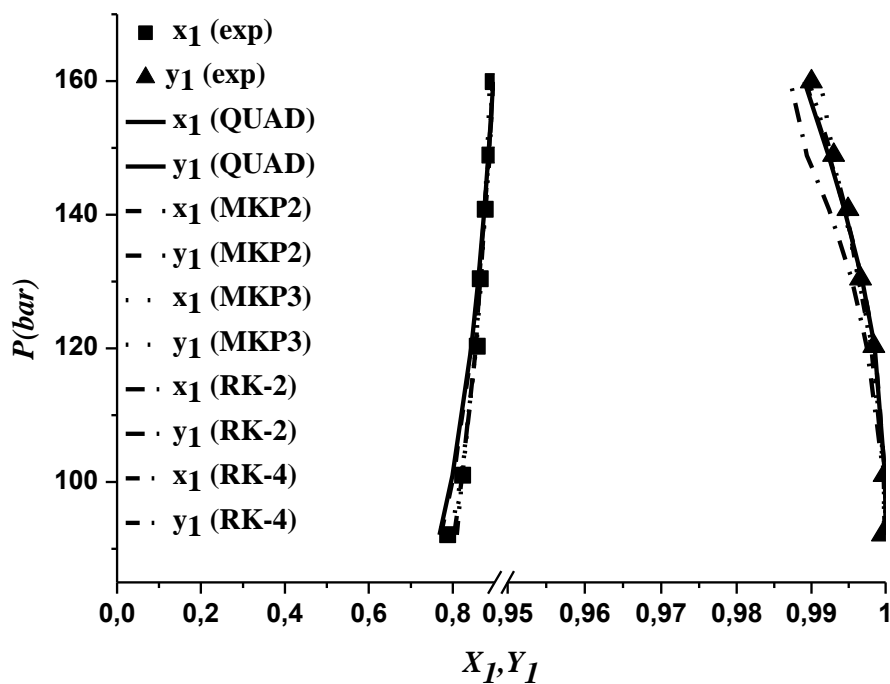


Figura 28-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO₂/EPA(Bharath *et al.*, 1989) a 323,15K (PE e Aspen-Properties).

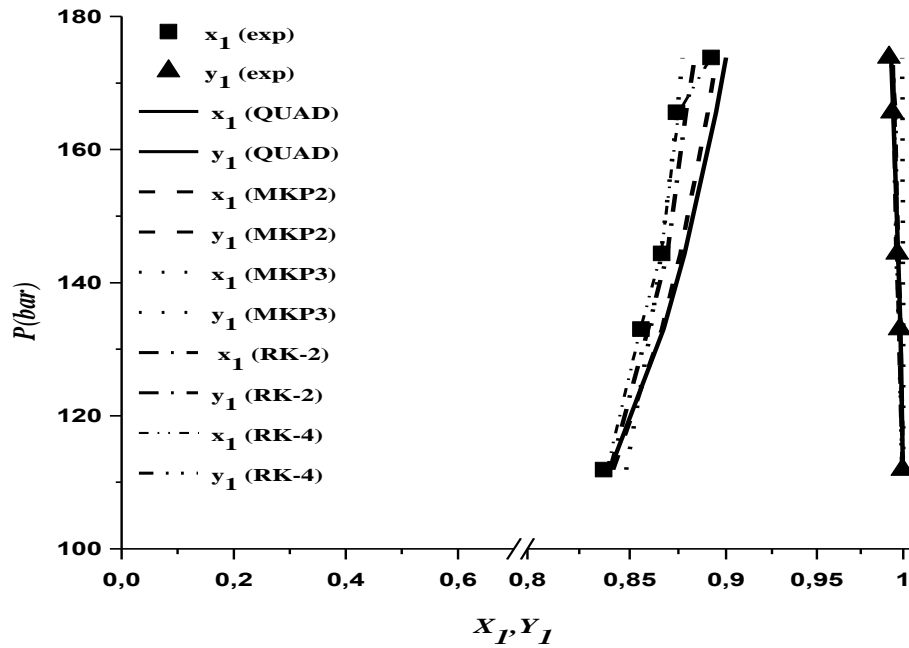


Figura 29-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO2/DHA(Bharath *et al.*, 1989) a 323,15K (PE e Aspen-Properties).

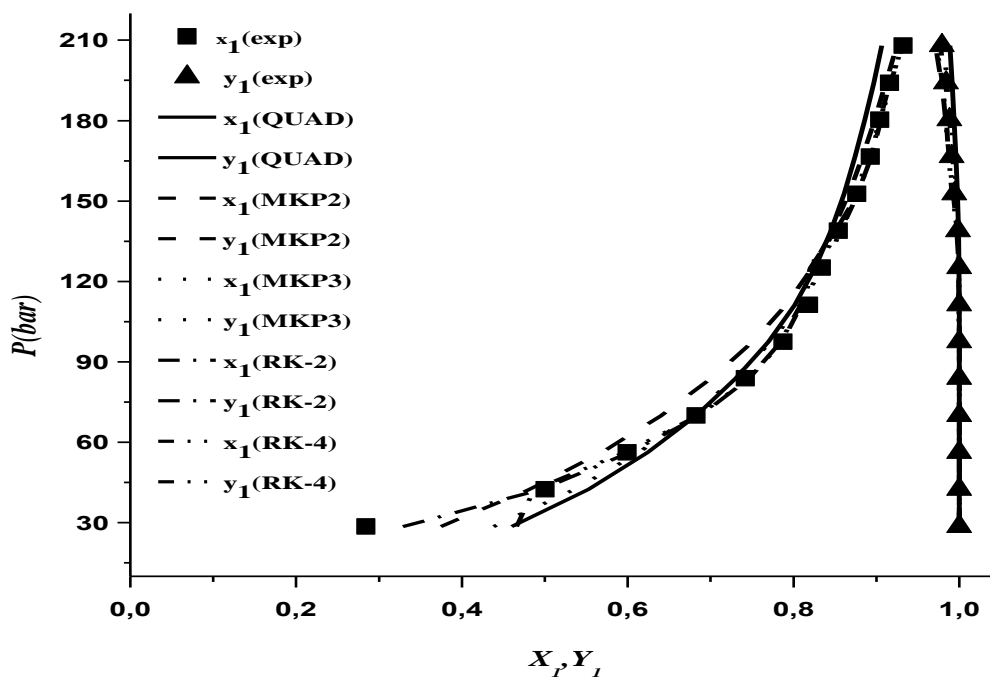


Figura 30-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO2/EPA(Chang *et al.*, 2005) a 333 K (PE e Aspen-Properties).

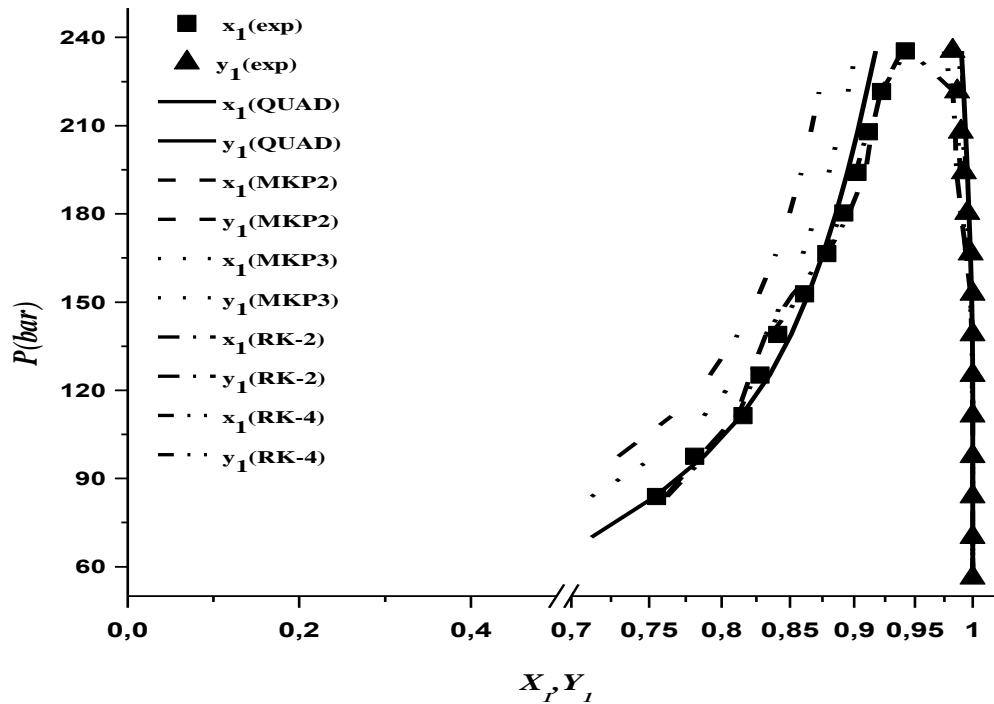


Figura 31-Equilíbrio de fases predito com as equações SRK e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura QUAD, MKP2, MKP3, Rk-Aspen com 2 e 4 parâmetros para o sistema CO2/DHA(Chang *et al.*, 2005) a 333 K (PE e Aspen-Properties).

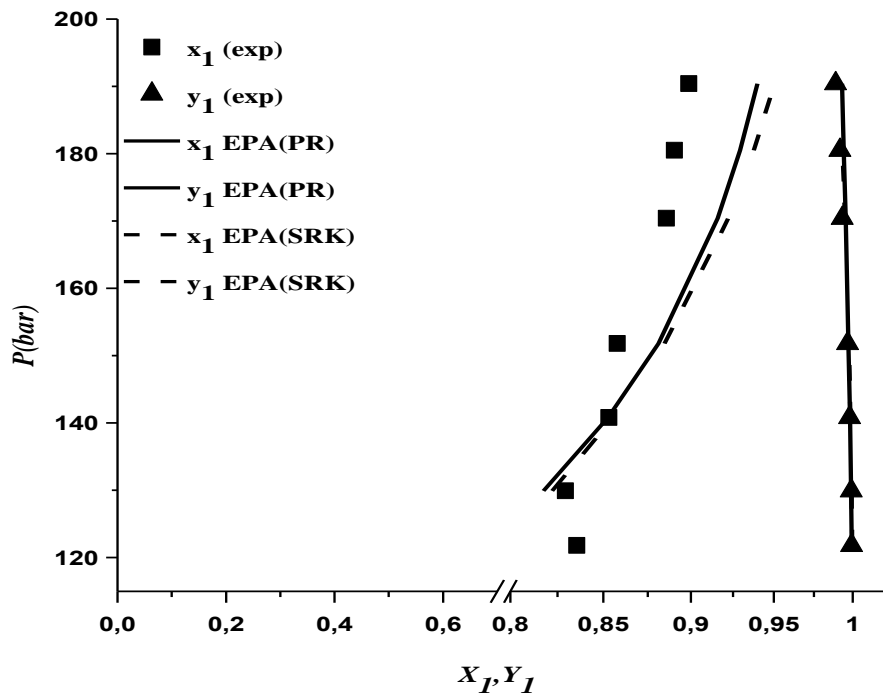


Figura 32-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para o sistema CO2/EPA (Bharath *et al.*, 1989) a 333,15 K (EDEflash).

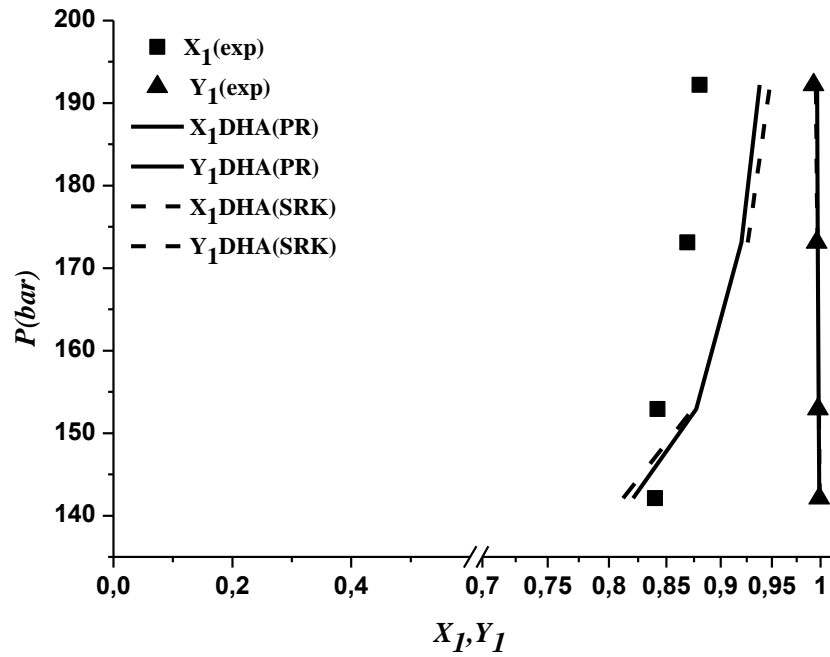


Figura 33-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para o sistema CO₂/DHA (Bharath *et al.*, 1989) a 333,15 K (EDEflash).

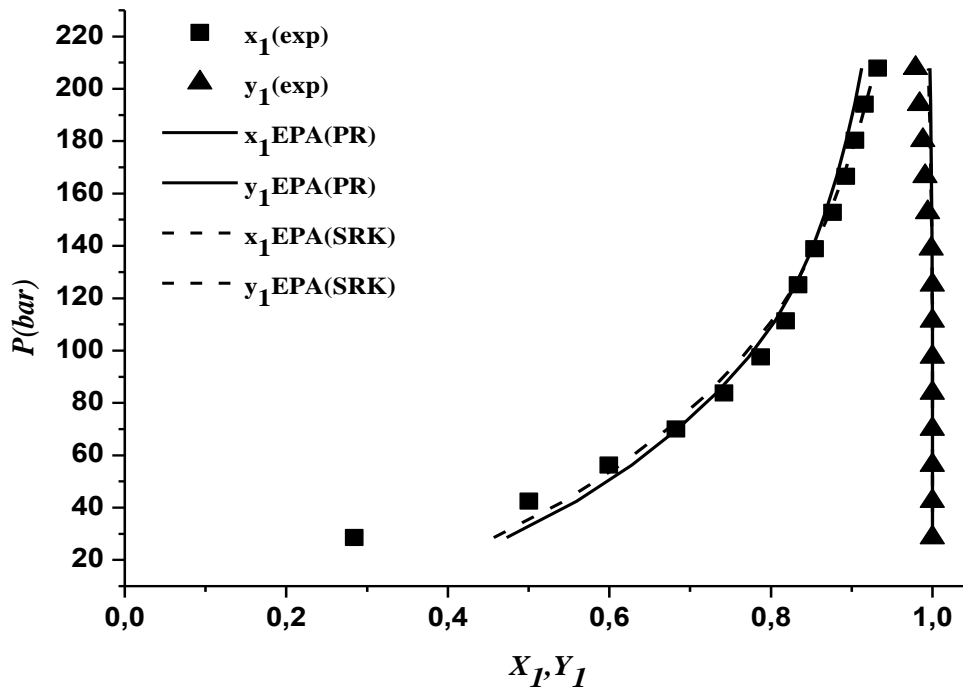


Figura 34-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para os sistemas CO₂/EPA (Chang *et al.*, 2005) a 333 K (EDEflash).

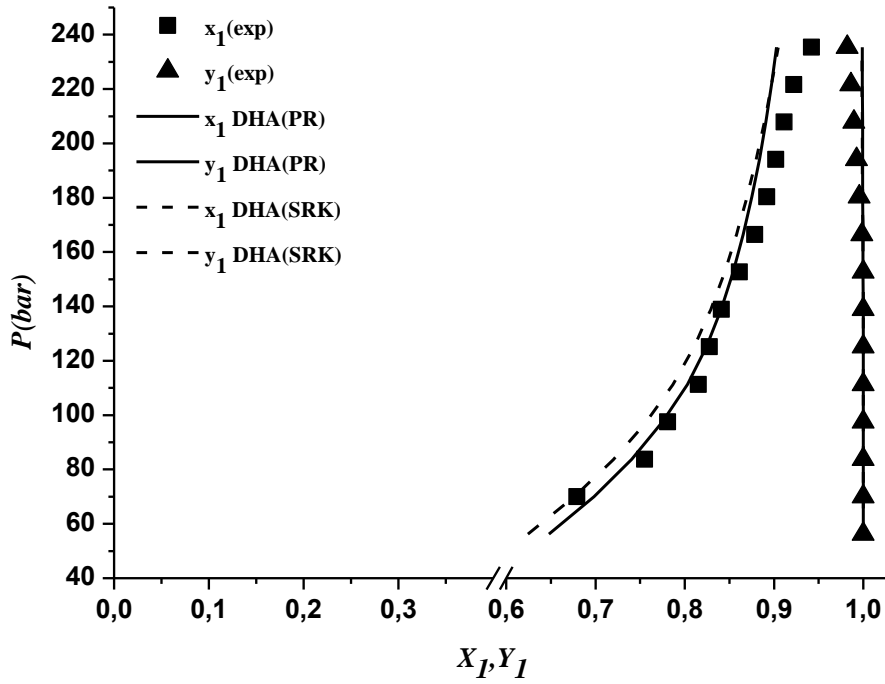
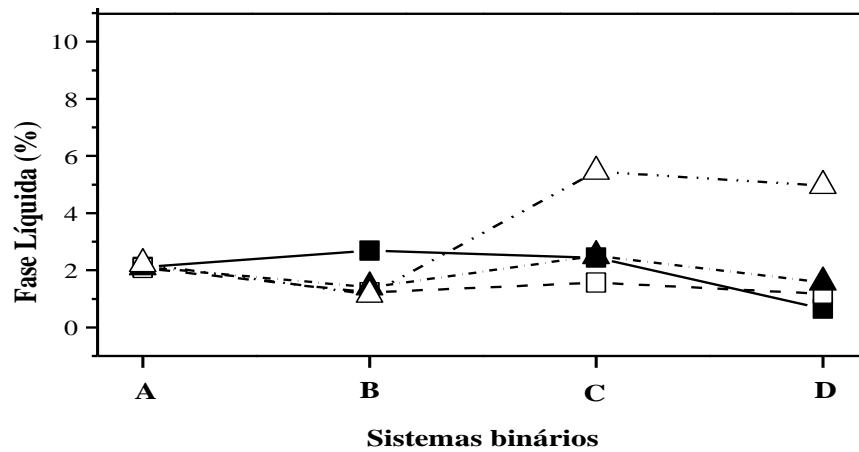
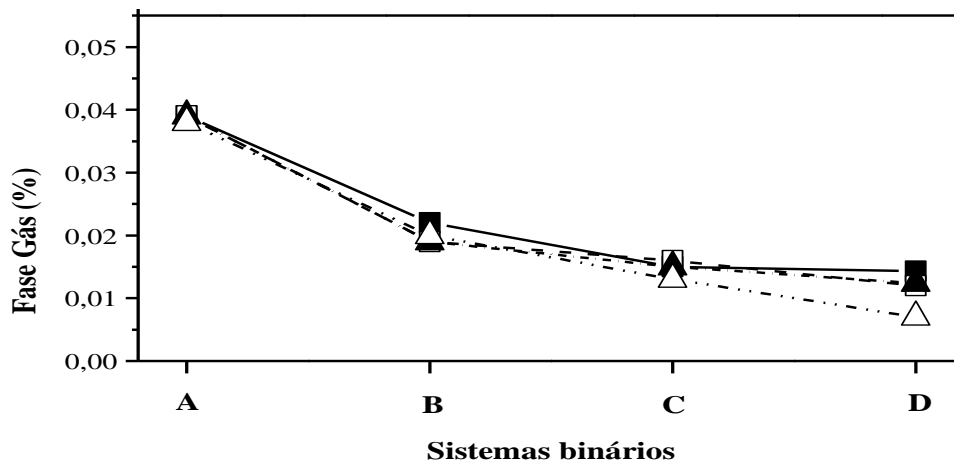


Figura 35-Equilíbrio de fases predito com as equações PR e SRK Modificadas combinada com a regra de mistura KM1 para os sistemas CO₂/DHA (Chang *et al.*, 2005) a 333 K (EDEflash).



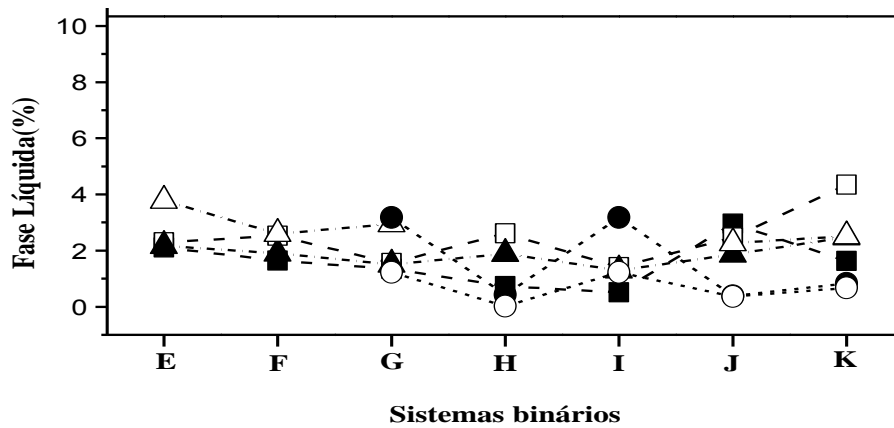
■(SRK-Quadrática) □(SRK-MKP2) ▲ (SRK-MKP3) △(SRK mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (A) eC6-0 / (B) eC8-0 / (C) eC10-0 / (D) eC12-0

Figura 36a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.



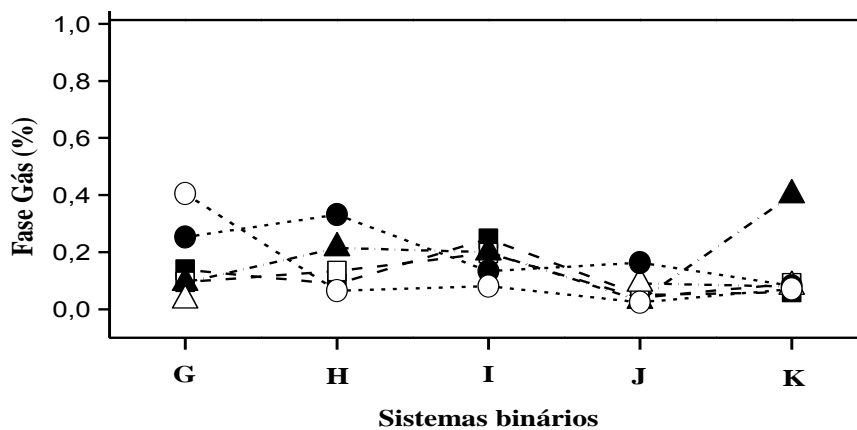
■(SRK-Quadrática) □(SRK-MKP2) ▲ (SRK-MKP3) △(SRK mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (A) eC6-0 / (B) eC8-0 / (C) eC10-0 / (D) eC12-0

Figura 37b-Valores dos erros médios absolutos da fase vapor (Δy) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong e Soave-Redlich-Kwong modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.



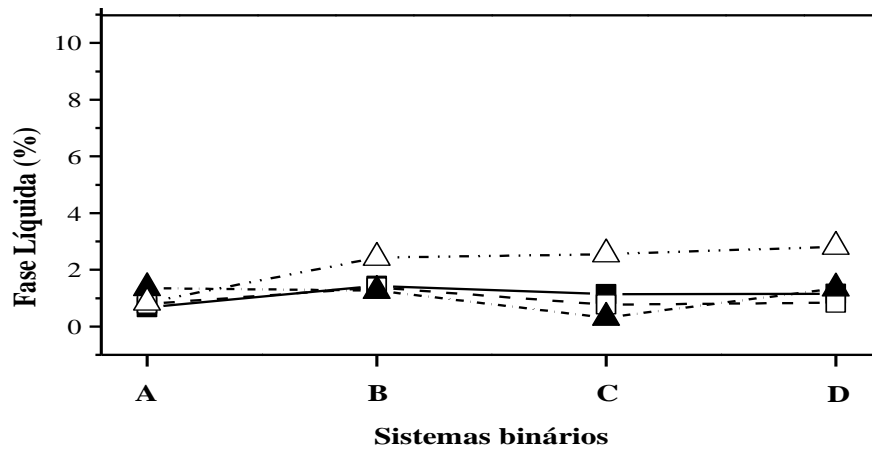
■(SRK-Quadrática) □(SRK-MKP2) ▲(SRK-MKP3) Δ(SRK mod - KM1) ●(RK-Aspen 2) ○(RK-Aspen 4)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 (Bharath *et al.*, 1989)/ (H) eC18-1ω9 / (I)
 eC18-2ω6 / (J) eC20-5ω3(Bharath *et al.*, 1989)/ (K) eC22-6ω3(Bharath *et al.*, 1989).

Figura 38a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong Modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K.



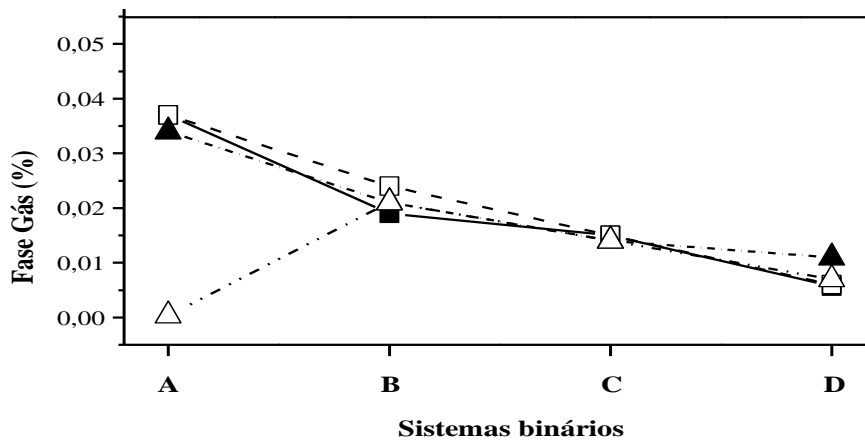
■(SRK-Quadrática) □(SRK-MKP2) ▲(SRK-MKP3) Δ(SRK mod - KM1) ●(RK-Aspen 2) ○(RK-Aspen 4)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 (Bharath *et al.*, 1989)/ (H) eC18-1ω9 / (I)
 eC18-2ω6 / (J) eC20-5ω3(Bharath *et al.*, 1989)/ (K) eC22-6ω3(Bharath *et al.*, 1989).

Figura 39b-Valores dos erros médios absolutos da fase vapor (Δy) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong Modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K.



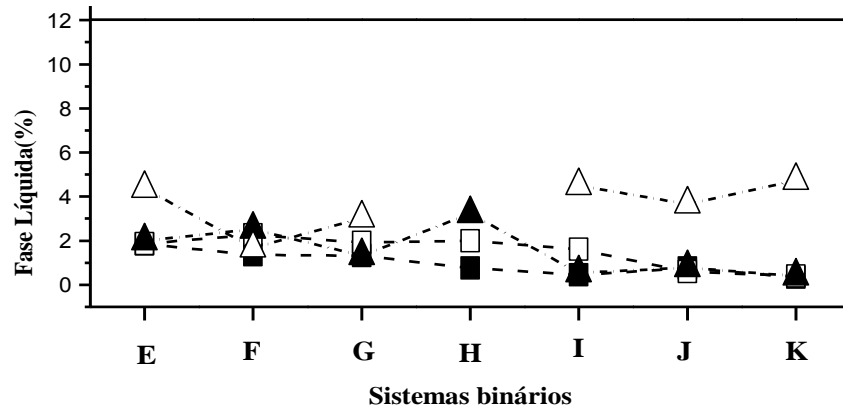
■(PR-Quadrática) □(PR-MKP2) ▲ (PR-MKP3) △(PR mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (A) eC6-0 / (B) eC8-0 / (C) eC10-0 / (D) eC12-0

Figura 40a-Valores dos erros médios absolutos das fase líquida (Δx) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.



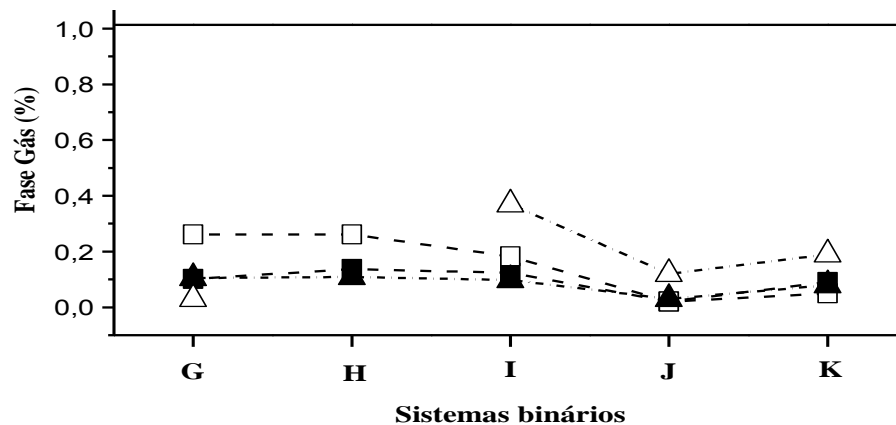
■(PR-Quadrática) □(PR-MKP2) ▲ (PR-MKP3) △(PR mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (A) eC6-0 / (B) eC8-0 / (C) eC10-0 / (D) eC12-0

Figura 41b-Valores dos erros médios absolutos das fase vapor (Δy) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3 e KM1 a T=328,2K.



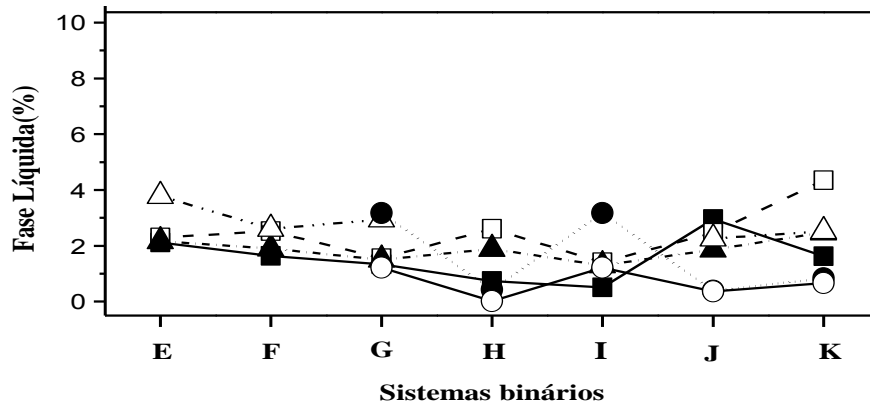
■(PR-Quadrática) □(PR -MKP2) ▲ (PR -MKP3) Δ(PR mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 (Bharath *et al.*, 1989) / (H) eC18-1ω9 / (I) eC18-2ω6 / (J) eC20-5ω3 (Bharath *et al.*, 1989)/ (K) eC22-6ω3 (Bharath *et al.*, 1989).

Figura 42a-Valores dos erros médios absolutos das fase líquida (Δx) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K.



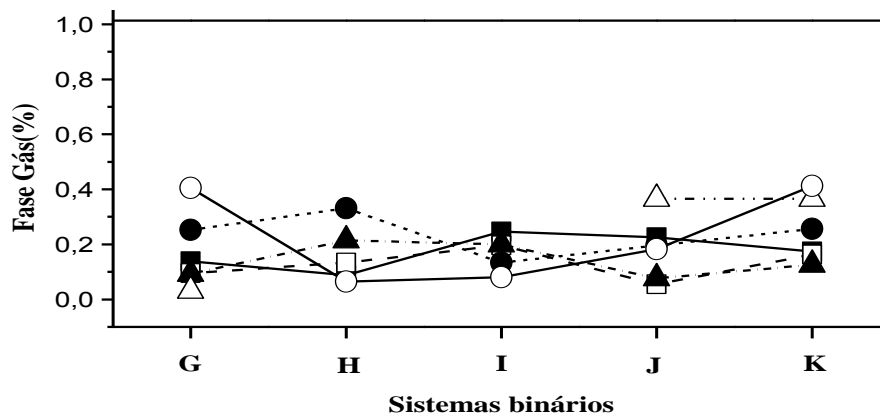
■(PR-Quadrática) □(PR -MKP2) ▲ (PR -MKP3) Δ(PR mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 (Bharath *et al.*, 1989) / (H) eC18-1ω9 / (I) eC18-2ω6 / (J) eC20-5ω3 (Bharath *et al.*, 1989)/ (K) eC22-6ω3 (Bharath *et al.*, 1989).

Figura 43b-Valores dos erros médios absolutos das fase vapor (Δy) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K.



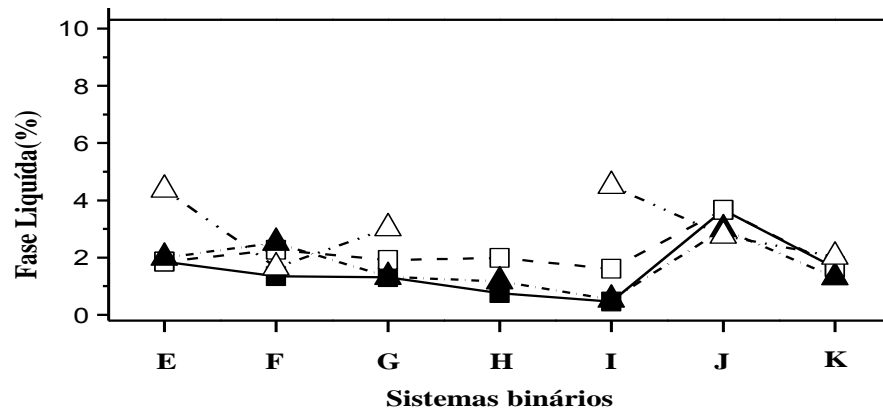
■(SRK-Quadrática) □(SRK-MKP2) ▲(SRK-MKP3) △(SRK mod - KM1) ●(RK-Aspen 2) ○(RK-Aspen 4)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 / (H) eC18-1ω9 / (I) eC18-2ω6 / (J) eC20-5ω3 (Chang *et al.*, 2005) / (K) eC22-6ω3 (Chang *et al.*, 2005).

Figura 44a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K e 333K.



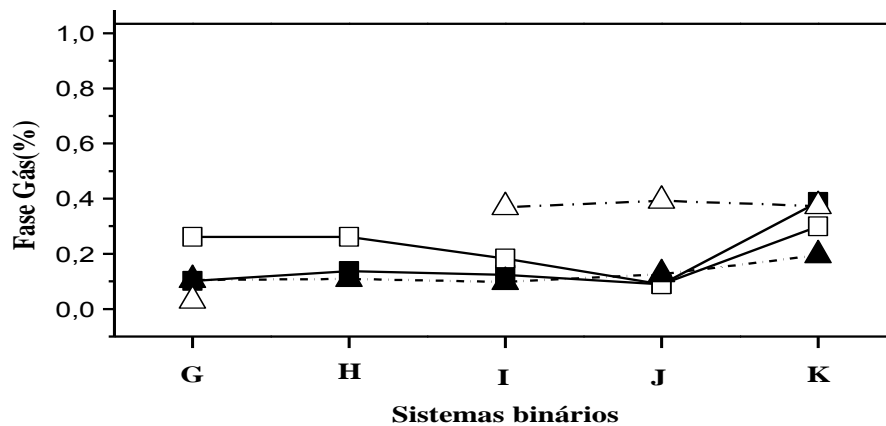
■(SRK-Quadrática) □(SRK-MKP2) ▲(SRK-MKP3) △(SRK mod - KM1) ●(RK-Aspen 2) ○(RK-Aspen 4)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 / (H) eC18-1ω9 / (I) eC18-2ω6 / (J) eC20-5ω3 (Chang *et al.*, 2005) / (K) eC22-6ω3 (Chang *et al.*, 2005).

Figura 45b-Valores dos erros médios absolutos da fase vapor (Δy) para as equações de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong modificada e Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1, RK-Aspen 2 e RK-Aspen 4 a T=323,15K e 333K.



■(PR-Quadrática) □(PR -MKP2) ▲(PR -MKP3) △(PR mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 / (H) eC18-1ω9 / (I) eC18-2ω6 / (J)
 eC20-5ω3 (Chang *et al.*, 2005) / (K) eC22-6ω3 (Chang *et al.*, 2005).

Figura 46a-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida (Δx) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K e 333 K.



■(PR-Quadrática) □(PR -MKP2) ▲(PR -MKP3) △(PR mod - KM1)
 Sistemas CO₂ +: (E) eC14-0 / (F) eC16-0 / (G) eC18-0 / (H) eC18-1ω9 / (I) eC18-2ω6 / (J)
 eC20-5ω3 (Chang *et al.*, 2005) / (K) eC22-6ω3 (Chang *et al.*, 2005).

Figura 47b-Valores dos erros médios absolutos da fase líquida vapor (Δy) para as equações de estado de Peng-Robinson e Peng-Robinson modificada com as regras de mistura Quadrática, MKP2, MKP3, KM1 a T=323,15K e 333 K.

As Tabelas 33 e 34 comparam os valores dos erros médios absolutos, calculados no programa PE, através dos parâmetros deste trabalho com os parâmetros publicados pelos autores para a predição do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas CO₂/Etil estearato de Crampon *et al.*,1999, Brandalize *et al.*, 2014, Bharath *et al.*, 1989; CO₂/EPA e CO₂/DHA dos autores Chang *et al.*, 2005 e Bharath *et al.*, 1989, com as equações de estado de PR e SRK com a regra de mistura quadrática .

Tabela 33 - Comparação dos erros médios absolutos do sistema binário CO₂/ Etil estearato determinados pelo programa PE, calculados através dos parâmetros deste trabalho e com os parâmetros dos autores, empregando a equação de PR, com a Regra de Mistura Quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			
		Parâmetros deste trabalho		Parâmetros dos autores	
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
eC18-0 ^a	313,15	5,39	-	-	-
	323,15	3,93	-	-	-
	333,15	3,53	-	-	-
eC18-0 ^b	313,15	0,76	-	2,93	-
	323,15	0,43	-	1,58	-
	333,15	0,18	-	1,06	-
eC18-0 ^c	313,15	1,03	0,15	1,96	0,08
	323,15	1,31	0,10	2,62	0,09
	333,15	2,32	0,11	3,29	0,11

eC18-0^a - Crampon *et al.*,1999 (P-T-x) / eC18-0^b - Brandalize *et al.*, 2014 (P-T-x)/ eC18-0^c - Bharath *et al.*, 1989 (P-T-x-y).

Para o sistema CO₂/Etil estarato, Crampon *et al.*,1999, correlacionaram os dados experimentais com a equação de estado Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática e divulgaram os seus parâmetros de interação binária, mas para a correlação dos seus dados experimentais da fase líquida não convergiram no programa PE, com os seus respectivos parâmetros; Brandalize *et al.*, 2014, correlacionaram os dados experimentais com a equação de estado Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática apenas da fase líquida, mas para os ajustes realizado no programa PE com os parâmetros deste trabalho apresentaram os menores valores dos erros médios absolutos dos dados de ELV para a fase líquida em relação aos ajustes com os parâmetros dos autores e Bharath *et al.*, 1989, correlacionaram os dados experimentais com a equação de estado Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática em ambas as fases, porém para os ajustes realizado no programa PE com os parâmetros deste trabalho apresentaram poucas diferenças significativas em relação aos ajustes com os parâmetros dos autores.

Resultados semelhantes foram obtidos por este trabalho e com os parâmetros dos autores com as equações de SRK e PR com a regra de mistura quadrática, no qual pode ser verificado na Tabela 34, mas em relação a comparação com os erros absolutos ajustados com os parâmetros deste trabalho com os parâmetros dos autores Bharath *et al.*, (1989) no programa PE com a equação de estado Peng-Robinson, este trabalho apresentou menores erros.

Tabela 34 - Comparação dos erros médios absolutos dos sistemas CO₂/ eC20-5ω₃ (EPA) e CO₂/ eC22-6ω₃ (DHA) determinados pelo programa PE, calculados através dos parâmetros deste trabalho e com os parâmetros dos autores, empregando as equações de SRK e PR com a regra de mistura quadrática.

Sistemas: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong						Peng-Robinson			
		Parâmetros		Parâmetros do autor		Erros do artigo		Parâmetros		Parâmetros do autor	
		Deste trabalho		Chang <i>et al.</i> , (2005)		Chang <i>et al.</i> , (2005)		Deste trabalho		Bharath <i>et al.</i> , (1989)	
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
eC20-5ω ₃ ¹	313	1,83	0,19	1,18	0,17	1,193	0,188	-	-	-	-
	333	2,95	0,22	4,16	0,04	4,076	0,117	-	-	-	-
eC22-6ω ₃ ¹	313	2,76	0,19	3,11	0,09	3,113	0,087	-	-	-	-
	333	1,62	0,17	1,23	0,08	1,275	0,110	-	-	-	-
eC20-5ω ₃ ²	313,15	-	-	-	-	-	-	0,54	0,16	0,73	0,16
	323,15	-	-	-	-	-	-	0,75	0,02	0,51	0,02
	333,15	-	-	-	-	-	-	0,45	0,03	0,76	0,03
eC22-6ω ₃ ²	313,15	-	-	-	-	-	-	6,37	0,19	11,49	12,51
	323,15	-	-	-	-	-	-	0,34	0,08	1,36	0,03
	333,15	-	-	-	-	-	-	0,31	0,03	1,70	0,03

(eC20-5ω₃)¹ e (eC22-6ω₃)¹ - Chang *et al.*,(2005)/ (eC20-5ω₃)² e (eC22-6ω₃)²- Bharath *et al.*, (1989).

6.1.2 Sistemas binários de CO₂/Ésteres metílicos, CO₂/Biocompostos e misturas aquosas e CO₂/Compostos minoritários de óleos vegetais.

As Tabelas 35 a 44 apresentam os parâmetros de interação binária, as funções objetivo e os valores do erro médio absoluto para cada fase de cada sistema, de acordo com as equações de estado cúbicas, regras de mistura e programa empregado para os sistemas binários de ésteres metílicos, biocompostos e misturas aquosas e, componentes minoritários de óleos vegetais.

Tabela 35-Matriz de parâmetros de interação binária e F.O. dos sistemas CO₂/Ésteres metílicos determinados através do programa PE e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	K_{aij}^0	K_{bij}^0	F.O.
(Metil oleato) ^a	313,15	0,08495	0,00475	2,6089	0,057928	-0,1309785	0,0611
	333,15	0,09198	0,00102	2,4828	0,047167	-0,018143	0,0096
(Metil oleato) ^b	333	0,038508	0,014242	2,3712	0,039741	0,006513	0,0214
(Metil inoleato) ^c	313,15	0,08532	-0,00735	2,8211	0,058877	-0,089191	0,0459
	333,15	0,09405	-0,00076	2,3889	0,073418	-0,024397	0,1469
(Metil linoleato) ^b	333	0,035487	0,018791	1,9839	0,050191	0,027735	0,0143

(Metil oleato)^a – Fang *et al.*, 2004/ (Metil oleato)^b e (Metil linoleato)^b – Chang *et al.*, 2005/ (Metil linoleato)^c – Zou *et al.*, 1990.

Tabela 36- Erros médios absolutos dos sistemas CO₂/Ésteres metílicos determinados através do programa PE e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong		Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros	
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
(Metil oleato) ^a	313,15	2,283	0,333	0,7116	0,7799
	333,15	4,267	0,384	0,1312	0,2562
(Metil oleato) ^b	333	4,9736	0,2442	0,3459	0,1288
(Metil linoleato) ^c	313,15	4,643	0,349	1,3897	0,4329
	333,15	4,473	0,230	2,4508	0,7311
(Metil linoleato) ^b	333	2,5925	0,1752	0,2726	0,0732

(Metil oleato)^a – Fang *et al.*, 2004/ (Metil oleato)^b e (Metil linoleato)^b – Chang *et al.*, 2005/ (Metil linoleato)^c – Zou *et al.*, 1990.

Tabela 37 - Matriz de parâmetros de interação binária dos sistemas CO₂/Ésteres metílicos determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros		
		K_{aij}^0	K_{bij}^0	K_{aij}^0	K_{aij}^1	K_{bij}^0	K_{bij}^1
(Metil oleato) ^a	313,15	0,057928	-0,1309785	0,051871	-0,001704	-0,130979	-0,0343423
	333,15	0,047167	-0,018143	-0,000116	0,133232	-0,0181436	-0,005203
(Metil oleato) ^b	333	0,039741	0,006513	-0,000174	0,118449	0,006513	-0,010009
(Metil linoleato) ^c	313,15	0,058877	-0,089191	0,039037	0,062107	-0,033356	-0,186008
	333,15	0,073418	-0,024397	0,046629	0,080263	-0,015308	-0,030464
(Metil linoleato) ^b	333	0,050191	0,027735	-0,000023	0,148870	0,027735	0,010125

(Metil oleato)^a – Fang *et al.*, 2004/ (Metil oleato)^b e (Metil linoleato)^b – Chang *et al.*, 2005/ (Metil linoleato)^c – Zou *et al.*, 1990.

Tabela 38- Erros médios absolutos e F.O. dos sistemas CO₂/Ésteres metílicos determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros		
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.
(Metil oleato) ^a	313,15	0,7116	0,7799	0,0611	0,2590	0,4991	0,1703
	333,15	0,1312	0,2562	0,0096	0,1214	0,2701	0,0096
(Metil oleato) ^b	333	0,3459	0,1288	0,0214	0,3285	0,1157	0,0209
(Metil linoleato) ^c	313,15	1,3897	0,4329	0,0459	0,7483	0,6245	0,0462
	333,15	2,4508	0,7311	0,1469	2,3889	0,74489	0,1447
(Metil linoleato) ^b	333	0,2726	0,0732	0,0143	0,2614	0,0708	0,0156

(Metil oleato)^a – Fang *et al.*, 2004/ (Metil oleato)^b e (Metil linoleato)^b – Chang *et al.*, 2005/ (Metil linoleato)^c – Zou *et al.*, 1990.

Tabela 39 - Matriz de parâmetros de interação binária e F.O. dos sistemas CO₂/Biocompostos e misturas aquosas determinados através do programa EDEflash e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros		
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	K_{aij}^0	K_{bij}^0	F.O.
Etanol	333,15	0,090090	0,019991	0,5846	0,086886	0,008985	0,0083
1-Propanol	333,15	0,090076	-0,022654	0,2197	0,097894	-0,025461	0,0044
1-Butanol	314,8	0,105009	0,014759	0,3621	0,087474	0,037293	0,0018
	325,3	0,079455	-0,012895	0,5033	0,079261	-0,046624	0,0027
Acetona	308,15	0,015649	0,021165	0,4473	0,018660	0,029793	0,0239
	313,13	-0,016533	0,019318	1,4415	0,000909	0,019190	0,0334
Água	323,15	0,239946	0,199151	0,4163	0,201766	0,182062	0,0171
	348,15	0,250312	0,187986	0,0237	0,197854	0,162391	0,0011

Tabela 40 - Erros médios absolutos dos sistemas CO₂/Biocompostos e misturas aquosas determinados através do programa EDeflash e do Aspen-Properties com as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as regras de mistura Quadrática e RK-Aspen com 2 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong		Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros	
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
Etanol	333,15	0,0198	0,0041	0,1930	0,2749
1-Propanol	333,15	0,0130	0,0017	0,1176	0,8955
1-Butanol	314,8	0,0435	0,0004	0,0668	0,0574
	325,3	0,0508	0,0010	0,0666	0,0916
Acetona	308,15	0,0075	0,0048	0,0853	0,5453
	313,13	0,0654	0,0097	0,1766	0,5627
Água	323,15	0,0004	0,0031	0,0294	0,2955
	348,15	0,0003	0,0007	0,0103	0,0751

Tabela 41- Matriz de parâmetros de interação binária dos sistemas CO₂/Biocompostos e misturas aquosas determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros		Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros			
		K_{aij}^0	K_{bij}^0	K_{aij}^0	K_{aij}^1	K_{bij}^0	K_{bij}^1
Etanol	333,15	0,086886	0,008985	1,374744	-3,839709	1,066615	-3,150414
1-Propanol	333,15	0,097894	-0,025461	-0,000176	0,294562	-0,000064	-0,076166
1-Butanol	314,8	0,087474	0,037293	-0,000287	0,279359	-0,000323	-0,116705
	325,3	0,079261	-0,046624	-0,000006	0,243628	-0,000069	-0,143505
Acetona	308,15	0,018660	0,029793	-0,000534	0,061088	0,059129	-0,097130
	313,13	0,000909	0,019190	-0,000264	0,003294	0,038273	-0,061489
Água	323,15	0,201766	0,182062	0,201766	-0,013032	-0,000934	0,556838
	348,15	0,197854	0,162391	0,197854	0,001002	-0,000887	0,469270

Tabela 42- Erros médios absolutos e F.O dos sistemas CO₂/Biocompostos e misturas aquosas determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros		
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.
Etanol	333,15	0,1930	0,2749	0,0109	0,6986	0,2646	0,0083
1-Propanol	333,15	0,1176	0,8955	0,0047	0,1017	0,0892	0,0044
1-Butanol	314,8	0,0668	0,05742	0,0019	0,0650	0,0568	0,0018
	325,3	0,0666	0,09167	0,0029	0,0589	0,0917	0,0027
Acetona	308,15	0,0853	0,5453	0,0241	0,0822	0,5451	0,0239
	313,13	0,1766	0,5627	0,0335	0,1747	0,5628	0,0334
Água	323,15	0,0294	0,2955	0,0158	0,0131	0,3187	0,0171
	348,15	0,0103	0,0751	0,0025	0,0060	0,0387	0,0011

Tabela 43-Matriz de parâmetros de interação binária dos sistemas CO₂/Compostos minoritários de óleos vegetais determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros		Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros			
		K_{aij}^0	K_{bij}^0	K_{aij}^0	K_{aij}^1	K_{bij}^0	K_{bij}^1
(Esqualeno) ¹	313	0,068242	-0,051541	0,122162	-0,148198	-0,075361	0,097261
	333	0,069145	-0,060245	0,137171	-0,187571	-0,123644	0,213298
(Esqualeno) ²	313,15	0,084565	0,007782	0,173385	-0,297427	-0,031398	0,093342
	343,15	0,094818	0,018778	0,189474	-0,273321	-0,000106	0,052245
α - Tocoferol	313,15	0,082240	0,002216	0,164231	-0,263336	-0,000998	0,008203
	353,15	0,076460	0,033184	-0,000401	0,215058	0,061461	-0,088902

(Esqualeno)¹ – Hernández *et al.*, 2010/ (Esqualeno)² – Brunner *et al.*, 2009.

Tabela 44-Erros médios absolutos e F.O dos sistemas CO₂/ Compostos minoritários de óleos vegetais determinados através do Aspen-Properties com a equações de estado Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros e 4 parâmetros.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 2 parâmetros			Redlich-Kwong-Aspen (RK-Aspen) 4 parâmetros		
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	F.O.
(Esqualeno) ¹	313	0,1824	0,1272	0,0078	1,5689	0,4389	0,0725
	333	0,2626	0,1830	0,0089	0,3759	0,1688	0,0152
(Esqualeno) ²	313,15	0,4440	0,1235	0,0098	0,2247	0,1123	0,0069
	343,15	0,2987	0,1414	0,0109	0,2652	0,1415	0,0101
α - Tocoferol	313,15	0,4127	0,0276	0,0103	0,3688	0,0279	0,0094
	353,15	0,5549	0,0079	0,0126	0,4421	0,0070	0,0097

(Esqualeno)¹ – Hernández *et al.*, 2010/ (Esqualeno)² – Brunner *et al.*, 2009.

A avaliação dos sistemas binários CO₂/Ésteres metílicos e CO₂/Biocompostos de misturas aquosas entre as equações de estado SRK e Redlich -Kwong-Aspen com as suas respectivas regras de mistura quadrática e RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros para os ajustes realizados nos programas PE, EDEflash e na interface do Aspen-properties, a equação de Redlich -Kwong-Aspen com a regra de mistura RK-Aspen com 4 parâmetros de interação binária foi a que apresentou os menores valores dos erros médios absolutos e funções objetivos (Tabelas 35, 38, 39, 40 e 42) para os sistemas em estudo, mas vale destacar que os programas PE e EDEflash utilizam o método para o ajuste dos parâmetros de interação binária apenas a soma dos quadrados dos erros relativos de ambas as fases para o cálculo da função objetivo e o Aspen-Properties utiliza o método da Máxima verossimilhança para o cálculo da função objetivo, na qual utiliza não só a soma dos quadrados dos erros relativos de ambas as fases, mas também a soma ao quadrado dos erros relativos das variáveis T e P para o cálculo.

Para os sistemas CO₂/Compostos minoritários de óleos vegetais construiu-se uma matriz de parâmetros de interação binária com a equação de estado Redlich -Kwong-Aspen com 2 e 4 parâmetros de interação binária (Tabela 43), na qual a regra de mistura RK-Aspen com 4 parâmetros, apresentou os menores valores para FO e os menores erros médios (Tabela 44) na correlação dos dados de ELV para ambas as fases dos sistemas estudados, mas vale destacar (Tabela 44) que a regra de mistura Rk-Aspen com 2 parâmetros de interação binária obteve valores bem próximos da regra de mistura RK-Aspen com 4 parâmetros de interação binária.

6.2 Simulações com o Aspen Hysys

6.2.1 Estudo de caso: Fracionamento de óleo de peixe com CO₂ supercrítico

Esta etapa do trabalho trata das simulações com o Aspen Hysys do processo de fracionamento de óleo de peixe com dióxido de carbono supercrítico, em coluna de multiestágios em contracorrente. Foi selecionada a equação de estado de Redlich-Kwong-Aspen como pacote termodinâmico com as regras de mistura RK-Aspen. Os parâmetros de interação binária da regra de mistura foram determinados previamente e estão apresentados nas Tabelas 14a e 14b do item 5.4.2.

Neste caso foram utilizadas as composições e as condições operacionais de óleo de peixe medidas experimentalmente por Riha e Brunner (2000) e a composição de óleo de peixe utilizada por Fiori *et al.*, (2014), nas simulações realizadas empregando o simulador Aspen Plus com o pacote termodinâmico Peng-Robinson.

A configuração dos processos simulados com o Aspen Hysys estão apresentados nas Figuras 42 e 43. O fluxograma consiste de uma coluna de absorção/stripping de múltiplos estágios em contracorrente, que representa a coluna de fracionamento com fluido supercrítico e quatro vasos flash para a separação do dióxido de carbono dos produtos de topo (extrato) e fundo (refinado). Foram também utilizados os dispositivos auxiliares válvulas de expansão e trocadores de calor de acordo com as condições necessárias para a despressurização das correntes de alimentação dos vasos flash. Não foram utilizadas nas simulações deste trabalho corrente de refluxo na coluna de fracionamento e reciclo de solvente. Na Tabela 13 do item 5.4.2., estão apresentadas as condições operacionais utilizadas nas simulações.

Foram realizadas simulações utilizando as composições de óleo de peixe experimentais P1 e P8 de Riha e Brunner (2000), a pressão de 140 bar e 60°C e 145 bar e 60°C, respectivamente. O processo de fracionamento foi avaliado utilizando diferentes relações S/F, de 70,1, 100 e 200 para a composição P1 e simulações para a relação S/F de 100, 126 150 para a composição P8. A Tabela 45 apresenta a análise do desempenho das simulações utilizando as composições de óleo de peixe dos experimentos P1 e P8 de Riha e Brunner (2000).

Nas Tabelas 49 a 66 estão apresentados os resultados para as simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe e para a etapa de separação do dióxido de carbono por depressurização das correntes de extrato e refinado, utilizando os diferentes vasos flash. Os dados das tabelas acima foram utilizados para avaliar o desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe em colunas de multiestágios em contracorrente empregando dióxido de carbono supercrítico de acordo com as seguintes relações utilizadas pelo simulador Aspen Hysys.

$$\text{Rendimento da coluna (\%)} = \frac{\text{fluxo de refinado (base livre de CO}_2\text{)}}{\text{fluxo de alimentação}} \quad (53)$$

$$\text{Recuperação de (eC}_{20}:5\omega_3 + \text{eC}_{22}:6\omega_3\text{)no refinado} = \frac{\text{fluxo de (eC}_{20}:5\omega_3 + \text{eC}_{22}:6\omega_3\text{)no refinado}}{\text{fluxo de (eC}_{20}:5\omega_3 + \text{eC}_{22}:6\omega_3\text{)na alimentação}} \quad (54)$$

Tabela 45 - Análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe utilizando as composições de Riha e Bunner (2000).

S/F	Rendimento da coluna (em fluxo de Refinado) (%)	Recuperação de (eC ₂₀ :5 ω ₃ + eC ₂₂ :6 ω ₃) no Refinado (%)	Concentração de (eC ₂₀ :5 ω ₃ + eC ₂₂ :6 ω ₃) no Flash corrente 10 (% em massa)	Aumento da concentração de (eC ₂₀ :5 ω ₃ + eC ₂₂ :6 ω ₃) no Flash corrente 10 (%)
70,7 P1			53,13	
Hysys	83,07	97	Exp. P1 (base livre)	16,19
Exp P1	--	--	89,27	
100 P1	74,02	95	58,43	27,77
200 P1	43,67	82	85,67	87,33
100 P8			51,15	
Hysys	64,95	93	Exp. P8 (base livre)	11,85
Exp P8	--	--	99,04	
126 P8	53,41	90	60,46	32,21
150 P8	44,24	87	70,61	54,41

As simulações nas mesmas condições operacionais de Riha e Brunner (2000), apresentam menores teores de $eC_{20:5\omega 3}$ e $eC_{22:6\omega 3}$ em comparação com os experimentos de Riha e Brunner (2000), em coluna em contracorrente de 8 metros utilizando corrente de refluxo de extrato. De acordo com as simulações o aumento da concentração de $eC_{20:5\omega 3}$ e $eC_{22:6\omega 3}$ ocorreu às custas do consumo de solvente (dióxido de carbono), ou seja, com o aumento da relação S/F, atingindo 85,67 % para S/F= 200 para a composição P1 e 70,61% para S/F=150 para a composição P8.

O processo de fracionamento de óleo de peixe foi também simulado neste trabalho utilizando a composição e as condições operacionais publicadas por Fiori *et al.*, (2014). Neste caso foi utilizada uma corrente de alimentação de 10 kg/h de óleo de peixe a 145 bar e 60°C, com as relações S/F de 70, 90, 110 e 130.

A Tabela 46, apresenta os valores dos fluxos das correntes de refinado da coluna de fracionamento e da corrente do vaso flash para a separação do CO₂, para as simulações com o Aspen Hysys utilizando a composição de Fiori *et al.*, (2014). Na Tabela 47 está apresentada a análise do desempenho das simulações realizadas neste trabalho do processo de fracionamento de óleo de peixe utilizando a composição de Fiori *et al.*, (2014) e na Tabela 48 está apresentada a análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe simulado por Fiori *et al.*, (2014), empregando o Aspen Plus com a equação de Peng-Robinson para descrever as propriedades termodinâmicas.

Nas tabelas 67 a 78 estão apresentados os resultados para as simulações, utilizando a composição e as condições operacionais de Fiori *et al.*, (2014), do processo de fracionamento de óleo de peixe e para a etapa de separação do dióxido de carbono por depressurização das correntes de extrato e refinado, empregando diferentes vasos flash. Os dados destas tabelas foram utilizados para avaliar o desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe em colunas de multiestágios em contracorrente empregando dióxido de carbono supercrítico de acordo com as equações.

Os resultados das simulações com o Aspen Hysys do processo de fracionamento de óleo de peixe, utilizando a composição de Fiori *et al.*, (2014), e com os parâmetros de interação binária da regra de mistura RK-Aspen para a equação de estado de Redlich-Kwong-Aspen determinados neste trabalho, apresentaram rendimento em fluxo de refinado superior

em relação a coluna simulada por Fiori *et al.*, (2014) no Aspen Plus com a equação de Peng-Robinson, para todas as relações de S/F. Quanto a qualidade de recuperação dos compostos de interesse (eC20:5 ω 3+ eC22:6 ω 3) ambas as simulações apresentaram desempenho similares.

Tabela 46-Fluxos das correntes para as simulações com o Aspen Hysys com a composição de Fiori *et al.*, (2014).

S/F	Fluxo Refinado (corrente 4) (kg/h)	Fluxo CO ₂ Refinado (kg/h)	Fluxo Refinado (base livre) (kg/h)	Fluxo Refinado (eC20:5 ω 3+ C22:6 ω 3) (kg/h)	FluxoCO ₂ Corrente 19 Flash (kg/h)
70	107,1	99,208	7,892	1,7186	6x10 ⁻²
90	103,9	98,178	5,722	1,5937	4x10 ⁻²
110	98,20	91,896	6,304	1,6521	4x10 ⁻²
130	105,5	99,991	5,509	1,6206	3,8x10 ⁻²

Tabela 47-Análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe utilizando a composição de Fiori *et al.*, (2014).

S/F	Rendimento da coluna (em fluxo de Refinado) %	Recuperação de (eC20:5 ω 3+ C22:6 ω 3) no Refinado %	Concentração de (eC20:5 ω 3+ C22:6 ω 3) no Flash corrente 19 (% em massa)	Aumento da concentração de (eC20:5 ω 3+ C22:6 ω 3) no Flash corrente 19 (%)
70	78,92	95,10	21,7	16
90	57,22	88,20	27,81	48,7
110	63,04	91,43	26	39
130	55	89,7	29	55

Tabela 48-Análise do desempenho das simulações do processo de fracionamento de óleo de peixe simulado por Fiori *et al.*, (2014).

S/F	Rendimento da coluna (em fluxo de Refinado) SIMULADO POR FIORI (%)	Recuperação de (eC20:5 ω 3+ C22:6 ω 3) no Refinado SIMULADO POR FIORI (%)
70	20	80
90	30	90
110	50	90
130	60	90

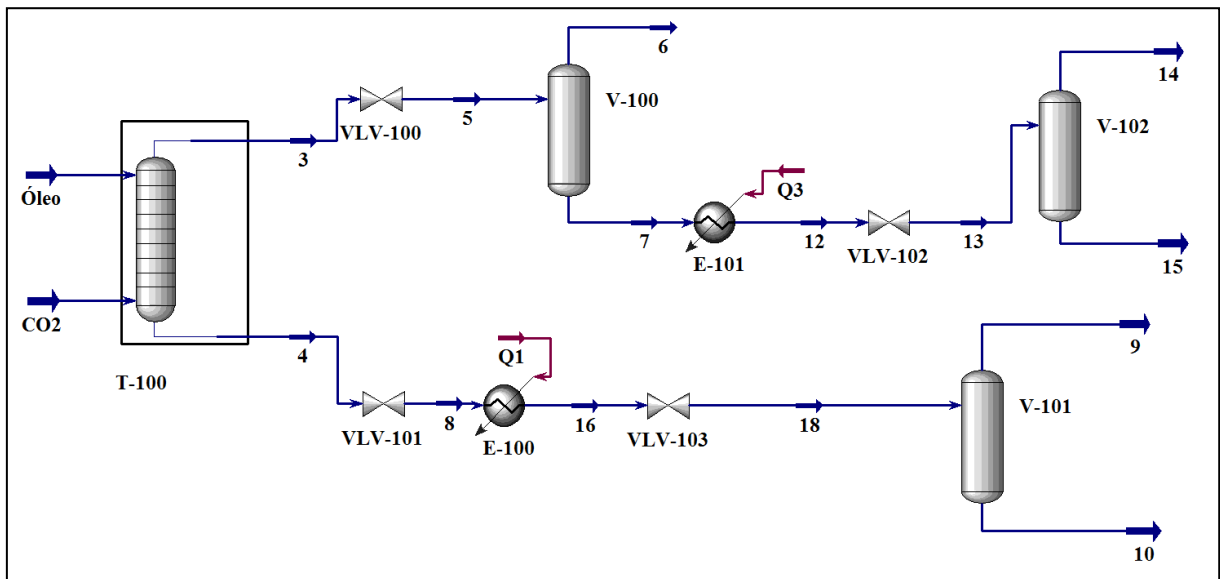


Figura 48-Representação da planta simulada no Hysys referente ao fracionamento de óleo de peixe (alimentação de Riha e Brunner, 2000).

Tabela 49-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=70,7).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação			Correntes de Produtos	
	Óleo	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	60	60	T(°C)	112,92	78,18
P(kPa)	14000	14000	P(kPa)	14000	14000
Vazão (kg/h)	4,2	297,0	Vazão (kg/h)	245,2	56,0
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0647	0,0000	eC14*	0,0006	0,0021
eC16*	0,2691	0,0000	eC16*	0,0015	0,0135
eC18-1*	0,2090	0,0000	eC18-1*	0,0005	0,0136
eC20-5*	0,2402	0,0000	eC20-5*	0,0002	0,0170
eC22-6*	0,2171	0,0000	eC22-6*	0,0001	0,0161
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9971	0,9377
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,2069	0,0337
			eC16*	0,5172	0,2167
			eC18-1*	0,1724	0,2183
			eC20-5*	0,0690	0,2729
			eC22-6*	0,0345	0,2584
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 50-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=70,7) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação			Correntes de Produtos	
	(13)			(14)	(15)
T(°C)	54,12	54,12	T(°C)	54,12	54,12
P(kPa)	200	200	P(kPa)	200	200
Vazão (kg/h)	0,86	0,86	Vazão (kg/h)	0,14	0,72
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1785		eC14*	0,0000	0,2144
eC16*	0,4339		eC16*	0,0000	0,5212
eC18-1*	0,1323		eC18-1*	0,0000	0,1589
eC20-5*	0,0642		eC20-5*	0,0000	0,0772
eC22-6*	0,0144		eC22-6*	0,0000	0,0173
CO2	0,1766		CO2	1,0000	0,0110
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,0000	0,2168
			eC16*	0,0000	0,5270
			eC18-1*	0,0000	0,1607
			eC20-5*	0,0000	0,0781
			eC22-6*	0,0000	0,0175
			CO2	0,0000	0,0000

Tabela 51-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=70,7) vaso flash v-101.

Vaso Flash V-101				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(9)	(10)
T(°C)	45,3	T(°C)	45,3	45,3
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	56,0	Vazão (kg/h)	52,5	3,5
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0021	eC14*	0,0000	0,0335
eC16*	0,0135	eC16*	0,0000	0,2151
eC18-1*	0,0136	eC18-1*	0,0000	0,2172
eC20-5*	0,0170	eC20-5*	0,0000	0,2712
eC22-6*	0,0161	eC22-6*	0,0000	0,2558
CO2	0,9377	CO2	1,0000	0,0072
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0337
		eC16*	0,0000	0,2167
		eC18-1*	0,0000	0,2188
		eC20-5*	0,0000	0,2732
		eC22-6*	0,0000	0,2577
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 52-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=100).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	114,77	78,50
P(kPa)	14000	14000	P(kPa)	14000	14000
Vazão (kg/h)	4,2	420	Vazão (kg/h)	374,3	49,9
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0647	0,0000	eC14*	0,0006	0,0008
eC16*	0,2691	0,0000	eC16*	0,0016	0,0110
eC18-1*	0,2090	0,0000	eC18-1*	0,0005	0,0141
eC20-5*	0,2402	0,0000	eC20-5*	0,0002	0,0185
eC22-6*	0,2171	0,0000	eC22-6*	0,0001	0,0179
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9971	0,9377
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,2000	0,0128
			eC16*	0,5333	0,1766
			eC18-1*	0,1667	0,2263
			eC20-5*	0,0667	0,2970
			eC22-6*	0,0333	0,2873
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 53-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=100) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	54,15	T(°C)	54,15	54,15
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	1,3	Vazão (kg/h)	0,2	1,1
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1779	eC14*	0,0000	0,2107
eC16*	0,4446	eC16*	0,0000	0,5265
eC18-1*	0,1340	eC18-1*	0,0000	0,1587
eC20-5*	0,0643	eC20-5*	0,0000	0,0762
eC22-6*	0,0145	eC22-6*	0,0000	0,0171
CO2	0,1646	CO2	1,0000	0,0109
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,2130
		eC16*	0,0000	0,5322
		eC18-1*	0,0000	0,1604
		eC20-5*	0,0000	0,0770
		eC22-6*	0,0000	0,0173
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 54-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=100) vaso flash v-101.

Vaso Flash V-101				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(9)	(10)
T(°C)	45,16	T(°C)	45,16	45,16
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	49,9	Vazão (kg/h)	46,7	3,1
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0008	eC14*	0,0000	0,0124
eC16*	0,0110	eC16*	0,0000	0,1753
eC18-1*	0,0141	eC18-1*	0,0000	0,2245
eC20-5*	0,0185	eC20-5*	0,0000	0,2956
eC22-6*	0,0179	eC22-6*	0,0000	0,2854
CO2	0,9377	CO2	1,0000	0,0067
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0125
		eC16*	0,0000	0,1765
		eC18-1*	0,0000	0,2260
		eC20-5*	0,0000	0,2976
		eC22-6*	0,0000	0,2874
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 55-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=200) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	92,65	81,45
P(kPa)	14000	14000	P(kPa)	14000	14000
Vazão (kg/h)	4,2	840	Vazão (kg/h)	781,6	62,6
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0647	0,0000	eC14*	0,0003	0,0000
eC16*	0,2691	0,0000	eC16*	0,0014	0,0000
eC18-1*	0,2090	0,0000	eC18-1*	0,0008	0,0042
eC20-5*	0,2402	0,0000	eC20-5*	0,0004	0,0115
eC22-6*	0,2171	0,0000	eC22-6*	0,0001	0,0136
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9970	0,9707
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1000	0,0000
			eC16*	0,4667	0,0000
			eC18-1*	0,2667	0,1433
			eC20-5*	0,1333	0,3925
			eC22-6*	0,0333	0,4642
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 56-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=200). vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	52,95	T(°C)	52,95	52,95
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	4,1	Vazão (kg/h)	1,7	2,4
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0668	eC14*	0,0000	0,1139
eC16*	0,2776	eC16*	0,0000	0,4737
eC18-1*	0,1504	eC18-1*	0,0000	0,2566
eC20-5*	0,0712	eC20-5*	0,0000	0,1214
eC22-6*	0,0152	eC22-6*	0,0000	0,0260
CO2	0,4188	CO2	1,0000	0,0083
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1149
		eC16*	0,0000	0,4777
		eC18-1*	0,0000	0,2588
		eC20-5*	0,0000	0,1224
		eC22-6*	0,0000	0,0262
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 57-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P1, S/F=200) vaso flash v-101.

Vaso Flash V-101				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(9)	(10)
T(°C)	44,29	T(°C)	44,29	44,29
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	62,6	Vazão (kg/h)	60,8	1,8
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0000	eC14*	0,0000	0,0000
eC16*	0,0000	eC16*	0,0000	0,0002
eC18-1*	0,0042	eC18-1*	0,0000	0,1438
eC20-5*	0,0115	eC20-5*	0,0000	0,3892
eC22-6*	0,0136	eC22-6*	0,0000	0,4599
CO2	0,9707	CO2	1,0000	0,0069
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0000
		eC16*	0,0000	0,0002
		eC18-1*	0,0000	0,1448
		eC20-5*	0,0000	0,3919
		eC22-6*	0,0000	0,4631
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 58-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=100) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	120,40	78,73
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	2,4	240	Vazão (kg/h)	218,6	23,8
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0838	0,0000	eC14*	0,0008	0,0006
eC16*	0,3373	0,0000	eC16*	0,0022	0,0141
eC18-1*	0,2226	0,0000	eC18-1*	0,0006	0,0173
eC20-5*	0,2123	0,0000	eC20-5*	0,0002	0,0193
eC22-6*	0,1440	0,0000	eC22-6*	0,0000	0,0142
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9961	0,9345
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,2105	0,0092
			eC16*	0,5789	0,2153
			eC18-1*	0,1579	0,2641
			eC20-5*	0,0526	0,2947
			eC22-6*	0,0000	0,2168
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 59-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=100) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	54,09	T(°C)	54,09	54,09
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	1,02	Vazão (kg/h)		
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1812	eC14*	0,0000	0,2174
eC16*	0,4631	eC16*	0,0000	0,5556
eC18-1*	0,1214	eC18-1*	0,0000	0,1457
eC20-5*	0,0497	eC20-5*	0,0000	0,0597
eC22-6*	0,0089	eC22-6*	0,0000	0,0107
CO2	0,1756	CO2	1,0000	0,0111
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,2198
		eC16*	0,0000	0,5617
		eC18-1*	0,0000	0,1473
		eC20-5*	0,0000	0,0604
		eC22-6*	0,0000	0,0108
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 60-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=100) vaso flash v-101.

Vaso Flash V-101				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(9)	(10)
T(°C)	45,23	T(°C)	45,23	45,23
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	23,8	Vazão (kg/h)	22,2	1,6
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0006	eC14*	0,0000	0,0098
eC16*	0,0141	eC16*	0,0000	0,2141
eC18-1*	0,0173	eC18-1*	0,0000	0,2618
eC20-5*	0,0193	eC20-5*	0,0000	0,2929
eC22-6*	0,0142	eC22-6*	0,0000	0,2149
CO2	0,9345	CO2	1,0000	0,0064
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0099
		eC16*	0,0000	0,2155
		eC18-1*	0,0000	0,2635
		eC20-5*	0,0000	0,2948
		eC22-6*	0,0000	0,2163
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 61-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=126) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	106,56	80,54
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	2,4	303,0	Vazão (kg/h)	276,4	29,0
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0838	0,0000	eC14*	0,0007	0,0000
eC16*	0,3373	0,0000	eC16*	0,0024	0,0047
eC18-1*	0,2226	0,0000	eC18-1*	0,0006	0,0127
eC20-5*	0,2123	0,0000	eC20-5*	0,0003	0,0151
eC22-6*	0,1440	0,0000	eC22-6*	0,0000	0,0115
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9959	0,9558
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1750	0,0000
			eC16*	0,6000	0,1068
			eC18-1*	0,1500	0,2886
			eC20-5*	0,0750	0,3432
			eC22-6*	0,0000	0,2614
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 62-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=126) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	53,78	T(°C)	53,78	53,78
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	1,5	Vazão (kg/h)		
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1318	eC14*	0,0000	0,1764
eC16*	0,4437	eC16*	0,0000	0,5938
eC18-1*	0,1090	eC18-1*	0,0000	0,1459
eC20-5*	0,0469	eC20-5*	0,0000	0,0628
eC22-6*	0,0083	eC22-6*	0,0000	0,0111
CO2	0,2603	CO2	1,0000	0,0100
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1782
		eC16*	0,0000	0,5998
		eC18-1*	0,0000	0,1474
		eC20-5*	0,0000	0,0634
		eC22-6*	0,0000	0,0112
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 63-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=126) vaso flash v-101.

Vaso Flash V-101				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(9)	(10)
T(°C)	44,68	T(°C)	44,68	44,68
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	29,0	Vazão (kg/h)	27,7	1,3
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0000	eC14*	0,0000	0,0010
eC16*	0,0047	eC16*	0,0000	0,1064
eC18-1*	0,0127	eC18-1*	0,0000	0,2867
eC20-5*	0,0151	eC20-5*	0,0000	0,3407
eC22-6*	0,0115	eC22-6*	0,0000	0,2588
CO2	0,9558	CO2	1,0000	0,0063
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0010
		eC16*	0,0000	0,1071
		eC18-1*	0,0000	0,2885
		eC20-5*	0,0000	0,3429
		eC22-6*	0,0000	0,2605
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 64-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=150) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	109,40	80,69
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	2,4	360,0	Vazão (kg/h)	337,3	25,1
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0838	0,0000	eC14*	0,0006	0,0000
eC16*	0,3373	0,0000	eC16*	0,0024	0,0003
eC18-1*	0,2226	0,0000	eC18-1*	0,0007	0,0121
eC20-5*	0,2123	0,0000	eC20-5*	0,0003	0,0167
eC22-6*	0,1440	0,0000	eC22-6*	0,0000	0,0131
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9960	0,9577
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1500	0,0000
			eC16*	0,6000	0,0071
			eC18-1*	0,1750	0,2867
			eC20-5*	0,0750	0,3957
			eC22-6*	0,0000	0,3104
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 65-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=150) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	53,96	T(°C)		
P(kPa)	200,0	P(kPa)		
Vazão (kg/h)	1,7	Vazão (kg/h)		
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1178	eC14*	0,0000	0,1489
eC16*	0,4702	eC16*	0,0000	0,5945
eC18-1*	0,1341	eC18-1*	0,0000	0,1696
eC20-5*	0,0524	eC20-5*	0,0000	0,0663
eC22-6*	0,0091	eC22-6*	0,0000	0,0115
CO2	0,2164	CO2	1,0000	0,0092
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1503
		eC16*	0,0000	0,6000
		eC18-1*	0,0000	0,1712
		eC20-5*	0,0000	0,0669
		eC22-6*	0,0000	0,0116
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 66-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação Riha e Brunner P8, S/F=150) vaso flash v-101.

Vaso Flash V-101				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(9)	(10)
T(°C)	44,63	T(°C)	44,63	44,63
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	25,1	Vazão (kg/h)	24,1	1,1
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0000	eC14*	0,0000	0,0000
eC16*	0,0003	eC16*	0,0000	0,0065
eC18-1*	0,0121	eC18-1*	0,0000	0,2855
eC20-5*	0,0167	eC20-5*	0,0000	0,3928
eC22-6*	0,0131	eC22-6*	0,0000	0,3087
CO2	0,9577	CO2	1,0000	0,0064
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0000
		eC16*	0,0000	0,0065
		eC18-1*	0,0000	0,2874
		eC20-5*	0,0000	0,3954
		eC22-6*	0,0000	0,3107
		CO2	0,0000	0,0000

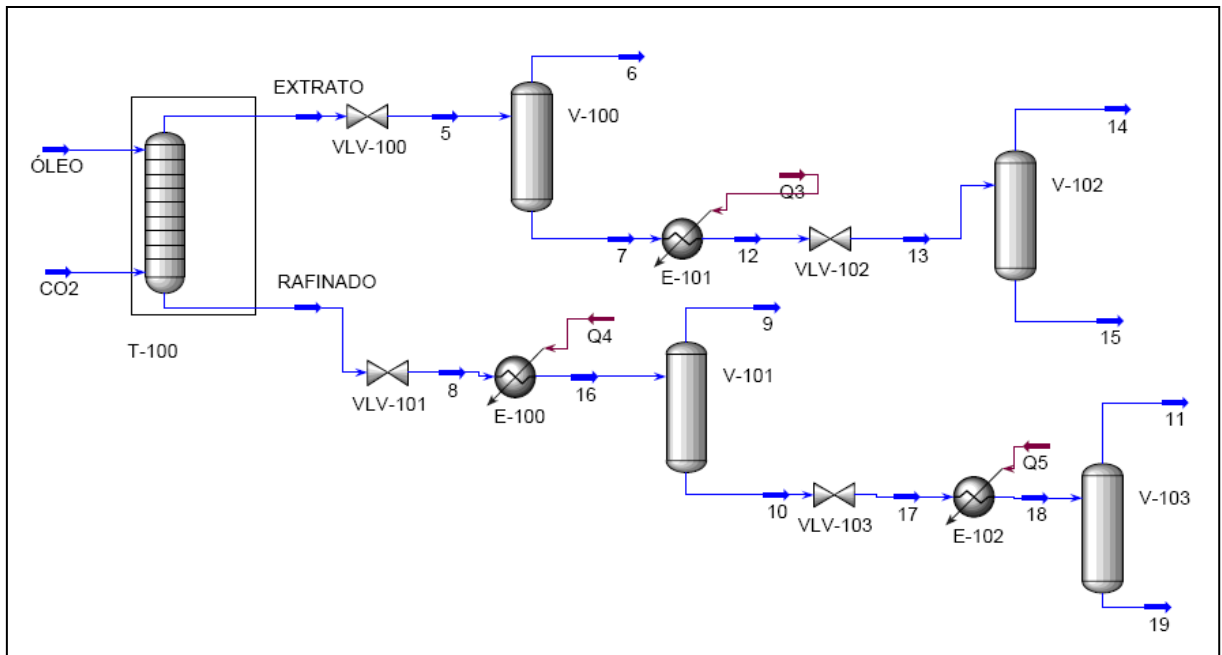


Figura 49-Representação da planta simulada no Hysys referente ao fracionamento de óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, 2014).

Tabela 67-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=70) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	T(°C)	(3)	(4)
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	102,74	78,27
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	10,0	700,0	Vazão (kg/h)	602,9	107,1
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0621	0,0000	eC14*	0,0006	0,0026
eC16*	0,2939	0,0000	eC16*	0,0016	0,0186
eC18-1*	0,4633	0,0000	eC18-1*	0,0013	0,0361
eC20-5*	0,0972	0,0000	eC20-5*	0,0001	0,0084
eC22-6*	0,0835	0,0000	eC22-6*	0,0000	0,0076
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9964	0,9266
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1667	0,0355
			eC16*	0,4444	0,2538
			eC18-1*	0,3611	0,4925
			eC20-5*	0,0278	0,1146
			eC22-6*	0,0000	0,1037
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 68-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=70) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	54,60	T(°C)	54,60	54,60
P(kPa)	700,0	P(kPa)	700,0	700,0
Vazão (kg/h)	2,8	Vazão (kg/h)	0,6	2,2
Componente (fração mássica)	54,60	Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1195	eC14*	0,0000	0,1525
eC16*	0,3374	eC16*	0,0000	0,4306
eC18-1*	0,2706	eC18-1*	0,0000	0,3454
eC20-5*	0,0256	eC20-5*	0,0000	0,0327
eC22-6*	0,0057	eC22-6*	0,0000	0,0072
CO2	0,2412	CO2	1,0000	0,0316
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1575
		eC16*	0,0000	0,4447
		eC18-1*	0,0000	0,3567
		eC20-5*	0,0000	0,0338
		eC22-6*	0,0000	0,0074
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 69-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=70) vaso flash v-103.

Vaso Flash V-103					
	Corrente de Alimentação			Correntes de Produtos	
	(18)			(11)	(19)
T(°C)	40,00	40,00	T(°C)	40,00	40,00
P(kPa)	200,0	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	8,7	8,7	Vazão (kg/h)	0,8	7,9
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0324		eC14*	0,0000	0,0358
eC16*	0,2270		eC16*	0,0000	0,2509
eC18-1*	0,4422		eC18-1*	0,0000	0,4886
eC20-5*	0,1028		eC20-5*	0,0000	0,1136
eC22-6*	0,0936		eC22-6*	0,0000	0,1034
CO2	0,1019		CO2	1,0000	0,0077
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,0000	0,0361
			eC16*	0,0000	0,2528
			eC18-1*	0,0000	0,4924
			eC20-5*	0,0000	0,1145
			eC22-6*	0,0000	0,1042
			CO2	0,0000	0,0000

Tabela 70-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=90) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	84,13	80,05
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	10	900,0	Vazão (kg/h)	806,1	103,9
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0621	0,0000	eC14*	0,0007	0,0003
eC16*	0,2939	0,0000	eC16*	0,0024	0,0095
eC18-1*	0,4633	0,0000	eC18-1*	0,0019	0,0296
eC20-5*	0,0972	0,0000	eC20-5*	0,0002	0,0077
eC22-6*	0,0835	0,0000	eC22-6*	0,0001	0,0076
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9947	0,9452
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1321	0,0055
			eC16*	0,4528	0,1737
			eC18-1*	0,3585	0,5411
			eC20-5*	0,0377	0,1408
			eC22-6*	0,0189	0,1389
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 71-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=90) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	46,83	T(°C)	46,83	46,83
P(kPa)	700,0	P(kPa)	700,0	700,0
Vazão (kg/h)	45,6	Vazão (kg/h)	41,2	4,5
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0128	eC14*	0,0000	0,1313
eC16*	0,0427	eC16*	0,0000	0,4371
eC18-1*	0,0343	eC18-1*	0,0000	0,3507
eC20-5*	0,0038	eC20-5*	0,0000	0,0386
eC22-6*	0,0009	eC22-6*	0,0000	0,0093
CO2	0,9055	CO2	1,0000	0,0331
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1358
		eC16*	0,0000	0,4520
		eC18-1*	0,0000	0,3627
		eC20-5*	0,0000	0,0399
		eC22-6*	0,0000	0,0096
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 72-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=90) vaso flash v-103.

Vaso Flash V-103				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(11)	(19)
T(°C)	40,00	T(°C)	40,00	40,00
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	6,3	Vazão (kg/h)	0,5	5,7
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0057	eC14*	0,0000	0,0062
eC16*	0,1584	eC16*	0,0000	0,1729
eC18-1*	0,4910	eC18-1*	0,0000	0,5358
eC20-5*	0,1280	eC20-5*	0,0000	0,1396
eC22-6*	0,1269	eC22-6*	0,0000	0,1385
CO2	0,0899	CO2	1,0000	0,0070
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0062
		eC16*	0,0000	0,1741
		eC18-1*	0,0000	0,5396
		eC20-5*	0,0000	0,1406
		eC22-6*	0,0000	0,1395
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 73-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=110) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	100,41	78,99
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	10,0	1100,0	Vazão (kg/h)	1011,8	98,2
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0621	0,0000	eC14*	0,0006	0,0006
eC16*	0,2939	0,0000	eC16*	0,0016	0,0130
eC18-1*	0,4633	0,0000	eC18-1*	0,0013	0,0337
eC20-5*	0,0972	0,0000	eC20-5*	0,0001	0,0086
eC22-6*	0,0835	0,0000	eC22-6*	0,0000	0,0082
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9963	0,9358
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1667	0,0094
			eC16*	0,4444	0,2028
			eC18-1*	0,3611	0,5257
			eC20-5*	0,0278	0,1342
			eC22-6*	0,0000	0,1279
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 74-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=110) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	54,46	T(°C)	54,46	54,46
P(kPa)	700,0	P(kPa)	700,0	700,0
Vazão (kg/h)	5,0	Vazão (kg/h)	1,2	3,8
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1106	eC14*	0,0000	0,1460
eC16*	0,3301	eC16*	0,0000	0,4357
eC18-1*	0,2627	eC18-1*	0,0000	0,3467
eC20-5*	0,0252	eC20-5*	0,0000	0,0332
eC22-6*	0,0056	eC22-6*	0,0000	0,0074
CO2	0,2658	CO2	1,0000	0,0311
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1507
		eC16*	0,0000	0,4496
		eC18-1*	0,0000	0,3578
		eC20-5*	0,0000	0,0343
		eC22-6*	0,0000	0,0076
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 75-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=110) vaso flash v-103.

Vaso Flash V-103				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(11)	(19)
T(°C)	40,00	T(°C)	40,00	40,00
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	6,9	Vazão (kg/h)	0,6	6,3
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0092	eC14*	0,0000	0,0100
eC16*	0,1840	eC16*	0,0000	0,2011
eC18-1*	0,4771	eC18-1*	0,0000	0,5215
eC20-5*	0,1218	eC20-5*	0,0000	0,1332
eC22-6*	0,1163	eC22-6*	0,0000	0,1271
CO2	0,0915	CO2	1,0000	0,0071
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0101
		eC16*	0,0000	0,2025
		eC18-1*	0,0000	0,5252
		eC20-5*	0,0000	0,1342
		eC22-6*	0,0000	0,1280
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 76-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=130) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Óleo	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	60,00	60,00	T(°C)	100,59	80,33
P(kPa)	14500	14500	P(kPa)	14500	14500
Vazão (kg/h)	10,0	1300,0	Vazão (kg/h)	1204,5	105,5
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0621	0,0000	eC14*	0,0005	0,0002
eC16*	0,2939	0,0000	eC16*	0,0017	0,0083
eC18-1*	0,4633	0,0000	eC18-1*	0,0013	0,0287
eC20-5*	0,0972	0,0000	eC20-5*	0,0001	0,0078
eC22-6*	0,0835	0,0000	eC22-6*	0,0000	0,0076
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9963	0,9474
(base livre de CO ₂)					
			eC14*	0,1389	0,0038
			eC16*	0,4722	0,1578
			eC18-1*	0,3611	0,5456
			eC20-5*	0,0278	0,1483
			eC22-6*	0,0000	0,1445
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 77-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=130) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	54,47	T(°C)	54,47	54,47
P(kPa)	700,0	P(kPa)	700,0	700,0
Vazão (kg/h)	6,0	Vazão (kg/h)	1,4	4,6
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,1012	eC14*	0,0000	0,1318
eC16*	0,3448	eC16*	0,0000	0,4491
eC18-1*	0,2676	eC18-1*	0,0000	0,3486
eC20-5*	0,0255	eC20-5*	0,0000	0,0332
eC22-6*	0,0057	eC22-6*	0,0000	0,0074
CO2	0,2553	CO2	1,0000	0,0299
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,1359
		eC16*	0,0000	0,4629
		eC18-1*	0,0000	0,3593
		eC20-5*	0,0000	0,0342
		eC22-6*	0,0000	0,0076
		CO2	0,0000	0,0000

Tabela 78-Resultados da simulação para o óleo de peixe (alimentação de Fiori *et al.*, S/F=130) vaso flash v-103.

Vaso Flash V-103				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(18)		(11)	(19)
T(°C)	40,00	T(°C)	40,00	40,00
P(kPa)	200,0	P(kPa)	200,0	200,0
Vazão (kg/h)	6,1	Vazão (kg/h)	0,5	5,6
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
eC14*	0,0027	eC14*	0,0000	0,0029
eC16*	0,1443	eC16*	0,0000	0,1572
eC18-1*	0,4983	eC18-1*	0,0000	0,5429
eC20-5*	0,1346	eC20-5*	0,0000	0,1467
eC22-6*	0,1316	eC22-6*	0,0000	0,1434
CO2	0,0885	CO2	1,0000	0,0069
		(base livre de CO ₂)		
		eC14*	0,0000	0,0029
		eC16*	0,0000	0,1583
		eC18-1*	0,0000	0,5467
		eC20-5*	0,0000	0,1477
		eC22-6*	0,0000	0,1444
		CO2	0,0000	0,0000

6.2.2 *Estudo de caso: Fracionamento de solução aquosa de etanol com CO₂ supercrítico*

Este estudo de caso trata das simulações com o Aspen Hysys do processo de fracionamento de solução aquosa modelo de etanol com dióxido de carbono supercrítico, em coluna de multiestágios em contracorrente. Foi selecionada a equação de estado de Redlich-Kwong-Aspen com as regras de mistura RK-Aspen como pacote termodinâmico. Os parâmetros de interação binária da regra de mistura foram determinados previamente e estão apresentados nas Tabelas 15a e 15b do item 5.4.3.

As simulações foram realizadas baseadas nas misturas modelo estudadas por Budich (1999), Budich e Brunner (2003) e nas composições das soluções aquosas fracionadas experimentalmente por Pieck *et al.*, 2015.

A configuração dos processos simulados com o Aspen Hysys está apresentada na Figura 44. O fluxograma consiste de uma coluna de absorção/stripping de múltiplos estágios em contracorrente, que representa a coluna de fracionamento com fluido supercrítico e três vasos flash para a separação do dióxido de carbono dos produtos de topo (extrato). Foram também utilizados os dispositivos auxiliares válvulas de expansão e trocadores de calor de acordo com as condições necessárias para a despressurização das correntes de alimentação dos vasos flash. Não foram utilizadas nas simulações deste trabalho corrente de refluxo na coluna de fracionamento e reciclo de solvente. Nas Tabelas 16 e 17 do item 5.4.3., estão apresentadas as condições operacionais utilizadas nas simulações.

O processo de fracionamento de solução aquosa de etanol foi simulado a pressão de 101 bar e 333 K, mesma condição da medida experimental dos dados de equilíbrio, realizado por Budich e Brunner (2003) e utilizados para o estudo do número de estágios teóricos empregando o método de Ponchon-Savarit. Soluções aquosas com 10, 20 e 35% (em massa) foram aplicadas para as simulações com 10 e 20 estágios variando a relação de S/F em 15, 20 e 30.

A Tabela 79, apresenta um resumo dos resultados das simulações utilizando as composições e condições operacionais das misturas modelo de Budich (1999) e Budich e Brunner (2003) para a relação de S/F=15. Os resultados das simulações para as relações de S/F 20 e 30 apresentaram teores abaixo dos obtidos com S/F=15 e não foram apresentados neste trabalho. Nas Tabelas 81 a 92 estão apresentados todos os resultados das simulações do

fracionamento das soluções aquosas com 10, 20 e 35% (em massa), com 10 e 20 estágios para a relação S/F=15.

Tabela 79-Resultados da concentração de etanol nas correntes de extrato e do fundo do vaso flash V-102.

Alimentação	10 estágios		20 estágios	
	Extrato Etanol (% massa)	Corrente 15 Etanol (% massa)	Extrato Etanol (% massa)	Corrente 15 Etanol (% assa)
10% etanol	76,74	87,13	76,74	87,13
20% etanol	86,27	87,13	86,27	87,13
35% etanol	91,20	0,91,27	91,20	91,29

O cálculo do número de estágios teóricos, empregando o método de Ponchon-Savarit, por Budich e Brunner (2003), consistiu em avaliar a variação da razão de refluxo e da relação S/F para a condição pré estabelecida de alimentação com 10% de etanol, extrato com no mínimo 95% de etanol e refinado com no máximo 0,1% de etanol. Dentre os resultados apresentados de forma gráfica, citamos o numero de estágios teóricos 10 e 20 para as relações S/F 30 e 17, respectivamente. As simulações com o Aspen Hysys realizadas neste trabalho não atingiram a concentração de etanol de 95% (em massa) tanto para 10 quanto para 20 estágios, conforme apresentado na Tabela 79, porém em todas as simulações o refinado não apresentou nenhum teor de etanol. O maior teor de etanol (91,29%) obtido nas simulações foi com a concentração de 35% (em massa) de alimentação, 20 estágios para uma relação de S/F=15.

As soluções aquosas de etanol fracionadas experimentalmente com dióxido de carbono supercrítico, por Pieck *et al.*, (2015), em colunas de multiestágios em contracorrente, em escalas de laboratório, piloto e industrial foram submetidas a simulações com o Aspen Hysys neste trabalho.

A tabela 80, apresenta a concentração de etanol obtida com as simulações com o Aspen Hysys para as composições e condições operacionais de Pieck *et al.*, (2015), apresentadas na Tabela 17 do item 5.4.3., comparando-as com os valores experimentais obtidos pelos autores.

Os resultados mostram que as simulações reproduziram os experimentos na maioria das condições operacionais. Destacamos nestes casos a ausência de razão de refluxo nos

experimentos o que contribuiu para demonstrar a precisão das simulações. Nas Tabelas 93 a 106, estão apresentados todos os resultados das simulações do fracionamento das soluções aquosas realizados neste trabalho.

Tabela 80-Resultado das simulações com a composição de Pieck *et al.*, comparado aos resultados do autor.

S/F	Extrato (etanol) % massa Este trabalho	Flash corrente 15 (etanol) % massa Este trabalho	Extrato (etanol) % massa Experimental (Pieck <i>et al.</i> , 2015)
10,1	93,70	94,02	84,99 (laboratório)
10,4	93,32	93,76	83,99 (piloto)
26	41,50	87,06	85,18 (industrial)
31,5	85,82	84,04	81,61 (laboratório)
41,3	94,09	94,51	81,80 (industrial)
47,3	79,38	74,74	79,53 (piloto)
68	71,43	61,43	37,30 (laboratório)

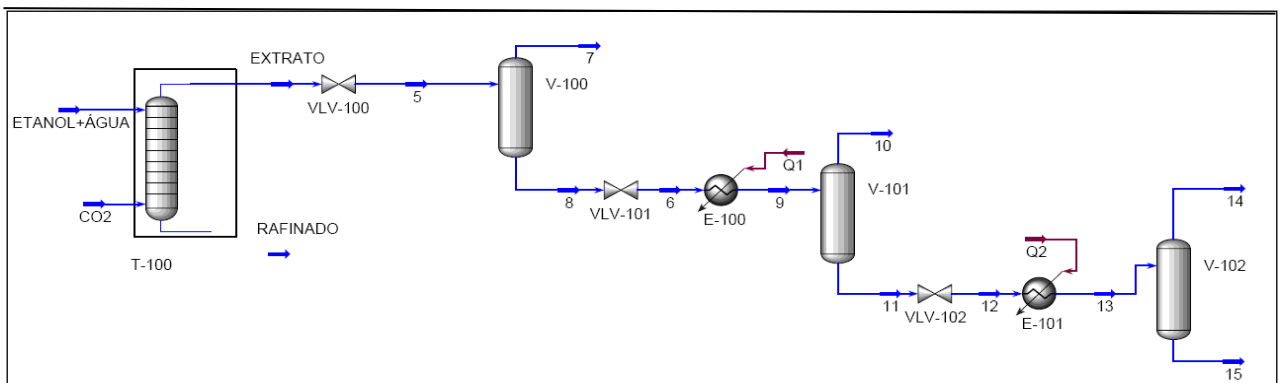


Figura 50-Representação da planta simulada no Hysys referente ao fracionamento de solução aquosa de etanol com CO2 supercrítico. (alimentação de Budich e Brunner (2003) e de Pieck *et al.*, 2015).

Tabela 81-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 10% de etanol).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,00	58,85
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	10,00	150	Vazão (kg/h)	150,86	9,14
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,1	0,0	Etanol	0,0066	0,0000
H ₂ O	0,9	0,0	H ₂ O	0,0020	0,9521
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,9914	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,7674	0,0000
			H ₂ O	0,2326	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 82-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 10% de etanol) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30		T(°C)	30,00	
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0	
Vazão (kg/h)	0,9905		Vazão (kg/h)	0,1205	
				0,8700	
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,6255		Etanol	0,0914	0,6994
H ₂ O	0,2613		H ₂ O	0,0135	0,2956
CO ₂	0,1133		CO ₂	0,8951	0,0050
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,7029
			H ₂ O	0,1287	0,2971
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 83-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 20% de etanol).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,04	58,82
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	10,00	150	Vazão (kg/h)	151,93	8,07
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,2	0,0	Etanol	0,0132	0,0000
H ₂ O	0,8	0,0	H ₂ O	0,0021	0,9521
CO ₂	0,0	1,0	CO ₂	0,9848	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8627	0,0000
			H ₂ O	0,1373	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 84-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 20% de etanol) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30		T(°C)	30	
P(kPa)	100		P(kPa)	100	
Vazão (kg/h)	2,1190		Vazão (kg/h)	0,2992	
				1,8198	
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,7412		Etanol	0,0914	0,8480
H ₂ O	0,1274		H ₂ O	0,0135	0,1461
CO ₂	0,1314		CO ₂	0,8951	0,0059
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,8530
			H ₂ O	0,1287	0,1470
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 85-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 35% de etanol).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,49	58,87
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	10	150	Vazão (kg/h)	153,53	6,47
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3500	0,0000	Etanol	0,0228	0,0000
H ₂ O	0,6500	0,0000	H ₂ O	0,0022	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9750	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,9120	0,0000
			H ₂ O	0,0880	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 86-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 10 estágios 35% de etanol) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30		T(°C)	30,00	30,00
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0	100,0
Vazão (kg/h)	4,0		Vazão (kg/h)	0,59	3,38
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,7857		Etanol	0,0914	0,9070
H ₂ O	0,0759		H ₂ O	0,0135	0,0868
CO ₂	0,1384		CO ₂	0,8951	0,0062
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,9127
			H ₂ O	0,1287	0,0873
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 87-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 10% de etanol) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,00	58,88
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	10	150	Vazão (kg/h)	150,86	9,14
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,1000	0,0000	Etanol	0,0066	0,0000
H ₂ O	0,9000	0,0000	H ₂ O	0,0020	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9914	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,7674	0,0000
			H ₂ O	0,2326	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 88-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 10% de etanol) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30		T(°C)	30,00	30,00
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0	100,0
Vazão (kg/h)	1,0		Vazão (kg/h)	0,12	0,87
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,4430		Etanol	0,0914	0,6996
H ₂ O	0,4730		H ₂ O	0,0135	0,2955
CO ₂	0,0840		CO ₂	0,8951	0,0050
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,7030
			H ₂ O	0,1287	0,2970
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 89-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 20% de etanol).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,04	58,82
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	10	150	Vazão (kg/h)	151,93	8,07
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,2000	0,0000	Etanol	0,0132	0,0000
H ₂ O	0,8000	0,0000	H ₂ O	0,0021	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9848	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8627	0,0000
			H ₂ O	0,1373	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 90-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 20% de etanol) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	30	T(°C)	30,00	30,00
P(kPa)	100	P(kPa)	100,0	100,0
Vazão (kg/h)	2,12	Vazão (kg/h)	0,30	1,82
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)	
Etanol	0,7412	Etanol	0,0914	0,8480
H ₂ O	0,1274	H ₂ O	0,0135	0,1461
CO ₂	0,1315	CO ₂	0,8951	0,0059
(base livre de CO ₂)				
		Etanol	0,8713	0,8530
		H ₂ O	0,1287	0,1470
		CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 91-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 35% de etanol).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂	(3)	(4)	
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,39	58,83
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	10	150	Vazão (kg/h)	153,53	6,47
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3500	0,0000	Etanol	0,0228	0,0000
H ₂ O	0,6500	0,0000	H ₂ O	0,0022	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9750	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,9120	0,0000
			H ₂ O	0,0880	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 92-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Budich e Brunner 20 estágios 35% de etanol) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30		T(°C)	30,00	
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0	
Vazão (kg/h)	3,96		Vazão (kg/h)	0,59	
				3,37	
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,7858		Etanol	0,0914	0,9072
H ₂ O	0,0757		H ₂ O	0,0135	0,0866
CO ₂	0,1385		CO ₂	0,8951	0,0062
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,9129
			H ₂ O	0,1287	0,0871
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 93-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 10,1, coluna com 10 estágios).

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação			Correntes de Produtos	
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		Extrato(3)	Rafinado(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	60,03	58,88
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	1,19	12,0	Vazão (kg/h)	12,46	0,73
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3890	0,0000	Etanol	0,0372	0,0000
H ₂ O	0,6110	0,0000	H ₂ O	0,0025	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9603	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,9370	0,0000
			H ₂ O	0,0630	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 94-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 10,1) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	30,00		T(°C)	30,00
P(kPa)	100,0		P(kPa)	100,0
Vazão (kg/h)	0,53		Vazão (kg/h)	0,08
				0,45
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)	
Etanol	0,8067		Etanol	0,0925
H ₂ O	0,0523		H ₂ O	0,0125
CO ₂	0,1410		CO ₂	0,8950
				0,0064
			(base livre de CO ₂)	
			Etanol	0,8810
			H ₂ O	0,1190
			CO ₂	0,0000
				0,9402
				0,0598
				0,0000

Tabela 95-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 10,4, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		Extrato(3)	Rafinado(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,95	58,87
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	5,065	52,6	Vazão (kg/h)	54,48	3,18
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3750	0,0000	Etanol	0,0349	0,0000
H ₂ O	0,6250	0,0000	H ₂ O	0,0025	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9627	0,0479
			(base livre de CO ₂)		
			Etanol	0,9332	0,0000
			H ₂ O	0,0668	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 96-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F=10,4, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	30,00		T(°C)	30,00
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0
Vazão (kg/h)	2,18		Vazão (kg/h)	0,33
				1,85
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)	
Etanol	0,8046		Etanol	0,0921
H ₂ O	0,0546		H ₂ O	0,0129
CO ₂	0,1408		CO ₂	0,8950
				0,0064
			(base livre de CO ₂)	
			Etanol	0,8771
			H ₂ O	0,1229
			CO ₂	0,0000
				0,9376
				0,0624
				0,0000

Tabela 97-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 26, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.

Coluna de Destilação					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,03	58,79
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	11,71	304,46	Vazão (kg/h)	309,40	6,77
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3941	0,0000	Etanol	0,0149	0,0000
H ₂ O	0,6059	0,0000	H ₂ O	0,0021	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9830	0,0479
			(base livre de CO ₂)		
			Etanol	0,4150	0,0000
			H ₂ O	0,5850	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 98-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 26, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30,00		T(°C)	30,00	
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0	
Vazão (kg/h)	4,97		Vazão (kg/h)	0,71	
				4,25	
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,7544		Etanol	0,0914	0,8654
H ₂ O	0,1121		H ₂ O	0,0135	0,1286
CO ₂	0,1335		CO ₂	0,8951	0,0060
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,8706
			H ₂ O	0,1287	0,1294
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 99-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 31,5, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.

Coluna de Destilação					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	58,95	58,78
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	0,38	12,00	Vazão (kg/h)	12,2	0,2
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3870	0,0000	Etanol	0,0121	0,0000
H ₂ O	0,6130	0,0000	H ₂ O	0,0020	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9858	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8582	0,0000
			H ₂ O	0,1418	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 100-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 31,5, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30,00		T(°C)	30,00	
P(kPa)	100,0		P(kPa)	100,0	
Vazão (kg/h)	0,15		Vazão (kg/h)	0,02	
				0,13	
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,7316		Etanol	0,0914	0,8355
H ₂ O	0,1384		H ₂ O	0,0135	0,1587
CO ₂	0,1300		CO ₂	0,8951	0,0058
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8713	0,8404
			H ₂ O	0,1287	0,1596
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 101-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 41,3, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.

Coluna de Destilação					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	60,74	58,80
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	9,6	397,0	Vazão (kg/h)	89,0	317,6
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3980	0,0000	Etanol	0,0430	0,0000
H ₂ O	0,6020	0,0000	H ₂ O	0,0027	0,0175
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9543	0,9825
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,9409	0,0000
			H ₂ O	0,0591	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 102-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 41,3, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102					
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos		
	(13)		(14)	(15)	
T(°C)	30,00		T(°C)	30,00	
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0	
Vazão (kg/h)	4,4		Vazão (kg/h)	0,7	
				3,7	
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,8107		Etanol	0,0933	0,9391
H ₂ O	0,0481		H ₂ O	0,0117	0,0546
CO ₂	0,1412		CO ₂	0,8950	0,0064
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,8886	0,9451
			H ₂ O	0,1114	0,0549
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 103-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 47,3, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	58,86	58,79
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	0,53	25	Vazão (kg/h)	25,23	0,30
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,3700	0,0000	Etanol	0,0077	0,0000
H ₂ O	0,6300	0,0000	H ₂ O	0,0020	0,9521
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9903	0,0479
(base livre de CO ₂)					
			Etanol	0,7938	0,0000
			H ₂ O	0,2062	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 104-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 47,3, coluna com 10 estágios) vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	30,00		T(°C)	30,00
P(kPa)	100		P(kPa)	100,0
Vazão (kg/h)	0,20		Vazão (kg/h)	0,02
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)	
Etanol	0,6603		Etanol	0,0914
H ₂ O	0,2210		H ₂ O	0,0135
CO ₂	0,1187		CO ₂	0,8951
			(base livre de CO ₂)	
			Etanol	0,8713
			H ₂ O	0,1287
			CO ₂	0,0000

Tabela 105-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 68, coluna com 10 estágios) coluna de fracionamento.

Coluna de Fracionamento					
	Correntes de Alimentação		Correntes de Produtos		
	Etanol + H ₂ O	CO ₂		(3)	(4)
T(°C)	59,85	59,85	T(°C)	59,01	58,49
P(kPa)	10000	10000	P(kPa)	10000	10000
Vazão (kg/h)	0,2	12,0	Vazão (kg/h)	3,9	8,3
Componente (fração mássica)			Componente (fração mássica)		
Etanol	0,1115	0,0000	Etanol	0,0050	0,0000
H ₂ O	0,8885	0,0000	H ₂ O	0,0020	0,0179
CO ₂	0,0000	1,0000	CO ₂	0,9930	0,9821
			(base livre de CO ₂)		
			Etanol	0,7143	0,0000
			H ₂ O	0,2857	1,0000
			CO ₂	0,0000	0,0000

Tabela 106-Resultados da simulação para a solução aquosa (alimentação Pieck *et al.*, S/F= 68, coluna com 10 estágios) final, vaso flash v-102.

Vaso Flash V-102				
	Corrente de Alimentação		Correntes de Produtos	
	(13)		(14)	(15)
T(°C)	30,0	T(°C)	30,0	30,0
P(kPa)	100	P(kPa)	100	100
Vazão (kg/h)	0,019	Vazão (kg/h)	0,002	0,017
Componente (fração mássica)		Componente (fração mássica)		
Etanol	0,5545	Etanol	0,0914	0,6115
H ₂ O	0,3434	H ₂ O	0,0135	0,3840
CO ₂	0,1021	CO ₂	0,8951	0,0045
(base livre de CO ₂)				
		Etanol	0,8713	0,6143
		H ₂ O	0,1287	0,3857
		CO ₂	0,0000	0,0000

7 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo geral a simulação com o Aspen Hysys do processo de fracionamento com dióxido de carbono supercrítico, em colunas de multiestágios em contracorrente de solução aquosa de etanol e de óleo de peixe, empregando equações de estado cúbicas com os parâmetros de interação binária determinados previamente, a fim de obter um concentrado dos ácidos graxos eicosapentaenoico (eC20:5 ω 3) e docosahexaenóico (eC22:6 ω 3).

Uma vez que o sucesso da simulação de processos de separação depende da precisão da modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases entre os constituintes das misturas, buscou-se, a princípio, neste trabalho, elaborar uma base de dados de parâmetros de interação binária através de ajustes de dados experimentais de equilíbrio da literatura, com emprego de diferentes equações de estado e regras de mistura.

Os resultados mostraram que as equações de estado PR e SRK, PR e SRK Modificadas e a Redlich -Kwong-Aspen foram eficientes na correlação dos dados de equilíbrio de sistemas binários de ésteres etílicos e metílicos, ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe, biocompostos e misturas aquosas, componentes minoritários de óleos vegetais com o emprego dos programas EDEFlash, PE e da interface Aspen Properties.

Para os ajustes realizados no programa EDEflash, com o emprego das equações de PR, SRK e, PR e SRK Modificadas, combinadas com as regra de mistura quadrática e KM1, a equação de PR e PR Modificada foram as que apresentaram melhores desempenho e menores erros nos ajustes dos dados de equilíbrio, para a fase líquida e para a fase vapor para a maioria dos sistemas em relação à equação de estado SRK e SRK Modificada.

Para os ajustes realizados no programa PE, utilizando as EDE de PR e SRK combinadas com as regras de mistura quadrática e MKP, com 2 e 3 parâmetros de interação binária, a regra de mistura quadrática apresentou os menores valores para os erros médios na correlação dos dados de ELV para ambas as equações de estado da grande maioria dos sistemas estudados, em relação as equações PR e SRK utilizando a regra de mistura MKP, com 2 e 3 parâmetros de interação binária.

Para os ajustes realizados na interface do Aspen-properties, utilizando a equação de estado Redlich-Kwong-Aspen, com a regra de mistura RK-Aspen, com 2 e 4 parâmetros de

interação binária, a regra de mistura com 4 parâmetros apresentou os menores valores para os menores erros médios absolutos para ambas as fases na maioria dos sistemas em relação a regra de mistura RK-Aspen com 2 parâmetros de interação binária.

No emprego das regras de misturas quadrática, MKP 2 e 3 parâmetros de interação binária, KM1 e RK-Aspen com 2 e 4 parâmetros de interação binária, não ocorreu diferenças expressivas nos ajustes, para a maioria dos sistemas, mas foi possível verificar que a regra de mistura RK-Aspen com 4 parâmetros apresentou os melhores resultados.

As simulações com o Aspen Hysys do processo de fracionamento de soluções aquosas e de óleo de peixe com dióxido de carbono supercrítico, em coluna de multiestágios em contracorrente foram realizadas com a equação de estado de Redlich-Kwong - Aspen como pacote termodinâmico com as regras de mistura RK-Aspen. As simulações do fracionamento óleo de peixe tiveram como objetivo obter um concentrado dos ácidos graxos eicosapentaenoico (eC20:5 ω 3) e docosahexaenóico (eC22:6 ω 3).

Foram realizadas simulações utilizando as composições de óleo de peixe experimentais P1 e P8 de Riha e Brunner (2000), a pressão de 140 bar e 60°C e 145 bar e 60°C, respectivamente. O processo de fracionamento foi avaliado utilizando diferentes relações S/F, de 70,1, 100 e 200 para a composição P1 e simulações para a relação S/F de 100, 126 150 para a composição P8.

As simulações nas mesmas condições operacionais P1 e P8 apresentaram menores teores de (eC20:5 ω 3) e (eC22:6 ω 3) em comparação com os experimentos de Riha e brunner (2000), realizados em coluna em contracorrente com 8 metros de altura, utilizando corrente de refluxo de extrato. De acordo com as simulações o aumento da concentração de (eC20:5 ω 3) e (eC22:6 ω 3) ocorreu as custas do consumo de solvente (dióxido de carbono), ou seja, com o aumento da relação S/F, atingindo 85,67 % para S/F= 200 para a composição P1 e 70,61% para S/F=150 para a composição P8.

O processo de fracionamento de óleo de peixe foi também simulado neste trabalho utilizando a composição e as condições operacionais publicadas por Fiori *et al.*, (2014). Neste caso foi utilizada uma corrente de alimentação de 10 kg/h de óleo de peixe a 145 bar e 60°C, com as relações S/F de 70, 90, 110 e 130.

Os resultados das simulações deste trabalho apresentaram rendimento em fluxo de refinado superior em relação a coluna simulada por Fiori *et al.*, (2014) no Aspen Plus com a equação de Peng-Robinson, para todas as relações de S/F. Quanto a qualidade de recuperação dos compostos de interesse (eC20:5 ω 3 e eC22:6 ω 3) ambas as simulações apresentaram desempenho similares.

As simulações do processo de fracionamento de soluções aquosas foram realizadas a pressão de 101 bar e temperatura de 333 K, baseadas em misturas modelos e nas composições das soluções aquosas fracionadas experimentalmente, publicadas na literatura.

Soluções aquosas modelos com 10, 20 e 35% (em massa) foram aplicadas para as simulações com 10 e 20 estágios variando a relação de S/F em 15, 20 e 30. O maior teor de etanol (91,29%) obtido nas simulações foi com a concentração de 35% (em massa) de alimentação, 20 estágios para uma relação de S/F=15.

As soluções aquosas de etanol fracionadas experimentalmente com dióxido de carbono supercrítico, por Pieck *et al.*, (2015), em colunas de multiestágios em contracorrente, em escalas de laboratório, piloto e industrial foram submetidas a simulações com o Aspen Hysys neste trabalho. Os resultados mostraram que as simulações reproduziram os experimentos na maioria das condições operacionais. Destacamos nestes casos a ausência de razão de refluxo nos experimentos o que contribuiu para demonstrar a precisão das simulações.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-DARMAKI, N.; LUA, T.; AL-DURI, B.; FAVRE, T. L. F.; BHAGGAN, K.; SANTOS, R. C. D. **Isothermal and temperature gradient supercritical fluid extraction and fractionation of squalene from palm fatty acid distillate using compressed carbon dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v.61, p.108-114, 2012.

ÁLVAREZ, L.; MARTÍN, Á.; SANJUÁN, G.; CALVO, L. **Design and Cost Evaluation of a Separation Process for a Multicomponent Mixture Using Dense CO₂.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 5779–5788, 2009.

ANDRADE, K. S. e FERREIRA, S. R. S. **Antioxidant activity of black pepper (*Piper nigrum* L.) oil obtained by super critical CO₂.** *III Iberoamerican Conference on Supercritical Fluids Cartagena de Indias (Colombia)*, 2013.

ARAÚJO, M. E. **Estudo do Equilíbrio de Fases para Sistemas Óleo Vegetal /Dióxido de Carbono Empregando a Equação de Peng-Robinson.** *Tese de Doutorado*, FEA/DEA/UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1997.

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.; 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. Notas de aula. **Modelagem e Simulação de Processos, Graduação em Engenharia de Alimentos**, ITEC, UFPA, 2010.

ARAÚJO, M.E.; MEIRELES, M.A.A. **EDEflash – Computer Program for Thermodynamic Modelling of Multicomponent Systems.** *Chemistry Preprint Server (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.

ASPEN ONE, Inc. *Aspen Hysys Operation Guide*, V 8.4, 2013.

ASPEN ONE, *Reference Manual Vol. 2, Thermodynamic Property Methods and Models*, p.38.

AZEVEDO, F. F. M. ; ARAUJO, M. E. . **Cálculo do Equilíbrio de Misturas Multicomponentes do Gás Natural empregando Equações de Estado.** In: 9º Encontro dos

Profissionais da Química da Amazônia, 2005, Belém. *Anais do 9º Encontro dos Profissionais da Química da Amazônia*, vol. 1, p. 1-8, 2005.

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.

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K.; SHOJI, K.; NOGUCHI, Y. **Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters.** *Fluid Phase Equilibria*, 50:315-327, 1989.

BRAGA, M. E. M.; SEABRA, I. J.; DIAS, A. M. A.; SOUSA, H. C. **Recent trends and perspectives for the extraction of natural products.** In p. 231-300, 2013.

BRANDALIZE, M.V.; GASCHI, P. S.; MAFRA, M. R.; RAMOS, L. P.; CORAZZA, M. L. **High-pressure phase equilibrium measurements and thermodynamic modeling for the systems involving CO₂, ethyl esters (oleate, stearate, palmitate) and acetone.** *Chemical engineering research and design*, 92, 2814–2825, 2014.

BRUNNER, G. **Counter-current Separation. Review.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 47: 574-582, 2009.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Applications 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.; MACHADO, N. T. **Process Design Methodology for Fractionation of Fatty Acids from Palm Fatty Acid Distillates in Countercurrent Packed Columns with Supercritical CO₂.** *The journal of supercritical fluids*, 66:96-110, 2012.

BUDICH M. & BRUNNER G. **Supercritical fluid extraction of ethanol from aqueous solutions.** *The Journal of supercritical fluids*, v. 25, p. 45-55, 2003.

CARVALHO JR. R.; ARAÚJO, M.E. **Cálculo do Equilíbrio Líquido Vapor a Altas Pressões usando Novos Parâmetros para a Equação de Peng-Robinson.** *Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, CD-ROM, Natal, RN, 2002.

CASAS, L.; MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, M.; TORRES, A.; MACÍAS, F. A.; OSSA, E. M. **Extraction of natural compounds with biological activity from sunflower leaves using supercritical carbon dioxide.** *Chemical Engineering Journal*, v. 152, Issues 2-3, p. 301-306, 2009.

CAVALCANTI, R.N.; FORSTER-CARNEIRO, T.; GOMES, M. T. M. S.; ROSTAGNO, M. A.; PRADO, J. M.; MEIRELES, M. A. A. **Uses and Applications of Extracts from Natural Sources.** RSC Green Chemistry N° 21. Edited By Mauricio A. Rostagno and Juliana M. Prado. The Royal Society of Chemistry, 2013.

- CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P. **Vapor–liquid Equilibria and Densities of CO₂ with Four Unsaturated Fatty Acid Esters at Elevated Pressures.** *FluidPhaseEquilibria*, v.233, p.56–65, 2005.
- CHENG, K-W; TANG, M.; CHEN, Y-P. **Vapor–liquid equilibria of carbon dioxide with diethyl oxalate, ethyl laurate, and dibutyl phthalate binary mixtures at elevated pressures.** *Fluid Phase Equilibria*, 181, 1–16, 2001.
- CHUANG, M-H.; BRUNNER, G. **Concentration of Minor Components in Crude Palm Oil.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 37, p. 151-156, 2006.
- CHVIDCHENKO, V. **Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.
- CONSTANTINOU, 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.
- 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, V. M. B. **Modelagem e simulação de processos de separação a altas pressões: aplicações com Aspen Hysys.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.
- DAY, C. Y.; CHANG, C. J.; CHEN, C. Y. **Phase Equilibrium of Ethanol + CO₂ and Acetone + CO₂ at Elevated Pressures.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 41, 839-843, 1996.
- EGGERS, R. **Industrial High Pressure Applications: Processes, Equipment, and Safety.** Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany 2012.
- ESPINOSA, S.; DIAZ, S.; BRIGNOLE, E. A. **Thermodynamic Modeling and Process Optimization of Supercritical Fluid Fractionation of Fish Oil Fatty Acid Ethyl Esters.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 1516-1527, 2002.
- ESPINOSA, S.; DIAZ, M.S.; BRIGNOLE, E.A. **Food additives obtained by supercritical extraction from natural sources.** *The J. Supercritical Fluids*, v. 45, p. 213-219, 2009.
- 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.
- FARÍAS-CAMPONANES, A. M.; ROSTAGNO, M. A.; MEIRELES, M. A. A. **Production of polyphenol extracts grape bagasse supercritical fluids: Yield, extract composition and**

- economic evaluation.** *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 77 , Pages 70-78, May 2013.
- FIORI, L.; MANFRINI, M.; CASTELLO, D. **Supercritical CO₂ fractionation of omega-3 lipids from fish by-products: Plant and process design, modeling, economic feasibility.** *Food and bioproducts processing*, 92, 120–132, 2014.
- 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 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.
- GAST, K.; JUNGFER, M.; SAURE, C.; BRUNNER, G. **Purification of Tocochromanols from Edible Oil.** *Journal of Supercritical Fluids*. v. 34 p. 17-25, 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.
- GIRONI, F., MASCHIETTI, M. **Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: thermodynamic analysis and process modelling.** *Chem. Eng. Sci.* 61, 5114–5126, 2006.
- GRACIA, I. ; GARCÍA, M.T. ; RODRÍGUEZ, J.F. ; FERNÁNDEZ, M.P.; LUCAS, A. **Modelling of the phase behaviour for vegetable oils at supercritical conditions.** *J. of Supercritical Fluids*, 48, 189–194, 2009.
- HEIDEMANN, R. A. **Computation of High Pressure Phase Equilibria.** *Fluid Phase Equilibria*. vol.14, p. 55-78, 1983.
- HERNADÉZ, E. J, SEÑORÁNS, F. J; REGLERO, G; FORNARI, T. **High-Pressure Phase Equilibria of Squalene + Carbon Dioxide: New Data and Thermodynamic Modeling.** *Journal of Chemical Engineering Data*. v. 55, 3606-3611, 2010.
- HERRERO, M.; IBANEZ, E. **Green processes and sustainability: An overview on the extraction of high added-value products from seaweeds and microalgae.** *The J. of Supercritical Fluids*, 96:211-216, 2015.
- HERRERO, M.; MENDIOLA, J.A.; CIFUENTES, A.; IBANEZ, E. **Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications.** *J. of Chromatography A*, 1217:2495-2511, 2010.
- HOU, S. X.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. **Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298,15K to 448,15K.** *The Journal of Supercritical Fluids*, 73, 87-96, 2013.

HWU, W-H, CHENG, J-S, CHENG, K-W, CHEN, Y-P. **Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide with ethyl caproate, ethyl caprylate and ethyl caprate at elevated pressures.** *The Journal fo Supercritical Fluids*.v. 28, p 1-9, 2004.

JENNINGS, D. W.; LEE, R. J.; TEJA, A. S. **Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36, 303-307, 1991.

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

KALANI, M. e YUNUS, R. **Application of supercritical antisolvent method in drug encapsulation: a review.** *Int. J. Nanomed*, 2011.

KIAO, R.S.S.; CARUTHERS, J.M.; CHAO, K.C., **Polymer chain of rotators equation of state.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol.35, p.1446-1455, 1996.

KUMHOM, T .; ELKAMEL, A .; DOUGLAS, P. L.; DOUGLAS, S.; PONGAMPHA, S.; TEPPAITOON, N. **Prediction of isoflavone extraction from soybean meal using supercritical carbon dioxide with cosolvents.** *Chemical Engineering Journal*, v. 172, Issues 2-3, p. 1023-1032, 2011.

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

LEAL, P. F.; KFOURI, M.B.; ALEXANDRE, F.C.; FAGUNDES, F. H. R.; PRADO, J. M.; TOYAMA, M. H.; MEIRELES, M. A. A. **Brazilian Ginseng extraction via LPSE and SFE: Global yields, extraction kinetics, chemical composition and antioxidant activity.** *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 54, Issue 1, Pages 38-45, July 2010.

LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A. **Statistical Thermodynamics of Mixtures of Molecules of Different Sizes.** *Trans. Faraday Society*. vol. 64, p. 1447-1460, 1968.

LELAND, T.W.; ROWLINSON, J.S.; SATHER, G. A.; WATSON, I.D. **Statistical Thermodynamics of Two-Fluid Models of Mixtures.** *Trans. Faraday Society*, vol. 65, p. 2034-2043, 1969.

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

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.

MANAN, Z. A.; SIANG, L. C.; MUSTAPA, A. N. **Development of a New Process for Palm Oil Refining Based on Supercritical Fluid Extraction Technology.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 5420-5426, 2009.

MASCHIETTI, M.; PEDACCHIA, A. **Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with na internal reflux.** *The J. of Supercritical Fluids*, v.86, p. 76-84, 2014.

- MATHIAS, P.M., "A Versatile Phase Equilibrium Equation-of-state", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 22, p. 385 – 391, 1983.
- MEIRELES, M.A.A. **Extraction of Bioactive Compounds from Latin American Plants.** In: Martinez, J.L. (Ed.), *Supercritical fluid extraction of nutraceutical and bioactive compounds*, CRC Press, Taylor & Francis Group, p. 243-274, 2008.
- MORAES, M. N.; ZABOT, G. L., MEIRELES, M. A. A. **Applications of Supercritical Fluids in Latin America: Past, Present and Future Trends.** *Food and Public Health*, 2014.
- NELDER, J. A.; MEAD, R.A **Simplex Method for Function Minimization.***Computer Journal.* vol. 7, p. 308-313, 1965.
- NEWTON, I. & SNYDER, D. **Nutritional aspects of long-chain omega-3 fatty acids and their use in bread enrichment.** *Cereal Foods World*, v.42, n.3, p. 126-131, 1997.
- PARK, S.J.; KWAK, T.Y.; MANSOORI, G.A. **Statistical Mechanical Description of Supercritical Fluid Extraction and Retrograde Condensation.***International Journal of Thermophysics*, vol. 8(4), p. 449-471, 1987.
- PASSOS, C. P.; SILVA, R.M.; SILVA, F.A.; COIMBRA, M.A.; SILVA, C. M. **Supercritical fluid extraction of grape seed (*Vitis vinifera* L.) oil. Effect of the operating conditions upon oil composition and antioxidant capacity.** *Chemical Engineering Journal*, v. 160, Issue 2, p. 634-640, 2010.
- PENA, M. V.; AZEVEDO, F. F.M.; ARAÚJO, M. E. **Cálculo do Equilíbrio de Fases de Constituintes da Transesterificação Enzimática de Óleos Vegetais em Dióxido de Carbono Pressurizado.** *I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel.* v. II, p. 235-240, 2006.
- PEREIRA, C. G. e MEIRELES, M. A. M. **Supercritical fluid extraction of bioactive compounds: fundamentals, applications and economic perspectives.** *Food and Bioprocess Technology*, 2010.
- PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **PE 2000. A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria.** *Herbert Utz Verlag- Wissenschaft*, 2000.
- PIECK, C.A.; CRAMPON, C.; CHARTON, F.; BADENS, E. **Multi-scale experimental study and modeling of the supercritical fractionation process.** *J. Supercrit. Fluids*, (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.021>.
- PINTO, L.F. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO2 supercrítico.** Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2011.
- PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** *2nd. Ed., Prentice-Hall*, New Jersey, 1986.

- REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions.** *Chem.Rev.*, vol. 44, p. 233-244, 1949.
- REID, R.C.; LELAND-JR., T.M. **Pseudocritical Constants.** *AIChE Journal*, vol. 11, p. 228-237, 1965.
- RIHA, V.; BRUNNER, G. **Phase equilibrium of Fish Ethyl Esters with Supercritical Carbon Dioxide.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v.15, p.33-50, 1999.
- RIHA, V.; BRUNNER, G. **Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide.** *The J. Supercritical Fluids*, 17:55-64, 2000.
- RODRIGUES, J. E. **Cálculo de Propriedades Termodinâmicas do Dióxido de Carbono empregando Equações de Estado.** Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia Química) – CNPq-UFPA, 2000.
- RODRIGUES, J. E.; ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO, F. F. M.; MACHADO, N. T. **Phase Equilibrium Measurement of Brazil Nut (*Bertholletia excelsa*) Oil in Supercritical Carbon Dioxide.** *Journal of Supercritical Fluids*, 34, 223-229, 2005.
- RUBIO-RODRIGUES, N.; BELTRAN, S.; JAIME, I.; de DIEGO, S.M.; SANZ, M.T.; CARBALLIDO, J.R. **Production of Omega-3 polyunsaturated fatty acid concentrates: A review.** *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11:1-12, 2010.
- SAHENA, F; ZAIDUL, I.S.M.; JINAP, S.; KARIM, A. A.; ABBAS, K.A.; NORULAINI, N.A.N.; OMAR, A.K.M. **Application of supercritical co₂ in lipid extraction – a review.** *J. of food Engineering*, 95:240-253, 2009.
- SANCHEZ-CAMARGO, A. P.; MEIRELES, M. A. A.; FERREIRA, A. L. K.; SAITO, E.; CABRAL, F. A. **Extraction of ω -3 fatty acids and astaxanthin from Brazilian redspotted shrimp waste using supercritical CO₂ + ethanol mixtures.** *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 61, Pages 71-77, January 2012.
- SANTOS, D. T.; ALBARELLI, J.Q.; BEPPU M. M.; MEIRELES, M. A. A. **Stabilization of anthocyanin extract from jabuticaba skins by encapsulation using supercritical CO₂ as solvent.** *Food Research International*, v. 50, p. 617-624, 2013.
- SANTOS, J. L. **Projeto de uma Unidade de Extração Supercrítica empregando Simulador de Processos.** Dissertação (Mestre em Engenharia Química), PPEQ/UFPA, Belém, 2007.
- SCHMIDT, e. B.; KRISTENSEN, S. D.; De CATERINA, R.; LINGWORTH, D .R. **The effects of n-3 fatty acids on plasma lipids and lipoproteins and other cardiovascular risk factors in patients with hyperlipidemia.** *Atherosclerosis*, v.103,
- SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. **High-Pressure Phase Equilibria for the Carbon Dioxide + 1-Propanol System.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, 2444–2448, 2008.
- SECUIANU, C.; FEROIU, V.; GEANĂ, D. **Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 47, p. 109–116, 2008.

SILVA, E. K.; MEIRELES, M. A. A. **Encapsulation of Food Compounds Using Supercritical Technologies: Applications of Supercritical Carbon Dioxide as an Antisolvent.** *Food and Public Health*, 2014.

SILVA, J. I. S. **Simulação dinâmica do processo de destilação de bioetanol em simulador baseado em equações (EMSO).** *Dissertação (Mestrado)* – Universidade Federal de São Carlos, 2012.

SILVA, W. A. **Modelagem e simulação de sistemas multicomponentes a altas pressões aplicada a separação de compostos bioativos.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2014.

SILVA, W. A.; VARGENS, H. S.; COSTA, E. C.; SILVA, I. R.; LOPES, J. V. M.; MACHADO, N. T.; ARAÚJO, M. E. **Correlação do Equilíbrio de Fases de Sistemas Binários de Constituintes de Misturas com Bioativos e Dióxido de Carbono Supercrítico.** *Anais do 13º Encontro de Profissionais da Química da Amazônia*.v.1, p. 1-10, 2013.

SMITH, JOHN M.; VAN NESS, HENDRICK. C.; ABBOTT, Michael M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** Tradução: Eduardo Mach Queiroz; Fernando Luiz P. Pessoa. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SMITH, R.; INOMATA, H.; PETERS, C. **Introduction to Supercritical fluids.** KIRAN, E. (Serie Ed.), *Supercritical fluid Science and Technology* , Elsevier science, 2013.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.**Fourth Ed., Mc-Graw-Hill Company, New York, 1987. 698p.

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

STOLDT J., BRUNNER G. **Phase equilibria in complex systems of palm oil deodorizer condensates and supercritical carbon dioxide:experiments and correlation.** *J. of Supercritical Fluids*, v. 14, p.181-195, 1999.

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.

TIEGS, C.; RIHA, V.; BRUNNER, G.; STEINER, K. **Separation of Multicomponent Mixtures of Fatty Acid Ethyl Esters from Fishoil by Countercurrent SFE. High Pressure.** *Chemical Engineering*, 291-296, 1996.

VARDANEGA, R.; PRADO, J. M.; MEIRELES, M. A. A. **Adding value to agri-food residues by means of supercritical technology.** *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 96, p. 217-227, 2015.

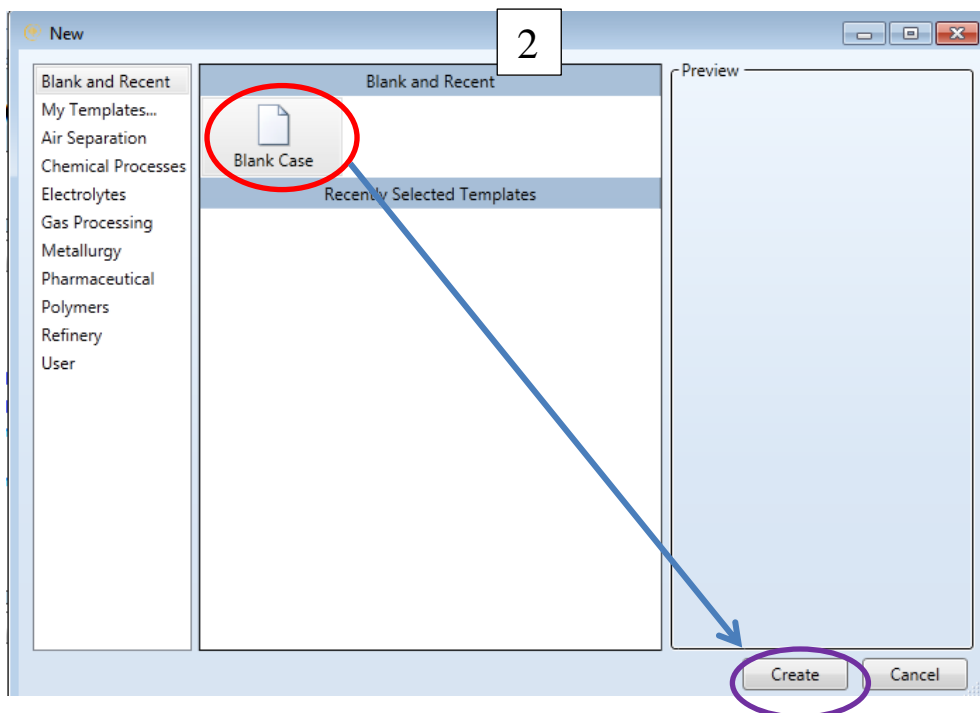
VARGENS, H. S. **Modelagem e Simulação do Fracionamento de Correntes Líquidas de Produtos Naturais em Colunas em Contra Corrente usando Dióxido de Carbono Supercrítico.** *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, 2011.

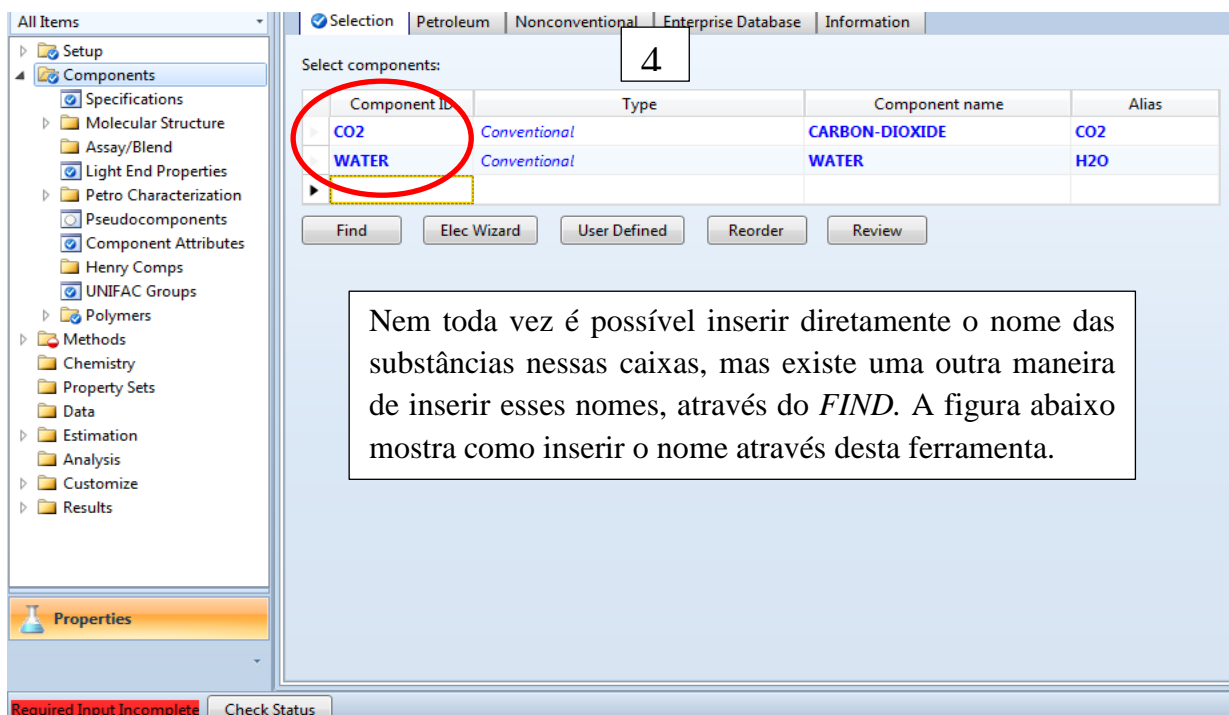
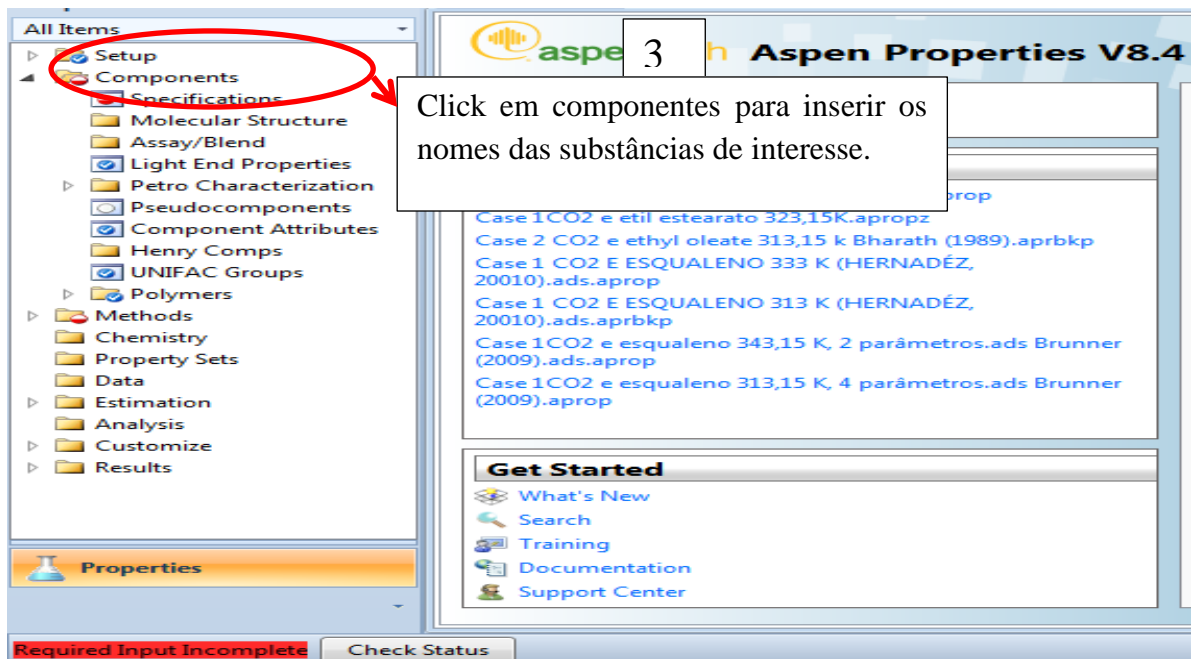
- VARGENS, H. S; AZEVEDO, F. F. M; ARAÚJO, M. E. **Correlação do Equilíbrio de Fases entre constituintes de Óleos Vegetais e Dióxido de Carbono Supercrítico.** In: *Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, p. 266, Foz do Iguaçu, PR, 2010.
- VÁSQUEZ, L.; BENAVIDES-HURTADO, A.M.; REGLERO, 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.
- 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.
- WAGNER Z. **Vapour-liquid equilibrium at high pressure in the system containing carbon dioxide and propyl acetate.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 110, p. 175-182, 1995.
- WAGNER Z., PALÍČEK J. **Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide -ethyl acetate system at high pressure.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 97, p. 119-126, 1994.
- WANKAT, P. C. **Separation Process Engineering: Includes Mass Transfer Analysis.** Pearson Education, 2012.
- WEBER, W.; PETKOV, S.; BRUNNER, G. **Vapour-liquid Equilibria and Calculations using the Redlich-Kwong-Aspen Equation of State for Tristearin, Tripalmitin and Triolein 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.** *AIChE Journal*, v. 46, p. 169-196, 2000.
- YAWS, C. L. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons.** Norwich NY: William Andrews, 2008.
- 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.

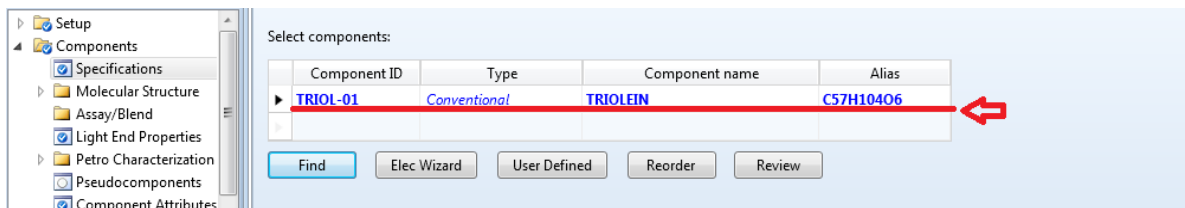
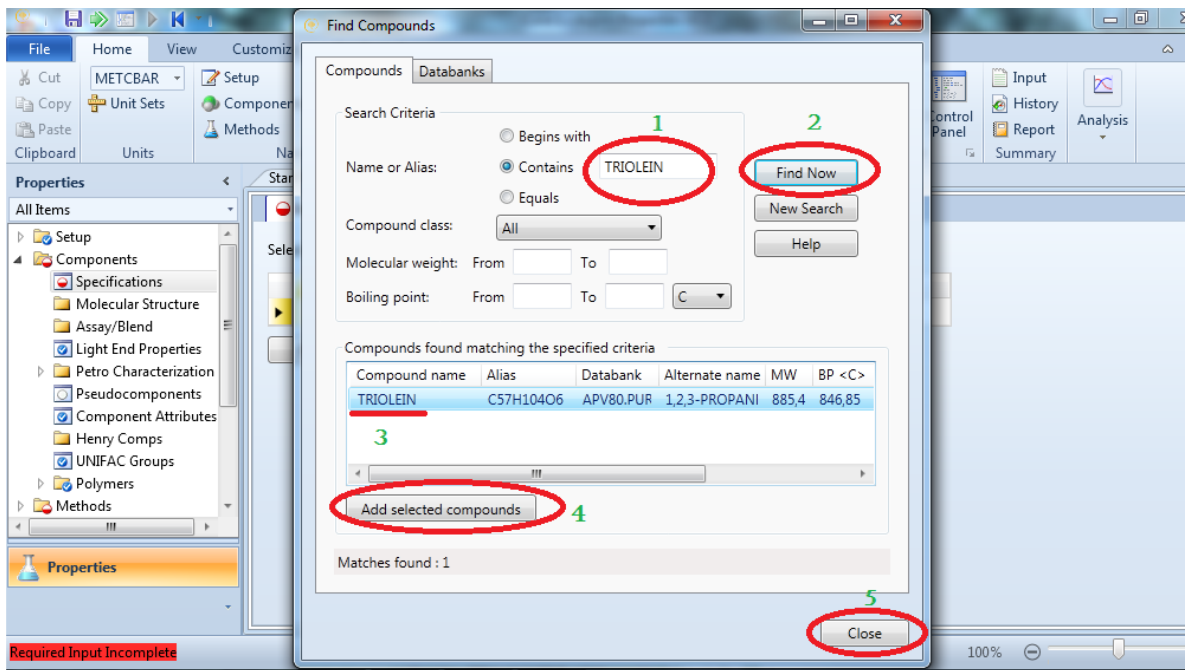
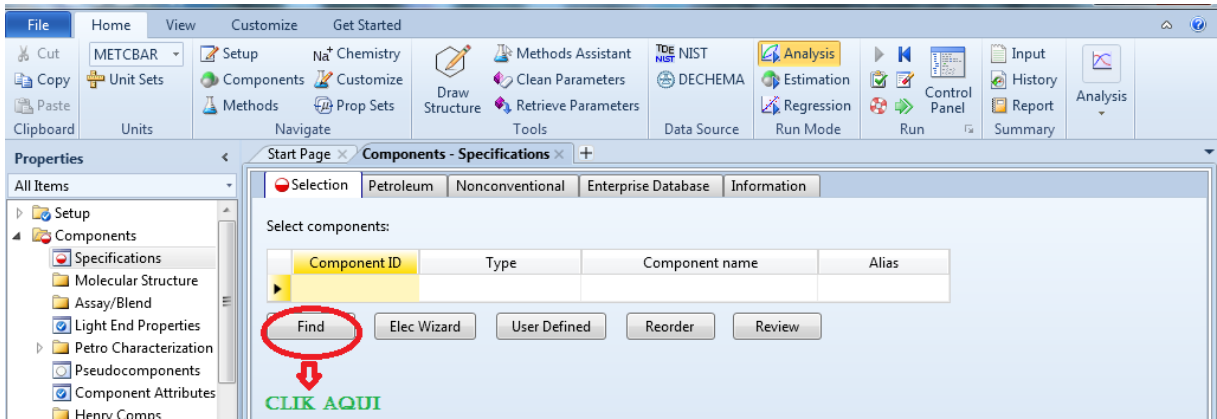
9 ANEXOS

ROTEIRO DE REGRESSÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS NO ASPEN PROPERTIES:

- Este roteiro foi realizado na versão 8.4 do “Aspen Properties”.
- Seguindo os círculos e as setas de dentro das imagens consegue-se obter a regressão dos dados experimentais dos sistemas em estudo.







Então, voltando para o sistema CO₂/Water, deve-se especificar o método para a regressão:

5

Component ID	Type	Component name	Alias
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
WATER	Conventional	WATER	H2O

Escolher o método para a regressão.

6

Component ID	Type	Component name	Alias
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
WATER	Conventional	WATER	H2O

Deve-se especificar esse método

7

Method filter: COMMON

Method name: [] Methods Assistant...

Base method: []

Henry components: []

Petroleum calculation options

Free-water method: STEAM-TA

Water solubility: 3

Electrolyte calculation options

Chemistry ID: []

Use true components

Modify

EOS: []

Data set: 1

Liquid gamma: []

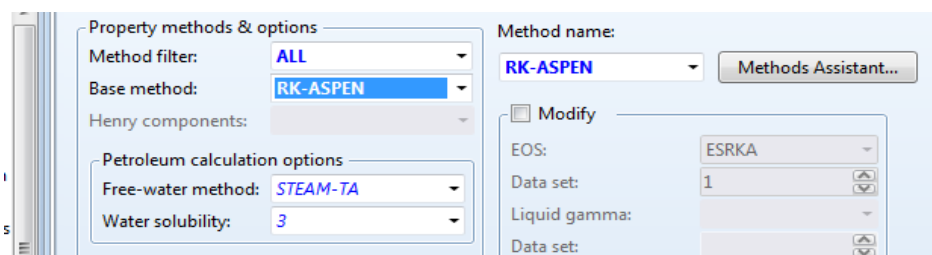
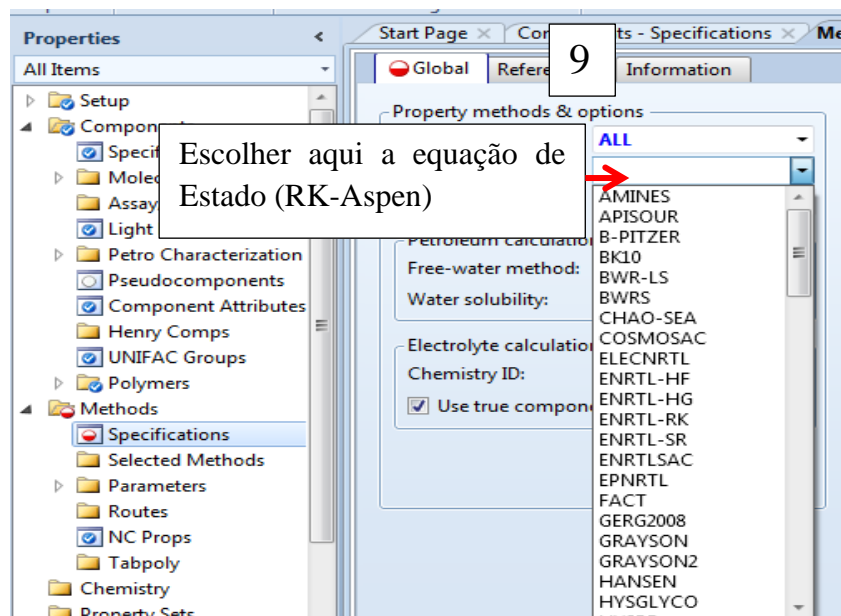
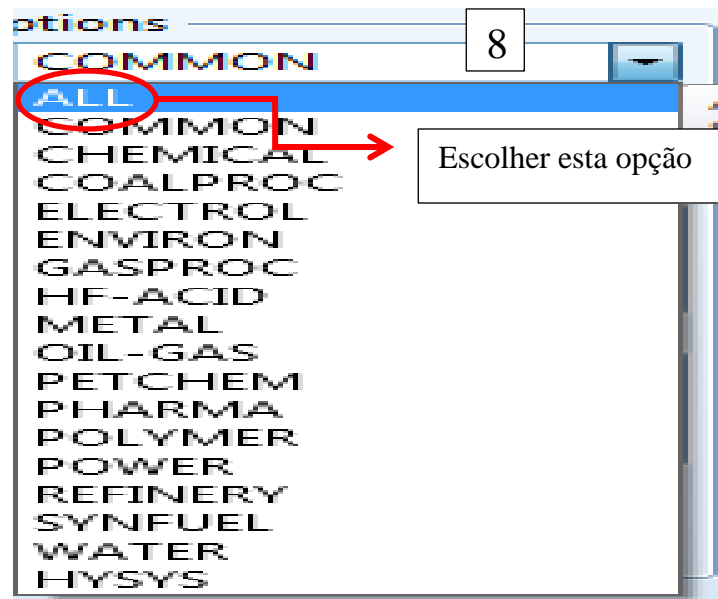
Data set: 1

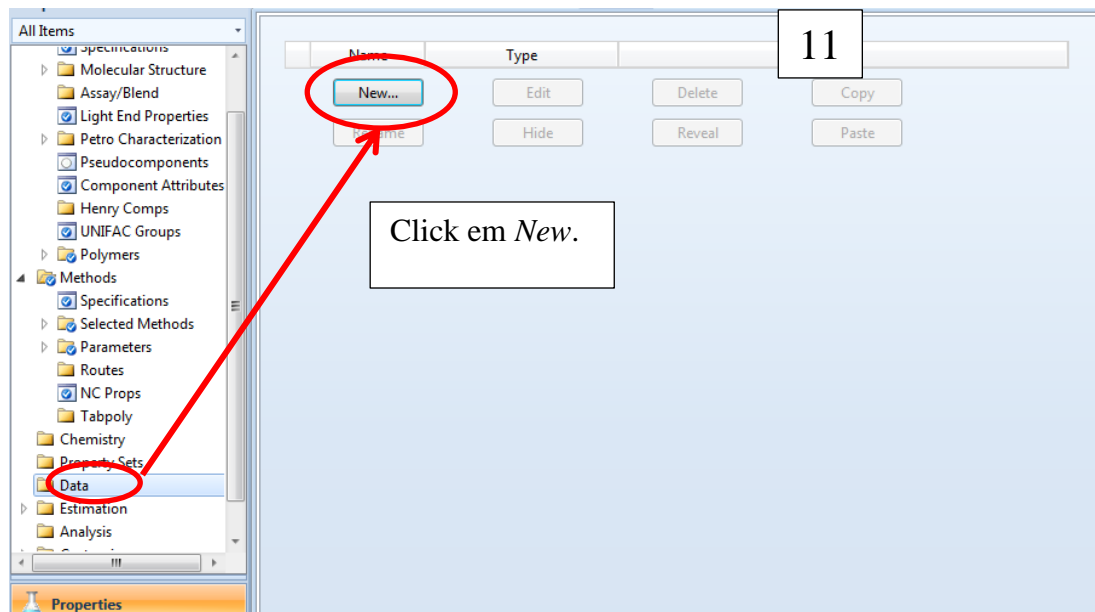
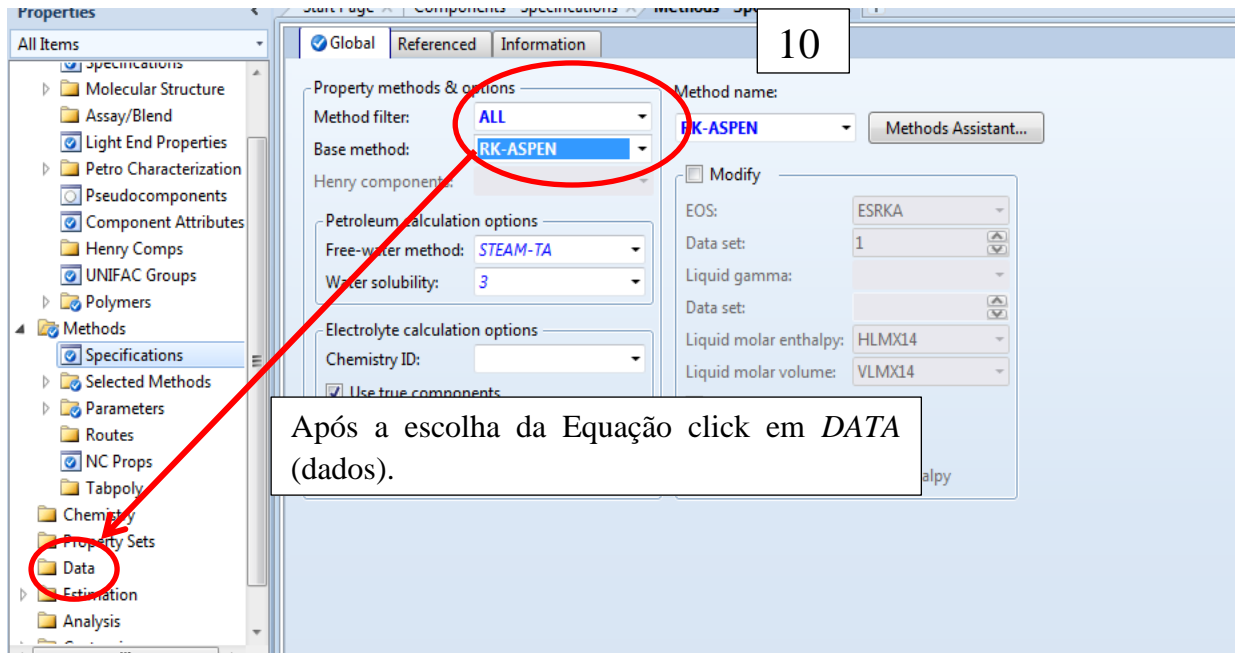
Liquid molar enthalpy: []

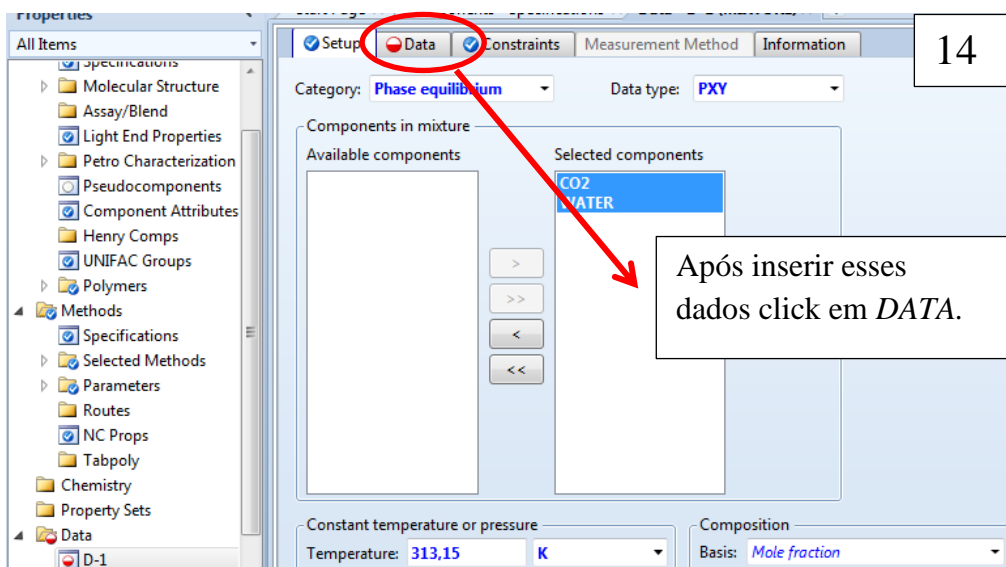
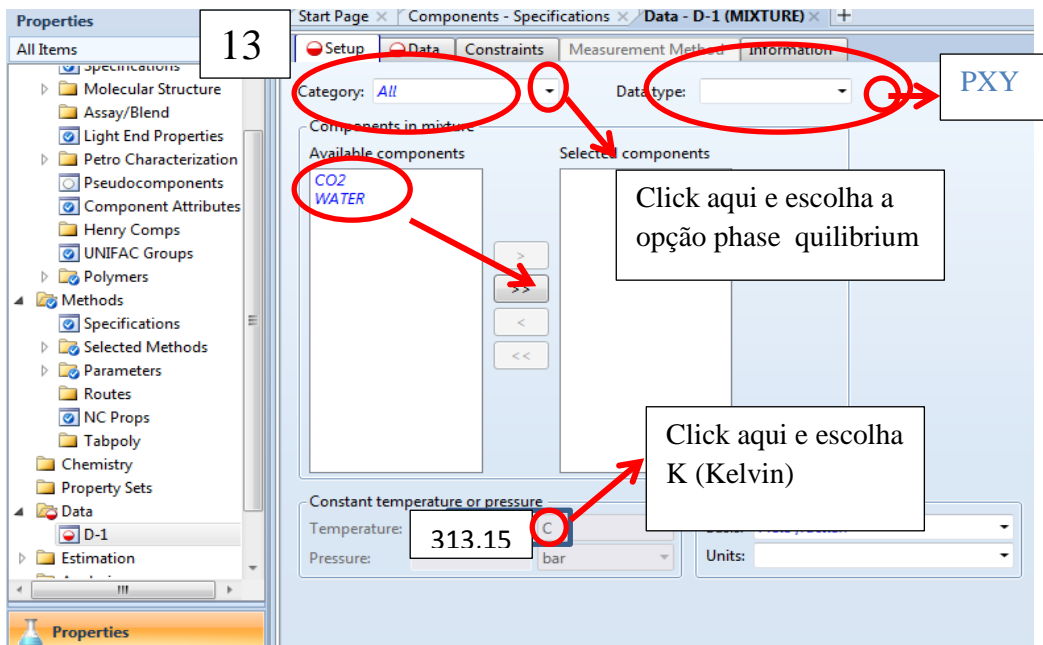
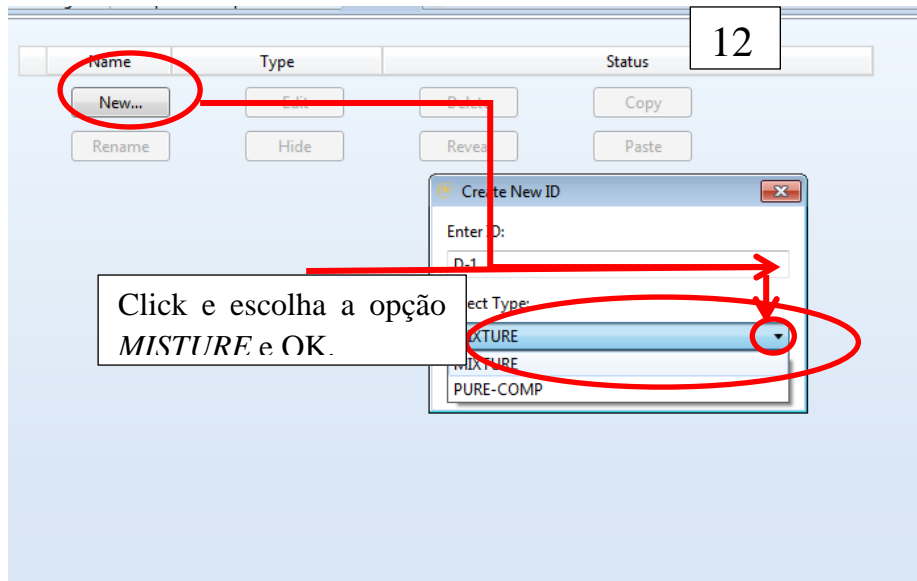
Liquid molar volume: []

Heat of mixing

Povntina correction







15

Escolher no banco de dados os sistemas experimentais

OBS.: Se por acaso, você não encontrar os dados experimentais do seu estudo no “Aspen-Properties”, você pode inserir diretamente os dados nos espaços que estão marcados nos quadrados verde acima.

16

No.	Name	Points	bar	Temp. ranges (K)	Press. ranges (N/sqm)
1	Binary VLE 001	7	1952	322	2533000 -- 15199000
2	Binary VLE 002	10	1952	347	2533000 -- 30398000
3	Binary VLE 003	10	1952	372	2533000 -- 30398000
4	Binary VLE 006	5	1961	333	26660 -- 97460
5	Binary VLE 007	10	1961	342	41330 -- 96130
6	Binary VLE 008	8	1961	350	62130 -- 93460
7	Binary VLE 009	7	1961	323	23460 -- 91590
8	Binary VLE 010	6	1961	313	17600 -- 93590
9	Binary VLE 011	6	1961	284	12800 -- 95190
10	Binary VLE 012	6	1961	293	16930 -- 93060
11	Binary VLE 013	6	1961	303	14670 -- 92790
12	Binary VLE 018	6	1963	541	30000000 -- 90000000
13	Binary VLE 019	6	1963	543	30000000 -- 90000000
14	Binary VLE 020	6	1963	548	30000000 -- 90000000
15	Binary VLE 033	6	1963	541	30000000 -- 90000000
16	Binary VLE 034	6	1963	543	30000000 -- 90000000
17	Binary VLE 035	6	1963	548	30000000 -- 90000000
18	Binary VLE 045	10	1964	382	10000000 -- 100000000

17

No.	Liquid mole fraction CO2	Temperature (K)	Vapor mole fraction CO2	Total pressure (N/sqm)
1	0,014	382,98	0,956	10000000
2	0,021	382,98	0,958	20000000
3	0,024	382,98	0,948	30000000
4	0,026	382,98	0,932	40000000
5	0,028	382,98	0,914	50000000
6	0,03	382,98	0,893	60000000
7	0,0315	382,98	0,872	70000000
8	0,033	382,98	0,854	80000000
9	0,0345	382,98	0,84	90000000
10	0,036	382,98	0,83	100000000

Click aqui para escolher os dados experimentais

Dados experimentais

Fonte literária

Click aqui para salvar os dados

Takenouchi, S.; Kennedy, G. C. Am. J. Sci., 1964, 262, 1055-74 The Binary System H2O-CO2 at High Temperatures and Pressures

Save Data

TDE version: 7.1, Database v

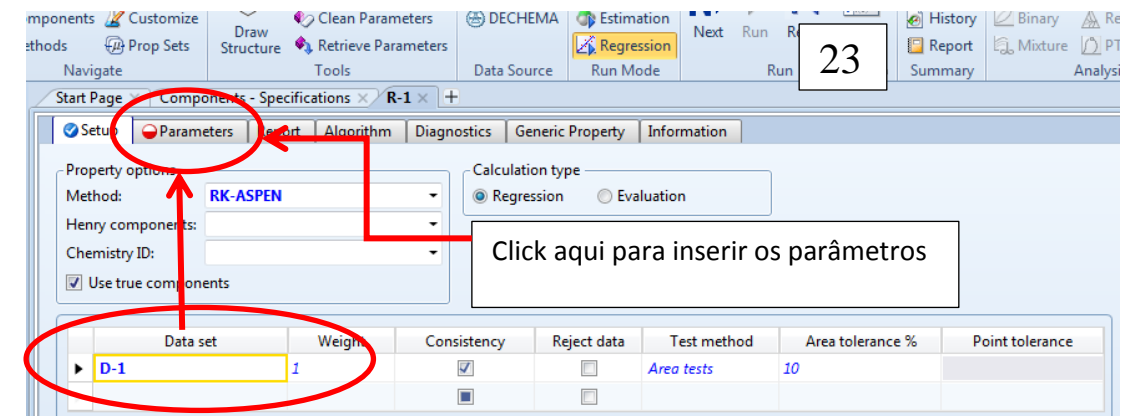
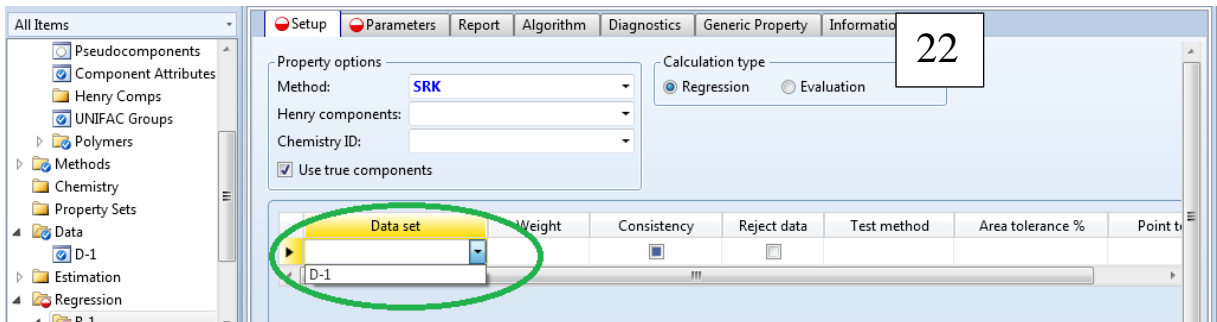
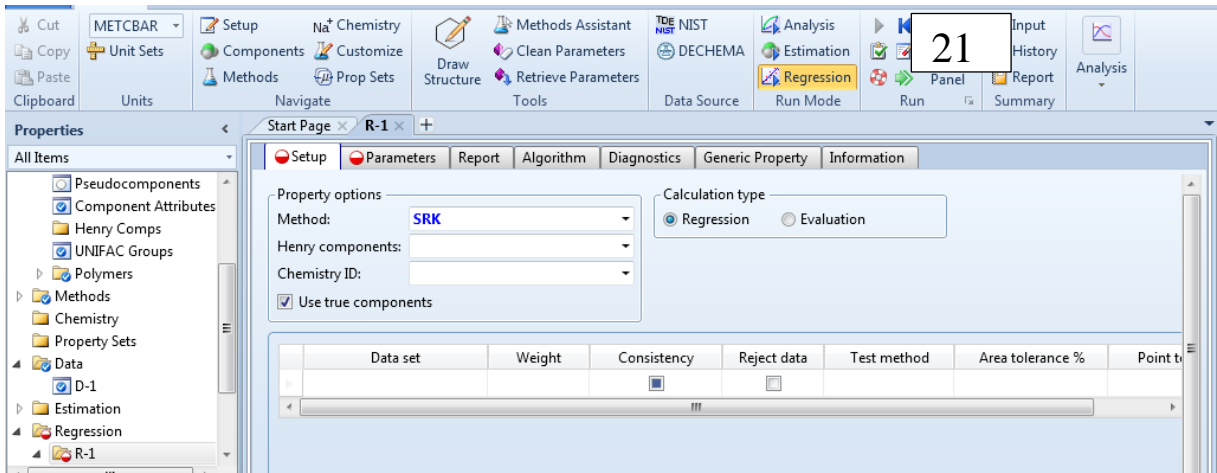
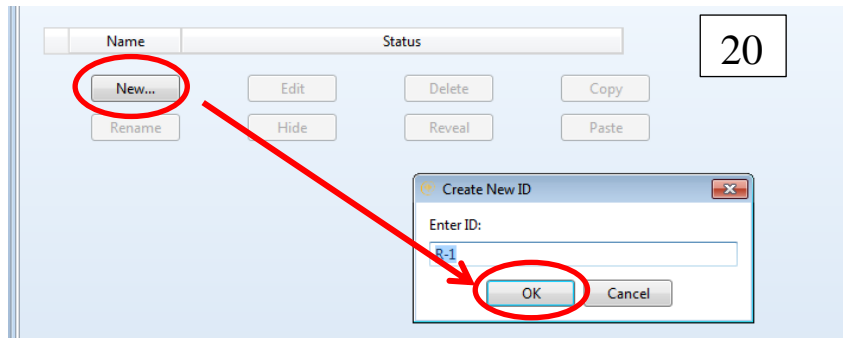
18

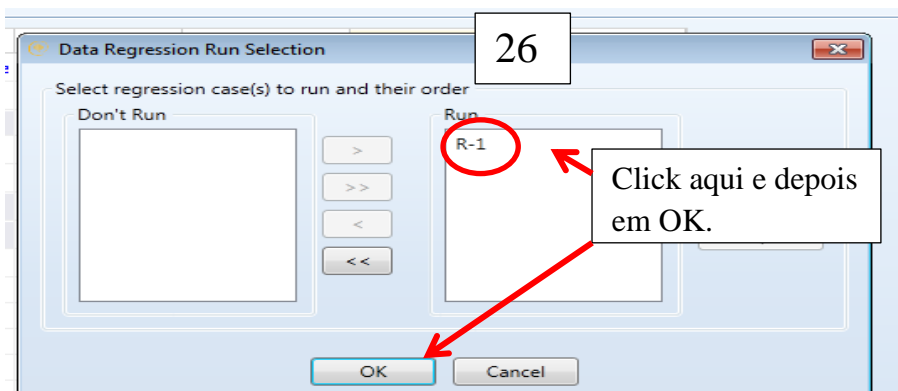
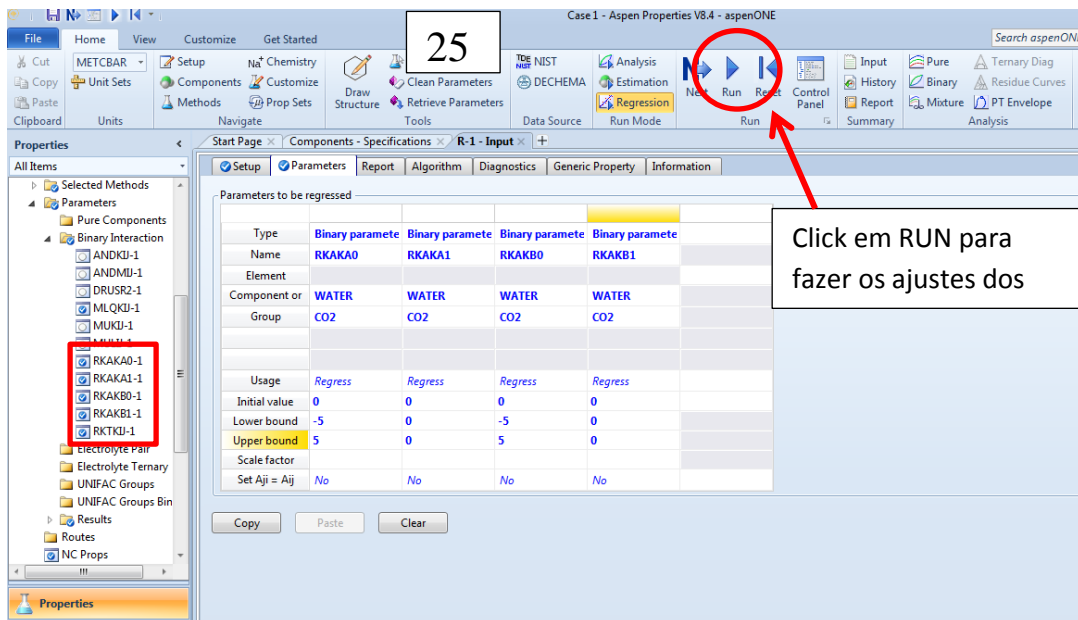
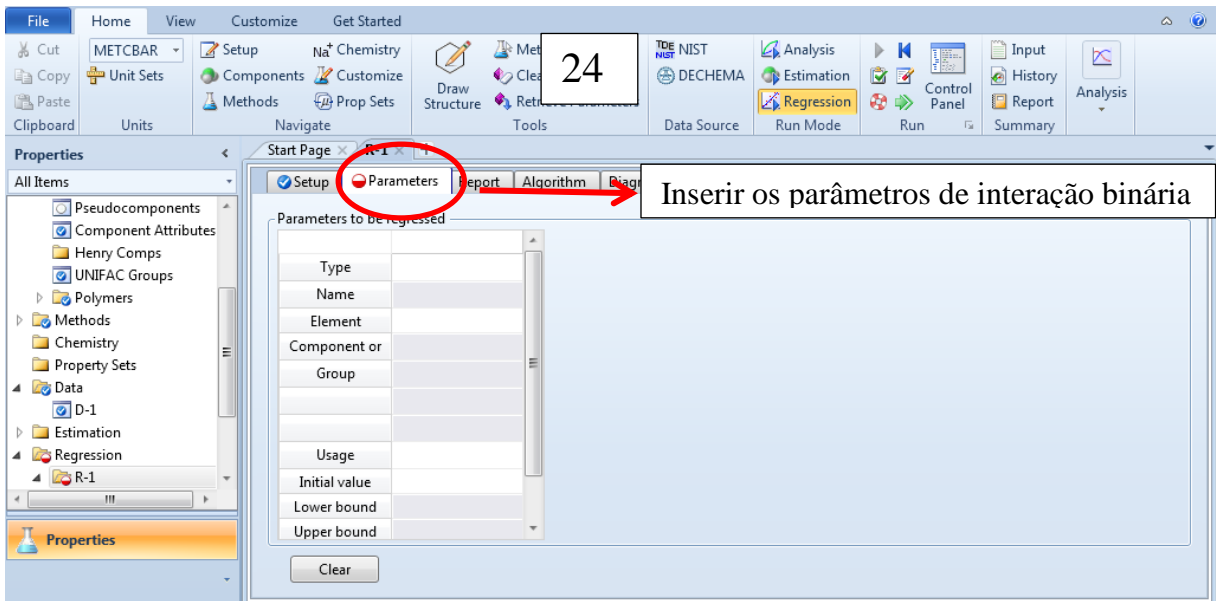
Click aqui para fazer a regressão

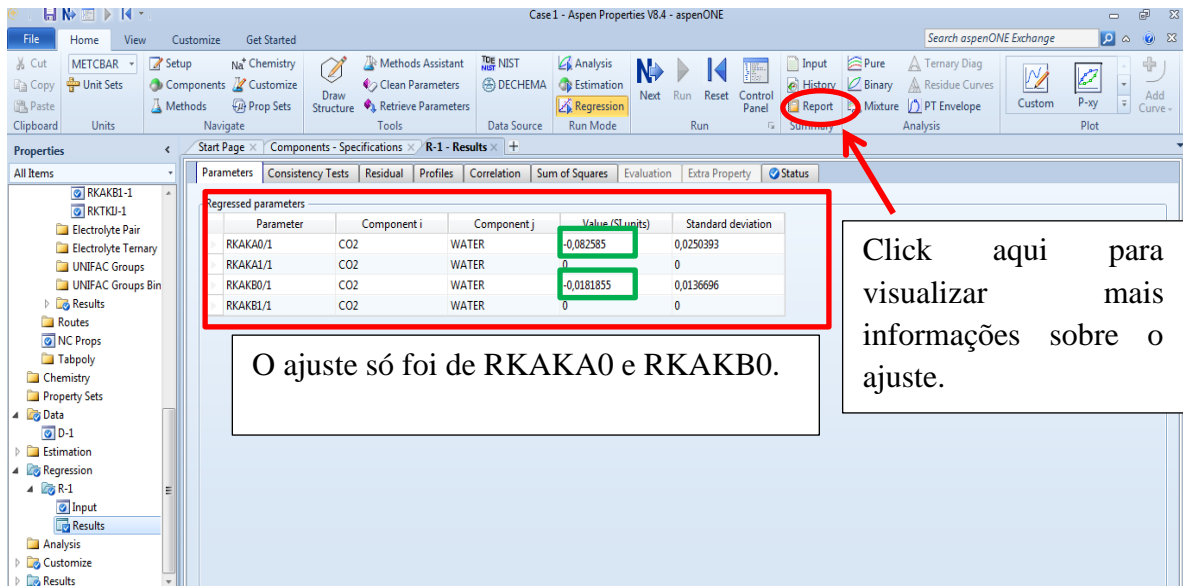
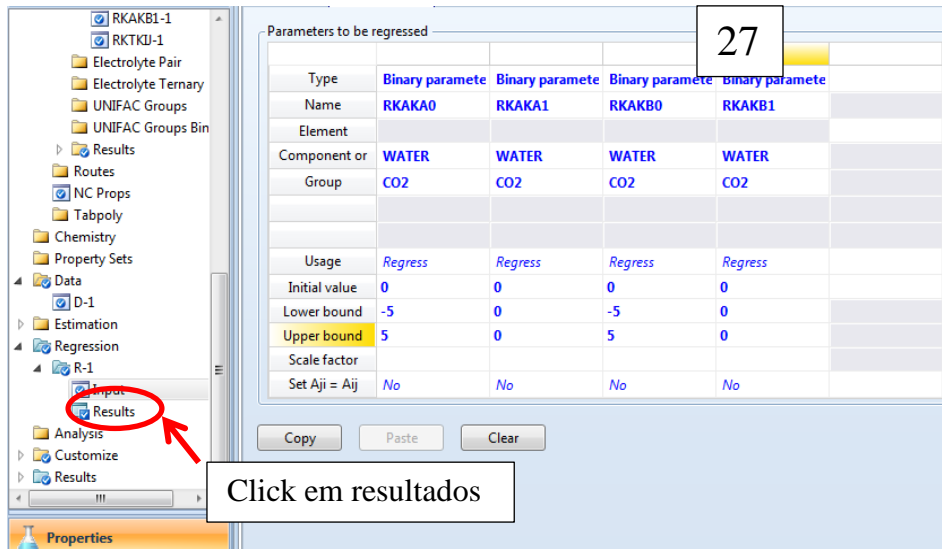
Usage	TEMPERATURE K	PRESSURE N/sqm	X CO2	X WATER	Y CO2	Y WATER
STD-DEV	0.1	0.1%	0.1%	0%	1%	0%
DATA	382.98	1e+07	0.014	0.986	0.956	0.044
DATA	382.98	2e+07	0.021	0.979	0.958	0.042
DATA	382.98	3e+07	0.024	0.976	0.948	0.052
DATA	382.98	4e+07	0.026	0.974	0.932	0.068
DATA	382.98	5e+07	0.028	0.972	0.914	0.086
DATA	382.98	6e+07	0.03	0.97	0.893	0.107
DATA	382.98	7e+07	0.0315	0.9685	0.872	0.128
DATA	382.98	8e+07	0.033	0.967	0.854	0.146
DATA	382.98	9e+07	0.0345	0.9655	0.84	0.16
DATA	382.98	1e+08	0.036	0.964	0.83	0.17

19

CLIK AQUI







O relatório do ajuste:

PARAMETER NAME/ELEMENT NO.	COMPONENT	PARAMETER ESTIMATE (SI UNITS)	STANDARD DEVIATION
RKAKA0 / 1	CO2 WATER	-0.8258495E-01	0.2503926E-01
RKAKA1 / 1	CO2 WATER	0.000000	0.000000
RKAKB0 / 1	CO2 WATER	-0.1818548E-01	0.1366962E-01
RKAKB1 / 1	CO2 WATER	0.000000	0.000000

RMS RELATIVE DEVIATION = 0.9448218E-02
 AVG. ABS. REL. DEVIATION = 0.5655410E-02
 ASPEN PROPERTIES PLAT: WINDOWS VER: 30.0

07/23/2015 PAGE 6

DATA REGRESSION SECTION

RESULTS FOR CASE R-1 (CONTINUED)

COMPOSITION LIQUID		CO2	UNITS : MOLEFRAC			
ID	MEASURED	ESTIMATED	STD-DEV	DIFFERENCE	% DIFFERENCE	
1	0.1400000E-01	0.1352097E-01	0.14000E-04	-0.47903E-03	-3.4216	
2	0.2100000E-01	0.2068328E-01	0.21000E-04	-0.31672E-03	-1.5082	
3	0.2400000E-01	0.2408174E-01	0.24000E-04	0.81736E-04	0.34057	
4	0.2600000E-01	0.2632241E-01	0.26000E-04	0.32241E-03	1.2401	
5	0.2800000E-01	0.2833662E-01	0.28000E-04	0.33662E-03	1.2022	
6	0.3000000E-01	0.3023679E-01	0.30000E-04	0.23679E-03	0.78931	
7	0.3150000E-01	0.3172634E-01	0.31500E-04	0.22634E-03	0.71855	
8	0.3300000E-01	0.3314744E-01	0.33000E-04	0.14744E-03	0.44680	
9	0.3450000E-01	0.3451411E-01	0.34500E-04	0.14106E-04	0.40886E-01	
10	0.3600000E-01	0.3583542E-01	0.36000E-04	-0.16458E-03	-0.45717	
ROOT MEAN SQUARE DEVIATION = 0.2664677E-03						
AVERAGE DEVIATION = 0.4051358E-04						
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION = 0.2325785E-03						
MAXIMUM DEVIATION = -0.4790262E-03						

RESULTS FOR CASE R-1 (CONTINUED)

COMPOSITION VAPOR		WATER	UNITS : MOLEFRAC			
ID	MEASURED	ESTIMATED	STD-DEV	DIFFERENCE	% DIFFERENCE	
1	0.4400000E-01	0.3429455E-01		-0.97055E-02	-22.058	
2	0.4200000E-01	0.4948443E-01		0.74844E-02	17.820	
3	0.5200000E-01	0.7281518E-01		0.20815E-01	40.029	
4	0.6800000E-01	0.9058659E-01		0.22587E-01	33.216	
5	0.8600000E-01	0.1046086		0.18609E-01	21.638	
6	0.1070000	0.1162518		0.92518E-02	8.6466	
7	0.1280000	0.1251714		-0.28286E-02	-2.2098	
8	0.1460000	0.1328849		-0.13115E-01	-8.9829	
9	0.1600000	0.1396899		-0.20310E-01	-12.694	
10	0.1700000	0.1457836		-0.24216E-01	-14.245	
ROOT MEAN SQUARE DEVIATION = 0.1644523E-01						
AVERAGE DEVIATION = 0.8571027E-03						
AVERAGE ABSOLUTE DEVIATION = 0.1489223E-01						
MAXIMUM DEVIATION = -0.2421644E-01						

Tabela 107-Parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE SRK com a regra de mistura Quadrática e SRK Modificada com a regra de mistura KM1.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong			Soave-Redlich-Kwong Modificada			
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	F.O.
Etil Acetato	303,15	-0,062174	0,062169	9,904418	-0,102875	-0,102875	0,188431	6,1517
	313,15	-0,020703	0,091772	14,4633	-0,111581	0,407682	0,182158	2,0323
	323,15	-0,146229	0,079733	12,3369	-0,128570	-0,302825	0,173299	3,8929
Propil Acetato	303,15	-0,110739	-0,108147	4,0819	-0,110931	-0,385537	0,132816	6,4773
	313,15	-0,020432	0,107165	25,2649	-0,125406	-0,269424	0,098777	7,0388
	323,15	-0,049111	0,097812	22,1412	-0,216299	-0,293084	-0,012673	5,4787

Tabela 108-Parâmetros de interação binária e função objetivo para os sistemas binários determinados pelo programa EDEflash, empregando as EDE PR com a regra de mistura Quadrática e PR Modificada com a regra de mistura KM1.

Sistema: CO ₂ +	T (K)	Peng-Robinson			Peng-Robinson Modificada			
		k_{ij}	l_{ij}	F.O.	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	F.O.
Etil Acetato	303,15	-0,074039	0,047007	8,9189	-0,099784	-0,339545	0,180988	6,07741
	313,15	-0,065194	-0,006483	6,5536	-0,147556	-0,406689	0,148176	1,8752
	323,15	-0,095374	0,064197	17,2092	-0,149731	-0,306870	0,166794	3,8933
Propil Acetato	303,15	-0,021907	-0,026176	9,1181	-0,100870	-0,374275	0,170919	2,5699
	313,15	0,028381	0,097544	26,1201	-0,113004	-0,283706	0,170008	7,2071
	323,15	-0,175298	-0,066872	10,5516	-0,089481	-0,232671	0,156621	11,3183