



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

Modelagem Termodinâmica do Equilíbrio de Fases entre Componentes Graxos e Dióxido de Carbono Supercrítico

Daniela Caio André Gomes

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral

Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Campinas, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
LUCIANA P. MILLA – CRB8/8129 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

G585m Gomes, Daniela Caio André
Modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases
entre componentes graxos e dióxido de carbono
supercrítico / Daniela Caio André Gomes. -- Campinas,
SP: [s.n], 2011.

Orientador: Fernando Antonio Cabral.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Modelagem termodinâmica. 2. Dióxido de
carbono supercrítico. 3. Equilíbrio de fases. 4. Equação
de estado. 5. Peng-Robinson. I. Cabral, Fernando
Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Thermodynamic modeling of phase equilibria between fatty
componentes and supercritical carbon dioxide

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Thermodynamic modeling

Supercritical carbon dioxide

Phase equilibria

Equation of state

Peng-Robinson

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Fernando Antonio Cabral [Orientador]

Alessandra Lopes de Oliveira

Julian Martinez

Data da defesa: 10/08/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral – Orientador
DEA – FEA / UNICAMP

Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira – Membro Titular
FZEA – USP / Pirassununga

Prof. Dr. Julian Martinez – Membro Titular
DEA – FEA / UNICAMP

Profa. Dra. Losiane Cristina Paviani Diehl – Membro Suplente
DEA – FEA / UNICAMP

Profa. Dra. Patrícia Franco Leal – Membro Suplente
INOVA / UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral, pela orientação, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos durante este trabalho, principalmente pela paciência e compreensão na demora da finalização deste trabalho.

Aos membros da Banca Examinadora pelas sugestões e correções para aprimorar este trabalho.

Ao meu marido, Marcelo, pela ajuda e pela companhia durante a longa jornada deste trabalho.

RESUMO

Corrigiu-se empiricamente o parâmetro a da equação de estado de Peng-Robinson para o CO_2 em função da temperatura e pressão, para que a equação pudesse calcular corretamente a fugacidade do dióxido de carbono em condições supercríticas. Em princípio, o intuito foi verificar se a modelagem termodinâmica com esta correção poderia correlacionar melhor os dados de equilíbrio de fases de sistemas constituídos de dióxido de carbono supercrítico e substâncias de interesse presentes em alimentos. Para testar esta hipótese, os seguintes sistemas bifásicos constituídos de dióxido de carbono supercrítico e componentes graxos foram selecionados da literatura: CO_2 – esqualeno, CO_2 – ácido oleico, CO_2 – tricaprilina, CO_2 – éster etílico de EPA, CO_2 – éster etílico de DHA, CO_2 – α -tocoferol, CO_2 – δ -tocoferol, CO_2 – trioleína, CO_2 – tripalmitina. Tais escolhas são decorrentes do crescente interesse de se recuperar esses componentes minoritários de óleos brutos ou dos subprodutos resultantes do processamento convencional de óleos e gorduras, devido a sua importância na manutenção da saúde humana. Além disso, tem crescido o interesse por produtos naturais isentos de solventes orgânicos indesejáveis. Nesse sentido, os processos de extração com dióxido de carbono supercrítico vêm suprir esta demanda atual, pois é um solvente inerte que não agride o meio ambiente. Os resultados mostraram que as propriedades críticas que são estimadas por métodos de contribuição de grupos influenciaram mais no desempenho da modelagem termodinâmica que a correção do parâmetro a da equação de estado de Peng-Robinson. As maiores correções do parâmetro foram obtidas nas condições de maiores valores de temperatura e menores de pressão. No geral, a correção do parâmetro a não diminuiu o desvio em relação aos valores experimentais quando comparados aos valores obtidos sem a correção do parâmetro. No entanto, em alguns sistemas observou-se que a correção deste parâmetro para as condições de pressões elevadas modificou o comportamento dos valores de solubilidade calculados, produzindo valores mais próximos aos experimentais.

Palavras-chave: modelagem termodinâmica, dióxido de carbono supercrítico, equilíbrio de fases, equação de estado, Peng-Robinson

ABSTRACT

Corrected empirically the parameter a of the Peng- Robinson equation of state of for CO_2 as a function of temperature and pressure, so that the equation could correctly calculate the fugacity of carbon dioxide in supercritical conditions. In principle, the aim was to verify whether the thermodynamic modeling with this correction could better correlate the phase equilibrium data from system consisting of supercritical carbon dioxide and substances of interest in food. To test this hypothesis, the following two-phase systems consisting of supercritical carbon dioxide and fatty components were selected from the literature: CO_2 - squalene, CO_2 - oleic acid, CO_2 - tricaprylin, CO_2 - ethyl ester of EPA, CO_2 - DHA ethyl ester, CO_2 - α -tocopherol, CO_2 - δ -tocopherol, CO_2 - triolein, CO_2 - tripalmitin. Such choices are the result of growing interest to recover these minor components of crude oils or byproducts resulting from conventional processing of oils and fats, due to its importance in maintaining human health. In addition, interest has grown in natural products free of undesirable organic solvents. In this sense, the processes of extraction with supercritical carbon dioxide come meet this current demand, it is an inert solvent that does not harm the environment. The results showed that the critical properties are estimated by group contribution methods of influence over the performance of thermodynamic modeling that the correction of the parameter to the equation of state of Peng-Robinson. The larger corrections of the parameter were obtained under conditions of higher temperatures and under pressure. In general, the correction of the parameter a does not diminish the deviation from the experimental values when compared to values obtained without the correction parameter. However, in some systems it was observed that the correction of this parameter for the conditions of high pressures changed the behavior of the solubility values calculated, yielding values closer to experimental.

Key-words: thermodynamic modeling, supercritical carbon dioxide, phase equilibria, equation of state, Peng-Robinson

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos gerais	4
1.3. Objetivos específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Modelagem termodinâmica	5
2.2. Fluido e extração supercrítica	7
3. METODOLOGIA.....	9
3.1. Equação de estado de Peng-Robinson e correção do parâmetro a para o CO_2	9
3.1.1. Equação de estado de Peng-Robinson (1976)	9
3.1.2. Correção do parâmetro a da equação de estado de Peng-Robinson para prever corretamente a fugacidade do CO_2	10
3.2. Propriedades críticas e fator acêntrico (ω).....	17
3.3. Equação de estado para mistura de componentes	18
3.4. Ajuste dos parâmetros de interação binária Ka_{ij} e Kb_{ij}	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1. Sistema CO_2 (1) – Esqualeno (2)	22
4.2. Sistema CO_2 (1) – Ácido Oleico (2)	27
4.3. Sistema CO_2 (1) – Tricaprilina (2).....	31
4.4. Sistema CO_2 (1) – Éster Etílico de EPA (2).....	34
4.5. Sistema CO_2 (1) – Éster Etílico de DHA (2)	37
4.6. Sistema CO_2 (1) – α -Tocoferol (2)	39
4.7. Sistema CO_2 (2) – δ -Tocoferol (2).....	41
4.8. Sistemas CO_2 (1) – Trioleína (2) e CO_2 (1) – Tripalmitina (2).....	43
5. CONCLUSÃO.....	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	49
APÊNDICES.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama $P \times T$ de um componente puro.	7
Figura 3.1 Fluxograma do programa computacional desenvolvido para se obter a correção $c(T,P)$ do parâmetro a da equação de Peng-Robinson que calcula corretamente a fugacidade do CO_2	12
Figura 3.2 Interface do programa computacional desenvolvido para se obter a correção $c(T,P)$ do parâmetro a da equação de Peng-Robinson que calcula corretamente a fugacidade do CO_2	13
Figura 3.3 Interface do programa computacional desenvolvido para obter a tabela com os valores de $c(T,P)$ nas faixas de temperaturas de 300 a 400K e pressões de 50 a 400 bar.	13
Figura 3.4 Valores da correção $c(T,P)$ em função da temperatura e pressão.	15
Figura 3.5 Gráfico do ajuste polinomial para obtenção da correção $c(T,P)$, fixando-se a pressão. Por razões de legibilidade, algumas pressões foram omitidas. As linhas representam as funções de ajuste para cada pressão.	16
Figura 3.6 Interface do programa desenvolvido para calcular o equilíbrio de fases e o ajuste dos parâmetros Ka e Kb , com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho.	20
Figura 3.7 Interface do programa para o cálculo do ajuste dos parâmetros Ka e Kb com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho onde são definidos os valores experimentais.	20
Figura 3.8 Interface do programa para definir os parâmetros para o processo iterativo do cálculo do ajuste dos parâmetros Ka e Kb , com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho.	20
Figura 3.9 Relatório gerado pelo programa para o cálculo do ajuste dos parâmetros Ka e Kb , com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho.	21
Figura 4.1 Estrutura molecular do esqualeno $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$	23
Figura 4.2 Solubilidade do Esqualeno em SC-CO_2	24
Figura 4.3 Comparação entre dados experimentais de solubilidade do esqualeno em CO_2 supercrítico reportados por Martinez-Correa et al. (2010) e valores calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2	25
Figura 4.4 Comparação entre dados experimentais de solubilidade do esqualeno em CO_2 supercrítico reportados por Catchpole e von Kamp (1997) e valores calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2	27
Figura 4.5 Estrutura molecular do ácido oleico $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	28
Figura 4.6 Comparação entre dados de solubilidade do ácido oleico em CO_2 supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989) excluindo o valor de pressão a 100 bar.	30

Figura 4.7 Comparação entre dados de solubilidade do ácido oleico em CO ₂ supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Ruivo et al. (2007) excluindo o valor de pressão a 100 bar.	31
Figura 4.8 Estrutura molecular da tricaprilina C ₂₇ H ₅₀ O ₆	32
Figura 4.9 Comparação entre dados de solubilidade da tricaprilina em CO ₂ supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu e excluindo alguns valores de pressão.	33
Figura 4.10 Estrutura molecular do éster etílico de EPA C ₂₂ H ₃₄ O ₂	35
Figura 4.11 Comparação entre dados solubilidade do éster etílico de EPA em CO ₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al. (1989).	37
Figura 4.12 Estrutura molecular do éster etílico de DHA C ₂₄ H ₃₆ O ₂	37
Figura 4.13 Comparação entre dados solubilidade do éster etílico de DHA em CO ₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath at al (1989).	39
Figura 4.14 Estrutura molecular do α - tocoferol C ₂₉ H ₅₀ O ₂	39
Figura 4.15 Comparação entre dados de solubilidade do α-tocoferol em CO ₂ supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).	41
Figura 4.16 Estrutura molecular do δ - tocoferol C ₂₇ H ₄₆ O ₂	41
Figura 4.17 Comparação entre dados de solubilidade do δ-tocoferol em CO ₂ supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).	43
Figura 4.18 Estrutura molecular da trioleína C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	44
Figura 4.19 Estrutura molecular da tripalmitina C ₅₁ H ₉₈ O ₆	44
Figura 4.20 Comparação entre dados de solubilidade da trioleína em CO ₂ supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do	

parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).....	45
Figura 4.21 Comparação entre dados de solubilidade da tripalmitina em CO ₂ supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Valores de $c(T,P)$ gerado pelo programa computacional.	14
Tabela 4.1 Massa molecular, propriedades críticas (T_c , P_c) e fator acêntrico (ω) de alguns compostos de interesse.	22
Tabela 4.2 Propriedades do esqualeno estimadas por métodos de contribuição de grupos e divulgadas em alguns trabalhos.	23
Tabela 4.3 Valores de solubilidade do esqualeno em CO_2 supercrítico reportados por Martinez-Correa et al.(2010) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2	25
Tabela 4.4 Valores de solubilidade do esqualeno em CO_2 supercrítico reportados por Catchpole e von Kamp (2007) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2	26
Tabela 4.5 Valores de solubilidade do ácido oleico em CO_2 supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).	29
Tabela 4.6 Valores de solubilidade do ácido oleico em CO_2 supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989) excluindo o valor de pressão a 100 bar.	29
Tabela 4.7 Valores de solubilidade do ácido oleico em CO_2 supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson e usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Ruivo et al. (2007) excluindo o valor de pressão a 100 bar.	30
Tabela 4.8 Valores de solubilidade da tricaprilina em CO_2 supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).	32
Tabela 4.9 Valores de solubilidade da tricaprilina em CO_2 supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989) e excluindo alguns valores de pressão.	33

Tabela 4.10 Valores de solubilidade do éster etílico de EPA em CO ₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al. (1989).....	36
Tabela 4.11 Valores de solubilidade do éster etílico de DHA em CO ₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al. (1989)	38
Tabela 4.12 Valores de solubilidade do α -tocoferol em CO ₂ supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).	40
Tabela 4.13 Valores de solubilidade do δ -tocoferol em CO ₂ supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).	42
Tabela 4.14 Valores de solubilidade da trioleína em CO ₂ supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).	44
Tabela 4.15 Valores de solubilidade da tripalmitina em CO ₂ supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro <i>a</i> da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).	45

NOMENCLATURA / ABREVIACOES

$a = a_{ij}$: Parâmetro de atração intermolecular (EDE)

a_m : Parâmetro a para mistura de componentes

$b = b_{ij}$: Parâmetro que representa o volume ocupado pelas moléculas (EDE)

b_m : Parâmetro b para mistura de componentes

c : Fator de correção proposto

calc: Índice utilizado para calculado

corr: Índice utilizado para corrigido

CO₂: Gás carbônico

DHA: Ácido docosaheptaenóico

EDE: Equação de estado

EPA: Ácido eicosapentaenóico

exp: Índice utilizado para experimental

f_i : Fugacidade do componente (i)

f_i^L, f_i^V : Fugacidade do componente (i) nas fases líquida e vapor

F: Função objetivo

K: Kelvin

K_m : Parâmetros de interação binária para a mistura de componentes

Ka_{ij}, Kb_{ij} : Parâmetros de interação binária entre os componentes (i) e (j)

M: Massa molecular

n_i : Número de moles do componente (i)

n_p, n_t, n_v : Contribuição de pressão, temperatura e volume do grupo X

N_p, N_t, N_v : Contribuição de pressão, temperatura e volume de uma molécula

NPE: Número de pontos experimentais

P: Pressão

P_b : Pressão atmosférica normal

P_c : Pressão no ponto crítico

PR: Peng - Robinson

R: Constante dos gases

SC: Supercrítico

SC-CO₂: Dióxido de carbono em estado supercrítico

T: Temperatura

T_c: Temperatura absoluta no ponto crítico

T_r: Temperatura reduzida

T_b: Temperatura normal de ebulição

UNIQUAC: UNIversal QUAsiChemical

UNIFAC: UNIversal Functional Activity Coefficient

V: Volume

V_c: Volume molar no ponto crítico

V^L, V^V: Volume molar das fases líquida e vapor

x_i: Fração molar do componente (i) na fase sólida

x_j: Fração molar do componente (j) na fase sólida

Z: Fator de compressibilidade (EDE), PV/RT

y_i: Fração molar do componente (i) na fase solvente

y_j: Fração molar do componente (j) na fase solvente

α: Fator de correção do parâmetro *a* com a temperatura

γ_i: Coeficiente de atividade do componente (i)

φ = *f* / *P*: Coeficiente de fugacidade

φ_i^L, φ_i^V: Coeficiente de fugacidade do componente (i) nas fases líquida e vapor

ω: Fator acêntrico

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O crescente interesse em alimentos funcionais e em extratos naturais contendo substâncias bioativas tem estimulado estudos para extrair estes compostos a partir de matrizes de origem vegetal ou animal ou mesmo no fracionamento destes extratos.

Óleos e gorduras no seu estado bruto são misturas complexas de ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos, mono-, di- e triacilgliceróis e componentes lipídicos minoritários (que formam a fração insaponificável do óleo) tais como vitaminas, esteróis, fosfolipídios, pigmentos e hidrocarbonetos. Devido a suas atividades biológicas benéficas à saúde, é de interesse extrair, isolar ou concentrar os componentes minoritários oriundos de misturas lipídicas complexas.

Há mais de 30 anos surgiram as primeiras unidades industriais que empregam o dióxido de carbono supercrítico (SC-CO₂) como substituto de alguns solventes orgânicos em processos de extração, criando uma alternativa aos processos convencionais (extração com solventes orgânicos, destilação por arraste a vapor, hidrodestilação, etc.) de separação de compostos oriundos de materiais biológicos e de interesse na área de alimentos e fármacos. O produto final obtido por este processo é isento de resíduos de solventes orgânicos, atende às restrições impostas pelos organismos de saúde e possui excelente qualidade. O dióxido de carbono mostra ser um solvente ideal para uso em alimentos, pois é inerte, não tóxico, de baixo custo e apresenta temperatura crítica de 31 °C, podendo-se trabalhar em condições supercríticas empregando temperatura amena em processos de extração de materiais termolábeis. Além disso, o dióxido de carbono nas condições de baixa pressão é um gás, podendo ser separado facilmente dos produtos extraídos pela simples despressurização do sistema. Descafeinização de café (ZOZEL, 1974) e extração de lúpulo (LAWS et al., 1980) são os exemplos mais conhecidos de aplicações industriais.

A modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases é uma ferramenta muito útil para auxiliar na otimização e simulação de processos de separações físicas, como destilação, extração líquido-líquido ou extração supercrítica.

No tratamento termodinâmico, dois métodos distintos são comumente empregados para cálculo do equilíbrio de fases:

1) Método γ - ϕ : faz um tratamento distinto entre a fase líquida e a fase vapor. Emprega modelos para cálculo do coeficiente de atividade (γ_i) na fase líquida e de maneira diferente, calcula-se o coeficiente de fugacidade (ϕ_i) na fase vapor. Normalmente é aplicado a sistemas em condições de pressão ao redor da atmosférica. UNIQUAC e UNIFAC são os modelos mais usados para calcular coeficientes de atividade (γ_i);

2) Método ϕ - ϕ : calcula coeficientes de fugacidade dos componentes de uma mistura por intermédio de uma única equação de estado que pode representar as propriedades PVT de qualquer fase fluida (líquidos, gases e fluidos supercríticos). É muito empregado a pressões elevadas que é o caso da extração supercrítica, nas quais o método γ - ϕ não é adequado. O método ϕ - ϕ , em princípio, não tem restrições nos valores de pressão, podendo também ser aplicado em condições de baixa pressão.

A primeira equação capaz de descrever qualitativamente o comportamento de gases e de líquidos foi proposta por Van der Waals em 1873 (SANDLER, 1999). É uma equação do tipo cúbica com dois parâmetros (a e b) independentes da temperatura e que podem ser calculados a partir das propriedades críticas das substâncias. Van der Waals propôs também, para misturas, uma regra que envolve os parâmetros dos componentes puros e na forma quadrática em fração molar, conhecida como regra de mistura clássica. A equação de Van der Waals serviu de base para centenas de equações melhoradas do tipo de Van der Waals, sendo que a equação de Peng-Robinson (1976) é uma das mais empregadas para cálculo de equilíbrio.

A equação de Redlich e Kwong (1949) foi a primeira equação do tipo de Van der Waals que teve grande aceitação para cálculo de equilíbrio para hidrocarbonetos. A grande melhora deveu-se à correção do parâmetro a da equação com a temperatura. Na sequência, as equações de Soave (1972) e de Peng-Robinson (1976) correlacionaram melhor o parâmetro a da equação com a temperatura para predição de pressão de vapor, correlacionando-a com o fator acêntrico definido por Pitzer (SMITH e VAN NESS, 1980).

Para equilíbrio de fases envolvendo SC-CO₂ e solutos provenientes de produtos naturais, a modelagem termodinâmica usando a equação de estado de Peng-Robinson tem sido empregada em sistemas envolvendo moléculas de solutos mais simples, tais como limoneno e linalol (CABRAL et al., 1994). No entanto, não há na literatura trabalhos de modelagem que empregam a equação de Peng-Robinson com regra de mistura clássica para sistemas que envolvem moléculas mais complexas, como triacilgliceróis, pois não se consegue ajustar parâmetros de interação binária que venham a prever o equilíbrio de fases.

Várias propostas foram sugeridas para melhorar a predição do equilíbrio. Dentre elas destacam-se duas abordagens:

1) propostas de regras de mistura dependentes da composição (STRYJEK e VERA, 1986; ADACHI e SUGIE, 1986; PANAGIOTOPOULOS e REID, 1986) ;

2) correção empírica do parâmetro a da equação de estado de Peng-Robinson para predição da pressão de vapor (PEROZIN et al., 2007) ou equivalente de uma correlação melhorada da dependência do parâmetro a com a temperatura (STRYJEK e VERA, 1986) para reproduzir precisamente a pressão de vapor das substâncias puras.

A correção do parâmetro a é feita abaixo da temperatura crítica para que a equação prediga a pressão de vapor dos componentes puros (solutos e solventes). Essas correções conseguem melhorar significativamente a predição de equilíbrio da modelagem termodinâmica (STRYJEK e VERA, 1986). No entanto, quando se trabalha em condições supercríticas, isso não se aplica, pois as substâncias puras não formam duas fases, a pressão de vapor perde o seu significado físico.

Baseado no exposto pretende-se como proposta deste trabalho:

1) corrigir empiricamente o parâmetro a da equação de estado de Peng-Robinson, para que a modelagem termodinâmica que emprega esta equação possa calcular corretamente a fugacidade do dióxido de carbono em condições supercríticas. Espera-se que isto melhore a predição do equilíbrio de fases;

2) aplicar essa correção na modelagem do equilíbrio de sistemas bifásicos envolvendo o dióxido de carbono supercrítico e componentes graxos.

Os componentes graxos de interesse são alguns dos constituintes dos óleos brutos em geral. Tal escolha se deve ao fato do crescente interesse de se recuperar esses componentes minoritários do óleo bruto ou dos subprodutos resultantes do processamento convencional de óleos e gorduras, devido à sua importância para manutenção da saúde humana. Além disso, tem crescido o interesse por produtos naturais isentos de solventes orgânicos indesejáveis. Nesse sentido, os processos de extração com dióxido de carbono supercrítico vêm suprir esta demanda atual, pois é um solvente inerte que não agride o meio ambiente.

1.2. Objetivos gerais

Realizar a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases de sistemas constituídos de componentes graxos e dióxido de carbono supercrítico. Avaliar o desempenho da modelagem termodinâmica que emprega a equação de Peng-Robinson com o parâmetro a corrigido para o CO_2 acima de sua temperatura crítica.

1.3. Objetivos específicos

- Corrigir empiricamente (usando os dados de fugacidade divulgados por ANGUS et al., 1976) o parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2 em condições supercríticas para que a equação possa calcular corretamente a fugacidade do CO_2 puro. Correlacionar a correção em função da pressão e temperatura.
- Ajustar parâmetros de interação binária Ka_{ij} , Kb_{ij} usando a regra de mistura clássica com e sem correção do parâmetro a do CO_2 , a partir de dados de equilíbrio binários de sistemas constituídos de SC-CO_2 e componentes graxos (ácido oleico, tricaprilina, tripalmitina/trioleína, ésteres etílicos de EPA e DHA, esqualeno, α -tocoferol, δ -tocoferol).
- Com os parâmetros de interação ajustados, analisar o desempenho da proposta de correção com a proposta original de Peng-Robinson, aplicando a modelagem termodinâmica na predição de equilíbrio de sistemas binários e multicomponentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Modelagem termodinâmica

Os modelos termodinâmicos empregados para o equilíbrio líquido-vapor podem utilizar duas abordagens: método $\gamma - \phi$ e o método $\phi - \phi$.

Uma das maneiras de se calcular o equilíbrio de fases é a igualdade das fugacidades de todos os componentes da mistura na fase líquida e na fase vapor:

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad (01)$$

Essa igualdade, escrita em termos dos coeficientes de fugacidade, é dada pela Equação (02):

$$x_i \phi_i^L P = y_i \phi_i^V P \quad (02)$$

Os coeficientes de fugacidade para a fase líquida e vapor podem ser calculados usando a relação termodinâmica de Prausnitz (1969):

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{PV^L}{RT} \right) \quad (03)$$

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left(\frac{PV^V}{RT} \right) \quad (04)$$

A modelagem termodinâmica que aplica o método $\phi - \phi$ para determinar o comportamento de fases a alta pressão, consiste em utilizar uma equação de estado (EDE) para modelar tanto a fase líquida quanto a fase vapor, resolvendo analiticamente a derivada

$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}}$ para o cálculo dos coeficientes de fugacidade das duas fases.

Existem na literatura várias equações de estado derivadas da equação de Van der Waals (1873), Equação (05):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (05)$$

Tais equações correlacionam propriedades PVT de fluidos, sendo a equação de Peng-Robinson (1976) uma das mais utilizadas:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (06)$$

Os parâmetros a (atrativo) e b (repulsivo) representam a força de atração entre as moléculas e o volume ocupado por elas, respectivamente. No caso de mistura de componentes as constantes a e b dependem da composição. Portanto, para estender o uso das EDE às misturas, é necessário adotar a mistura como sendo um pseudo componente puro nas mesmas condições de temperatura e pressão e então calcular as propriedades da mistura utilizando uma regra de mistura.

A regra de mistura clássica proposta por Van der Waals (1890) pode ser escrita pelas Equações (07) e (08) como:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \cdot (1 - K a_{ij}) \quad (07)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad b_{ij} = (1 - K b_{ij}) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad (08)$$

Os parâmetros de interação binária $K a_{ij}$ e $K b_{ij}$ são obtidos pela modelagem termodinâmica empregando a equação de Peng-Robinson a dados experimentais de equilíbrio binário de todos os pares de componentes da mistura.

2.2. Fluido e extração supercrítica

Um fluido supercrítico é aquele que está sob condições de temperatura e pressão acima do seu ponto crítico termodinâmico. Nesse estado, não se pode distinguir entre fase líquida ou vapor, pois essa fase possui características intermediárias entre líquido e gás (BRUNNER, 1994).

No diagrama Pressão *versus* Temperatura de um componente puro, apresentado na Figura 2.1, a região supercrítica marca o final da coexistência de fases líquida e vapor.

Acima da temperatura crítica, um componente puro gasoso não pode passar para fase líquida apenas aumentando a pressão. Da mesma forma, acima da pressão crítica um líquido não pode passar para fase vapor apenas com o aumento da temperatura. A pressão crítica é a pressão de vapor do gás na temperatura crítica.

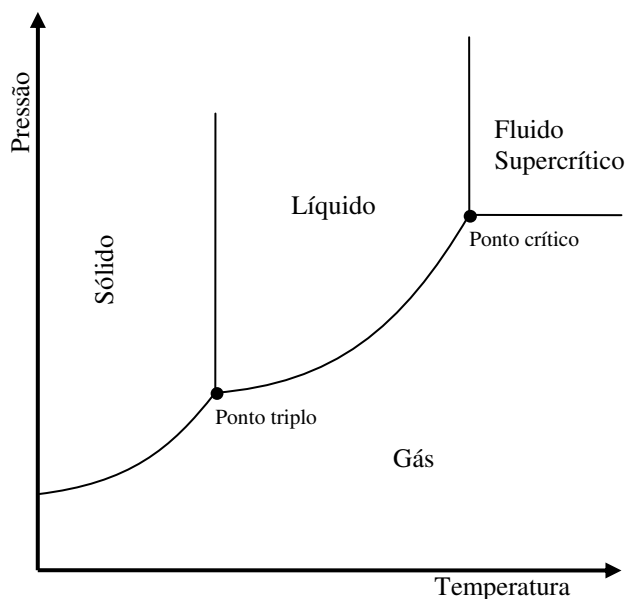


Figura 2.1 Diagrama P x T de um componente puro.

A extração com fluido supercrítico é uma operação unitária que explora as propriedades de um solvente acima de seu ponto crítico para extrair ou separar componentes de uma mistura. Na proximidade do ponto crítico, o fluido tem densidade semelhante à da fase líquida e, portanto, poder de solubilização semelhante à dessa fase, porém com compressibilidade e coeficientes de expansão semelhantes aos da fase vapor. As propriedades são muito sensíveis à temperatura e

pressão, logo pequenas variações na temperatura ou pressão geram grandes mudanças na densidade do fluido e, portanto, no poder de solubilização.

Essa característica confere ao fluido supercrítico importância e características únicas, pois a densidade de solventes convencionais (líquidos) só pode ser alterada com a adição de outros solventes ou por aumento considerável na temperatura (BRUNNER, 2005).

O dióxido de carbono é o solvente mais utilizado na extração supercrítica devido às suas inúmeras vantagens, tais como (BRUNNER, 2005; STAUB, 1997):

- é inerte;
- não é tóxico;
- não inflamável;
- largamente disponível;
- evita problemas ambientais, pois produz extratos e resíduos isentos de solventes orgânicos;
- tem uma temperatura crítica de 31 °C (304,1 K), ou seja as extrações podem ser conduzidas a baixa temperatura evitando danos às propriedades físico-químicas dos extratos;
- a pressão crítica é relativamente baixa 73 bar em relação a outros solventes supercríticos;
- é de baixo custo;
- facilidade de separação soluto/solvente, por uma simples manipulação de temperatura e pressão, obtendo produto final puro;
- não são necessários processos subsequentes de limpeza dos extratos e também recuperação ou concentração;

A principal desvantagem do processo é o alto investimento inicial comparado aos processos convencionais.

3. METODOLOGIA

3.1. Equação de estado de Peng-Robinson e correção do parâmetro a para o CO_2

3.1.1. Equação de estado de Peng-Robinson (1976)

A Equação (09) de Peng-Robinson (1976) foi empregada na modelagem termodinâmica. Os parâmetros desta equação para substâncias puras podem ser obtidos a partir das propriedades críticas e fator acêntrico (Equações (10) a (14)).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (09)$$

Onde:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (10)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (11)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (12)$$

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + K_m \left(1 - T_r^{\frac{1}{2}} \right) \quad (13)$$

$$K_m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (14)$$

As Equações (15) a (18) representam a equação de Peng-Robinson (1976) escrita na forma cúbica em Z .

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (15)$$

Onde:

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \quad (16)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (17)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (18)$$

3.1.2. Correção do parâmetro a da equação de estado de Peng-Robinson para prever corretamente a fugacidade do CO_2

Uma vez que a EDE de Peng-Robinson não prediz corretamente a fugacidade dos solutos e solventes, que pode ser crítica no cálculo de equilíbrio de fases, o parâmetro original $a(T)$ da EDE de Peng-Robinson foi corrigido empiricamente para prever corretamente a fugacidade do CO_2 puro nas faixas de pressões de 50 a 400 bar, e de temperaturas de 300 a 400 K.

A Equação (19) representa o parâmetro a corrigido para o CO_2 .

$$a(T, P)^{corr} = a(T)^{PR} \cdot c(T, P) \quad (19)$$

Onde: $a(T, P)^{corr}$ = parâmetro $a(T, P)$ modificado;

$a(T)^{PR}$ = parâmetro $a(T)$ original da Equação (10);

$c(T, P)$ = correção em função da temperatura e pressão para que a equação de Peng-Robinson com a^{corr} calcule corretamente a fugacidade do CO_2 .

O fator de correção $c(T, P)$ foi obtido por meio de um programa computacional desenvolvido em Object Pascal¹ neste trabalho, cujo fluxograma está representado na Figura 3.1, sua interface na Figura 3.2 e seu código-fonte no Apêndice A, usando:

¹ Todos os aplicativos deste trabalho foram criados no Ambiente de Desenvolvimento Integrado (IDE) Embarcadero Delphi 2010.

1) os valores de coeficientes de fugacidade $\phi = (f/P)^{\text{exp}}$ do CO₂, são valores calculados a partir de dados experimentais de propriedades PVT, reportados por Angus et al. (1976);

2) faixas de pressões de 50 a 400 bar, e de temperaturas de 300 a 400 K;

3) minimização da função objetivo dada pela Equação (20);

$$F = \left| \ln \frac{(f/P)^{\text{calc}}}{(f/P)^{\text{exp}}} \right| < 10^{-15} \quad (20)$$

4) correção pela Equação (23).

A Equação (21) representa o cálculo do coeficiente de fugacidade pela Equação de Peng-Robinson e a Equação (22) o parâmetro A com a referida correção.

$$\ln \phi^{\text{calc}} = \ln \left(\frac{f}{P} \right)^{\text{calc}} = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \cdot \ln \left[\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \right] \quad (21)$$

Onde:

$$A = [a(T) \cdot c(T, P)] \frac{P}{R^2 T^2} \quad (22)$$

O parâmetro c é corrigido iterativamente por meio de sua multiplicação pela variável c_1 , que por sua vez é calculada conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.1 pela Equação (23):

$$c_1 = \frac{\ln \left(\frac{f}{P} \right)^{\text{exp}} - (Z-1) + \ln(Z-B)}{\frac{-A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + (1+\sqrt{2})B}{Z + (1-\sqrt{2})B} \right)} \quad (23)$$

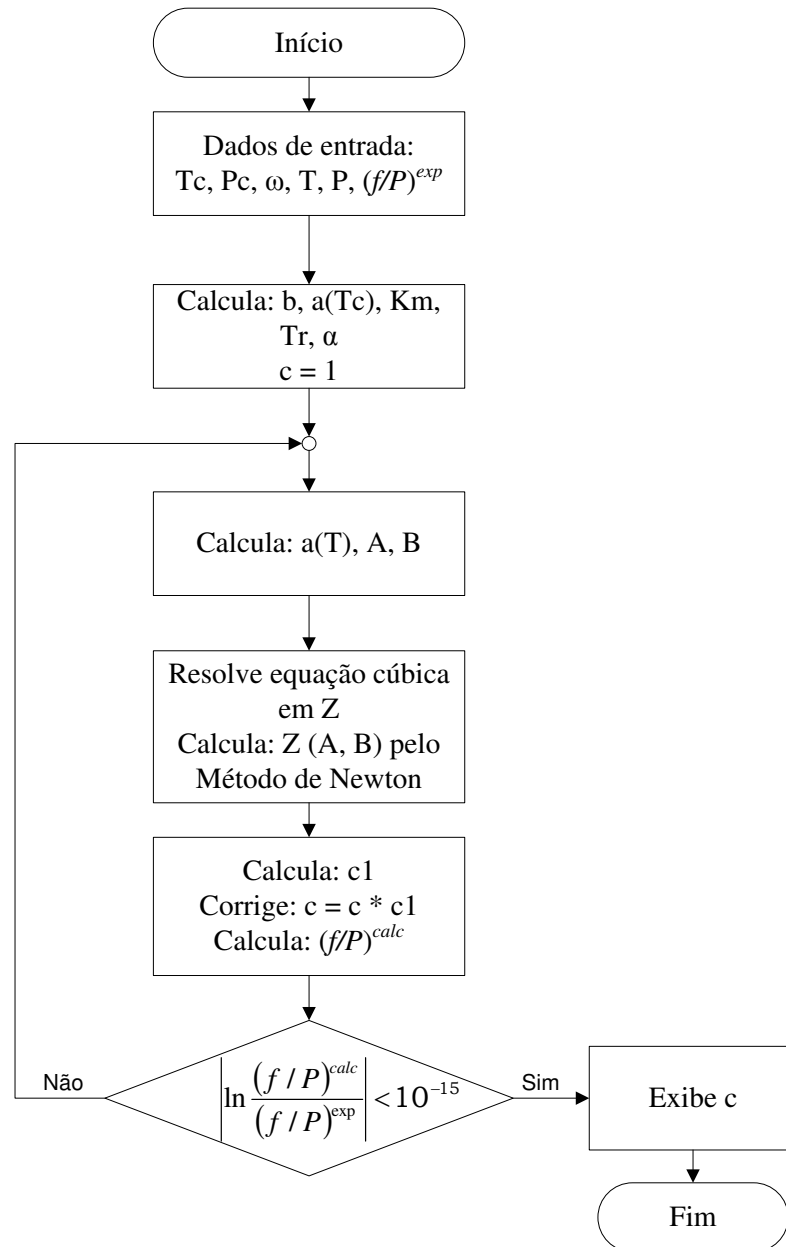
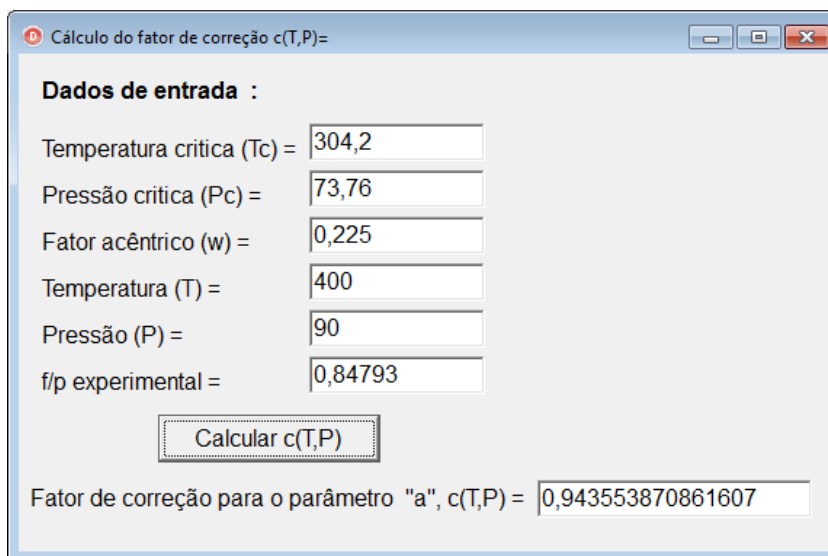


Figura 3.1 Fluxograma do programa computacional desenvolvido para se obter a correção $c(T,P)$ do parâmetro a da equação de Peng-Robinson que calcula corretamente a fugacidade do CO_2 .

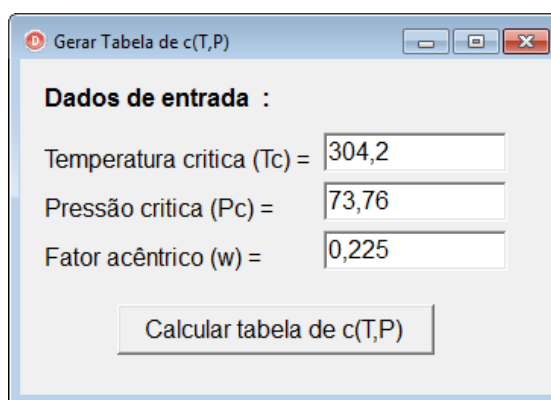


The screenshot shows a window titled "Cálculo do fator de correção c(T,P)=" with a standard Windows-style title bar. Below the title bar, the text "Dados de entrada :" is displayed. There are six input fields, each with a label and a value: "Temperatura critica (Tc) =" with value "304,2", "Pressão critica (Pc) =" with value "73,76", "Fator acêntrico (w) =" with value "0,225", "Temperatura (T) =" with value "400", "Pressão (P) =" with value "90", and "f/p experimental =" with value "0,84793". Below these fields is a button labeled "Calcular c(T,P)". At the bottom of the window, there is a text field containing the result: "Fator de correção para o parâmetro 'a', c(T,P) = 0,943553870861607".

Figura 3.2 Interface do programa computacional desenvolvido para se obter a correção $c(T,P)$ do parâmetro a da equação de Peng-Robinson que calcula corretamente a fugacidade do CO_2 .

Além desse programa para calcular $c(T,P)$, foi desenvolvido um segundo programa computacional, também em Object Pascal, capaz de gerar uma tabela com os valores de $c(T,P)$ nas faixas de temperaturas de 300 a 400 K e pressões de 50 a 400 bar. Os dados da tabela gerada por esse programa foram utilizados como base para o cálculo das curvas de ajuste.

A interface desse programa está apresentada na Figura 3.3 e o código-fonte no Apêndice B.



The screenshot shows a window titled "Gerar Tabela de c(T,P)" with a standard Windows-style title bar. Below the title bar, the text "Dados de entrada :" is displayed. There are three input fields, each with a label and a value: "Temperatura critica (Tc) =" with value "304,2", "Pressão critica (Pc) =" with value "73,76", and "Fator acêntrico (w) =" with value "0,225". Below these fields is a button labeled "Calcular tabela de c(T,P)".

Figura 3.3 Interface do programa computacional desenvolvido para obter a tabela com os valores de $c(T,P)$ nas faixas de temperaturas de 300 a 400K e pressões de 50 a 400 bar.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os dados gerados por esse programa.

Tabela 3.1 Valores de $c(T,P)$ gerado pelo programa computacional.

$P(\text{bar})/$ $T(\text{K})$	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	150	200	250	300	350	400
300	0,953601	0,957083	0,96114	0,966291	0,983383	0,988152	0,989247	0,990072	0,990722	0,991269	0,991723	0,994025	0,994499	0,994186	0,993438	0,99242	0,991227
310	0,946896	0,949627	0,952567	0,9558	0,959447	0,96369	0,968997	0,976438	0,982002	0,984682	0,986357	0,992542	0,994129	0,99436	0,993921	0,99307	0,991968
320	0,94193	0,944281	0,946755	0,949372	0,952116	0,955087	0,958259	0,961707	0,965496	0,969574	0,973748	0,989946	0,993364	0,994386	0,994362	0,993754	0,992772
330	0,938133	0,940297	0,942497	0,944813	0,947181	0,949667	0,952219	0,954895	0,9577	0,960603	0,963609	0,985843	0,992046	0,994163	0,994705	0,994416	0,993641
340	0,935228	0,93727	0,939346	0,941482	0,943637	0,945841	0,94812	0,950441	0,952835	0,955256	0,957878	0,980532	0,99013	0,993666	0,994931	0,99505	0,994514
350	0,933036	0,934999	0,93699	0,939006	0,941048	0,943118	0,94522	0,947327	0,949506	0,95168	0,953889	0,975326	0,98773	0,992898	0,994999	0,995623	0,995373
360	0,931411	0,933305	0,935245	0,937186	0,939135	0,941134	0,943114	0,945119	0,947154	0,949169	0,951231	0,971189	0,985119	0,991893	0,994939	0,996116	0,996213
370	0,930222	0,932104	0,933991	0,935889	0,937802	0,939735	0,941654	0,94357	0,94549	0,947424	0,949377	0,968173	0,982636	0,990756	0,994758	0,99654	0,997022
380	0,929504	0,931329	0,933223	0,935081	0,936916	0,938824	0,940678	0,942532	0,944428	0,946298	0,948153	0,966062	0,980554	0,989621	0,994513	0,996911	0,997796
390	0,929118	0,93094	0,932786	0,934604	0,936455	0,938291	0,940121	0,941951	0,943787	0,945597	0,947424	0,96465	0,97893	0,988611	0,994267	0,99723	0,998538
400	0,929083	0,930853	0,932728	0,93452	0,936358	0,938137	0,939967	0,941755	0,943554	0,945327	0,947082	0,963814	0,97779	0,987821	0,994048	0,99756	0,99926

Por ser uma função de duas variáveis independentes, o gráfico $c(T,P)$ resulta em uma superfície, apresentada na Figura 3.4.

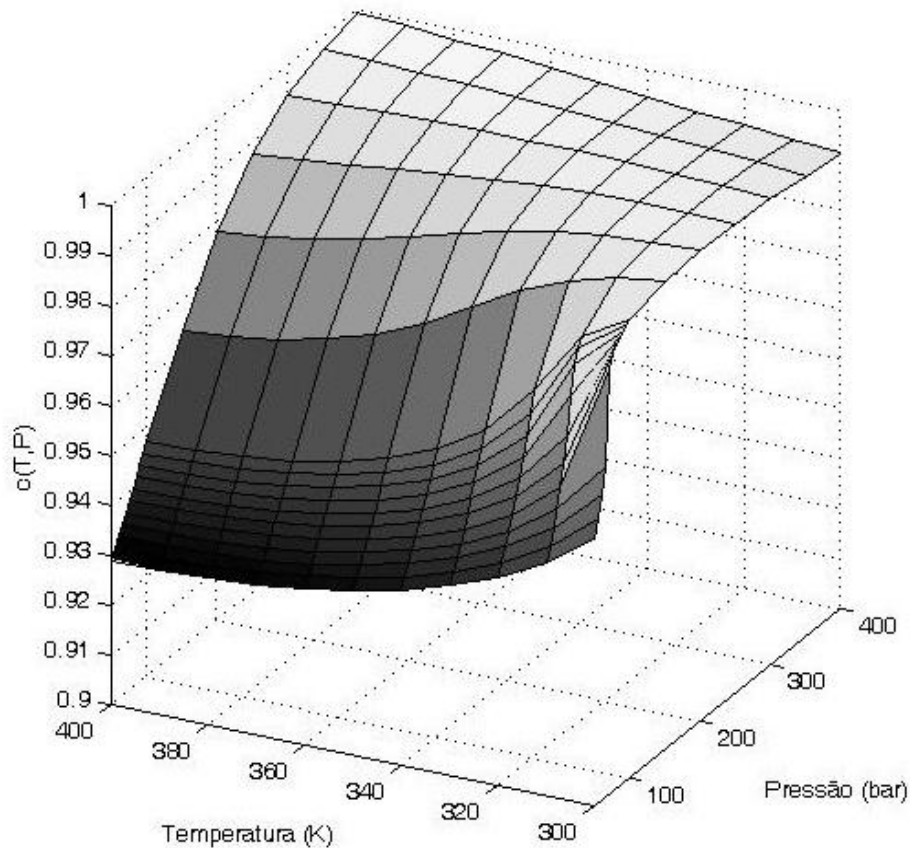


Figura 3.4 Valores da correção $c(T,P)$ em função da temperatura e pressão.

Como o objetivo é obter uma única função capaz de representar $c(T,P)$ em todo o intervalo de 50 a 400 bar e 300 a 400 K, buscou-se uma forma de se ajustar uma função aqueles dados. Para facilitar esse ajuste, decidiu-se fixar uma das variáveis e realizar um ajuste polinomial na temperatura, para cada pressão da Tabela 3.1, obtendo o gráfico apresentado na Figura 3.5.

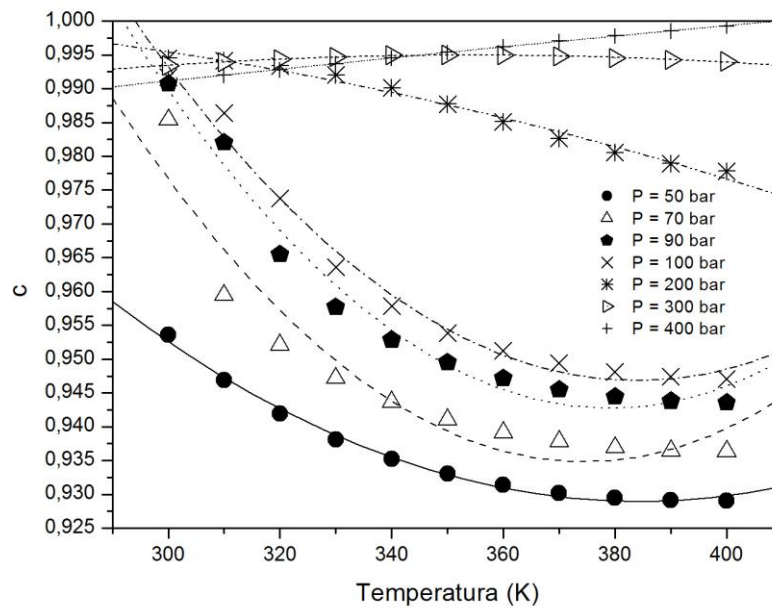


Figura 3.5 Gráfico do ajuste polinomial para obtenção da correção $c(T,P)$, fixando-se a pressão. Por razões de legibilidade, algumas pressões foram omitidas. As linhas representam as funções de ajuste para cada pressão.

Estas curvas foram ajustadas para dois intervalos de temperatura (300 a 350 K e 350 a 400 K). Para obter um melhor ajuste, as curvas foram ainda subdivididas em dois ou três intervalos de pressões, dependendo do intervalo de temperatura, gerando cinco equações.

A Equação (24) permite calcular $c(T,P)$ no intervalo de 300 a 350 K e pressão de 50 a 70 bar:

$$c = (7,87023 \times 10^{-8} P^2 - 8,66063 \times 10^{-6} P + 2,42806 \times 10^{-4}) T^2 + (-5,25164 \times 10^{-5} P^2 + 5,77561 \times 10^{-3} P - 1,62155 \times 10^{-1}) T + (8,74926 \times 10^{-3} P^2 - 9,61202 \times 10^{-1} P + 2,79534 \times 10) \quad (24)$$

A Equação (25) permite calcular $c(T,P)$ no intervalo de 300 a 350 K e pressão de 70 a 150 bar:

$$c = (4,18786 \times 10^{-9} P^2 - 1,30834 \times 10^{-6} P + 9,65954 \times 10^{-5}) T^2 + (-2,59040 \times 10^{-6} P^2 + 8,26549 \times 10^{-4} P - 6,25500 \times 10^{-2}) T + (3,95198 \times 10^{-4} P^2 - 1,28969 \times 10^{-1} P + 1,09916 \times 10) \quad (25)$$

A Equação (26) permite calcular $c(T,P)$ no intervalo de 300 a 350 K e pressão de 150 a 400 bar:

$$c = (-1,13191 \times 10^{-10} P^2 - 8,24680 \times 10^{-8} P + 1,48908 \times 10^{-5}) T^2 + (6,32239 \times 10^{-8} P^2 - 4,62078 \times 10^{-5} P + 8,44297 \times 10^{-3}) T + (-8,85392 \times 10^{-6} P^2 + 6,46848 \times 10^{-3} P - 2,01057 \times 10^{-1}) \quad (26)$$

No intervalo de 350 a 400 K foram necessárias apenas duas divisões de pressão, uma de 50 a 150 bar representada pela Equação (27) e outra de 150 a 400 bar representada pela Equação (28), uma vez que o ajuste obtido nesses dois intervalos é de boa qualidade.

$$c = (8,47710 \times 10^{-11} P^2 + 4,65699 \times 10^{-9} P + 1,50104 \times 10^{-6}) T^2 + (-7,19858 \times 10^{-8} P^2 - 3,300878 \times 10^{-6} P - 1,19117 \times 10^{-3}) T + (1,49859 \times 10^{-5} P^2 + 9,76159 \times 10^{-4} P + 1,14607) \quad (27)$$

$$c = (1,25823 \times 10^{-10} P^2 - 8,52865 \times 10^{-8} P + 1,39773 \times 10^{-5}) T^2 + (-9,49803 \times 10^{-8} P^2 + 6,56293 \times 10^{-5} P - 1,09625 \times 10^{-2}) T + (1,72416 \times 10^{-5} P^2 - 1,21270 \times 10^{-2} P + 3,05493) \quad (28)$$

Os valores dos fatores de correção $c(T,P)$ obtidos foram correlacionados na forma polinomial para serem introduzidos na modelagem termodinâmica para cálculo de equilíbrio dos sistemas CO₂ – componentes graxos.

3.2. Propriedades críticas e fator acêntrico (ω)

Para o CO₂ as propriedades críticas são valores experimentais reportados por Angus et al. (1976). Para os solutos, os valores das propriedades críticas empregados na modelagem termodinâmica, foram valores estimados por diferentes métodos de contribuição de grupos e divulgados na literatura científica por diferentes autores ou foram estimadas pelo método de contribuição de grupo de Somayajulu (1989), como representado pelas Equações (29) a (31). Os valores de fator acêntrico foram extraídos da literatura juntamente com as propriedades críticas, ou foram estimados pela Equação (33) de Edminster (REID et al., 1987).

$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,318N_t \quad (29)$$

$$\left(\frac{M}{P_c}\right)^{\frac{1}{2}} = 0,339 + 0,226N_p \quad (30)$$

$$V_c = 40,00 + 55,00N_v \quad (31)$$

$$N_t = \sum n_t \quad N_p = \sum n_p \quad N_v = \sum n_v \quad (32)$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \log_{10} \left(\frac{P_b}{P_c} \right) - 1,000 \quad (33)$$

Onde T_b é a temperatura normal de ebulição, N_t , N_p e N_v são as contribuições dos grupos e P_b é a pressão atmosférica normal (1,0132 bar). Nos casos em que valores de T_b não estiverem disponíveis, estes serão estimados pelo método de contribuição de grupos de Tisibanogiannis et al. (1995), usando valores experimentais de densidade a 20 °C ou valores de densidade preditos pelo método de Immirzi et al. (1977) a 20 °C.

3.3. Equação de estado para mistura de componentes

Para estender o uso da equação de estado de Peng-Robinson para mistura, as constantes a_m e b_m foram relacionadas às constantes $a(T)$ e b dos componentes puros usando a regra de mistura clássica de Van der Waals:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (34)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} x_i x_j \quad (35)$$

$$a_{ij} = (1 - K a_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (36)$$

$$b_{ij} = (1 - Kb_{ij}) \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) \quad (37)$$

Onde: Ka_{ij} e Kb_{ij} = parâmetro de interação binária entre componentes i e j ;

$a_{ii} = a_i$ = parâmetro $a(T)$ do componente (i);

$b_{ii} = b_i$ = parâmetro b do componente (i);

a_m, b_m = parâmetros da mistura (pseudo componente puro).

3.4. Ajuste dos parâmetros de interação binária Ka_{ij} e Kb_{ij}

Um terceiro programa computacional, em Object Pascal, cuja interface está apresentada na Figura 3.6 e o código-fonte no Apêndice C, foi desenvolvido com base no algoritmo de Cabral (1993), e foi introduzida a correção $c(T,P)$. Este programa foi empregado no cálculo do equilíbrio líquido-vapor e na busca do parâmetro Ka_{ij} e Kb_{ij} que minimiza a função objetivo:

$$F(Ka_{ij}, Kb_{ij}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x_i^{calc} - x_i^{exp}}{x_i^{exp}} \right)^2 + \left(\frac{y_i^{calc} - y_i^{exp}}{y_i^{exp}} \right)^2 \right] \quad (38)$$

onde NPE é o número de pontos experimentais, x_i e y_i são as frações molares dos componentes (i) nas fases líquida e vapor em equilíbrio e (exp) valor experimental e ($calc$) valor calculado pela modelagem.

O procedimento de cálculo consiste em atribuir valores ao parâmetro Ka_{ij} e calcular a composição x_i, y_i decorrente, mantendo $Kb_{ij}=0$ para todos os sistemas. O programa determina o valor de Ka_{ij} que minimiza a função objetivo, empregando o método Simplex modificado de Nelder & Mead (1965).



Figura 3.6 Interface do programa desenvolvido para calcular o equilíbrio de fases e o ajuste dos parâmetros K_a e K_b , com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho.

Para o cálculo do ajuste dos parâmetros K_a e K_b foi necessária a criação de duas novas interfaces: a interface mostrada na Figura 3.7, para permitir a entrada dos dados experimentais de temperatura, pressão e frações molares do componente 1 e a interface da Figura 3.8, para definir os parâmetros do processo iterativo, como as propriedades críticas de cada substância, a estimativa inicial para K_a , o tipo de equilíbrio, o desvio padrão desejado e o número de pontos digitados na interface da Figura 3.7.

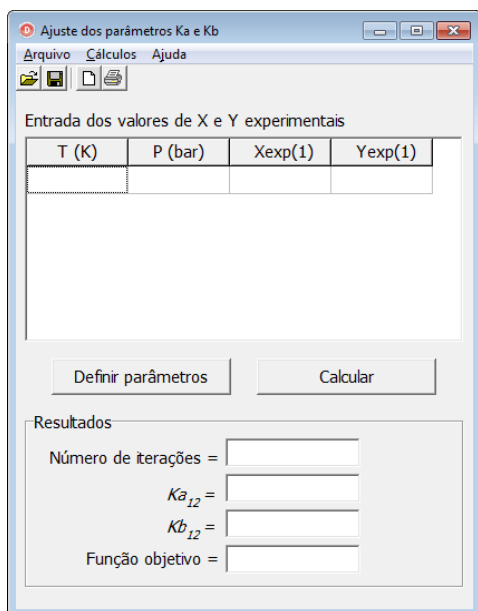


Figura 3.7 Interface do programa para o cálculo do ajuste dos parâmetros K_a e K_b com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho onde são definidos os valores experimentais.

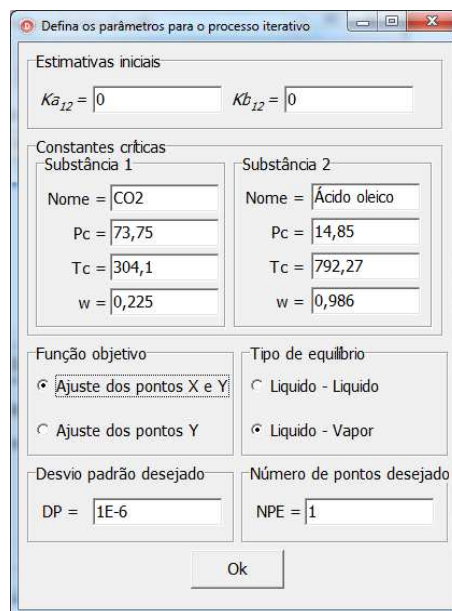


Figura 3.8 Interface do programa para definir os parâmetros para o processo iterativo do cálculo do ajuste dos parâmetros K_a e K_b , com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho.

Após a execução dessas interfaces, o programa tem a opção de gerar um relatório de dados, do qual foram extraídos todos os dados utilizados nas tabelas para análise na seção de Resultados e Discussão deste trabalho. A Figura 3.9 mostra um exemplo de relatório para o Sistema CO₂ (1) – Ácido Oleico (2).

Constantes críticas:		Resultados:			
CO ₂ :	Ácido oleico:				
P _c = 73,75	P _c = 14,85	$K_{a_2} = 0,0960151672363281$			
T _c = 304,1	T _c = 792,27	$K_{b_2} = 0$			
w = 0,225	w = 0,986	Número de iterações = 1			
		Função objetivo = 0,606714702555358			

T (K)	P (bar)	Xexp(2)	Yexp(2)	Xcalc(2)	Ycalc(2)
313,15	100	-----	0,0008440	-----	0,0003643
313,15	200	-----	0,0028900	-----	0,0040480
313,15	300	-----	0,0058460	-----	0,0046993
313,15	400	-----	0,0063990	-----	0,0045379

Figura 3.9 Relatório gerado pelo programa para o cálculo do ajuste dos parâmetros K_a e K_b , com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho.

Além desses programas, foi realizada ainda a conversão do programa elaborado por Cabral (1993), originalmente desenvolvido para execução em modo DOS, para execução em ambiente Microsoft Windows, com o intuito de facilitar a interação com o usuário. Esse programa é equivalente ao programa com correção do parâmetro a , mas sem essa correção. Sua utilização tem como objetivo a comparação da modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO₂, realizada na seção de Resultados e Discussão deste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos dos sistemas de interesse escolhidos para a modelagem termodinâmica estão reunidos na Tabela 4.1. A escolha foi realizada tomando como base as substâncias presentes em óleos brutos ou em subprodutos de óleos e gorduras e em dados experimentais disponíveis. A Tabela 4.1 apresenta também os valores de suas propriedades críticas e fator acêntrico. Para o CO₂ os valores são experimentais e para todos os solutos, os valores das propriedades foram obtidos da literatura científica de diferentes autores. Quando as propriedades não estavam disponíveis na literatura, foram estimadas pelo método de contribuição de grupos de Somayajulu (1989).

Tabela 4.1 Massa molecular, propriedades críticas (T_c, P_c) e fator acêntrico (ω) de alguns compostos de interesse.

Componentes	M	T _c	P _c	ω	Ref.
CO ₂	44,01	304,1	73,75	0,225	(a)
Esqualeno	410,73	782,13	11,12	1,908	(b)
Ácido Oleico	282,47	786,79	13,55	1,187	(b)
		792,27	14,85	0,986	(c)
Tricaprilina	470,70	903,6	9,102	1,258	(c)
Éster Etilico de EPA	294,45	833,8	11,81	1,013	(d)
Éster Etilico de DHA	356,85	867,1	11,02	0,990	(d)
α -tocoferol	430,72	933,22	10,13	1,119	(c)
δ -tocoferol	402,66	924,67	10,94	1,067	(c)
Trioleína	885,43	947,07	4,682	1,686	(e)
Tripalmitina	807,34	889,14	5,093	1,819	(e)

(a) Experimental (ANGUS et al., 1976), (b) (RUIVO et al., 2007), (c) (SOMAYAJULU, 1989), (d) (BHARATH et al., 1989), (e) (WEBER et al., 1999)

4.1. Sistema CO₂ (1) – Esqualeno (2)

O esqualeno (2,6,10,14,18,22-tetracosahexaene, C₃₀H₅₀), cuja estrutura molecular está mostrada na Figura 4.1, é um hidrocarboneto de cadeia linear altamente insaturado da família dos triterpenos, é termicamente instável e sensível à luminosidade.

Este composto aparece nas concentrações de 50-70% em óleos de fígado de tubarão (*Centrophorus squamosus*) e de baleia (*Physeter macrocephalus*) e em menores concentrações em algumas fontes vegetais como os óleos de arroz, milho, amendoim, oliva e amaranto (HE et al., 2003).

É reconhecido pelas suas propriedades benéficas à saúde humana, com possibilidade de reduzir os níveis de colesterol e de triglicérides e no tratamento de alguns tipos de câncer (NEWMARK, 1997, RAO et al., 1998, SMITH et al., 1998, KELLY, 1999), prevenindo a oxidação lipídica pela sua atividade antioxidante (KOHNO et al., 1995).

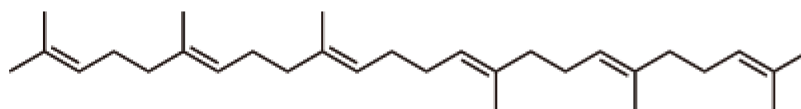


Figura 4.1 Estrutura molecular do esqualeno $C_{30}H_{50}$.

Valores experimentais de solubilidade de esqualeno em SC-CO₂ foram divulgados na literatura por Catchpole e von Kamp (1997), Westerman et al. (2006) e Martinez-Correa et al. (2010).

Alguns valores estimados de propriedades críticas e fator acêntrico divulgados na literatura e reunidos na Tabela 4.2 foram testados na modelagem termodinâmica, no entanto, o ajuste do modelo só foi possível quando as propriedades reportadas por Ruivo et al. (2007) foram empregadas.

Tabela 4.2 Propriedades do esqualeno estimadas por métodos de contribuição de grupos e divulgadas em alguns trabalhos.

Massa Molecular	Temperatura Crítica Tc (K)	Pressão Crítica Pc (bar)	Fator Acêntrico ω	Referência
410,73	716,5	7,03	-	Catchpole e von Kamp (1997)
	838,1	6,5	-	Vasquez et al. (2007)
	782,1	11,1	1,91	Ruivo et al. (2007)
	715,4	7,19	2,32	Martín e Cocero (2007)
	838,1	6,53	1,40	Araujo et al. (2001)

Na Figura 4.2 os valores experimentais (em fração molar) de solubilidade do esqualeno em SC-CO₂ foram comparados entre si. Em termos de ordem de grandeza, os dados de solubilidade obtidos por Martinez-Correa et al. (2010) concordam com aqueles reportados por Catchpole e von Kamp (1997), como pode ser observado a 200 bar, onde os valores são praticamente iguais.

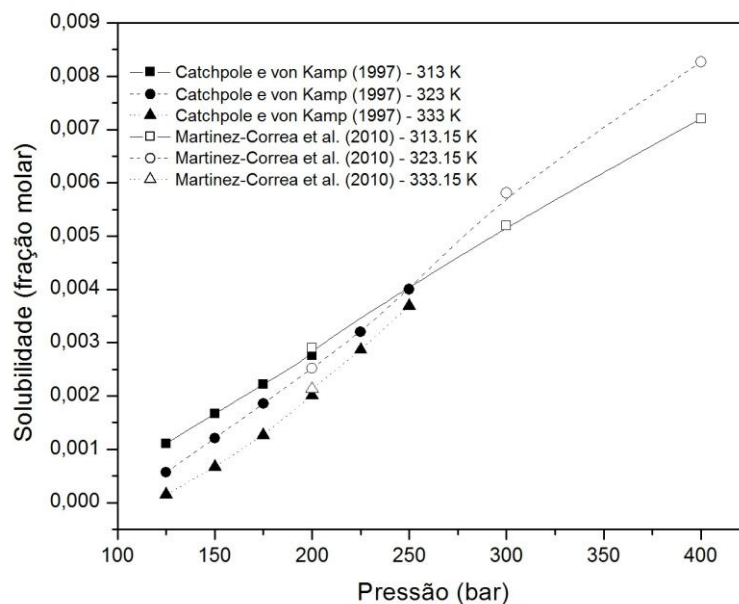


Figura 4.2 Solubilidade do Esqualeno em SC-CO₂.

O gráfico da Figura 4.2 apresenta um ponto de intersecção entre as curvas de temperaturas de 313 K e 323 K, ao redor da pressão de 250 bar, uma condição na qual a solubilidade é independente da temperatura. Acima de 250 bar, um aumento na temperatura a pressão constante contribui favoravelmente para um aumento na solubilidade, o oposto ocorre abaixo de 250 bar, onde um decréscimo na temperatura a pressão constante favorece no aumento da solubilidade. Essa inversão de tendência se deve ao fato de que um acréscimo na temperatura a uma pressão constante leva a uma redução na densidade do CO₂, e a aumento na pressão de vapor do soluto. O fenômeno é devido a um efeito competitivo de redução de densidade do CO₂ supercrítico e aumento da pressão de vapor do soluto (Follegatti-Romero et al. 2009).

Na Tabela 4.3 e na Figura 4.3 comparam-se os valores experimentais de solubilidade do esqualeno reportados por Martinez-Correa et al. (2010) com valores ajustados ao modelo usando as propriedades críticas e fator acêntrico reportados por Ruivo et al. (2007). Os valores dos parâmetros de interação binária Ka_{12} foram ajustados separadamente para cada isoterma de dados experimentais.

Tabela 4.3 Valores de solubilidade do esqualeno em CO₂ supercrítico reportados por Martinez-Correa et al.(2010) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO₂.

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
40	100	5,13	0,000550	-----		-----	
	200	27,02	0,002895	0,003422	0,0617	0,003326	0,0612
	300	48,48	0,005195	0,005182	(0,1307) [*]	0,005276	(0,1133) [*]
	400	67,21	0,007202	0,005708		0,005938	
50	100	0,502	0,000054	-----		-----	
	200	23,5	0,002518	0,002911	0,0620	0,002757	0,0611
	300	54,41	0,005830	0,005778	(0,1003) [*]	0,005928	(0,0685) [*]
	400	77,15	0,008267	0,007144		0,007491	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

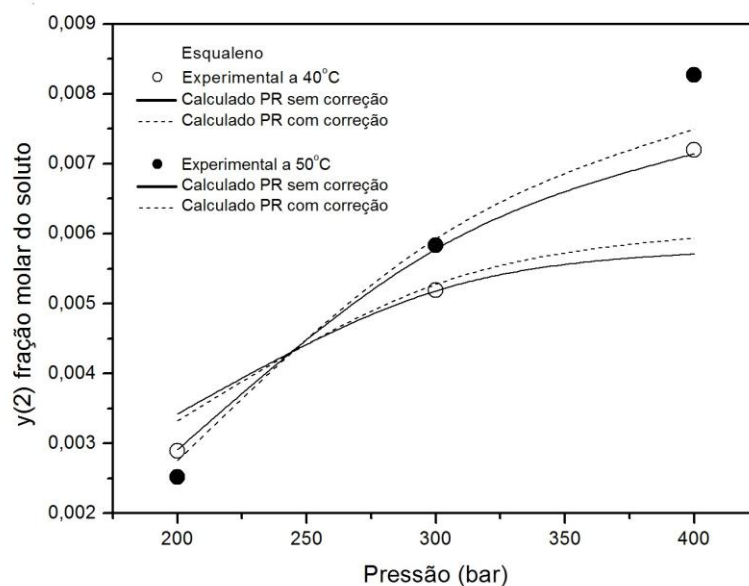


Figura 4.3 Comparação entre dados experimentais de solubilidade do esqualeno em CO₂ supercrítico reportados por Martinez-Correa et al. (2010) e valores calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO₂.

Na Tabela 4.4 e Figura 4.4 comparam-se os valores experimentais de solubilidade do esqualeno reportados por Catchpole e von Kamp (1997) com valores ajustados ao modelo usando as propriedades críticas e fator acêntrico reportados por Ruivo et al. (2007).

Tabela 4.4 Valores de solubilidade do esqualeno em CO₂ supercrítico reportados por Catchpole e von Kamp (2007) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro *a* da equação de Peng-Robinson para o CO₂.

T (°C)	P (bar)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
40	100	0,00050	-----		-----	
	125	0,00111	0,000910		0,000750	
	150	0,00167	0,001666	0,0649 (0,0737) [*]	0,001599	0,0628 (0,1375) [*]
	175	0,00222	0,002343		0,002382	
	200	0,00276	0,002917		0,003064	
50	100	0,00006	-----		-----	
	125	0,00057	0,000298		0,000167	
	150	0,00121	0,001015		0,000840	
	175	0,00186	0,001873	0,0636 (0,1452) [*]	0,001740	0,0618 (0,2264) [*]
	200	0,00252	0,002724		0,002683	
	225	0,00320	0,003506		0,003581	
	250	0,00400	0,004196		0,004390	
60	100	0,00001	-----		-----	
	125	0,00015	0,000067		0,000033	
	150	0,00067	0,000455		0,000329	
	175	0,00127	0,001203	0,0628 (0,1992) [*]	0,001037	0,0604 (0,2925) [*]
	200	0,00201	0,002140		0,002033	
	225	0,00287	0,003132		0,003163	
	250	0,00369	0,004105		0,004314	

(δ)^{*} = desvio médio, definido como:
$$\delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

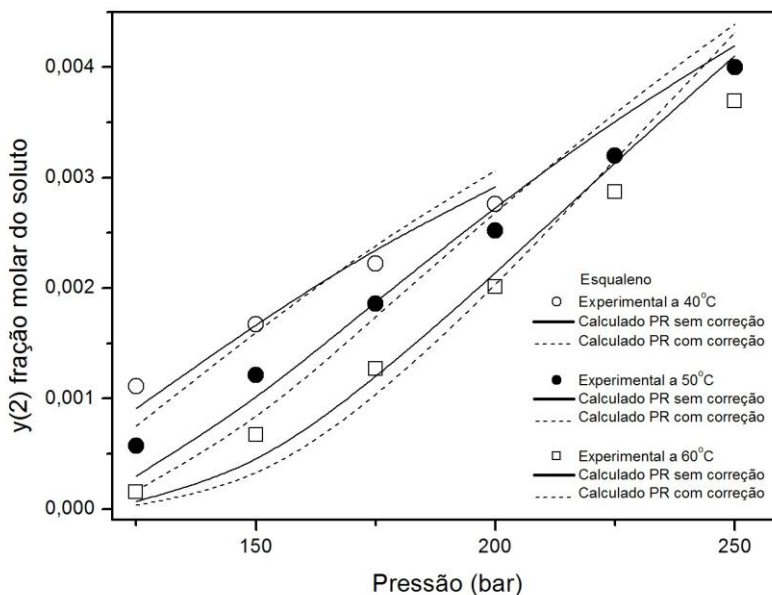


Figura 4.4 Comparação entre dados experimentais de solubilidade do esqualeno em CO_2 supercrítico reportados por Catchpole e von Kamp (1997) e valores calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2 .

No geral, a correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2 não melhorou o desempenho da modelagem termodinâmica para o equilíbrio de fases do sistema esqualeno – CO_2 . Os resultados usando os dados de Martinez-Correa et al. (2010) produziram desvios um pouco menores quando se usou a correção, enquanto que os resultados usando os dados de Catchpole e von Kamp (1997) foram piores com a correção. As propriedades mais importantes na modelagem foram as propriedades críticas, visto que a modelagem só foi possível com os parâmetros reportados por Ruivo et al. (2007).

4.2. Sistema CO_2 (1) – Ácido Oleico (2)

O ácido oleico é um dos principais ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis dos óleos vegetais, representando 35 a 50% dos ácidos graxos do óleo de milho, 13 a 44% do óleo de algodão, 65-85% do óleo de oliva, 14 a 43% do óleo de girassol e 15 a 33% do óleo de soja (UNICHEMA, 1987).

Os óleos brutos apresentam teores de ácidos graxos livres provenientes da hidrólise de uma fração do óleo, sendo que nos óleos refinados estes devem ser reduzidos a menos de 0,3% do óleo. O processo convencional mais comum para desacidificação de óleos é a neutralização química com uma base.

Atualmente há interesse em métodos alternativos para desacidificação de óleos e gorduras, sendo que um deles é a desacidificação usando tecnologia supercrítica com dióxido de carbono. As informações mais importantes para dimensionamento de processos de desacidificação de óleos com fluido supercrítico é a solubilidade de seus ácidos graxos e do óleo no CO_2 e a seletividade do CO_2 supercrítico aos diferentes componentes da mistura. A desacidificação é viável tendo em vista que os ácidos graxos livres são muito mais solúveis em CO_2 que os triglicerídeos. Alguns pesquisadores demonstraram a capacidade do CO_2 supercrítico como solvente de extração de óleos de sementes e como solvente para desacidificação de óleos. Brunetti et al. (1989) investigaram a desacidificação de óleo de oliva, Ooi et al. (1996) do óleo de palma, Zhao et al. (1987) e Dunford et al. (1997) do óleo de farelo de arroz e Ziegler e Liaw (1993) do óleo de amendoim.

O ácido oleico (cis-octadeceno-9-óico, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), cuja estrutura molecular está mostrada na Figura 4.5, é um ácido carboxílico com uma insaturação no carbono 9.

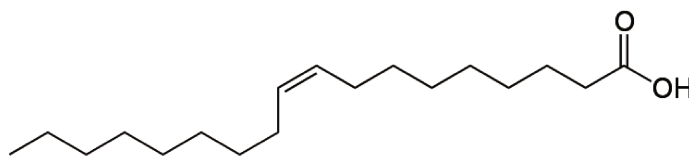


Figura 4.5 Estrutura molecular do ácido oleico $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$.

Valores experimentais de solubilidade de ácido oleico em SC-CO_2 foram divulgados na literatura por Maheshwari et al. (1992), Brunetti et al. (1989), Skerget et al. (1995), Bharath et al. (1992) e Rammazzina (2008). No geral os valores experimentais concordam entre si em ordem de grandeza.

Os valores experimentais de solubilidade do ácido oleico em CO₂ supercrítico reportados por Rammazzina (2008) foram adotados neste trabalho. Dois conjuntos de propriedades foram avaliadas:

- as propriedades estimadas pelo método de Somayajulu (1989), apresentadas na Tabela 4.5;
- e as reportadas por Ruivo et al. (2007), apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.5 Valores de solubilidade do ácido oleico em CO₂ supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro *a* da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	y (2) ^{exp}	y (2) ^{calc} s/corr	Ka ₁₂ (δ) [*]	y (2) ^{calc} c/corr	Ka ₁₂ (δ) [*]
40	100	5,42	0,000844	0,000814		0,000364	
	200	18,55	0,002890	0,003946	0,0973	0,004048	0,0960
	300	37,52	0,005846	0,004432	(0,2469) [*]	0,004699	(0,3461) [*]
	400	41,07	0,006399	0,004195		0,004538	
60	100	0,176	0,000027	0,000033		0,000021	
	200	12,97	0,002021	0,002770	0,109	0,002891	0,105
	300	42,70	0,006653	0,004361	(0,3452) [*]	0,005013	(0,3188) [*]
	400	55,48	0,008644	0,004651		0,005498	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{\text{exp}} - y(2)^{\text{calc}}}{y(2)^{\text{exp}}} \right| \right\}$$

Tabela 4.6 Valores de solubilidade do ácido oleico em CO₂ supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro *a* da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989) excluindo o valor de pressão a 100 bar.

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	y (2) ^{exp}	y (2) ^{calc} s/corr	Ka ₁₂ (δ) [*]	y (2) ^{calc} c/corr	Ka ₁₂ (δ) [*]
40°C	100	5,42	0,000844	-----		-----	
	200	18,55	0,002890	0,003918	0,0975	0,003890	0,0971
	300	37,52	0,005846	0,004397	(0,3178) [*]	0,004491	(0,3006) [*]
	400	41,07	0,006399	0,004160		0,004325	
60°C	100	0,176	0,000027	-----		-----	
	200	12,97	0,002021	0,002875	0,108	0,002845	0,105
	300	42,70	0,006653	0,004565	(0,3902) [*]	0,004912	(0,3492) [*]
	400	55,48	0,008644	0,004892		0,005375	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{\text{exp}} - y(2)^{\text{calc}}}{y(2)^{\text{exp}}} \right| \right\}$$

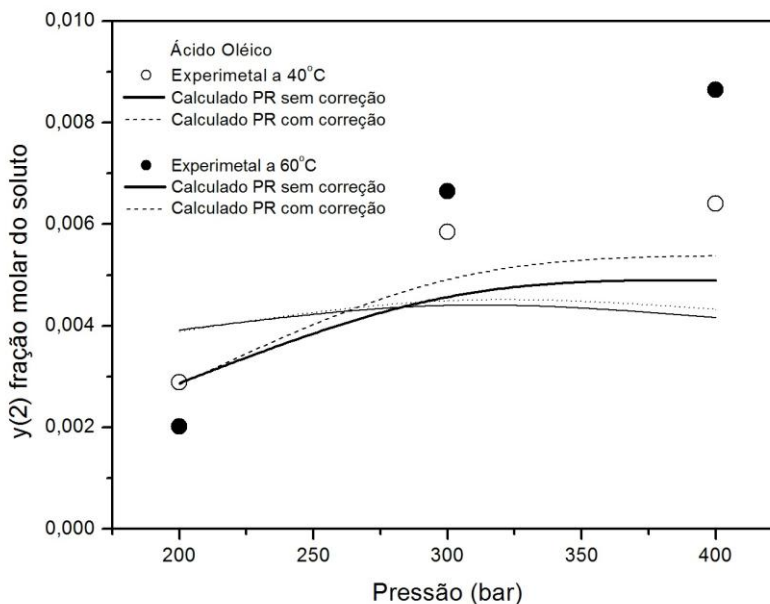


Figura 4.6 Comparação entre dados de solubilidade do ácido oleico em CO₂ supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989) excluindo o valor de pressão a 100 bar.

Tabela 4.7 Valores de solubilidade do ácido oleico em CO₂ supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson e usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Ruivo et al. (2007) excluindo o valor de pressão a 100 bar.

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ)*	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ)*
40	100	5,42	0,000844	-----	-----	-----	-----
	200	18,55	0,002890	0,003859	0,0864	0,003818	0,0859
	300	37,52	0,005846	0,004593	(0,2844)*	0,004695	(0,2641)*
	400	41,07	0,006399	0,004455	-----	0,004642	-----
60	100	0,176	0,000027	-----	-----	-----	-----
	200	12,97	0,002021	0,002814	0,0930	0,002743	0,0908
	300	42,70	0,006653	0,005052	(0,3240)*	0,005423	(0,2720)*
	400	55,48	0,008644	0,005716	-----	0,006278	-----

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

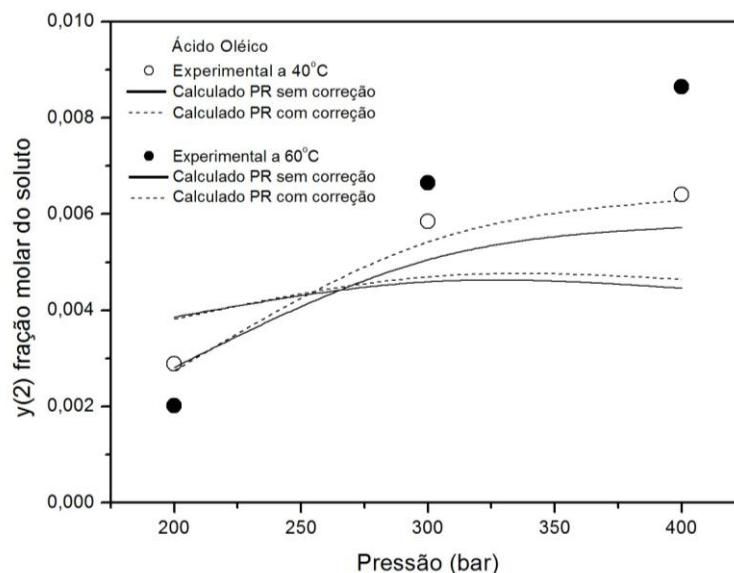


Figura 4.7 Comparação entre dados de solubilidade do ácido oleico em CO_2 supercrítico reportados por Rammazzina (2008) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Ruivo et al. (2007) excluindo o valor de pressão a 100 bar.

A correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2 promoveu apenas uma pequena melhora no desempenho da modelagem termodinâmica para o equilíbrio de fases do sistema ácido oleico – CO_2 . Os resultados usando as propriedades críticas reportadas por Ruivo et al (2007) produziram desvios um pouco menores, indicando a grande influência dos valores das propriedades críticas nos resultados.

4.3. Sistema CO_2 (1) – Tricaprilina (2)

Triglicerídeos são os principais constituintes dos óleos vegetais. Dados experimentais de solubilidade de um triglicerídeo simples como a tricapriline são importantes como sistema modelo para se determinar parâmetros de equações de estado. Neste caso usou-se propriedades críticas estimadas pelo método de contribuição de grupos de Somayajulu (1989) e dados experimentais de solubilidade reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997).

A tricapriline (1,2,3-triacilglicerol, $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{O}_6$), cuja estrutura molecular está mostrada na Figura 4.8, é um triglicerídeo formado por 3 moléculas de ácido cáprico.

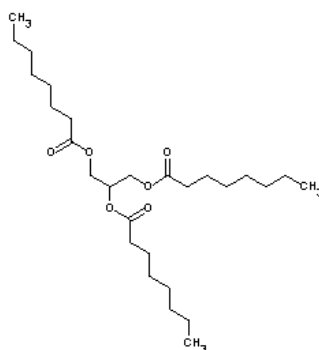


Figura 4.8 Estrutura molecular da tricaprilina $C_{27}H_{50}O_6$.

Nas Tabela 4.8 e Tabela 4.9 comparam-se os valores experimentais de solubilidade da tricaprilina em CO_2 supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) com valores calculados pelo modelo termodinâmico com e sem correção do parâmetro a . Os valores para Ka_{12} da Tabela 4.9 foram calculados no programa de Ajuste dos parâmetros, sem e com correção, excluindo alguns valores de pressão, porém separados por temperatura.

Tabela 4.8 Valores de solubilidade da tricaprilina em CO_2 supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
40	80	0,0355	-----	-----		-----	
	90	2,50	0,000234	0,000095		0,000008	
	100	18,11	0,001721	0,001252	0,0359	0,000311	0,0323
	110	34,93	0,003373	0,003252	(0,2212) [*]	0,001928	(0,4935) [*]
	120	51,05	0,005005	0,005393		0,004746	
	130	66,66	0,006633	0,007468		0,007975	
80	150	2,698	0,000253	0,000205		0,000132	
	175	12,69	0,001200	0,000989		0,000719	
	200	33,29	0,003209	0,002922	0,0386	0,002437	0,0357
	225	63,05	0,006252	0,006332	(0,1163) [*]	0,006011	(0,2714) [*]
	250	99,84	0,010260	0,011429		0,012299	
120	175	1,06	0,000099	0,000152		0,000133	
	200	3,70	0,000347	0,000407		0,000379	
	225	10,0	0,000943	0,000909	0,0543	0,000913	0,0452
	250	21,8	0,002079	0,001746	(0,2398) [*]	0,001898	(0,1259) [*]
	275	40,4	0,003921	0,002979		0,003512	
	300	66,3	0,006595	0,004636		0,005941	

(δ)^{*} = desvio médio, definido como:
$$\delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

Tabela 4.9 Valores de solubilidade da tricaprilina em CO₂ supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro *a* da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989) e excluindo alguns valores de pressão.

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	y (2) ^{exp}	y (2) ^{calc} s/corr	Ka ₁₂ (δ) [*]	y (2) ^{calc} c/corr	Ka ₁₂ (δ) [*]
40	80	0,0355	-----	-----		-----	
	90	2,50	0,000234	-----		-----	
	100	18,11	0,001721	-----	0,0368	-----	0,0326
	110	34,93	0,003373	0,003078	(0,0499) [*]	0,001901	(0,2268) [*]
	120	51,05	0,005005	0,005064		0,004653	
	130	66,66	0,006633	0,006967		0,007785	
80	150	2,698	0,000253	-----		-----	
	175	12,69	0,001200	-----		-----	
	200	33,29	0,003209	0,002851	0,0392	0,002366	0,0367
	225	63,05	0,006252	0,006122	(0,0651) [*]	0,005759	(0,1547) [*]
	250	99,84	0,010260	0,010905		0,011517	
120	175	1,06	0,000099	-----		-----	
	200	3,70	0,000347	-----		-----	
	225	10,0	0,000943	0,001070	0,0459	0,000971	0,0419
	250	21,8	0,002079	0,002119	(0,0667) [*]	0,002043	(0,0190) [*]
	275	40,4	0,003921	0,003755		0,003844	
	300	66,3	0,006595	0,006127		0,006657	

(δ)^{*} = desvio médio, definido como:
$$\delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

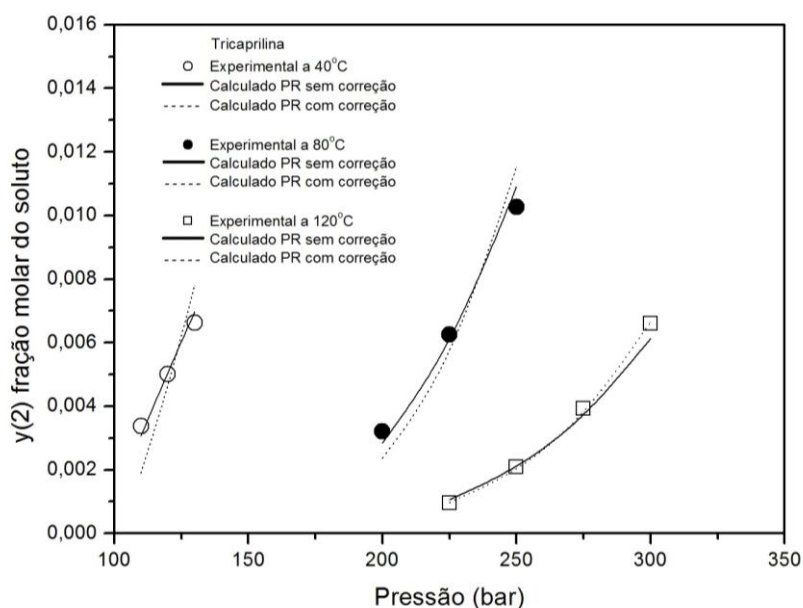


Figura 4.9 Comparação entre dados de solubilidade da tricaprilina em CO₂ supercrítico reportados por Borch-Jensen e Mollerup (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro *a* da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu e excluindo alguns valores de pressão.

De um modo geral, os desvios obtidos nos resultados da modelagem com correção do parâmetro a foram maiores que os desvios sem correção. Pode-se observar também pela Figura 4.9, que a correção produziu resultados de concentrações menores e maiores que os experimentais para as condições de menor e maior pressão, respectivamente.

4.4. Sistema CO₂ (1) – Éster Etílico de EPA (2)

Uma das aplicações da tecnologia supercrítica é a obtenção de extratos concentrados em ácidos graxos ω -3, principalmente EPA (ácido eicosapentaenóico, C₂₀:5) e DHA (ácido docoexaenóico, C₂₂:6) a partir de óleos de peixes de águas frias, como salmão e bacalhau, que contêm alto teor desses ácidos graxos ω -3 (20-30%). Os ácidos graxos ω -3 tornaram-se famosos devido às suas propriedades nutricionais e terapêuticas (ARAÚJO, 1997, BHARATH et al., 1989, LIONG et al., 1992, SIMOPOULOS, 1991). É atribuída a estas substâncias a capacidade de diminuir o nível de colesterol no sangue, de atuar na prevenção contra hipertensão, artrites e câncer e de serem importantes na formação da retina e do cérebro (SIMOPOULOS, 1991).

Nos óleos de peixe, o EPA e DHA são preferencialmente localizados no segundo carbono da cadeia de glicerol. Assim, partindo-se de óleos contendo quase 30% de ácidos graxos ω -3, fica difícil obter frações de óleo muito ricas nesses ácidos graxos, tendo em vista que praticamente todas as moléculas de triacilgliceróis do óleo possuem um ácido graxo ω -3. Devido a este fato, os trabalhos encontrados na literatura (PERRETTI et al., 2007, JACHMANIÁN et al., 2007, GIRONI e MASCHIETTI, 2006, JAUBERT et al., 2001, RIHA e BRUNNER, 1999, ESPINOSA et al., 2002, ALKIO et al., 2000) se concentraram na separação de ácidos graxos ω -3 com SC-CO₂ partindo de uma mistura de ésteres de ácidos graxos oriundos da hidrólise dos triacilgliceróis e da alquilação dos ácidos graxos, que resulta em concentrados de ésteres de ácidos graxos ω -3.

O éster etílico de EPA (5,8,11,14,17-eicosapentaenóico, C₂₂H₃₄O₂), cuja estrutura molecular está mostrada na Figura 4.10, é um éster etílico do ácido eicosapentaenóico.

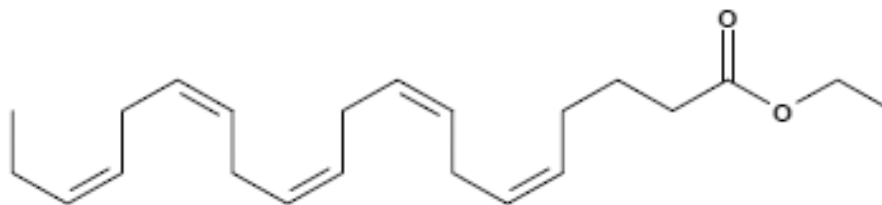


Figura 4.10 Estrutura molecular do éster etílico de EPA $C_{22}H_{34}O_2$.

Na Tabela 4.10 e na Figura 4.11 comparam-se os valores experimentais de solubilidade de éster etílico de EPA em CO_2 supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) com valores calculados pelo modelo termodinâmico com e sem correção do parâmetro a , usando propriedades críticas reportadas pelo próprio.

Para esse sistema, em geral, a correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2 produziu resultados com desvios maiores e, de maneira semelhante aos resultados do sistema anterior, o cálculo com a correção do parâmetro a resultou em concentrações maiores para pressões mais elevadas e concentrações menores para pressões menores. No entanto, como pode ser visto na Figura 4.11, a correção do parâmetro a nas condições de maiores pressões correlacionou melhor os resultados.

Tabela 4.10 Valores de solubilidade do éster etílico de EPA em CO₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al. (1989).

T (°C)	P (bar)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
40	74,9	0,0002	0,0000		0,0000	
	90,3	0,0004	0,0004		0,0000	
	99,7	0,0025	0,0026		0,0008	
	109,8	0,0047	0,0053		0,0036	
	120	0,0067	0,0078	0,0531 (0,2360) [*]	0,0072	0,0489 (0,4057) [*]
	128,4	0,0083	0,0097		0,0102	
	140,4	0,0126	0,0122		0,0143	
	144,8	0,0188	0,0131		0,0157	
148,7	0,0194	0,0138		0,0168		
50	92,1	0,0004	0,0000		0,0000	
	101,0	0,0002	0,0001		0,0000	
	120,3	0,0016	0,0019		0,0010	
	130,4	0,0034	0,0036	0,0569 (0,2738) [*]	0,0028	0,0507 (0,3544) [*]
	140,8	0,0051	0,0056		0,0054	
	148,9	0,0070	0,0072		0,0077	
	159,9	0,0100	0,0092		0,0109	
169,6	0,0143	0,0109		0,0138		
60	121,8	0,0005	0,0004		0,0002	
	129,9	0,0008	0,0009		0,0006	
	140,8	0,0018	0,0020		0,0014	
	151,8	0,0033	0,0036		0,0030	
	159,6	0,0144	0,0049	0,0581 (0,1693) [*]	0,0045	0,0515 (0,2665) [*]
	170,4	0,0066	0,0069		0,0068	
	180,5	0,0081	0,0088		0,0094	
	190,4	0,0111	0,0107		0,0121	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

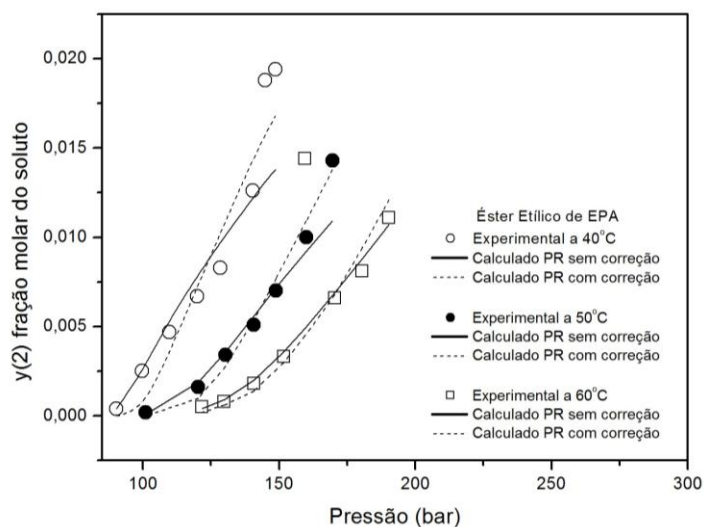


Figura 4.11 Comparação entre dados solubilidade do éster etílico de EPA em CO₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al. (1989).

4.5. Sistema CO₂ (1) – Éster Etílico de DHA (2)

O éster etílico de DHA (cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenóico, C₂₄H₃₆O₆), cuja estrutura molecular está mostrada na Figura 4.12, é um éster etílico do ácido docohexaenóico.

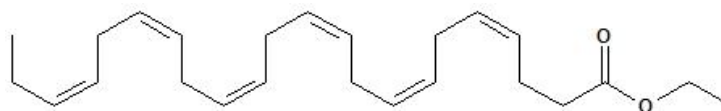


Figura 4.12 Estrutura molecular do éster etílico de DHA C₂₄H₃₆O₂.

Na Tabela 4.11 e Figura 4.13 comparam-se os valores experimentais de solubilidade de éster etílico de DHA em CO₂ supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) com valores calculados pelo modelo termodinâmico com e sem correção do parâmetro a , usando propriedades críticas reportadas pelo próprio.

Em geral, para esse sistema, os desvios com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson para o CO_2 foram equivalentes, no entanto o comportamento dos resultados foi diferente. Os valores calculados com correção do parâmetro a comportaram-se de maneira semelhante aos resultados do sistema anterior, ou seja, valores de concentrações menores e maiores que os experimentais para as condições de menor e maior pressão, mas de acordo com a Figura 4.13, pôde representar melhor os resultados nas condições de pressões mais elevadas.

Tabela 4.11 Valores de solubilidade do éster etílico de DHA em CO_2 supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al. (1989).

T (°C)	P (bar)	$y(2)^{\text{exp}}$	$y(2)^{\text{calc}}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{\text{calc}}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
40	90,3	0,0006	0,0003		0,0000	
	100,6	0,0016	0,0019		0,0007	
	110,5	0,0028	0,0036		0,0026	
	119,1	0,0044	0,0048		0,0045	
	131,2	0,0056	0,0063	0,0573 (0,2127) [*]	0,0068	0,0533 (0,2479) [*]
	139,3	0,0073	0,0071		0,0080	
	149,7	0,0091	0,0079		0,0094	
	160,8	0,0122	0,0088		0,0107	
	168,5	0,0129	0,0092		0,0115	
50	111,9	0,0006	0,0006		0,0002	
	123,0	0,0013	0,0016		0,0010	
	133,0	0,0022	0,0027		0,0023	
	144,4	0,0036	0,0039	0,0628 (0,1579) [*]	0,0039	0,0571 (0,1804) [*]
	155,0	0,0046	0,0049		0,0055	
	165,6	0,0067	0,0059		0,0069	
	173,8	0,0084	0,0065		0,0079	
	185,6	0,0106	0,0073		0,0092	
60	132,3	0,0006	0,0008		0,0005	
	142,1	0,0013	0,0015		0,0011	
	152,9	0,0027	0,0024		0,0021	
	163,9	0,0028	0,0035		0,0034	
	173,1	0,0041	0,0043	0,0648 (0,1672) [*]	0,0045	0,0592 (0,1153) [*]
	183,7	0,0055	0,0053		0,0058	
	192,2	0,0073	0,0060		0,0069	
	203,3	0,0082	0,0069		0,0083	
	210,7	0,0098	0,0075		0,0092	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{\text{exp}} - y(2)^{\text{calc}}}{y(2)^{\text{exp}}} \right| \right\}$$

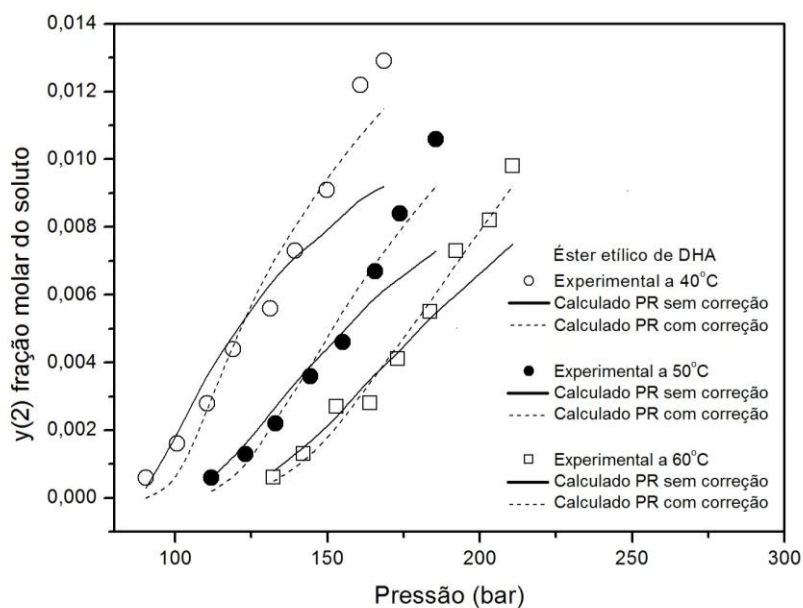


Figura 4.13 Comparação entre dados solubilidade do éster etílico de DHA em CO_2 supercrítico reportados por Bharath et al. (1989) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas e reportadas por Bharath et al (1989).

4.6. Sistema CO_2 (1) – α -Tocoferol (2)

O α -Tocoferol, cuja estrutura molecular está representada na Figura 4.14, é uma vitamina lipossolúvel encontrada em óleos brutos.

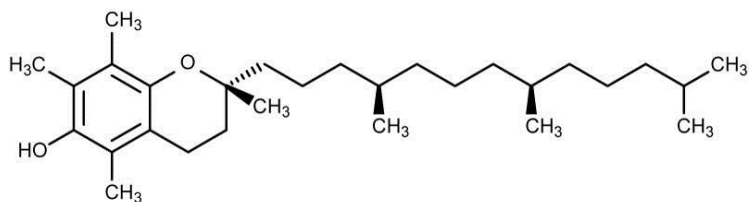


Figura 4.14 Estrutura molecular do α -tocoferol $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$.

Na Tabela 4.12 comparam-se os dados experimentais de solubilidade do α -tocoferol em CO_2 supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997).

As propriedades críticas do α -Tocoferol foram estimadas pelo método de Somayajulu (1989), com temperatura normal de ebulição de 776,2 K, estimada pelo método de Tsibanogiannis et al. (1995) e densidade de 1,0286 g/cm³ estimada pelo método de Immirzi et al. (1977).

Os valores Ka_{12} da Tabela 4.12 foram calculados no programa de Ajuste de parâmetros com e sem correção do parâmetro a .

Tabela 4.12 Valores de solubilidade do α -tocoferol em CO₂ supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
40	199	13,7	0,001400	0,002003		0,001976	
	219	16,3	0,001665	0,002033		0,002028	
	239	18,1	0,001849	0,002015		0,002027	
	259	20,2	0,002064	0,001965	0,0668	0,001989	0,0669
	279	23,6	0,002411	0,001895	(0,2616) [*]	0,001928	(0,2495) [*]
	299	25,5	0,002606	0,001811		0,001853	
	319	25,7	0,002626	0,001722		0,001770	
	349	27,7	0,002830	0,001584		0,001644	
60	199	10,6	0,001083	0,001379		0,001300	
	219	13,6	0,001390	0,001684		0,001653	
	239	17,1	0,001747	0,001912		0,001927	
	259	19,8	0,002023	0,002071	0,0743	0,002122	0,0734
	279	22,9	0,002340	0,002170	(0,1791) [*]	0,002248	(0,1533) [*]
	299	25,1	0,002565	0,002220		0,002317	
	319	29,4	0,003004	0,002233		0,002343	
	349	33,9	0,003464	0,002197		0,002324	
80	199	6,2	0,000634	0,000665		0,000562	
	219	10,1	0,001032	0,001052		0,000963	
	239	14,4	0,001471	0,001456		0,001407	
	259	17,3	0,001768	0,001838	0,0772	0,001845	0,0757
	279	19,9	0,002033	0,002177	(0,0549) [*]	0,002240	(0,0696) [*]
	299	23,1	0,002360	0,002462		0,002576	
	319	28,4	0,002902	0,002692		0,002845	
	349	33,2	0,003392	0,002937		0,003131	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

Observa-se que a modelagem termodinâmica produz um comportamento da isoterma a 40 °C, onde a solubilidade decresce com o aumento da pressão que é inverso ao comportamento dos valores experimentais. Para as isotermas de 60 e 80 °C os valores calculados com e sem correção produzem desvios da mesma ordem de grandeza.

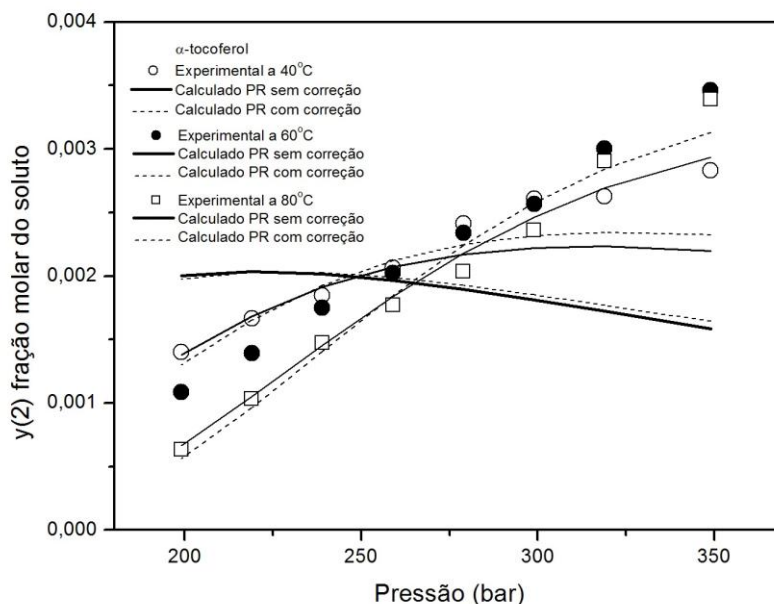


Figura 4.15 Comparação entre dados de solubilidade do α -tocoferol em CO_2 supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).

4.7. Sistema CO_2 (2) – δ -Tocoferol (2)

O δ -Tocoferol, cuja estrutura molecular está representada na Figura 4.16, é uma vitamina lipossolúvel encontrada em óleos brutos.

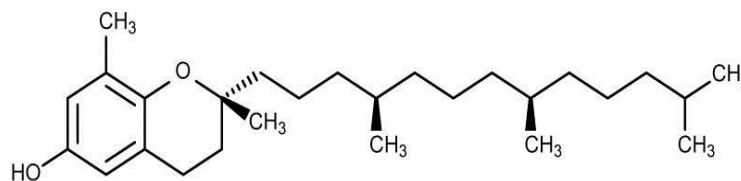


Figura 4.16 Estrutura molecular do δ -tocoferol $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}_2$.

As propriedades críticas do δ -Tocoferol foram estimadas pelo método de Somayajulu (1989), com temperatura normal de ebulição estimada pelo método de Tsibanogiannis et al. (1995) e densidade estimada pelo método de Immirzi et al. (1977).

Os dados experimentais de solubilidade do δ -tocoferol em CO_2 supercrítico reportados na Tabela 4.13 foram os de Johannsen e Brunner (1997). Os valores Ka_{I2} da Tabela 4.13 foram calculados no programa de Ajuste dos parâmetros com e sem correção do parâmetro a .

Tabela 4.13 Valores de solubilidade do δ -tocoferol em CO_2 supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).

T (°C)	P (bar)	Sol. exp (g/kg)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{I2} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{I2} (δ) [*]
40	199	9,7	0,001060	0,001466		0,001452	
	219	10,4	0,001137	0,001499		0,001501	
	239	11,7	0,001279	0,001500		0,001513	
	259	15,1	0,001650	0,001477	0,0778	0,001499	0,0777
	279	21,2	0,002317	0,001439	(0,3786) [*]	0,001469	(0,3701) [*]
	299	25,0	0,002732	0,001392		0,001427	
	319	27,3	0,002984	0,001338		0,001378	
	349	30,8	0,003366	0,001252		0,001299	
60	199	7,9	0,000863	0,001337		0,001285	
	219	11,7	0,001279	0,001642		0,001645	
	239	17,5	0,001913	0,001882		0,001936	
	259	20,8	0,002273	0,002059	0,0796	0,002156	0,0781
	279	25,7	0,002809	0,002182	(0,3028) [*]	0,002312	(0,2675) [*]
	299	31,7	0,003465	0,002259		0,002414	
	319	37,1	0,004055	0,002299		0,002473	
	349	40,2	0,004394	0,002305		0,002499	
80	199	4,9	0,000536	0,000603		0,000523	
	219	6,7	0,000732	0,000935		0,000875	
	239	11,9	0,001301	0,001276		0,001260	
	259	13,8	0,001508	0,001598	0,0858	0,001638	0,0836
	279	18,6	0,002033	0,001886	(0,1256) [*]	0,001982	(0,0937) [*]
	299	19,4	0,002120	0,002131		0,002277	
	319	25,5	0,002787	0,002332		0,002518	
	349	32,6	0,003563	0,002555		0,002785	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

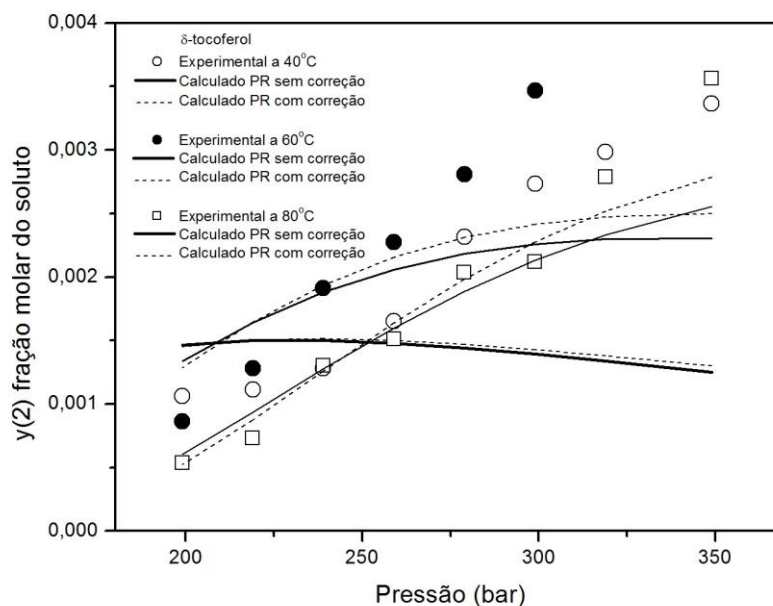
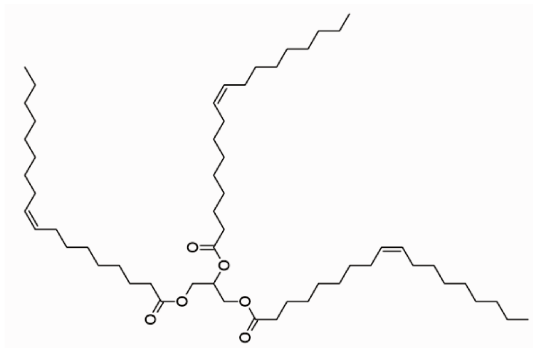
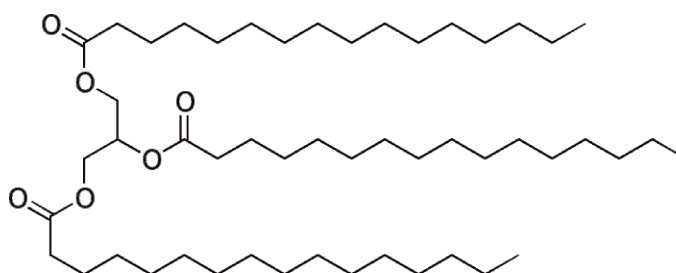


Figura 4.17 Comparação entre dados de solubilidade do δ -tocoferol em CO_2 supercrítico reportados por Johannsen e Brunner (1997) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas estimadas pelo método de Somayajulu (1989).

4.8. Sistemas CO_2 (1) – Trioleína (2) e CO_2 (1) – Tripalmitina (2)

Os valores experimentais de solubilidade e propriedades críticas da trioleína e tripalmitina que foram determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986) foram extraídos do trabalho de Weber et al. (1999).

As Figura 4.18 e Figura 4.19 representam as estruturas moleculares da trioleína e tripalmitina, respectivamente.

Figura 4.18 Estrutura molecular da trioleína C₅₇H₁₀₄O₆.Figura 4.19 Estrutura molecular da tripalmitina C₅₁H₉₈O₆.

Nas Tabela 4.14 e Tabela 4.15 e Figura 4.20 e Figura 4.21 comparam-se os valores experimentais e os valores calculados pela modelagem termodinâmica. Pode-se observar nestas Tabelas e Figuras que não foi possível modelar o equilíbrio de fases para triglicerídeos de alto peso molecular com ou sem correção do parâmetro a , uma vez que o programa não consegue ajustar a igualdades das fugacidades nas fases em equilíbrio, pois o cálculo computacional diverge.

Tabela 4.14 Valores de solubilidade da trioleína em CO₂ supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).

T (°C)	P (bar)	$y(2)^{exp}$	$y(2)^{calc}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{calc}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
50	200	0,00008	0,00008	0,0751	0,00008	0,0775
	300	0,00026	0,00001	(0,6538) [*]	0,00001	(0,6538) [*]
	400	0,00047	0,00000		0,00000	
60	200	0,00002	0,00002	0,1250	0,00002	0,1259
	300	0,00005	0,00000	(0,6667) [*]	0,00000	(0,6667) [*]
	400	0,00020	0,00000		0,00000	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{exp} - y(2)^{calc}}{y(2)^{exp}} \right| \right\}$$

No gráfico da Figura 4.20, os dados calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson são coincidentes.

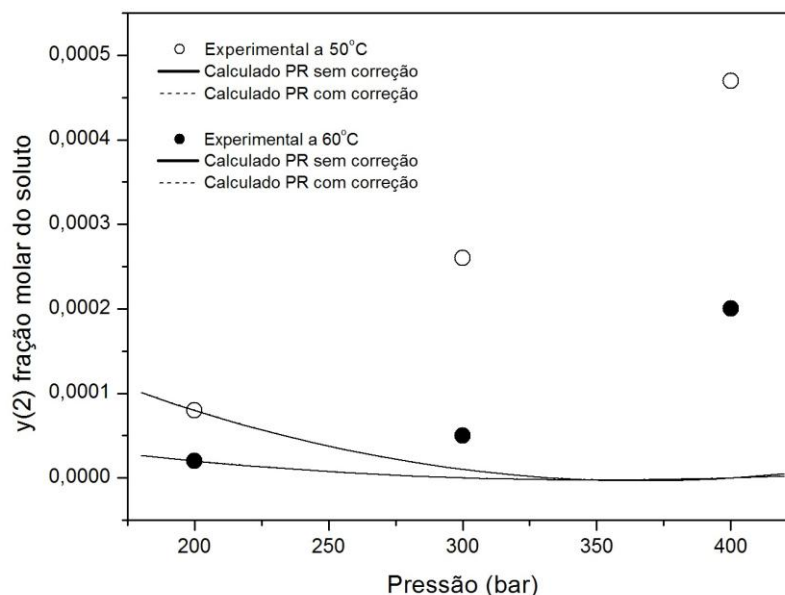


Figura 4.20 Comparação entre dados de solubilidade da trioleína em CO_2 supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).

Tabela 4.15 Valores de solubilidade da tripalmitina em CO_2 supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).

T (°C)	P (bar)	$y(2)^{\text{exp}}$	$y(2)^{\text{calc}}$ s/corr	Ka_{12} (δ) [*]	$y(2)^{\text{calc}}$ c/corr	Ka_{12} (δ) [*]
50	200	0,00022	0,00024	0,0749 (0,6761) [*]	0,00024	0,0767 (0,6761) [*]
	290	0,00092	0,00005		0,00005	
	400	0,00120	0,00001		0,00001	
60	100	0,00001	0,00000	0,1303 (0,7450) [*]	0,00000	0,1306 (0,7450) [*]
	200	0,00004	0,00004		0,00004	
	300	0,00050	0,00001		0,00001	
	400	0,00117	0,00000		0,00000	

$$(\delta)^* = \text{desvio médio, definido como: } \delta = \left\{ \frac{1}{N} \sum \left| \frac{y(2)^{\text{exp}} - y(2)^{\text{calc}}}{y(2)^{\text{exp}}} \right| \right\}$$

No gráfico da Figura 4.21, os dados calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson são coincidentes.

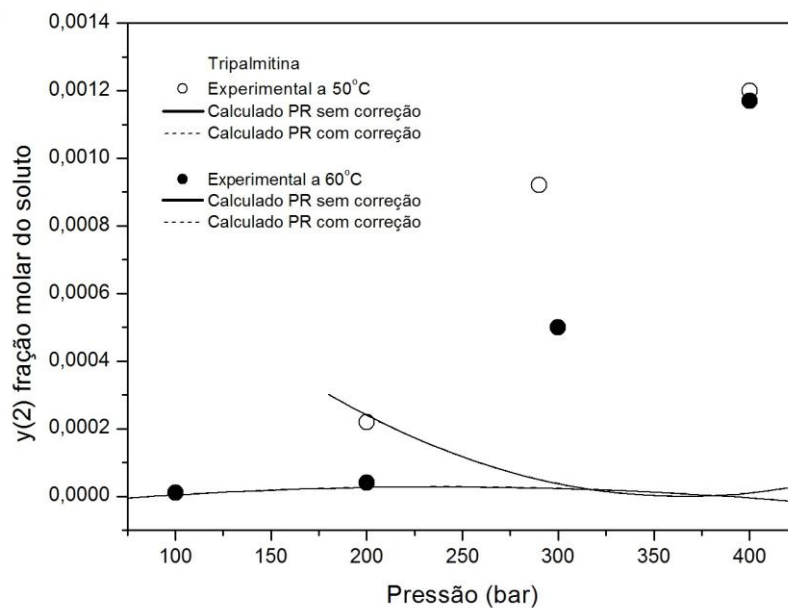


Figura 4.21 Comparação entre dados de solubilidade da tripalmitina em CO_2 supercrítico reportados por Weber et al. (1999) e calculados pela modelagem termodinâmica com e sem correção do parâmetro a da equação de Peng-Robinson, usando propriedades críticas determinadas pelo método Ambrose (Reid et al., 1986).

5. CONCLUSÃO

As maiores correções do parâmetro a (mais distantes da unidade) da equação de Peng-Robinson para calcular corretamente a fugacidade do CO_2 ocorreram nas condições de menores valores de pressão e maiores de temperatura.

De uma maneira geral, não se observou melhora de correlação na modelagem termodinâmica que emprega a equação de Peng-Robinson com a correção do parâmetro a , pois os desvios obtidos dos valores calculados em relação aos valores experimentais situaram-se na mesma ordem de grandeza dos valores calculados sem a respectiva correção.

Em alguns sistemas, como por exemplo os ésteres etílicos de EPA e DHA, a correção mudou o comportamento dos valores da solubilidade aproximando-os melhor aos valores experimentais, principalmente nas condições de pressões mais elevadas.

No geral os valores de solubilidade calculados com a modelagem usando a correção do parâmetro foram menores que os obtidos sem a correção para as pressões mais baixas e o inverso, valores maiores que os obtidos sem a correção para as pressões mais elevadas.

Para o ácido oleico observou-se que os valores das propriedades críticas influenciam muito no desempenho da modelagem termodinâmica com ou sem correção do parâmetro a .

Para moléculas complexas como os triglicerídeos de alto peso molecular como a trioleína e tripalmitina, a modelagem termodinâmica não conseguiu correlacionar os dados experimentais de equilíbrio, pois computacionalmente não foi possível obter convergência.

São sugestões para trabalhos futuros:

- estudar sistemas em que as propriedades críticas sejam valores experimentais e não estimados por métodos de contribuição de grupos;
- considerar o ajuste dos dois parâmetros Ka_{ij} e Kb_{ij} . Neste trabalho o parâmetro Kb_{ij} não foi ajustado e foi adotado nulo. Verificar o novo ajuste com a correção do parâmetro a ;

- a técnica de aproximação utilizada para a obtenção da correção $c(T,P)$ neste trabalho foi o ajuste de curvas. Sugere-se utilizar a técnica de interpolação para se obter as correções. Isso fará com que, no pior dos casos o desvio não seja maior do que o desvio calculado sem correção;
- utilizar interpolação biquadrática nas regiões do gráfico da Figura 3.4.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, Y.; SUGIE, H. A new mixing rule-modified conventional mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, v. 28, p. 103-118, 1986.

ALKIO M.; GONZALEZ C.; JANTTI M.; AALTONEN O. Purification of Polyunsaturated Fatty Acid Esters from Tuna Oil with Supercritical Fluid Chromatography. **J. the American Oil Chemists's Society**, v. 77, p. 315-321, 2000.

ANGUS, S.; ARMSTRONG, B.; REUCK, K. M. Carbon Dioxide. **International Thermodynamic Table of the Fluid State**, Pergamons Press, Oxford, v. 3, 266 p., 1976.

ARAUJO, M. **Estudo do equilíbrio de fases para sistemas de óleo vegetal / dióxido de carbono empregando equações de estado cúbicas**. 1997. 152 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

ARAUJO, M., MACHADO, N.T., MEIRELES, M.A. Modeling the phase equilibrium of soybean oil desodorizer distillates + supercritical carbon dioxide using the Peng-Robinson equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 40, 1239-1243, 2001.

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ARAI, K. Vapour-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 50, p. 315-327, 1989.

BHARATH, R.; INOMATA, H.; ADSCHIRI, T.; ARAI K. Phase equilibrium study for the separation and fraction of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 81, p. 307-320, 1992.

BORCH-JENSEN C.; MOLLERUP J. Phase equilibria of fish oil in sub- and supercritical carbon dioxide, **Fluid Phase Equilibria**, v. 138, p. 179-211, 1997.

BRUNNER, G. **Gas Extraction: An Introduction to Fundamentals of Supercritical Fluids and the Application to Separation Process**. Springer, New York, 1994, 387 p.

BRUNNER, G. Supercritical Fluids: Technology and Application for Food Processing. **J. Food Engineering**, v. 67, p. 21-23, 2005.

BRUNETTI, L.; DAGHETTA A.; FEDELI E.; ZADERIGHI L. Deacidification of olive oils by supercritical carbon dioxide. **J. the American Oil Chemists's Society**, v. 66, p. 209-217, 1989.

CABRAL, F. A. **Uso de Equações de Estado Cúbicas para estimativa de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em Dióxido de Carbono**, 1993. 160 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.

CABRAL, F. A.; ARAÚJO, M. E.; MEIRELES, M. A. A. Interação intermolecular entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos SBCTA**, v. 14, p. 158-166, 1994.

CATCHPOLE, O. J.; VON KAMP, J. C. Phase Equilibrium for the Extraction of Squalene from Shark Liver Oil Using Supercritical Carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36(9), p. 3762-3768, 1997.

DUNFORD, N. T.; TEMELLI, F.; LEBLANC, E. Supercritical CO₂ extraction of oil and residual proteins from Atlantic Mackerel (*Scomber scombrus*) as affected by moisture content. **J. Food Science**, v. 62 (2), p. 289-294, 1997.

ESPINOSA, S.; FORNARI, T.; BOTTINI, S.; BRIGNOLE, E. A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. **J. of Supercritical Fluids**, v. 23, p. 91-102, 2002.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; PIANTINO, C. R.; GRIMALDI, R.; CABRAL, F. A. Supercritical CO₂ extraction of omega-3 rich oil from Sacha inchi (*Plukenetia volubilis* L.) seeds. **J. of Supercritical Fluids**, v.49, p. 323-329, 2009.

GIRONI F.; MASCHIETTI M. Separation of fish oil ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: Thermodynamic analysis and process modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 5114-5126, 2006.

HE, H. P.; CORKE, H.; CAI, J. G. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Oil and Squalene from *Amaranthus* Grain. **J. Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, p. 7921-7925, 2003.

IMMIRZI, A.; PERINI, B. Prediction of Density in Organic Crystal. **Acta Crystallographica**, v. 33, p. 216-218, 1977.

JACHMANIÁN, I.; MARGENAT L.; TORRES A. I.; GROMPONE A. M. Selectivity of Supercritical CO₂ in the Fractionation of Hake Liver Oil Ethyl Esters. **J. the American Oil Chemists's Society**, v. 84, p. 597-601, 2007.

JAUBERT J. N.; BORG P.; CONIGLIO L.; BARTH D. Phase equilibria measurements and modeling of EPA and DHA ethyl esters in supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 20, p. 145-155, 2001.

JOHANNSEN M., BRUNNER G. Solubilities of the Fat-Soluble Vitamins A, D, E, and K in Supercritical Carbon Dioxide. **J. of Chemical Engineering Data**, v. 42, p. 106-111, 1997.

KELLY, G. S. Squalene and its potential clinical uses. **Alternative Medicine Review**, v. 4, p. 29-36, 1999.

KOHNO Y.; EGAWA Y.; ITOH S.; NAGAOKA S.; TAKAHASHI M.; MUKAI K. Kinetic study of quenching reaction of singlet oxygen and scavenging reaction of free radical by squalen in n-butanol. **Biochim Biophys Acta**, 1256:52-6, 1995.

LAWS, D. R. J.; BATH, N. A.; ENNIS, C. S.; WHELDON, A. G. Hop extraction with carbon dioxide. US Patent, n.4, n.218, 491, 1980.

LIONG, K. K.; FOSTER, N. R.; TING, S. S. T. Solubility of fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, p. 400-404, 1992.

MAHESHWARI, P.; NIKOLOV, Z. L.; WHITE, T. M.; HARTEL, R. Solubility of fatty acids in supercritical carbon dioxide. **J. the American Oil Chemists's Society**, v. 69(11), p. 1069-1076, 1992.

MARTIN, A.; COCERO, M. J. Mathematical modeling of the fractionation of liquids with supercritical CO₂ in a countercurrent packed column. **J. of Supercritical Fluids**, v. 39, p. 304-314, 2007.

MARTINEZ-CORREA, H. A.; GOMES, D. C. A.; KANEHISA, S. L.; CABRAL, F. A. Measurements and thermodynamic modeling of the solubility of squalene in supercritical carbon dioxide. **J. Food Engineering**, v. 96(1), p. 43-50, 2010.

NELDER, J. A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, v. 7, p. 308-313, 1965.

NEWMARK, H. L. Squalene, olive oil, and cancer risk: a review and hypothesis. **Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention** 6, p. 1101, 1997.

OOI, C. K.; BHASKAR, A.; YENER, M. S.; TUAN, D. Q.; HSU, J.; RIZVI, S. S. H. Continuous supercritical carbon dioxide processing of palm oil. **J. of the American Oil Chemists' Society**, v. 73(2), p. 233-237, 1996.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; REID, R. C. **New mixing rules for cubic equation of state for highly polar, asymmetric mixtures**, in K. C. Chao and R. L. Robinson (eds.), *Equations of State - Theories and Applications*, ACS Symposium Series, v. 300, p. 571-582, 1986.

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

PEROZIN, D.; OLIVEIRA, A. L.; CABRAL, F. A. Modeling of phase equilibria for aqueous solutions of sugars using a cubic equation of state. **J. Food Process Engineering**, v. 30, p. 593-606, 2007.

PERRETTI, G.; MOTORI, A.; BRAVI, E.; FAVATI, F.; MONTANARI, L.; FANTOZZI, P. Supercritical carbon dioxide fractionation of fish oil fatty acid ethyl esters. **J. of Supercritical Fluids**, v. 40, p. 349-353, 2007.

PRAUSNITZ, J. M. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria.**, Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall Inc., Ch. 5, 1969.

RAMMAZZINA, W. A. F. Equilíbrio de Fases do Sistema: Componentes Graxos - CO₂ supercrítico. Projeto de Iniciação Científica, Fapesp, Proc. 05/01439-0, 2008.

RAO, C. V.; NEWMARK, H. L.; REDDY, B. S. Chemopreventive effect of squalene on colon cancer. **Carcinogenesis**, v. 19 (2), p. 287-290, 1998.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. **Chemical Reviews**, v.44, p. 233 - 244, 1949.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids.** McGraw-Hill Inc., New York, 4 ed., 741 p., 1987.

RIHA, V.; BRUNNER, G. Phase equilibrium of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 15, p. 33-50, 1999.

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

SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. John Wiley & Sons, New York, 3 ed., 800 p., 1999.

SIMOPOULOS, A. P. Omega-3 fatty acids in health and disease and in growth and development. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 54(3), p. 438-463, 1991.

SKERGET, M.; KNEZ, Z.; HABULIN, M. Solubility of β -carotene and oleic acid in supercritical carbon dioxide and data correlation by a density based model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 109, p. 131-138, 1995.

SMITH, T.J., YANG, G.Y., SERIL D.N., LIAO, J. KIM, S. Inhibition of 4-(methylnitrosamino)-1-(3-piridil)-1-butanone-induced lung tumorigenesis by dietary olive oil and squalene. **Carcinogenesis**, v. 19, p. 703-706, 1998.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 3 ed. , 593 p., 1980.

SOAVE,G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation the State. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

SOMAYAJULU, G. R. Estimation Procedures for Critical Constants, **J. Chemical and Engineering Data**, v. 34, p. 106-120, 1989.

STAUB, C. Supercritical fluid extraction and hair analysis: the situation in 1996. **Forensic Science International**, v. 84, p. 295-304, 1997.

STRYJEK, R.; VERA, J. H. PRSV2: A Cubic Equation of State for Accurate Vapor-Liquid Equilibria Calculations. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 820-826, 1986.

TSIBANOIANNIS, I.; KALOSPIROS, N. S.; TASSIOS, D. P. Prediction of Normal Boiling Point Temperature of Medium/High Molecular Weight Compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 997-1002, 1995.

UNICHEMA International. Fatty Acid Data Book, 2 ed., 62 p., 1987.

VÁSQUEZ, L.; TORRE, C. F.; FORNARI, T.; SENÑORANS, F. J.; REGLERO, G. Recovery of squalene from vegetable oil sources using countercurrent supercritical dioxide extraction. **J. of Supercritical Fluids**, v. 40, p. 59-66, 2007.

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, p. 695-706, 1999.

WESTERMAN, D.; SANTOS, R. C. D.; BOSLEY, J. A.; ROGERS, J. S.; AL-DURI, B. Extraction of Amaranth seed oil by supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 38-2, 2006.

ZHAO, W.; SHISHIKURA, K.; FUJIMOTO, K.; ARAI, K.; SAITO, S. Fractional extraction of rice bran oil with supercritical carbondioxide. **Agricultural Biol. Chemistry**, v. 51, p. 1773-1777, 1987.

ZIEGLER, G.; LIAW, Y. Deodorization and Deacidification of Edible Oils with Dense Carbon Dioxide. **J. the American Oil Chemists's Society**, 70, No. 10, 947, 1993.

ZOZEL, K. Process for recovering caffeine. US Patent, n.3, n.806, 619, 1974.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Código-fonte do programa em Obeject Pascal para calcular a correção $c(T,P)$ do parâmetro a da equação de Peng-Robinson

APÊNDICE B – Código-fonte do programa em Obeject Pascal para obter a tabela com os valores de $c(T,P)$

APÊNDICE C – Código-fonte do programa final em Obeject Pascal com a correção do parâmetro a proposta neste trabalho

**APÊNDICE A – Código-fonte do programa em Obeject Pascal para calcular a correção $c(T,P)$
do parâmetro a da equação de Peng-Robinson**

```

unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, Math;

type
  TForm1 = class (TForm)
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Label3: TLabel;
    Edit2: TEdit;
    Edit3: TEdit;
    Label4: TLabel;
    Label5: TLabel;
    Edit4: TEdit;
    Edit5: TEdit;
    Label6: TLabel;
    Edit6: TEdit;
    Label7: TLabel;
    Button1: TButton;
    Label8: TLabel;
    Edit7: TEdit;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;

implementation

{$R *.dfm}

function CalculaZ(Amai, Bmai: real): real;
  function f(Z: real): real;
  begin
    f := power(Z, 3) - (1 - Bmai) * Sqr(Z) + (Amai - 3 * Sqr(Bmai) - 2 * Bmai) * Z - (Amai * Bmai -
    Sqr(Bmai) - power(Bmai, 3));
  end;

function df(Z: real): real;
begin
  df := 3 * Sqr(Z) - 2 * (1 - Bmai) * Z + (Amai - 3 * Sqr(Bmai) - 2 * Bmai);
end;

```

```

var Z,Zant,Erro:real;
begin
  Z:=1;

  repeat
    Zant:=Z;
    Z:=Z-f(Z)/df(Z);
    Erro:=Abs(Z-Zant);
  until Erro<=1E-15;
  CalculaZ:=Z;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var Tc,Pc,w,T,P,FPexp,R,b,aTc,Km,Tr,Alfa,C,a,Amai,Bmai,Z,C1,LnFPcalc:real;
begin
  Tc:=StrtoFloat(Edit1.Text);
  Pc:=StrtoFloat(Edit2.Text);
  w:=StrtoFloat(Edit3.Text);
  T:=StrtoFloat(Edit4.Text);
  P:=StrtoFloat(Edit5.Text);
  FPexp:=StrtoFloat(Edit6.Text);
  R:=8.314;
  b:=(0.07780*R*Tc)/Pc;
  aTc:=0.45724*(Sqr(R)*Sqr(Tc))/Pc;
  Km:=0.37464+1.54226*w-0.26992*(Sqr(w));
  Tr:=T/Tc;
  Alfa:=Sqr(1+Km*(1-Sqrt(Tr)));
  C:=1;
  Repeat
    a:=aTc*Alfa*C;
    Amai:=a*P/(Sqr(R)*Sqr(T));
    Bmai:=b*P/(R*T);
    Z:=CalculaZ(Amai,Bmai);
    C1:=(Ln(FPexp)-(Z-1)+Ln(Z-Bmai))/(-Amai/(2*Sqrt(2)*Bmai)*
Ln((Z+(1+Sqrt(2))*Bmai)/(Z+(1-Sqrt(2))*Bmai)));
    C:=C*C1;
    LnFPcalc:=(Z-1)-Ln(Z-Bmai)-
Amai/(2*sqrt(2)*Bmai)*Ln((Z+(1+Sqrt(2))*Bmai)/(Z+(1-Sqrt(2))*Bmai));
  Until (Abs(FPexp-exp(LnFPcalc))<=1E-15);
  Edit7.Text:=FloatToStr(C);
end;

end.

```


APÊNDICE B – Código-fonte do programa em Obeject Pascal para obter a tabela com os valores de $c(T,P)$

```

unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
  Dialogs, StdCtrls, Math;

type
  TForm1 = class (TForm)
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Edit1: TEdit;
    Label3: TLabel;
    Edit2: TEdit;
    Edit3: TEdit;
    Label4: TLabel;
    Button1: TButton;
    Label8: TLabel;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Form1: TForm1;
  T:array [1..11] of integer = (300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370,380,
  390, 400);
  P:array [1..17] of integer = (50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95,100,
  150, 200, 250, 300, 350, 400);
  FPexp:array [1..11,1..17] of real =((0.76145, 0.73742, 0.71285, 0.68719,
  0.65220, 0.61621, 0.58459, 0.55661, 0.53171, 0.50940, 0.48932, 0.36246,
  0.30026, 0.26434, 0.24176, 0.22694, 0.21708), (0.78696, 0.76606, 0.74507,
  0.72389, 0.70237, 0.68027, 0.65707, 0.63150, 0.60536, 0.58121, 0.55920,
  0.41742, 0.34690, 0.30592, 0.28004, 0.26299, 0.25159), (0.80877, 0.79026,
  0.77179, 0.75333, 0.73486, 0.71631, 0.69765, 0.67880, 0.65967, 0.64023,
  0.62058, 0.47209, 0.39428, 0.34858, 0.31955, 0.30033, 0.28743), (0.82773,
  0.81117, 0.79471, 0.77832, 0.76201, 0.74575, 0.72955, 0.71338, 0.69723,
  0.68111, 0.66502, 0.52452, 0.44141, 0.39163, 0.35973, 0.33849, 0.32415),
  (0.84438, 0.82948, 0.81469, 0.80000, 0.78542, 0.77094, 0.75655, 0.74226,
  0.72806, 0.71397, 0.69992, 0.57258, 0.48725, 0.43435, 0.40001, 0.37698,
  0.36135), (0.85911, 0.84565, 0.83230, 0.81906, 0.80593, 0.79291, 0.78000,
  0.76721, 0.75452, 0.74196, 0.72952, 0.61495, 0.53084, 0.47607, 0.43988,
  0.41536, 0.39863), (0.87222, 0.86003, 0.84794, 0.83596, 0.82409, 0.81232,
  0.80067, 0.78913, 0.77770, 0.76640, 0.75521, 0.65185, 0.57148, 0.51623,
  0.47885, 0.45323, 0.43562), (0.88395, 0.87288, 0.86191, 0.85104, 0.84027,
  0.82960, 0.81904, 0.80859, 0.79825, 0.78802, 0.77790, 0.68423, 0.60883,
  0.55439, 0.51654, 0.49023, 0.47200), (0.89447, 0.88441, 0.87443, 0.86455,
  0.85477, 0.84507, 0.83548, 0.82599, 0.81659, 0.80730, 0.79812, 0.71295,

```

```

0.64288, 0.59027, 0.55264, 0.52607, 0.50750),
(0.90395, 0.89479, 0.88571, 0.87672, 0.86781, 0.85899, 0.85026, 0.84162,
0.83307, 0.82462, 0.81626, 0.73865, 0.67387, 0.62375, 0.58694, 0.56054,
0.54190), (0.91251, 0.90417, 0.89589, 0.88770, 0.87958, 0.87155, 0.86359,
0.85572, 0.84793, 0.84023, 0.83262, 0.76179, 0.70208, 0.65483, 0.61934,
0.59346, 0.57503));

```

implementation

```
{$R *.dfm}
```

```

function CalculaZ(Amai,Bmai:real):real;
  function f(Z:real):real;
  begin
    f:=power(Z,3)-(1-Bmai)*Sqr(Z)+(Amai-3*Sqr(Bmai)-2*Bmai)*Z-(Amai*Bmai-
Sqr(Bmai)-power(Bmai,3));
  end;

  function df(Z:real):real;
  begin
    df:=3*Sqr(Z)-2*(1-Bmai)*Z+(Amai-3*Sqr(Bmai)-2*Bmai);
  end;
var Z,Zant,Erro:real;
begin
  Z:=1;
  repeat
    Zant:=Z;
    Z:=Z-f(Z)/df(Z);
    Erro:=Abs(Z-Zant);
  until Erro<=1E-15;
  CalculaZ:=Z;
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var Tc,Pc,w,R,b,aTc,Km,Tr,Alfa,C,a,Amai,Bmai,Z,C1,LnFPcalc:real;
  linha, coluna : integer;
  Arq:Textfile;
  Tab:string;
begin
  Assignfile(Arq,'Correção de a.csv');
  Rewrite(Arq);
  Tc:=StrtoFloat(Edit1.Text);
  Pc:=StrtoFloat(Edit2.Text);
  w:=StrtoFloat(Edit3.Text);
  R:=8.314;
  b:=(0.07780*R*Tc)/Pc;
  aTc:=0.45724*(Sqr(R)*Sqr(Tc))/Pc;
  Km:=0.37464+1.54226*w-0.26992*(Sqr(w));
  Tab:='Temperaturas;';
  for coluna:=1 to 17 do
    Tab:=Tab+IntToStr(P[coluna])+';';
  WriteLn(Arq,Tab);

  for linha:=1 to 11 do
  begin
    Tab:=IntToStr(T[linha])+';';
    for coluna:=1 to 17 do

```

```

begin
  Tr:=T[linha]/Tc;
  Alfa:=Sqr(1+Km*(1-Sqrt(Tr)));
  C:=1;
  Repeat
    a:=aTc*Alfa*C;
    Ama:=a*P[coluna]/(Sqr(R)*Sqr(T[linha]));
    Bma:=b*P[coluna]/(R*T[linha]);
    Z:=CalculaZ(Ama,Bma);
    C1:=(Ln(FPexp[linha,coluna])-(Z-1)+Ln(Z-Bma))/(-
Ama/(2*Sqr(2)*Bma)*Ln((Z+(1+Sqr(2))*Bma)/(Z+(1-Sqr(2))*Bma)));
    C:=C*C1;
    LnFPcalc:=(Z-1)-Ln(Z-Bma)- Ama/(2*sqr(2)*Bma)*
Ln((Z+(1+Sqr(2))*Bma)/(Z+(1-Sqr(2))*Bma));
    Until (Abs(FPexp[linha,coluna]-exp(LnFPcalc))<=1E-15);
    Tab:=Tab+FloatToStr(C)+' ';
  end;
  WriteLn(Arq,Tab);
end;
Closefile(Arq);
Label8.Caption:='Tabela gerada.'
end;

end.

```

**APÊNDICE C – Código-fonte do programa final em Obeject Pascal com a correção do
parâmetro *a* proposta neste trabalho**

```
unit UnitAbertura;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls,
  Forms, Dialogs, StdCtrls, jpeg, ExtCtrls;

type
  TAbertura = class (TForm)
    Mem01: TMem0;
    Image1: TImage;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Mem02: TMem0;
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    procedure Button1Click(Sender: TObject);
    procedure Button2Click(Sender: TObject);
  private
    { Private declarations }
  public
    { Public declarations }
  end;

var
  Abertura: TAbertura;

implementation

uses UnitEqFases, UnitAjuste;

{$R *.dfm}

procedure TAbertura.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  // Mostra o formulário do equilíbrio de fases
  FormEqFases.ShowModal;
end;

procedure TAbertura.Button2Click(Sender: TObject);
begin
  // Mostra o formulário do ajuste de parâmetros
  FormAjuste.ShowModal;
end;

end.
```

```
unit UnitAjuste;
```

```
interface
```

```
uses
```

```
Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls,  
Forms, Dialogs, StdCtrls, Grids, Buttons, ComCtrls, ToolWin, Menus, QRCtrls;
```

```
type
```

```
TFormAjuste = class (TForm)  
  StringGrid1: TStringGrid;  
  Label1: TLabel;  
  Button1: TButton;  
  Button2: TButton;  
  GroupBox1: TGroupBox;  
  Edit1: TEdit;  
  Edit2: TEdit;  
  Edit3: TEdit;  
  Label2: TLabel;  
  Label3: TLabel;  
  Label4: TLabel;  
  Label5: TLabel;  
  Edit4: TEdit;  
  ToolBar1: TToolBar;  
  BotaoAbrir: TSpeedButton;  
  BotaoImprimir: TSpeedButton;  
  MainMenu1: TMainMenu;  
  Arquivol: TMenuItem;  
  Ajuda1: TMenuItem;  
  Carregardados1: TMenuItem;  
  Gravardados1: TMenuItem;  
  Clculos1: TMenuItem;  
  Definirparmetros1: TMenuItem;  
  Calcular1: TMenuItem;  
  N1: TMenuItem;  
  Vergrficol: TMenuItem;  
  Sobrel: TMenuItem;  
  Imprimirrelatriol: TMenuItem;  
  GerarrelatrioparaExcell: TMenuItem;  
  N2: TMenuItem;  
  Sair1: TMenuItem;  
  BotaoSalvar: TSpeedButton;  
  SaveDialog1: TSaveDialog;  
  OpenFileDialog1: TOpenDialog;  
  BotaoNovo: TSpeedButton;  
  ToolButton1: TToolButton;  
procedure Button1Click(Sender: TObject);  
procedure StringGrid1KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);  
procedure FormCreate(Sender: TObject);  
procedure Button2Click(Sender: TObject);  
procedure Definirparmetros1Click(Sender: TObject);  
procedure Calcular1Click(Sender: TObject);  
procedure Gravardados1Click(Sender: TObject);  
procedure Carregardados1Click(Sender: TObject);  
procedure Sair1Click(Sender: TObject);  
procedure FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);  
procedure ImprimirrelatriolClick(Sender: TObject);
```

```

procedure BotaoImprimirClick(Sender: TObject);
procedure BotaoNovoClick(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

const
  R=0.0831434 {bar.l/k}; NC = 2; ReAlfa = 1.0; ConBeta = 0.5; ExGama = 2.0;

var
  FormAjuste: TFormAjuste;
  ETA, CSI, a, b : array [1..2, 1..2] of real;
  Etha,Chsi,Soma : array[1..7] of real;
  Z : array[1..3] of real;
  w,Xa,Pc,Tc,X,Y,K,am,bm,Fv,Fl : array[1..2] of real;
  SA,SB,Vm : array[1..2] of real;
  modulo, arg, Rp, Rq, Rr, Ar, Br, Dcm, Ra, Rb, aposos, sos, Precisaio, apoio, Km, Alfa, T, P,
  SX,DES : real;
  FOB, TEQ, NPE, Etapa_Local, fase, etapa_global : integer;
  Leitor : array[1..4,1..50] of real;
  Xcalc2, Ycalc2: array [1..50] of real;
  tresraizes : boolean;

implementation

uses UnitParamAjuste, UnitReport;

{$R *.dfm}

Procedure CALCULA_ABC_EQ_CUBICA;
var i,j : integer;
begin
  i:=1;
while i<=NC do
  begin
    Km := 0.37464 + 1.54226*w[i] - 0.26992*sqr(w[i]) ;
    b[i,i] := 0.07780*R*(Tc[i]/Pc[i]) ;
    Alfa := sqr(1 + Km*(1 - sqrt(T/Tc[i])) ) ;
    a[i,i] := 0.45724*sqr(R*Tc[i])*Alfa/Pc[i] ;
    if (T>=300) and (T<350) then
    begin
      if(P>=50) and (P<=70) then
      begin
        Alfa:=(7.87023E-8*sqr(P)-8.66063E-6*P+2.42806E-4)*sqr(T);
        Alfa:=Alfa + (-5.25164E-5*sqr(P)+5.77561E-3*P-1.62155E-1)*T;
        Alfa:=Alfa+ (8.74926E-3*sqr(P)-9.61202E-1*P+2.79534E1);
      end
      Else
      if(P>70) and (P<=150) then
      begin
        Alfa:=(4.18786E-9*sqr(P)-1.30834E-6*P+9.65954E-5)*sqr(T);
        Alfa:=Alfa+(-2.59040E-6*sqr(P)+8.26549E-4*P-6.25500E-2)*T;
        Alfa:=Alfa+(3.95198E-4*sqr(P)-1.28969E-1*P+1.09916E1);
      end
    end
  end
  else

```

```

    if(P>150) and (P<=400) then
    begin
        Alfa:=(-1.13191E-10*sqr(P)+8.24680E-8*P-1.48908E-5)*sqr(T);
        Alfa:=Alfa+(6.32239E-8*sqr(P)-4.62078E-5*P+8.44297E-3)*T;
        Alfa:=Alfa+(-8.85392E-6*sqr(P)+6.46848E-3*P-2.01057E-1);
    end
    Else ShowMessage('A pressao deve estar no intervalo de 50 a 400 bar');
end
Else
begin
    if (T>=350) and (T<=400) then
    begin
        if (P>=50) and (P<150) then
        begin
            Alfa:=(8.47710E-11*sqr(P)+4.65699E-9*P+1.50104E-6)*sqr(T);
            Alfa:=Alfa+(-7.19858E-8*sqr(P)-3.30878E-6*P-1.19117E-3)*T;
            Alfa:=Alfa+(1.49859E-5*sqr(P)+9.76159E-4*P+1.14607);
        end
        Else
        if(P>=150) and (P<=400) then
        begin
            Alfa:=(1.25823E-10*sqr(P)-8.52865E-8*P+1.39773E-5)*sqr(T);
            Alfa:=Alfa+(-9.49803E-8*sqr(P)+6.56293E-5*P-1.09625E-2)*T;
            Alfa:=Alfa+(1.72416E-5*sqr(P)-1.21270E-2*P+3.05493);
        end
        Else Writeln('A pressão deve estar no intervalo de 50 a 400 bar');
        end
        Else ShowMessage('A temperatura deve estar no intervalo de 300 a 400K');
        end;
        i:=i+1;
    end;
    a[1,1]:=a[1,1]*Alfa;
    for i:=1 to (NC-1) do
    begin
        for j:=(i+1) to NC do
        begin
            a[i,j] := (1 - ETA[i,j])*sqrt(a[i,i]*a[j,j]);
            b[i,j] := (1 - CSI[i,j])*( b[i,i] + b[j,j] )/2;
            a[j,i] := a[i,j];  b[j,i] := b[i,j];
        end;
    end;
end;

Procedure CALCULA_FRACAO_MOLAR;
var i:integer;
begin
    SX := 1 - X[1];
    for i:=2 to NC do x[i] := Xa[i]*SX;
    for i:=1 to NC do y[i] := k[i]*x[i];
end;

Procedure REPETE_CALCULOS;
var i:integer;
begin
    k[1]:=0.999/x[1];
    SX:= 1 - X[1];
    k[2]:= (1-x[1]*k[1])*(1/SX);

```

```

    For i:=3 to NC do
        k[i]:=k[i-1];
end;

Procedure ESTIMATIVA_INICIAL;
begin
    X[1] := 0.001;
    REPETE_CALCULOS;
    CALCULA_FRACAO_MOLAR;
    apsos:=0.001;
end;

Procedure NOVA_ESTIMATIVA;
var i:integer;
begin
    for i:=1 to NC do
        k[i] := k[i]*(fL[i]/fV[i]);
    apoio:=0;
    for i:=2 to Nc do
        apoio := apoio + Xa[i]*(k[i] - 1);
    apoio:= (1-k[1])/apoio;
    X[1]:= 1/(apoio+1);
    if abs(1-k[1])<1E-8 then
    begin
        apsos:=sqrt(apsos);
        x[1]:=apsos;
        if x[1]>0.9999 then
            x[1]:=0.9999;
        k[1]:=0.9999/x[1];
        sx:=1-x[1];
        k[2]:=(1-x[1]*k[1])*(1/sx);
        for i:=1 to NC do
            k[i]:=k[i-1];
        end;
        if x[1]<0 then
        begin
            apsos:=sqr(apsos);
            x[1]:=apsos;
            if x[1]<1E-5 then
                x[1]:=1E-5;
            Repete_Calculos;
        end;
        CALCULA_FRACAO_MOLAR;
        if x[1]>1 then
        begin
            apsos:=sqrt(apsos);
            x[1]:=apsos;
            if x[1]>0.9999 then
                x[1]:=0.9999;
            Repete_Calculos;
            CALCULA_FRACAO_MOLAR;
        end;
    end;
end;

Procedure PARAMETROS_MISTURA;
var i,j:integer;
begin

```



```

    for i:=1 to 2 do
    begin
        am[i]:=0; bm[i]:=0;
    end;
    for i:=1 to NC do
        for j:=1 to NC do
            begin
                am[1] := am[1] + x[i]*x[j]*a[i,j] ;
                bm[1] := bm[1] + x[i]*x[j]*b[i,j] ;
                am[2] := am[2] + y[i]*y[j]*a[i,j] ;
                bm[2] := bm[2] + y[i]*y[j]*b[i,j] ;
            end;
        end;
    end;

Function CBRT(valor:real):real;
begin
    if valor>0 then CBRT := exp( ln(valor)/3 )
    else
        if valor=0 then CBRT:=0
        else
            begin
                valor:=abs(valor); CBRT:= -CBRT(valor);
            end;
    end;
end;

Procedure RESOLVE(Rp,Rq,Rr: real);//Equacao do tipo X3+Rp.X2+ Rq.X+Rr = 0
var i,j:integer;
    Ar,Br,Dcm,modulo,arg,Ra,Rb:real;
begin
    for i:=1 to 3 do
        Z[i]:=0;
    Ra := ( 3*Rq - sqr(Rp) )/3;
    Rb := ( 2*Rp*sqr(Rp) - 9*Rp*Rq +27*Rr )/27;
    Dcm := ( sqr(Rb)/4 + Ra*sqr(Ra)/27 );
    tresraizes:=true;
    if Dcm>=0 then
    begin
        Ar := CBRT(sqrt(Dcm) - Rb/2);
        Br := CBRT(-sqrt(Dcm) - Rb/2);
        if Ar<>Br then
            begin
                Z[1]:=Ar+Br;
                tresraizes:=false;
            end
        else
            if Ar<>0 then
            begin
                Z[1]:=Ar+Br; Z[2]:= - (Ar+Br)/2; Z[3]:=Z[2];
            end;
        end
    end
    else
    begin
        Dcm := abs(Dcm);
        modulo := sqrt( sqr(-Rb/2) + Dcm ) ;
        arg:= arctan( -2*sqrt(Dcm)/Rb );
        Z[1]:= 2*cos( arg/3 )*CBRT(modulo);
        Z[2]:= 2*cos( (arg+2*Pi)/3 )*CBRT(modulo);
    end;
end;

```

```

        Z[3]:= 2*cos( (arg+4*Pi)/3 )*CBRT(modulo);
    end;
    if tresraizes then
        for j:=1 to 3 do
            Z[j]:=Z[j]-Rp/3
        else Z[1]:=Z[1]-Rp/3;
    end;

Procedure ESCOLHE_RAIZ;
var i,j : integer;
begin
    if (tresraizes) then
        begin
            for i:=1 to 2 do
                for j:=i+1 to 3 do
                    if Z[j]>Z[i] then
                        begin
                            apoio:=Z[i]; Z[i]:=Z[j]; Z[j]:=apoio;
                        end;
                    if (fase=1) or (TEQ=1) then
                        Vm[fase] := Z[3]*R*T/P //liquido
                    else Vm[fase] := Z[1]*R*T/P; //vapor
                end
            else Vm[fase] := Z[1]*R*T/P;
        end;

Procedure PR_ANAL(AZ,BZ:real);
begin
    Rp := BZ-1;
    Rq := AZ - 3*sqr(BZ) - 2*BZ;
    Rr := (BZ+1)*sqr(BZ) - AZ*BZ;
    RESOLVE (Rp,Rq,Rr);
    ESCOLHE_RAIZ;
end;

Procedure CALCULA_VM(aa,bb : real);
var AZ,BZ:real;
begin
    AZ := (aa*P)/(sqr(R*T));
    BZ := (bb*P)/(R*T);
    PR_ANAL(AZ,BZ);
end;

Procedure CALCULA_FUGACIDADE;
var SA,SB : array [1..2] of real;
    i,j : integer;
    Vd : real;
    LNFI : array [1..10,1..10] of real;
begin
    Vd := R*T/P;
    for i:=1 to NC do
        begin
            SA[1]:=0; SA[2]:=0; SB[1]:=0; SB[2]:=0;
            for j:=1 to NC do
                begin
                    SA[1] := SA[1] + x[j]*a[i,j];
                    SA[2] := SA[2] + y[j]*a[i,j];
                end
            end
        end
    end

```

```

SB[1] := SB[1] + x[j]*b[i,j];
SB[2] := SB[2] + y[j]*b[i,j];
end;
for j:=1 to 2 do
begin
apoi:=R*T*bm[j]*(Vm[j]+bm[j]*(1+sqrt(2)))*(Vm[j]+bm[j]*(1-sqrt(2)));
apoi:= - 2*am[j]*Vm[j]*(SB[j]-bm[j])/apoi;
apoi:= apoi + ( 2*(SB[j]-bm[j])/( Vm[j]-bm[j] ));
sos:= ( Vm[j] + bm[j]*(1+sqrt(2)) )/( Vm[j] + bm[j]*(1-sqrt(2)) );
sos:= ln(sos)*( 2*am[j]*SB[j] - am[j]*bm[j] - 2*bm[j]*SA[j] );
sos:= sos/( 2*sqrt(2)*sqr(bm[j])*R*T );
sos := (P*Vm[j])/(R*T) - 1 + ln( Vd/(Vm[j]-bm[j]) ) + sos ;
LNFI[i,j] := sos + apoi;
if j=1 then FL[i] := X[i]*P*exp(LNFI[i,j])
else FV[i] := Y[i]*P*exp(LNFI[i,j]);
end;
end;
end;

Procedure CEF_ITERACOES;
var i : integer;
    FVFL : real;
begin
    CALCULA_ABC_EQ_CUBICA;
    ESTIMATIVA_INICIAL;
    Etapa_Local:=0;
    repeat
        PARAMETROS_MISTURA;
        Etapa_Local:=Etapa_Local + 1;
        for fase:=1 to 2 do
            CALCULA_VM(am[fase],bm[fase]);
            CALCULA_FUGACIDADE;
            FVFL:=0;
            for i:=1 to NC do
                FVFL:=FVFL + sqr( ln( fV[i]/fL[i] ) );
            if (Etapa_Local<200) and (FVFL > 1E-10) then
                NOVA_ESTIMATIVA;
            until (FVFL < 1E-10) or (Etapa_Local = 200);
        end;
    end;

Procedure CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO( NCH : byte);
var Pt : integer;
    SPTO1,SPTO2,SPTO : real;
begin
    ETA[1,2]:=Etha[NCH]; ETA[2,1]:=ETA[1,2];
    CSI[1,2]:=Chsi[NCH]; CSI[2,1]:=CSI[1,2];
    soma[NCH]:=0.0; Pt:=1;
    while Pt<=NPE do
    begin
        T:=Leitor[1,Pt];
        P:=Leitor[2,Pt];
        CEF_ITERACOES;//armazena Xc e Yc da substancia 2 para posterior exibicao
        Xcalc2[Pt]:=x[2];
        Ycalc2[Pt]:=y[2];
        apoi:=Leitor[3,Pt];
        sos:=Leitor[4,Pt];
        If etapa_Local=200 Then SPTO:=4

```

```

else
  begin
    if sos=10 then SPTO1:=0.0
    else
      begin
        if sos=1 then SPTO1:= sqr(1-Y[1])
        else
          begin
            SPTO1:= sqr ((Y[1]-sos)/(1-sos) ) + sqr(1-Y[1]/sos);
          end;
        end;
      if apoio=10 then SPTO2:=0.0
      else
        begin
          if apoio=0 then SPTO2:= sqr(X[1])
          else
            begin
              SPTO2:= sqr((X[1]-apoio)/(1-apoio)) + sqr(1-x[1]/apoio);
            end;
          end;
          if FOB=1 then SPTO:= SPTO1 + SPTO2;
          if FOB=2 then SPTO:= SPTO1;
        end;
        soma[NCH]:=soma[NCH] + SPTO; Pt:=Pt+1;
      end;
    end;
  end;

```

```

Procedure ORDENA_FUNCOES;
var i,j : integer;
begin
  for i:=1 to 2 do
    begin
      for j:=(i+1) to 3 do
        begin
          If soma[j]<soma[i] then
            begin
              Apoio:=soma[i]; soma[i]:=soma[j]; soma[j]:=apoio;
              Apoio:=Chsi[i]; Chsi[i]:=Chsi[j]; Chsi[j]:=apoio;
              Apoio:=Etha[i]; Etha[i]:=Etha[j]; Etha[j]:=apoio;
            end;
          end;
        end;
      end;
    end;
  end;

```

```

Procedure REFLEXAO;
begin
  Chsi[4]:= (Chsi[1]+Chsi[2])/2;
  Etha[4]:= (Etha[1]+Etha[2])/2;
  Chsi[5]:= Chsi[4] + ReAlfa*(Chsi[4]-Chsi[3]);
  Etha[5]:= Etha[4] + ReAlfa*(Etha[4]-Etha[3]);
  CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO(5);
end;

```

```

Procedure EXPANSAO;
begin
  Chsi[6]:= Chsi[4] + ExGama*(Chsi[5]-Chsi[4]);

```

```

    Etha[6]:= Etha[4] + ExGama*(Etha[5]-Etha[4]);
    CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO(6);
end;

Procedure CONTRACAO;
begin
    Etha[7]:= Etha[4] - ConBeta*(Etha[4]-Etha[3]);
    Chsi[7]:= Chsi[4] - ConBeta*(Chsi[4]-Chsi[3]);
    CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO(7);
end;

Procedure CALCULA_NOVOS_PONTOS;
var im : integer;
begin
    Chsi[2]:= (Chsi[1]+Chsi[2])/2;
    Chsi[3]:= (Chsi[3]+Chsi[1])/2;
    Etha[2]:= (Etha[1]+Etha[2])/2;
    Etha[3]:= (Etha[3]+Etha[1])/2;
    for im:=2 to 3 do
        CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO(im);
end;

Procedure ETAPAS_ITERATIVAS;
var im : integer;
begin
    etapa_global:=0;
    for im:=1 to 3 do
        CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO(im);
        ORDENA_FUNCOES;
        repeat
            etapa_global:=etapa_global+1;
            REFLEXAO;
            If soma[5]<soma[1] then
                begin
                    EXPANSAO;
                    If soma[6]<soma[1] then
                        begin
                            soma[3]:=soma[1];  soma[2]:=soma[5];  soma[1]:=soma[6];
                            Chsi[3]:=Chsi[1];  Chsi[2]:=Chsi[5];  Chsi[1]:=Chsi[6];
                            Etha[3]:=Etha[1];  Etha[2]:=Etha[5];  Etha[1]:=Etha[6];
                            ORDENA_FUNCOES;
                        end
                    else
                        begin
                            soma[3]:=soma[5]; Chsi[3]:=Chsi[5];  Etha[3]:=Etha[5];
                            ORDENA_FUNCOES;
                        end;
                    end
                end
            Else
                begin
                    If soma[5]>soma[2] then
                        begin
                            If soma[5]<soma[3] then
                                begin
                                    soma[3]:=soma[5]; Chsi[3]:=Chsi[5];  Etha[3]:=Etha[5];
                                end;
                            end;
                        end;
                    CONTRACAO;
                end;
        end;
    end;

```

```

If soma[7]>soma[3] the CALCULA_NOVOS_PONTOS
else
  begin
    soma[3]:=soma[7]; Chsi[3]:=Chsi[7]; Etha[3]:=Etha[7];
  end;
  ORDENA_FUNCOES;
end
else
begin
  soma[3]:=soma[2]; soma[2]:=soma[5]; Chsi[3]:=Chsi[2];
  Chsi[2]:=Chsi[5]; Etha[3]:=Etha[2]; Etha[2]:=Etha[5];
end;
end;
  precisao:=Abs((soma[3]-soma[1])/soma[3]);
Until precisao<des;
end;

procedure TFormAjuste.BotaoImprimirClick(Sender: TObject);
begin
  FormReport.QuickRep1.Preview;
end;

procedure TFormAjuste.BotaoNovoClick(Sender: TObject);
var i,j:integer;
begin
  for i:=1 to NPE do
    for j:=0 to 4 do
      begin
        StringGrid1.Cells[j,i]='';
      end;
      Edit1.Clear; Edit2.Clear; Edit3.Clear; Edit4.Clear;
      StringGrid1.RowCount:=2;
      NPE:=0;
end;

procedure TFormAjuste.Button1Click(Sender: TObject);
var i:integer;
begin
  if StringGrid1.RowCount>2 then
    for i := StringGrid1.RowCount-1 downto 1 do
      if (trim(StringGrid1.Cells[0,i])='') and
        (trim(StringGrid1.Cells[1,i])='') and
        (trim(StringGrid1.Cells[2,i])='') and
        (trim(StringGrid1.Cells[3,i])='') then
        StringGrid1.RowCount:=StringGrid1.RowCount-1;
      NPE:=StringGrid1.RowCount-1;
      FormParamAjuste.ShowModal;
end;

procedure TFormAjuste.Button2Click(Sender: TObject);
var i,j : integer;
begin
  if StringGrid1.RowCount>2 then
    for i := StringGrid1.RowCount-1 downto 1 do
      if (trim(StringGrid1.Cells[0,i])='') and
        (trim(StringGrid1.Cells[1,i])='') and

```

```

        (trim(StringGrid1.Cells[2,i])='') and
        (trim(StringGrid1.Cells[3,i])='') then
            StringGrid1.RowCount:=StringGrid1.RowCount-1;
NPE:=StringGrid1.RowCount-1;
for i := 1 to 4 do
    for j := 1 to NPE do
        begin
            try
                Leitor[i,j]:=StrToFloat(StringGrid1.Cells[i-1,j]);
            except
                ShowMessage('Há erro nos dados.');
```

end;

```

        end;
// inicio dos calculos
ETAPAS_ITERATIVAS;
// Resultados
Edit1.Text:=IntToStr(Etapa_global);
Edit2.Text:=FloatToStr(Etha[1]);
Edit3.Text:=FloatToStr(Chsi[1]);
Edit4.Text:=FloatToStr(Soma[1]);
end;

procedure TFormAjuste.Calcular1Click(Sender: TObject);
begin
    Button1.Click;
end;

procedure TFormAjuste.Definirparametros1Click(Sender: TObject);
begin
    Button2.Click;
end;

procedure TFormAjuste.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
begin
    if NPE>0 then
        if MessageDlg('Deseja gravar os dados antes de sair?',
            mtConfirmation,mbYesNo,0)=mrYes then
            Gravardados1.Click;
end;

procedure TFormAjuste.FormCreate(Sender: TObject);
var i,j : integer;
begin
    StringGrid1.Cells[0,0]:='    T (K)';
    StringGrid1.Cells[1,0]:='    P (bar)';
    StringGrid1.Cells[2,0]:='    Xexp(1)';
    StringGrid1.Cells[3,0]:='    Yexp(1)';
    Etha[1]:=0; Chsi[1]:=0; Pc[1]:=73.75; Tc[1]:=304.1;
    w[1]:=0.225; Pc[2]:=14.85; Tc[2]:=792.27; w[2]:=0.986;
    FOB:=1; TEQ:=2; DES:=1E-6; NPE:=0;
    for i:=1 to 4 do
        for j:=1 to 50 do
            Leitor[i,j]:=0;
    for i:=1 to 7 do
    begin
        Etha[i]:=0; Chsi[i]:=0; Soma[i]:=0;
    end;
end;
```

```

    for i:=1 to 2 do
    begin
        x[i]:=0; y[i]:=0;
        k[i]:=0; Xa[i]:=1;
        for j:=1 to 2 do
        begin
            a[i,j]:=0; b[i,j]:=0;
        end;
    end;
end;

procedure TFormAjuste.Carregardados1Click(Sender: TObject);
var i,l,c,inicial,final:integer;
    Linha:string;
    Arq:Textfile;
begin
    if OpenFileDialog1.Execute then
    begin
        Assignfile(Arq,OpenDialog1.FileName);
        Reset(Arq);
        Readln(Arq,Linha);
        l:=0;
        Repeat
            Readln(Arq,Linha);
            l:=l+1;
            c:=0;
            inicial:=1;
            for i := 1 to Length(Linha) do
            begin
                if c=3 then
                begin
                    final:=Length(Linha);
                    StringGrid1.Cells[c,l]:=Trim(Copy(Linha,inicial,final-inicial+1));
                end
                else
                if Linha[i]=';' then
                begin
                    final:=i-1;
                    StringGrid1.Cells[c,l]:=Trim(Copy(Linha,inicial,final-inicial+1));
                    c:=c+1;
                    inicial:=i+1;
                end;
            end;
        Until EOF(Arq);
        Closefile(Arq);
        NPE:=1;
        StringGrid1.RowCount:=NPE+1;
    end;
end;

procedure TFormAjuste.Gravardados1Click(Sender: TObject);
var i,j:integer;
    Linha:string;
    Arq:Textfile;
begin
    if StringGrid1.RowCount>2 then
        for i := StringGrid1.RowCount-1 downto 1 do

```



```

        if (trim(StringGrid1.Cells[0,i])='') and
           (trim(StringGrid1.Cells[1,i])='') and
           (trim(StringGrid1.Cells[2,i])='') and
           (trim(StringGrid1.Cells[3,i])='') then
            StringGrid1.RowCount:=StringGrid1.RowCount-1;
NPE:=StringGrid1.RowCount-1;
if SaveDialog1.Execute then
begin
    Assignfile(Arq,SaveDialog1.FileName+'.txt');
    Rewrite(Arq);
    Writeln(Arq,'T; P; Xe; Ye');
    for i := 1 to NPE do
    begin
        Linha:=StringGrid1.Cells[0,i];
        for j := 1 to 3 do
            Linha:=Linha+'; '+StringGrid1.Cells[j,i];
        Writeln(Arq,Linha);
    end;
    Closefile(Arq);
end;
end;

procedure TFormAjuste.Imprimirrelatrio1Click(Sender: TObject);
begin
    FormReport.QuickRep1.Preview;
end;

procedure TFormAjuste.Sair1Click(Sender: TObject);
begin
    Close;
end;

procedure TFormAjuste.StringGrid1KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
    if not (Key in ['0'..'9', DecimalSeparator, #13, #08]) then
    begin
        Beep;
        Key:=#0;
    end;
    if (trim(StringGrid1.Cells[0,StringGrid1.RowCount-1])<>'') or
       (trim(StringGrid1.Cells[1,StringGrid1.RowCount-1])<>'') or
       (trim(StringGrid1.Cells[2,StringGrid1.RowCount-1])<>'') or
       (trim(StringGrid1.Cells[3,StringGrid1.RowCount-1])<>'') then
        StringGrid1.RowCount:=StringGrid1.RowCount+1;
end;

end.

unit UnitParamAjuste;

interface

uses
    Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls,
    Forms,Dialogs, StdCtrls, ExtCtrls;

type

```

```
TFormParamAjuste = class (TForm)
  GroupBox1: TGroupBox;
  Edit1: TEdit;
  Edit2: TEdit;
  Label1: TLabel;
  Label2: TLabel;
  GroupBox2: TGroupBox;
  GroupBox3: TGroupBox;
  Edit3: TEdit;
  Edit4: TEdit;
  Edit5: TEdit;
  Label3: TLabel;
  Label4: TLabel;
  Label5: TLabel;
  GroupBox4: TGroupBox;
  Label7: TLabel;
  Label8: TLabel;
  Edit7: TEdit;
  Edit8: TEdit;
  RadioGroup1: TRadioGroup;
  RadioGroup2: TRadioGroup;
  GroupBox5: TGroupBox;
  Label9: TLabel;
  Edit9: TEdit;
  GroupBox6: TGroupBox;
  Label10: TLabel;
  Edit10: TEdit;
  Button1: TButton;
  Edit6: TEdit;
  Label6: TLabel;
  Edit11: TEdit;
  Label11: TLabel;
  Label12: TLabel;
  Edit12: TEdit;
  procedure Button1Click(Sender: TObject);
  procedure FormShow(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;

var
  FormParamAjuste: TFormParamAjuste;

implementation

{$R *.dfm}

uses UnitAjuste;

procedure TFormParamAjuste.Button1Click(Sender: TObject);
begin
  Etha[1]:=StrToFloat(Edit1.Text);
  Chsi[1]:=StrToFloat(Edit2.Text);
  Pc[1]:=StrToFloat(Edit3.Text);
  Tc[1]:=StrToFloat(Edit4.Text);
```

```
w[1]:=StrToFloat(Edit5.Text);
Pc[2]:=StrToFloat(Edit6.Text);
Tc[2]:=StrToFloat(Edit7.Text);
w[2]:=StrToFloat(Edit8.Text);
FOB:=RadioGroup1.ItemIndex+1;
TEQ:=RadioGroup2.ItemIndex+1;
DES:=StrToFloat(Edit9.Text);
NPE:=StrToInt(Edit10.Text);
Close;
end;

procedure TFormParamAjuste.FormShow(Sender: TObject);
begin
    Edit1.Text:=FloatToStr(Etha[1]);
    Edit2.Text:=FloatToStr(Chsi[1]);
    Edit3.Text:=FloatToStr(Pc[1]);
    Edit4.Text:=FloatToStr(Tc[1]);
    Edit5.Text:=FloatToStr(w[1]);
    Edit6.Text:=FloatToStr(Pc[2]);
    Edit7.Text:=FloatToStr(Tc[2]);
    Edit8.Text:=FloatToStr(w[2]);
    RadioGroup1.ItemIndex:=FOB-1;
    RadioGroup2.ItemIndex:=TEQ-1;
    Edit9.Text:=FloatToStr(DES);
    Edit10.Text:=IntToStr(NPE);
end;

end.
```