



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

**MARIA LUCIA MASSON**

**ESTUDO DA PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS ÓLEOS  
ESSENCIAIS DE LARANJA E LIMÃO E AROMA DE MAÇÃ EM  
DIÓXIDO DE CARBONO PRESSURIZADO.**

**Orientador: PROFa. Dra. MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES**

**PARECER**

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Maria Lucia Masson aprovada pela Comissão Julgadora em 01 de julho de 1999.

**Campinas-SP**

Campinas, 01 de julho de 1999

**Dezembro/1998**

  
Prof. Dra. Maria Angela de  
Almeida Meireles  
Presidente da Banca



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

**MARIA LUCIA MASSON**

**ESTUDO DA PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS ÓLEOS  
ESSENCIAIS DE LARANJA E DE LIMÃO E AROMA DE MAÇÃ EM  
DIÓXIDO DE CARBONO PRESSURIZADO.**

**Orientador: PROFa. Dra. MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES**

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

**Campinas - SP**

**Dezembro/1998**



0316114

|         |                                     |
|---------|-------------------------------------|
| U.      | BC                                  |
| N.      |                                     |
| V.      |                                     |
| TIPO BC | 38523                               |
| PO      | 229/99                              |
| C       | <input type="checkbox"/>            |
| X       | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO   | R\$ 11,00                           |
| DATA    | 25/08/99                            |
| N.º CDD |                                     |

CM-00125655-4

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

M388e

Masson, Maria Lucia

Estudo da predição da solubilidade dos óleos  
essenciais de laranja e de limão e aroma de maçã em  
dióxido de carbono pressurizado. / Maria Lucia  
Masson. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

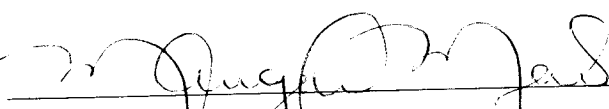
Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles.  
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.

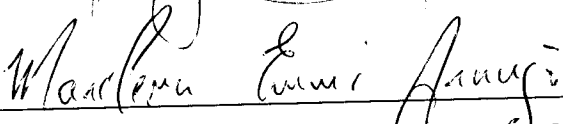
1. Solubilidade. 2. Dióxido de carbono. 3. Equação  
de estado. 4. Misturas. I. Meireles, Maria Angela de  
Almeida. II.. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

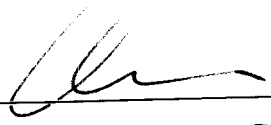
**ESTUDO DA PREDIÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DE  
LARANJA E LIMÃO E AROMA DE MAÇÃ EM DIÓXIDO DE CARBONO  
PRESSURIZADO.**

por  
**MARIA LUCIA MASSON**

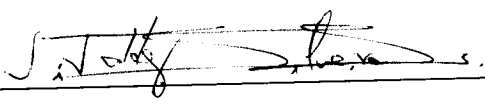
Tese aprovada em \_\_\_\_ de \_\_\_\_ de 1999.

  
\_\_\_\_\_  
**Professora Dra. MARIA ANGELA DE ALMEIDA MEIRELES**

  
\_\_\_\_\_  
**Professora Dra. MARILENA EMMI ARAÚJO**

  
\_\_\_\_\_  
**Professor Dr. ELIAS B. TAMBOURGI**

  
\_\_\_\_\_  
**Professor Dr. LUIZ ANTONIO VIOTTO**

  
\_\_\_\_\_  
**Professor Dr. VIVALDO SILVEIRA Jr.**

\_\_\_\_\_  
**Professora Dra. FERNANDA ELIZABETH X. MURR**

\_\_\_\_\_  
**Professor Dr. ANTONIO JOSÉ DE ALMEIDA MEIRELLES**

## **TESE DE DOUTORADO**

**AUTOR: Eng. Mestre Maria Lucia Masson**

**TÍTULO: Predição da solubilidade de misturas de componentes de óleos essenciais e aromas em Dióxido de Carbono pressurizado.**

**ORIENTADOR: Dra. Maria Angela de Almeida Meireles**

**Depto. de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - Novembro/1998**

---

### **RESUMO**

Os óleos essenciais de limão e laranja, são produtos de importância econômica para o Brasil e a sua obtenção com alta qualidade, é uma característica tecnológica de processo, altamente desejável. Procedimentos como a desterpenação dos óleos, aumentando sua estabilidade, também devem ser realizados com a mínima alteração nas características dos produtos. A extração e o fracionamento usando como solvente o dióxido de carbono supercrítico, vem sendo indicados, tendo em vista os resultados promissores relatados em bibliografia. Porém o estudo desta tecnologia, direcionada para os produtos mencionados, depende ainda da real concepção termodinâmica do processo, que possibilita o domínio tecnológico e a utilização racional de recursos. Neste sentido um método capaz de prever a solubilidade de um componente ou uma mistura no solvente supercrítico é fundamental para atingir os objetivos mencionados. Com este mesmo objetivo, diferentes pesquisadores tem proposto equações de estado e complexas regras de mistura, mas todas acabam sendo limitadas devido a fatores característicos dos diferentes componentes da mistura. Neste sentido é que neste trabalho se propôs a aplicação de uma metodologia simplificada para o cálculo da solubilidade, utilizando a equação de estado de Peng-Robinson, com a regra de mistura quadrática. Os dados de equilíbrio líquido-vapor são levados em consideração para efeito de cálculo, incluindo todos os componentes selecionados, e não são ignorados, como na maioria dos estudos envolvendo solventes supercríticos. Na ausência de dados experimentais de equilíbrio entre a maioria dos componentes integrantes dos óleos essenciais de laranja e limão e aroma de maçã, empregou-se o método UNIFAC para a predição destes a baixa pressão, obtendo assim parâmetros de interação binária para todos os binários que compõem a mistura. Estes resultados aplicados a regra de mistura quadrática na equação de estado de Peng-Robinson, apresentaram uma melhora

significativa na qualidade da equação para a predição da solubilidade dos componentes dos sistemas selecionados em dióxido de carbono pressurizado. Os resultados obtidos são comparados com dados experimentais de solubilidade obtidos para os óleos essenciais de limão e laranja e aroma de maçã.

---

Palavras chave: solubilidade, dióxido de carbono pressurizado, equação de estado, regra de mistura.

## **DOCTOR OF ENGINEERING THESIS**

**AUTHOR: Maria Lucia Masson Bac. Chem. Eng., Master of Chem. Technology.**

**TITLE: Solubility predictions of essential oils and aroma components in pressurized Carbon Dioxide.**

**SUPERVISOR: Maria Angela de Almeida Meireles, PhD**

**Dept. of Food Engineering - FEA - UNICAMP - November - 1998**

---

### **ABSTRACT**

The essential oils of lemon and orange, are products economic importance to Brazil and obtain these products with high quality, is a technological characteristic of process, highly desirable. Procedures as desterepenation of the oils, increasing its stability, should also be accomplished with the minimum alteration in the characteristics of the products. The extraction and fractionating methods using as solvent supercritical carbon dioxide, becomes being suitable, tends in view the promising results related in bibliography. Even so the study of this technology, addressed for the mentioned products, still depends on the real thermodynamic conception of the process, that facilitates the technological domain and the rational use of resources. In this sense a method capable to predict the solubility of a component or a mixture in the supercritical solvent is fundamental to reach the mentioned objectives. With this same objective, different researchers proposed equations of state and complex mixing rules, but ends up being limited due to characteristic factors of the different components of the mixture. In this work it was intend the application of a simplified methodology for the calculation of the solubility, using Peng-Robinson's equation of state, using quadratic rule of mixing. The data of liquid-vapor equilibrium are taken in consideration for calculation effect, including all the selected components, and they are not ignorated, as in most of the studies involving supercritical fluids. In the absence of experimental data of equilibrium among some components of the essential oils of lemon and orange and apple's aroma, UNIFAC method was used for the prediction of these same data in low pressure, obtaining binary parameters of interaction for all the binary in the composition of mixture. These results applied in the mixing rule and used in the Peng-Robinson's equation of state, presented a significant improvement in the quality of the equation for the prediction of the solubility of the components of elected systems in carbon

dioxide pressurized. The obtained results are compared with experimental data of solubility obtained for essential oil of lemon and orange, and apple's aroma.

---

**Keywords:** solubility, pressurized carbon dioxide pressurized, equation of state, mixing rules.

## **AGRADECIMENTOS**

- A Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles, pela orientação e incentivo neste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Fernando Cabral, pela colaboração na elaboração dos algoritmos computacionais.
- A Profa. Dra. Marilena Emmi Araújo pelo incentivo e colaboração nos trabalhos realizados .
- Aos professores Lucio Cardozo Filho, Sandra Ferreira pela colaboração em trabalhos realizados.
- A Alessandra Lopes de Oliveira e Mauro, pela amizade, apoio e colaboração em trabalhos.
- Aos colegas Eduardo, Jorge Alberto, Luíza , Marcelo, José Guilherme, Vera e todos que direta ou indiretamente me auxiliaram com apoio e companheirismo.
- Aos professores e funcionários da FEA pela contribuição para a realização deste trabalho.
- A FAPESP pelo apoio material e financeiro que permitem a evolução e manutenção do LASEFI – Laboratório de Separações Físicas da FEA.

*Dedico este trabalho a  
minha mãe e em memória de meu pai.*

# ÍNDICE

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>                                                             | <b>1</b>  |
| <b>CAPÍTULO 2:- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                  | <b>5</b>  |
| <b>2.1 INTRODUÇÃO</b>                                                                      | <b>5</b>  |
| <b>2.1. AROMA DE MAÇÃ.</b>                                                                 | <b>6</b>  |
| <b>2.2 ÓLEO DE LARANJA E DE LIMÃO.</b>                                                     | <b>11</b> |
| <b>2.3 EQUILÍBRIO DE FASES: MODELAGEM.</b>                                                 | <b>12</b> |
| <b>2.4 DADOS DE EQUILÍBRIO.</b>                                                            | <b>18</b> |
| <b>CAPÍTULO 3:- EQUILÍBRIO DE FASES - EQUAÇÕES</b>                                         | <b>22</b> |
| <b>3.1 EQUAÇÕES DE ESTADO –BREVE HISTÓRICO</b>                                             | <b>22</b> |
| <b>CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS</b>                                                     | <b>34</b> |
| <b>4.1 - MATERIAL.</b>                                                                     | <b>34</b> |
| <b>4.2 - METODOLOGIA ADOTADA PARA A OBTENÇÃO DOS DADOS</b><br><b>PSEUDO-EXPERIMENTAIS.</b> | <b>37</b> |
| <b>4.3 - PROPRIEDADES CRÍTICAS</b>                                                         | <b>38</b> |
| <b>4.4 - CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DOS COMPONENTES</b><br><b>PUROS.</b>                  | <b>39</b> |
| <b>4.5 - OBTENÇÃO DOS DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS.</b>                                      | <b>39</b> |
| <b>4.6 - AJUSTE DOS PARÂMETROS BINÁRIOS (<math>K_{AJ}</math> E <math>K_{BJ}</math>).</b>   | <b>40</b> |

|                                                                                                      |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 4.6.1 - PROGRAMA UNIFAC [SANDLER, 1989].                                                             | 40     |
| 4.6.2 - PROGRAMA COEFUGN.                                                                            | 42     |
| 4.6.3 PROGRAMA CPARTEST.                                                                             | 47     |
| 4.7 - EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR                                                                     | 48     |
| 4.7.1 - PROGRAMA PENGROB.BAS                                                                         | 48     |
| 4.8 - PROGRAMAS UTILIZADOS .                                                                         | 49     |
| 4.9 – CÁLCULO DA SOLUBILIDADE.                                                                       | 51     |
| 4.10 - ETAPAS DO TRABALHO.                                                                           | 51     |
| <br>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO                                                              | <br>53 |
| 5.1 - PROPRIEDADES CRÍTICAS E PRESSÃO DE VAPOR DOS COMPONENTES                                       | 53     |
| 5.2 - AVALIAÇÃO DO ALGORITMO UNIFAC NA PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR DOS SISTEMAS BINÁRIOS. | 55     |
| 5.3 - APLICAÇÃO DA METODOLOGIA UNIFAC PARA SISTEMAS TERNÁRIOS A BAIXA PRESSÃO                        | 59     |
| 5.4 - SOLUBILIDADE                                                                                   | 68     |
| 5.4.1 - SISTEMA ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA.                                                           | 68     |
| 5.4.2 - ÓLEO ESSENCIAL DE LIMÃO.                                                                     | 72     |
| 5.4.3 SOLUBILIDADE DO AROMA DE MAÇÃ EM CO <sub>2</sub> SUPERCRÍTICO.                                 | 75     |

|                                                                                                                                                                |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.</b>                                                                                                                                | <b>81</b>  |
| <b>CAPÍTULO 7 - BIBLIOGRAFIA .</b>                                                                                                                             | <b>87</b>  |
| <b>APÊNDICE A - CONJUNTOS DE DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS<br/>GERADOS PELO EMPREGO DO ALGORITMO UNIFAC, PARA<br/>CÁLCULO DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA.</b> | <b>95</b>  |
| <b>APÊNDICE B - ALGORITMOS EMPREGADOS</b>                                                                                                                      | <b>111</b> |
| <b>ANEXO A - FÓRMULAS ESTRUTURAIS</b>                                                                                                                          | <b>191</b> |
| <b>ANEXO B - MÉTODO SIMPLEX</b>                                                                                                                                | <b>199</b> |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 2.1 – Componentes voláteis produzidos pelas maçãs.                                                                             | 07 |
| Tabela 2.2 – Rendimento típico da maçã                                                                                                | 08 |
| Tabela 2.3 – Análise da torta de prensagem desidratada de maçã                                                                        | 09 |
| Tabela 2.4 – Retenção de aroma na casca da maçã e torta prensada de maçã desidratada por vários métodos.                              | 09 |
| Tabela 2.5 – Composição do aroma da casca de maçã, obtido por extração supercrítica com CO <sub>2</sub>                               | 11 |
| Tabela 4.1 – Composição do óleo essencial de laranja                                                                                  | 33 |
| Tabela 4.2 – Composição do óleo essencial de limão                                                                                    | 33 |
| Tabela 4.3 – Composição molar do aroma de maçã.                                                                                       | 34 |
| Tabela 5.1 - Propriedades críticas para os componentes dos sistemas em estudo-Geral                                                   | 53 |
| Tabela 5.2 - Propriedades críticas para os componentes dos sistemas - Álcoois                                                         | 54 |
| Tabela 5.3 - Propriedades críticas para os componentes dos sistemas Aldeídos                                                          | 54 |
| Tabela 5.4 - Propriedades críticas para os componentes dos sistemas – Éster                                                           | 54 |
| Tabela 5.5 - Propriedades críticas para os componentes dos sistemas – Terpenos e Sesquiterpenos                                       | 55 |
| Tabela 5.6 – Diferenças relativas entre os valores experimentais e preditos pelo UNIFAC, para a fase vapor                            | 60 |
| Tabela 5.7 – Sistemas estudados                                                                                                       | 65 |
| Tabela 5.8 – Parâmetros de interação binária, calculados para os binários que compõem o sistema ternário CO <sub>2</sub> -etanol-água | 65 |
| Tabela 5.9 – Parâmetros de interação binária para o sistema CO <sub>2</sub> -limoneno-citral                                          | 67 |

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 5.10 – Parâmetros de interação binária – óleo essencial de laranja                                                                        | 70 |
| Tabela 5.11 – Diferença calculada entre os valores de solubilidade do óleo de laranja em CO <sub>2</sub> supercrítico , experimental e calculada | 71 |
| Tabela 5.12 - Parâmetros de interação binária para os componentes do óleo essencial de limão                                                     | 73 |
| Tabela 5.13 – Composição da fase pesada do óleo de limão extraída com CO <sub>2</sub> supercrítico, calculada a 323,15 K e 97,5 bar.             | 73 |
| Tabela 5.14 – Composição da fase leve do óleo de limão extraída com CO <sub>2</sub> supercrítico, calculada a 323,15 K e 97,5 bar.               | 7  |
| Tabela 5.15 - Diferença calculada entre os valores de solubilidade do óleo de limão em CO <sub>2</sub> supercrítico, experimental e calculada.   | 76 |
| Tabela 5.16 – Parâmetros de interação binária entre os componentes do sistema aroma de maçã                                                      | 79 |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 4.1 - Fluxograma explicativo para o programa COEFUGN.PA                                                                                                                                                                                               | 46 |
| FIGURA 4.2 Sequência de ações na metodologia adotada                                                                                                                                                                                                         | 50 |
| FIGURA 5.1 Curva de equilíbrio para o sistema p-cimeno/ $\beta$ -pineno, a pressão de 1,0132 bar, apresentando dados experimentais [BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1993] e pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC                                                 | 57 |
| FIGURA 5.2 Curva de equilíbrio para o sistema $\alpha$ -pineno/limoneno, a pressão de 1,0132 bar, apresentando dados experimentais [BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989] e pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC.                                                | 58 |
| FIGURA 5.3 Curva Temperatura versus fração molar de $\beta$ -pineno equilíbrio para o sistema $\beta$ -pineno/limoneno, a pressão de 1,0132 bar, apresentando dados experimentais [BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1993] e pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC. | 59 |
| FIGURA 5.4 Curva temperatura versus fração molar de metil-propanoato, para dados isobáricos (P=1,0132 bar), para o sistema metil-propanoato/2-propanol, apresentando dados experimentais [KIM, YOON & LEE, 1994], e dados preditos pelo UNIFAC.              | 61 |
| FIGURA 5.5 Curva temperatura versus fração molar de n-butanol, para dados isobáricos (P= 0,30 bar), para o sistema n-butanol/2-metil,1-butanol, apresentando dados experimentais [TAMIR & WISNIAK, 1975], e dados preditos pelo UNIFAC.                      | 61 |
| FIGURA 5.6 Curva temperatura versus fração molar de n-butanol, para dados isobáricos (P= 1 bar), para o sistema n-butanol/2-metil,1-butanol, apresentando dados experimentais [TAMIR & WISNIAK, 1975], e dados preditos pelo UNIFAC.                         | 62 |
| FIGURA 5.7.a Curva temperatura versus fração molar de butil-metanoato, para o sistema etanol/butil-metanoato com dados isobáricos (P=1,0132 bar), apresentando dados experimentais [GONZALES & ORTEGA, 1995], e dados preditos pelo UNIFAC.                  | 62 |
| FIGURA 5.7.b Curva temperatura versus fração molar de butil - etanoato, para o sistema etanol/butil-etanoato com dados isobáricos (P=1,0132 bar), apresentando dados experimentais, [GONZALES & ORTEGA, 1995] e dados preditos pelo UNIFAC.                  | 63 |

FIGURA 5.7.c Curva temperatura versus fração molar de butil-propanoato, para o sistema etanol/butil-propanoato com dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), apresentando dados experimentais [GONZALES & ORTEGA, 1995] e dados preditos pelo UNIFAC.

63

FIGURA 5.7.d Curva temperatura versus fração molar de butil-butanoato, para o sistema etanol/butil-butanoato com dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), apresentando dados experimentais [GONZALES & ORTEGA, 1995] e dados preditos pelo UNIFAC.

64

FIGURA 5.8 Diagrama fração molar da fase pesada x fração molar da fase leve para o sistema  $\text{CO}_2$ -etanol-água, na temperatura de 373 K e pressão de 99,05 bar, apresentando dados experimentais, dados calculados por: equação de Peng-Robinson, com um parâmetro de interação binária, equação de Peng-Robinson com dois parâmetros de interação binária, e UNIFAC.

FIGURA 5.9 Diagrama de equilíbrio fração molar da fase leve x fração molar da fase pesada para o sistema  $\text{CO}_2$  - etanol - água, na temperatura de 383 K e pressão de 99,05 bar, apresentando dados experimentais, dados calculados por: dados calculados por: equação de Peng-Robinson, com um parâmetro de interação binária, equação de Peng-Robinson com dois parâmetros de interação binária, e UNIFAC.

71

FIGURA 5.10 Diagrama Pressão-Fração molar de  $\text{CO}_2$  calculado com a equação de Peng Robinson para o sistema  $\text{CO}_2$ -limoneno-citral, na temperatura de 323,2 K, com parâmetros de interação binária para os sistemas que contém somente o  $\text{CO}_2$ , e com parâmetros para todos os sistemas binários que fazem parte do sistema em questão e apresentando dados de experimentais de equilíbrio .

72

FIGURA 5.11 Curva de solubilidade para o sistema óleo essencial de laranja, calculada na temperatura de 308,15 K, com dados experimentais obtidos por SANTANA [1996], solubilidade calculada com parâmetros  $\text{CO}_2$  - comp. (i),  $\text{CO}_2$  - comp.(I) e limoneno - comp (i), e  $\text{CO}_2$  - comp (i), limoneno - comp (i) e  $\alpha$ -pineno - comp (i).

71

FIGURA 5.12 Curva de solubilidade para o sistema óleo essencial de limão, calculada nas temperaturas de 323,15 K, 333,15 K e 353,55 K com dados experimentais, 323,15 K, 333,25 K e 353,55 K.

74

FIGURA 5.13 Solubilidade do etanol em  $\text{CO}_2$  supercrítico na temperatura de 323,15 K: dados experimentais; dados calculados com a equação de estado de Peng-Robinson, com dois parâmetros de interação.

76

FIGURA 5.14 Solubilidade do butanol em CO<sub>2</sub> supercrítico na temperatura de 323,15 K : dados experimentais; dados calculados com a equação de estado de Peng-Robinson, com dois parâmetros de interação.

77

FIGURA 5.15 Solubilidade do propanol em CO<sub>2</sub> supercrítico na temperatura de 323,15 K : dados experimentais; dados calculados com a equação de estado de Peng-Robinson, com dois parâmetros de interação.

77

FIGURA 5.16 – Curvas de solubilidade para o aroma de maçã extraído com CO<sub>2</sub> supercrítico na pressão de 70 bar e temperatura de 298,15 K, calculadas para o sistema empregando os parâmetros de interação binária para os binários CO<sub>2</sub>/comp(i) e butanol/comp(i); CO<sub>2</sub>/comp(i), butanol/comp(i) e propanol/comp(i); CO<sub>2</sub>/comp(i), butanol/comp(i), propanol/comp(i) e pentanol/comp(i) e dados experimentais.

79

# Nomenclatura

|       |                                                                               |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $l$   | Parâmetro da método UNIQUAC: $l = (r_i - q_i)z/2 - (r_i - 1)$                 |
| $q$   | Parâmetro de área superficial da molécula no método UNIQUAC                   |
| $r$   | Parâmetro de volume da molécula no método UNIQUAC                             |
| $z$   | Número médio de coordenação do método UNIQUAC                                 |
| $f$   | Fugacidade                                                                    |
| $x$   | Fração molar da fase pesada.                                                  |
| $y$   | Fração molar da fase leve.                                                    |
| $Q$   | Parâmetro funcional de grupo para a área superficial.                         |
| $R$   | Parâmetro funcional de grupo para o volume.                                   |
| $G$   | energia de Gibbs                                                              |
| $a$   | parâmetro de atração da equação de estado.                                    |
| $b$   | parâmetro de repulsão da equação de estado.                                   |
| $A$   | $(a/bRT)\ln((v+b)/v)$                                                         |
| $K$   | parâmetro de interação binária.                                               |
| $P$   | Pressão, em bars.                                                             |
| $R$   | Constante ideal dos gases, $8,314 \times 10^{-2}$ bar m <sup>3</sup> /kmol K. |
| $T$   | Temperatura absoluta, em K.                                                   |
| $V$   | Volume molar, em m <sup>3</sup> /kmol.                                        |
| $Z$   | fator de compressibilidade da mistura.                                        |
| $Z_i$ | fator de compressibilidade do componente $i$ puro.                            |

### Subscritos.

|      |                                              |
|------|----------------------------------------------|
| a, b | Parâmetros de mistura das equações de estado |
| i, j | Componente i ou j.                           |
| 0    | Propriedade à pressão zero.                  |
| m, n | Grupos para o método UNIFAC                  |
| C    | Refere-se a propriedades críticas.           |
| R    | Refere-se a propriedades reduzidas.          |

### Sobrescritos.

|   |                                                         |
|---|---------------------------------------------------------|
| L | refere-se à fase líquida.                               |
| V | refere-se à fase vapor.                                 |
| e | valores experimentais.                                  |
| C | refere-se a valores combinatoriais para o método UNIFAC |
| R | Refere-se a valores residuais para o método UNIFAC      |
| E | refere-se a energia livre                               |
| c | valores calculados.                                     |

## Letras gregas

|                 |                                                                                                            |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\vartheta$     | Fração de volume da espécie i na mistura para o método UNIQUAC.                                            |
| $\tau$          | Parâmetros ajustáveis no método UNIQUAC.                                                                   |
| $\theta$        | Fração de área da espécie i na mistura para o método UNIQUAC.                                              |
| $\eta$          | $= \frac{a_i}{b_i RT}$                                                                                     |
| $\Gamma$        | Contribuição residual para o cálculo do coeficiente de atividade no método UNIFAC                          |
| $\upsilon$      | Número de grupos de uma espécie para o método UNIFAC.                                                      |
| $\Theta$        | Fração da área superficial do grupo m                                                                      |
| $\psi$          | Parâmetro médio da energia de interação entre grupos e de todos os grupos na mistura para o método UNIFAC. |
| $\chi$          | Fração molar do grupo na mistura, para o método UNIFAC                                                     |
| $\omega$        | Fator acêntrico.                                                                                           |
| $\gamma^\infty$ | coeficiente de atividade a diluição infinita.                                                              |
| $\gamma$        | coeficiente de atividade.                                                                                  |
| $\varphi$       | coeficiente de fugacidade.                                                                                 |
| $\varphi^*$     | coeficiente de fugacidade do componente puro.                                                              |
| $\alpha(T_r)$   | parte dependente da temperatura do parâmetro a.                                                            |

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O crescente interesse na aplicação de fluidos supercríticos em processos de separação, modificação de propriedades físicas e reações, tem correspondente crescimento na necessidade de conhecimento sobre o comportamento de fase das misturas binárias e multicomponentes. . A extração com fluidos supercríticos aplicada a alimentos tem sido uma das áreas que mais se desenvolveu entre as tecnologias de fracionamento e separação, nos últimos trinta anos, incluindo constituintes de resinas e especiarias (HUBERT & VITZTHUM, 1978; FERREIRA, MEIRELES & CABRAL, 1993). Porém, dados experimentalmente medidos, de equilíbrio e/ou solubilidade, não estão disponíveis para a maioria das misturas de interesse e os dados existentes para muitos sistemas estão limitados a uma faixa estreita de concentração. Estimar a solubilidade de uma substância ou de misturas em fluidos supercríticos é a chave para a avaliação de várias aplicações de fluidos supercríticos. Pesquisas sobre métodos preditivos são contínuas, e para estes as propriedades físicas do solvente, soluto e a seleção de uma equação de estado adequada são necessários. Formas mais simples de equações de estado não são efetivas na descrição de fluidos a alta pressão. As equações de Peng-Robinson e Redlich-Kwong, são usadas com sucesso para esta finalidade, por incorporarem termos dependentes da temperatura. Para a utilização bem sucedida da equação a misturas, é essencial a seleção de regras de mistura próprias e parâmetros de interação binária.

Quando trabalha-se com fracionamento de misturas a altas pressões, como na extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, o número de parâmetros binários utilizados nas regras de mistura é limitado pela disponibilidade de dados experimentais de equilíbrio a alta pressão, para os componentes formadores dos sistemas. Procura-se contornar este problema quando aplicam-se equações de estado, atribuindo-se aos parâmetros de interação binária, valores iguais a zero quando os dados experimentais não são conhecidos, ou valores semelhantes aos obtidos para substâncias com estruturas semelhantes aquelas que compõem o sistema

(por exemplo, limoneno e  $\alpha$ -pineno). Entretanto o erro pode ser grande o suficiente para comprometer os resultados. Um outro aspecto surge quando utiliza-se esta mesma simplificação, ao determinar a composição da fase pesada, que resulta não satisfatória, devido ao fato de o solvente, geralmente o  $\text{CO}_2$ , estar presente em altas concentrações na fase leve, o qual influirá no cálculo da composição da fase leve. Deste modo a predição do equilíbrio para a fase leve e, portanto, da solubilidade dos componentes no  $\text{CO}_2$ , em alguns casos, não sofre em grande extensão pela falta de dados de equilíbrio entre os componentes da mistura, porém a representação para a fase pesada não é satisfatória.

Nos últimos dez anos, o desenvolvimento de correlações para componentes puros e regras de mistura, tem permitido resultados com melhores representações para misturas complexas, incluindo componentes polares. Os métodos de contribuição de grupo também tem sido utilizados em regras de mistura nas equações de estado cúbicas, incorporando o excesso de energia livre de Gibbs, expresso por modelos como o UNIQUAC, ASOG, ou UNIFAC. Entretanto, devido a problemas na utilização destes métodos a altas pressões, e a inconsistências termodinâmicas e matemáticas na determinação do volume molar para as equações de estado cúbicas, ocorrem limitações na aplicação. Uma das primeiras regras de mistura deste tipo, foi a de HURON & VIDAL (1979), calculando o excesso de energia livre de Gibbs a pressão infinita em modelos, desenvolvidos para baixas pressões. Em trabalhos subsequentes, MOLLERUP [1986], SCWARTZENTRUBER *et al* [1986], SCWARTZENTRUBER & RENON [1989] e HEIDEMANN & KOKAL [1990], utilizaram para o cálculo do excesso de energia livre de Gibbs a pressão de referência zero, onde a equação de estado torna-se quadrática, e uma solução simples existe [PRIVIDAL *et al*, 1992]. A maioria destes desenvolvimentos tem contribuído para a melhoria nas predições, mas à custa de simplicidade, e portanto, do tempo de computação, e algumas vezes da consistência termodinâmica, especialmente quando é usado o método UNIFAC. A regra de mistura deste tipo, apresenta-se como uma equação para o excesso de energia livre de Gibbs em função do volume molar da mistura (considerado função implícita da pressão); o volume molar tem de ser determinado pela solução da equação de estado, cujos parâmetros são por sua vez dependentes do excesso de energia livre de Gibbs. O método

aplicado com rigor, conduz a um conjunto complexo de equações implícitas, porém a principal desvantagem é a inconsistência no modelo da equação de estado cúbica, devido às restrições dos métodos que como o UNIFAC são utilizados somente para a fase líquida e a baixas pressões. Como a equação de estado é forçada a reproduzir o comportamento termodinâmico de acordo com o UNIFAC em ambas as fases, os coeficientes de fugacidade da fase vapor calculados poderão ser inconsistentes, pois torna-se necessário usar um volume “tipo-líquido” para calcular as propriedades da fase vapor, valor que é escolhido de uma forma arbitrária [SCHWARTZENTRUBER & RENON, 1989; SCHWARTZENTRUBER *et al*, 1986].

Novamente, a ausência de dados de equilíbrio a alta pressão para os componentes de misturas como os aromas e óleos essenciais, torna a predição do equilíbrio líquido-vapor difícil, quando utilizam-se regras de mistura convencionais, pois o número de parâmetros binários necessários para uma descrição termodinâmica correta é muito maior do que o disponível. Deste modo a predição do equilíbrio para a fase leve e portanto da solubilidade dos componentes no CO<sub>2</sub>, em alguns casos, não sofre em grande extensão pela falta de dados de equilíbrio entre os componentes da mistura, porém a representação para a fase pesada não é satisfatória. Devido à dificuldades na obtenção dos dados de equilíbrio experimentais para componentes dos óleos essenciais e aromas entre si, como limoneno, verbenol e outros a alta pressão, devido a problemas nas medições destes dados (como quantidades muito pequenas para obtenção de medidas precisas na fase leve), ou decomposição dos componentes da mistura quando próximas a seus pontos críticos. O objetivo geralmente, é trabalhar com sistemas multicomponentes reais o que possibilita que obtenham-se resultados mais reais, permitindo, inclusive, avaliar as regras de mistura desenvolvidas.

Neste trabalho, propõe-se o estudo do equilíbrio de fases para sistemas, incluindo os óleos essenciais e aromas, obtidos com a extração com dióxido de carbono supercrítico, especialmente os de maçã, laranja e limão. A metodologia empregada para esta finalidade, será a utilização de equações de estado com parâmetros de interação binária, obtidos com dados de equilíbrio a baixa pressão e/ou a alta pressão, pois a dependência destes

parâmetros em relação à pressão não é acentuada. Para esta finalidade utilizam-se parâmetros binários do método de contribuição de grupo UNIFAC, que é mais adequado para a predição do equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido a baixa pressão e através de uma correlação entre este modelos e a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, calcular os parâmetros de interação binária para esta equação.

## **CAPÍTULO 2:- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Introdução**

Embora a habilidade de fluidos de supercríticos (SCFs) dissolver sólidos não-voláteis seja conhecida por mais de um século, o interesse pela exploração comercial só aconteceu nos últimos vinte anos. Este interesse foi motivado durante a recente década de 1970 devido a preocupações sobre custos de energia e pela idéia (incorreta) de que separações que usam solventes supercríticos poderiam ser alternativas energeticamente mais atraentes que a destilação e extração líquida. A capacidade dos fluidos supercríticos substituírem solventes industriais tóxicos, a habilidade de extrair materiais novos a condições moderadas e a possibilidade de afinação das características solventes para reações altamente específicas ou separações são as considerações principais que estão sob interesse industrial e científico a respeito de fluidos supercríticos.

A extração supercrítica está bem estabelecida, exemplos são a decafeinação de café com CO<sub>2</sub> supercrítico, processo empregado pela General Food e o processo para separar os componentes da fração pesada de petróleo utilizando pentano supercrítico. Vale ressaltar ainda a contribuição na extração de biomoléculas, onde trabalha-se com soluções diluídas, para as quais o CO<sub>2</sub> sub-crítico, apresentou características muito vantajosas, sendo empregado para a extração de surfactanas, após 1980 [ADAMSKY & BECKMAN, 1994]. O processo de formulações farmacêuticas termo-sensíveis que se beneficiam das temperaturas operacionais moderadas (normalmente com CO<sub>2</sub>) e a recuperação de um produto puro que não requer nenhuma separação adicional para o solvente.

Um fluido é supercrítico quando sua temperatura e pressão são mais altas que o seu ponto crítico estimado ( $T_c$ ,  $P_c$ ). A maioria das aplicações interessantes de SCFs acontecem usando os seguintes limites:  $1 < T/T_c < 1,1$  e  $1 < P/P_c < 2$ . A estas condições, o fluido existe como uma única fase que tem algumas propriedades vantajosas de líquido e gás ao mesmo tempo: tem densidade

suficiente para apresentar poder solvente apreciável; a difusividade de solutos em SCFs é mais alta que em líquidos, e a viscosidade de SCFs é mais baixa, o que facilita o transporte de massa. Finalmente, por causa da compressibilidade alta de fluidos próximo ao ponto crítico, a densidade e poder solvente podem ser afinados sensivelmente por mudanças pequenas em pressão. A propriedade mais interessante para o processo de extração supercrítica é a seletividade do solvente em relação a um composto específico. O solvente mais utilizado é o dióxido de carbono, cujas propriedades o tornam ideal para estas aplicações, por não ser explosivo, caro ou tóxico, sendo abundante na natureza e facilmente separável das substâncias extraídas. A polaridade do dióxido de carbono pode ser classificada entre a do dicloro-metano e éter etílico, portanto, compostos apolares como gorduras, óleos e determinados componentes dos aromas como os terpenos, dissolvem-se em pequenas quantidades. Componentes de peso molecular menor que gorduras e óleos, com polaridade média, como a cafeína, nicotina, colesterol e álcoois apresentam maior grau de solubilidade [HIERRO & SANTA MARIA, 1992].

## **2.1. Aroma de maçã.**

O interesse na extração de óleos essenciais e aromas cresce a cada dia, na medida em que as exigências dos consumidores, leva a indústria a buscar novos e melhores produtos. Porém a própria delicadeza e complexidade da mistura que forma os aromas e óleos essenciais, sua sensibilidade e mudanças quando submetidos a diferentes condições de temperatura, umidade e luz, são características que transformaram processos considerados inicialmente inviáveis técnica e economicamente, em opções atrativas. Para exemplificar, tome-se como exemplo um dos sistemas em estudo - o aroma de maçã, sua constituição, e reações quando submetido a diferentes processamentos empregados industrialmente: extração por solventes para obtenção do aroma, alterações devido a oxidação de seus componentes durante os processos de extração do suco, alterações térmicas da composição do aroma, quando submetido a processamentos térmicos. DIMICK & HOSKIN, [1983], são autores de uma revisão onde relacionam dados sobre os índices de qualidade e aroma pós-colheita, contribuição da casca para o aroma, avaliação sensorial, efeitos de armazenamento, desidratação e métodos de extração do aroma de maçã. A complexidade do processo inicia pela própria composição do aroma, como podemos constatar

pela Tabela 2.1. Nesta tabela estão listados alguns dos componentes do aroma, incluindo as lactonas, éteres, ácidos e bases; o número de componentes pode exceder a duzentos.

**Tabela 2.1-** Componentes voláteis produzidos pelas maçãs.

| Álcoois                  | Aldeídos        | Cetonas           | Ácidos esterificados |
|--------------------------|-----------------|-------------------|----------------------|
| Etanol                   | Acetaldeído     | Acetona           | Etil-acetato         |
| D-2-Metilbutan-1-ol      | n-Butanal       | Etil-metil-cetona | n-Butil-acetato      |
| 2-Metilpropan-1-ol       | Propanal        |                   | n-Hexil-acetato      |
| Metanol                  | Isobutanal      |                   | n-Heptil-acetato     |
| Isopropanol              | Isovaleraldeído |                   | Etil n-propionato    |
| C <sub>6</sub> - Álcoois | n-Hexanal       |                   | Etil-2-metilbutirato |

Fonte: DIMICK, P.S. & HOSKIN, J.C. [1981].

Estudos sobre a retenção de voláteis que compõem a fração do aroma de maçã solúvel no suco foram realizados utilizando a extração com Freon 114 (extração de 38% dos ésteres), éter (19% dos ésteres), iso-pentano e CO<sub>2</sub>, por SCHULTZ & RANDALL., [1970].

Os coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) dos componentes de aromas, de várias séries químicas, foram medidos em modelos de sistemas alimentares (água/carboidratos, água/polietileno-glicol) a concentrações determinadas de vários solutos. Os resultados experimentais obtidos por SORRENTINO, VOILLEY & RICHON, [1986] foram usados para determinar os parâmetros de contribuição de grupo de modelos termodinâmicos. As capacidades preditivas das equações obtidas mostraram uma precisão boa (8% de desvio médio).

Os coeficientes de atividade a diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) de vários álcoois, aldeídos e ésteres, considerados como principais componentes do aroma de maçã, foram medidos em modelos de soluções alimentícias contendo glucose, frutose, sacarose e ácido málico. As medidas foram realizadas pelo método de diluição exponencial, a temperaturas entre 25°C e 68°C. Os dados experimentais foram correlacionados com o modelo de Wilson com um parâmetro. Os resultados revelaram que os valores dos coeficientes de atividade a diluição infinita para uma série homóloga aumenta com o comprimento da cadeia carbônica. Estes valores para álcoois e ésteres de baixo peso molecular, aumentam com a temperatura, enquanto que para componentes mais

pesados decresce ou permanece praticamente constante. A presença de solutos do suco de maçã aumenta os coeficientes de atividade da maioria dos componentes do aroma estudado [CARELLI, CRASPIE & LOZANO, 1991].

A polpa de maçã é um produto primário do processamento industrial da maçã. A pele, centros, e sementes procedentes das operações do processamento, são usualmente maceradas para obtenção do suco, deixando como sub-produto potencialmente utilizável, a torta resultante da prensagem. Esta torta é frequentemente usada como ingrediente na alimentação animal; além do que, seu alto teor de pectina a torna uma matéria-prima possível de ser utilizada para a manufatura de pectina, um processo comumente utilizado na Europa. Entretanto em países como o Brasil, a existência de grandes quantidades de resíduos provenientes da industrialização de frutas cítricas, torna esta utilização não econômica. A quantidade de pele e centro produzida no processamento varia consideravelmente, dependendo da maturidade, tamanho e qualidade da maçã, bem como das condições de processamento. Considera-se que 27% da maçã é removida nas operações de retirada da pele e do centro, sendo que esta percentagem pode chegar até 40% (Tabela 2.2).

**TABELA 2.2 - Rendimento típico da maçã.**

| Item                             | Peso (kg) |
|----------------------------------|-----------|
| Maçãs (inteiras)                 | 103,75    |
| Polpa                            | 59,87     |
| Cascas                           | 21,55     |
| Centros (40% do total de cascas) | 8,62      |
| Suco proveniente das cascas      | 12,93     |
| Cascas em pó                     | 0,68      |

Fonte: BOMBEN *et al.*, [1971].

Esta polpa apresenta 75% em água e algumas propriedades que a tornam potencialmente utilizável na indústria de alimentos são [BOMBEN *et al.*, 1971]:

- a pele contém a maior concentração do aroma;
- existem evidências de que a pele contém mais nutrientes, como a vitamina C, do que a polpa;
- o alto teor de pectina na pele (Tabela 2.3) a torna adequada como agente espessante.

**TABELA 2.3-** Análise da torta de prensagem desidratada de maçã.

| Constituinte                 | % em peso |
|------------------------------|-----------|
| Sólidos totais               | 96,7      |
| Açúcares totais              | 30,4      |
| Açúcares redutores           | 19,4      |
| pectina (ácido anidrouônico) | 23,0      |
| Gordura (extrato com éter)   | 6,8       |
| Proteína                     | 4,4       |
| Fibra crua                   | 15,2      |
| Cinzas                       | 1,4       |

Fonte: BOMBEN *et al* [1971].

A Tabela 2.4 apresenta os dados a respeito da retenção de aroma na casca da maçã submetida a diferentes métodos de secagem [BOMBEN *et al*, 1971].

**TABELA 2.4 -** Retenção do aroma na casca da maçã e torta prensada de maçã desidratada por vários métodos.

| Método de secagem e material                                  | Temperatura do processo (°C) | Tempo de residência (min) | % do aroma retido. |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------|
| Secagem em tambor da torta de prensagem.                      | 148,9                        | 0,7                       | -                  |
| Secagem em corrente de ar da torta de prensagem               | 93,3                         | 90,0                      | 4                  |
| Secagem das cascas em tambor.                                 | 148,9                        | 0,7                       | 4                  |
| Secagem em corrente de ar da casca.                           | 93,3                         | 60,0                      | 4                  |
| Secagem ao ar da casca após imersão em solução a 2% dextrina. | 60                           | 90,0                      | 7                  |
| Secagem ao ar da pele após imersão em sol. a 2% de dextrina.  | 60                           | 90,0                      | 6                  |
| Liofilização da casca.                                        | 43,3                         | (18 horas)                | 21                 |
| Secagem em tambor da torta de prensagem com adição de aroma.  | -                            | -                         | 74                 |

Fonte: BOMBEN *et al* [1971].

Pesquisadores tem atuado na área da extração do aroma de maçã, através de extração líquido-líquido, extração por solventes [SCHULTZ & RANDAL, 1970]. A extração com dióxido de carbono líquido [SCHULTZ & RANDAL, 1970] ou supercrítico [BUNDSCHUH *et al*, 1988], é bastante recente.

Para a obtenção de extrato concentrado de componentes do aroma a partir de sucos de maçã, pera e laranja, e extrato de café, SCHULTZ & RANDAL [1970] utilizaram o dióxido de carbono líquido, por ser seletivo para estes componentes e ser virtualmente insolúvel para açúcares, ácidos, sais, amino-ácidos, óleos e água. Os extratos foram comparáveis aos aromas originais. As extrações foram realizadas em um equipamento com um único estágio, a temperatura ambiente (25°C) e 67,63 bar. A distribuição dos álcoois e ésteres entre o dióxido de carbono líquido e a água foram medidos. Constataram que, dentro de cada série homóloga existe uma relação aproximadamente semi-logarítmica entre o coeficiente de distribuição dos componentes nas duas fases e o número de átomos de carbono.

O isolamento de componentes do aroma da casca da maçã foi realizado com o fracionamento do extrato em duas frações, por BUNDSCHUH, TYLLA, BAUMANN & GIER SCHNER [1988], desenvolvendo um novo processo de separação e a composição do extrato obtido encontra-se na Tabela 2.5.

**TABELA 2.5** - Composição do aroma da casca de maçã, obtido por extração supercrítica com CO<sub>2</sub>.

| Substância          | Extração a 70 bar/25°C<br>(µg/kg) | Extração a 100 bar/25°C<br>(µg/kg) |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| Propanol            | 164                               | 208                                |
| Iso butanol         | 125                               | 168                                |
| Butanol             | 1694                              | 1804                               |
| 2-Pentanol          | 50                                | 49                                 |
| Álcool amílico      | 65                                | 107                                |
| Capronaldeido       | 1829                              | 1773                               |
| Butilacetato        | 289                               | 311                                |
| Trans-2-Hexenal     | 1082                              | 1003                               |
| Hexanol             | 1406                              | 1251                               |
| Isoamilacetato      | 97                                | 79                                 |
| Propion-butil-ester | 8                                 | 5                                  |
| Butil-butirato      | 164                               | 116                                |
| Hexilacetato        | 1358                              | 1107                               |
| Octanol             | 151                               | 124                                |
| 2-Nonanol           | 4                                 | 4                                  |
| Hexil-propionato    | 101                               | 86                                 |
| Butil-hexanoato     | 2992                              | 2985                               |
| Anisol              | 43                                | 37                                 |

Fonte: BUNDSCHUH, BERGNER & EDELHÄUSER [1988].

O fracionamento foi realizado em um único separador (usualmente é feito em dois separadores). Considerando o rendimento em aroma e o custo do processo, as condições ótimas de extração são 70 bar e 25°C. A partir de maçãs da variedade *Jonagold*, obtiveram um rendimento de 1,5 g/kg de um óleo aromático com odor intenso, uma solução dos componentes do aroma em lipídeos. Determinaram o rendimento do extrato como função do fluxo de solvente e solvente alimentado; o consumo de solvente foi calculado. A interpretação das curvas de extração levou os autores à hipótese de que os componentes do aroma estão associados à membranas lipídicas na célula.

## **2.2 Óleo de laranja e de limão.**

O primeiro sub-produto da indústria de sucos cítricos foi o óleo de laranja, sendo o processo de recuperação já praticado antes da década de 40. O óleo das frutas cítricas está localizado nas glândulas que possuem de 0,4 a 0,6 mm de diâmetro localizadas sob a camada externa da fruta denominada flavedo. As substâncias que compõem este óleo são terpenos, sesquiterpenos, aldeídos, álcoois, ésteres e esteróis. MARQUES [1997], estudou a desterpenação do óleo essencial de laranja *Citrus sinensis*. Na Tabela 2.6, pode-se enumerar qualitativa e quantitativamente os principais constituintes do óleo essencial de laranja.

O processo de obtenção mais comum do óleo essencial de laranja e de limão é o de destilação, o que torna seus componentes mais suscetíveis à oxidação, rearranjos estruturais, hidratação, reações catalisadas por ácidos e oxidação pelo oxigênio do ar ou dissolvido [SHAW & COLEMAN, 1972].

A extração de óleos essenciais cítricos com dióxido de carbono supercrítico, foi objeto de estudo para numerosos trabalhos. CALAME & STEINER [1982] aplicaram a tecnologia para a extração do óleo essencial da casca de limão; COPPELLA & BARTON [1987], estudaram o equilíbrio líquido-vapor da mistura óleo de limão e dióxido de carbono a pressões na faixa de 40 - 90 kgf/cm<sup>2</sup> e temperaturas entre 30 e 40°C.

**Tabela 2.6** Principais compostos do óleo essencial de laranja.

| Constituinte      | Concentração |
|-------------------|--------------|
| Etanol            | 0,1%         |
| Acetato de etila  | 50 ppm       |
| Acetaldeído       | 20 ppm       |
| Hexanal           | 200 ppm      |
| Butirato de etila | 0,1%         |
| trans-2-Hexenal   | 50 ppm       |
| alfa-Pineno       | 0,4%         |
| Sabineno          | 0,4%         |
| Mirceno           | 1,8%         |
| Octanal           | 0,5%         |
| d-Limoneno        | 93,6%        |
| Linalol           | 0,5%         |
| Decanal           | 0,6%         |
| Neral             | 0,2%         |
| Geranial          | 0,1%         |
| Valenceno         | 1,7%         |

Fonte: VORA & JOHNSON [1983].

## 2.3 Equilíbrio de fases: modelagem.

A modelagem do processo de extração com fluidos supercríticos requer, como para todos os processos de separação física, cálculos de equilíbrio de fases. As equações de estado, especialmente as cúbicas, são amplamente usadas para estes cálculos por serem aplicáveis às fases líquida e gasosa de um sistema e fornecerem uma descrição consistente do equilíbrio de fases tanto a alta quanto a baixa pressão. A restrição é que são aplicáveis a sistemas simples, como por exemplo, hidrocarbonetos. Algumas modificações, simples e eficazes, tem sido introduzidas nas regras de mistura usualmente utilizadas para o parâmetro de atração das equações de estado, com o objetivo de estender a aplicabilidade das mesmas e obter uma boa predição do equilíbrio de fase para misturas de componentes polares. Algumas modificações propõem que a regra de mistura seja obtida a partir do excesso de energia livre expresso por um modelo para o coeficiente de atividade, ou ainda pelo método de composição ou densidade local, que é flexível para descrever a não-idealidade da fase líquida sem sacrificar a dependência

quadrática da composição em relação ao segundo coeficiente virial [MATHIAS *et al*, 1991; HURON & VIDAL, 1979].

O esforço dos pesquisadores tem-se dirigido no sentido de estender a aplicabilidade das equações de estado, para melhorar a representação do equilíbrio de fases para misturas de substâncias altamente polares e assimétricas. Vários investigadores simplesmente estenderam as regras de mistura quadráticas para o parâmetro atrativo da equação de estado incluindo polinômios de ordem superior na composição [PANAGIOTOPOULOS & REID, 1986; STRYJEK & VERA, 1986; ADACHI & SUGIE, 1985; SCHWARTZENTRUBER & RENON, 1989; SCHWARTZENTRUBER *et al*, 1989]. Outras modificações, como a de HURON & VIDAL [1979], mostram como as regras de mistura das equações de estado podem utilizar os modelos de excesso de energia livre de Gibbs para coeficientes de atividade. A regra de mistura de Panagiotopoulos-Reid fornece uma excelente representação do equilíbrio de fases de misturas binárias fortemente não ideais, porém não é adequada para misturas multicomponente por não ser invariante, pois apresenta variações quando um componente está distribuído em dois ou mais componentes idênticos; é definida por:

$$a = a^{(0)} + a^{(1)} \quad (2.1)$$

onde

$$a^{(0)} = \sum_i x_i \sum_j x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{ij}) \quad (2.2)$$

$$a^{(1)} = \sum_i x_i \sum_j x_j^2 (a_i a_j)^{1/2} l_{ji} \quad (2.3)$$

com  $l_{ii} = l_{jj} = 0$ , e  $l_{ij} = -l_{ji}$ . O termo assimétrico definido pela equação (2.3) é uma maneira de ajustar dados de equilíbrio de fase binário, mas não é adequado para sistemas multicomponente.

HURON & VIDAL [1979], propuseram a incorporação de modelos de excesso de energia livre nas regras de mistura das equações de estado. Em seu trabalho e no trabalho similar de SOAVE [1984] a energia livre de Gibbs da equação de estado para a mistura de fluidos é calculada a pressão infinita, onde o volume molar é o parâmetro volumétrico de van der Waals; isto é  $v=b$  na mistura, e  $v_i=b_i$  no caso de fluidos puros antes da mistura. O modelo de energia livre utilizado foi o NRTL, e as equações de estado foram as de Redlich-Kwong e van der Waals, respectivamente por HURON & VIDAL [1979] e SOAVE [1984]. O modelo NRTL também foi usado com a equação de Peng-Robinson por STRYJEK & VERA [1986] com vários sistemas formados por álcoois e água.

Em estudo recente, TWU, COM & BUCK [1997], demonstraram que as equações de estado onde se empregam regras de mistura que incorporam modelos de excesso de energia livre, pode-se empregar o excesso de energia livre de Gibbs calculado a pressão infinita ou a pressão zero. As regras de mistura derivadas da energia livre de Gibbs a pressão zero podem teoricamente fazer uso dos parâmetros dos modelos de coeficiente de atividade na regra de mistura, sem necessidade de nenhum tipo de ajuste. No entanto, se o coeficiente de atividade a pressão infinita é empregado, a regra de mistura necessita parâmetros de interação binária adicionais. Um exemplo é a regra de mistura de Wong - Sandler, que é inábil a reproduzir o modelo de energia livre com o qual está combinada [COUTSIKOS *et al*, 1995], característico também das regras de mistura que incorporam o modelo de energia livre a pressão zero [KALOSPIROS *et al*, 1995].

Algumas centenas de conjuntos de dados a baixa pressão tem sido correlacionados para modelos de coeficiente de atividade e os métodos de contribuição de grupo existem como ferramentas preditivas. Entretanto estas correlações aplicam-se a fluidos em estado padrão a baixa pressão, não a pressão infinita, e não podem ser usadas diretamente nas expressões a pressão infinita de HURON & VIDAL [1979]. GUPTE & DAUBERT [1986] demonstraram a inserção do UNIFAC em equações de estado mas não obtiveram bons resultados.

MOLLERUP [1986] apontou a possibilidade de combinar modelos de excesso de energia livre e equações de estado onde o estado de referência para a mistura é definido a baixas (ou zero) pressões. O ponto chave é que a equação de estado só pode ser resolvida calculando-se um volume “tipo - líquido” a pressão zero. No modelo UNIWAALS proposto por GUPTE *et al* [1986] e em trabalho similar de SOAVE [1986], foi empregado o estado padrão da mistura, isto é, a temperatura e pressão da mistura, para o cálculo da energia livre de Gibbs. Entretanto, o uso da pressão da mistura, ao invés de uma pressão fixa, introduz riscos de inconsistência matemática. Uma versão modificada do modelo UNIWAALS foi introduzida por GANI *et al* [1988] e GANI [1989] onde torna explícita (ao menos parcialmente) a dependência essencial do parâmetro de atração em relação à densidade na regra de mistura da equação de estado, que é uma consequência da variação da pressão na expressão para o excesso de energia livre.

GUPTE *et al.* [1986], propuseram a combinação do método UNIFAC modificado [FREDENSLUND *et al*, 1977], com a equação de estado de van der Waals, para a predição do equilíbrio líquido-vapor a alta pressão usando uma matriz de parâmetros de interação de grupo baseada em dados de equilíbrio líquido - vapor a baixa pressão. HEIDEMANN & KOKAL [1990] retornaram à sugestão de MOLLERUP [1986] de usar o estado padrão à pressão zero tão diretamente quanto possível. As funções que correlacionam  $\Delta G^E$  e os ‘estados padrão’ dos componentes estão intimamente conectados. Temos que:

$$\Delta G^E / RT = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2.4)$$

Quando a fase é formada por um componente puro  $i$ ,  $\gamma_i = 1$ . A expressão é usada a baixa pressão ( $P \rightarrow 0$ ) ou à pressão do sistema. Quando trabalhamos com uma mistura, o experimento do qual  $\Delta G^E$  é derivado envolve mistura de componentes puros, todos à mesma temperatura e pressão, com a mistura atingindo ao final a mesma  $T$  e  $P$ . Para a maioria das misturas, este experimento não pode ser realizado. Usualmente, ao menos um dos componentes da mistura não existe no estado líquido na temperatura e pressão da mistura. A consideração principal quanto ao método proposto por HEIDEMANN & KOKAL [1990], é de que há uma séria dificuldade em

estender os modelos de excesso de energia livre para incluir componentes a pressão crítica ou próxima à crítica, concentrada em dois pontos. Primeiramente, se a temperatura é muito alta não existe solução na pressão zero para o volume do componente puro na equação de estado. E, segundo, a equação transcendental dos parâmetros da mistura pode não ter solução. O procedimento de extrapolação é proposto para obter as propriedades no estado padrão para os componentes puros, como solução para estes dois problemas.

Uma alternativa à inserção direta do modelo de excesso de energia livre na regra de mistura da equação de estado é usá-lo na determinação dos parâmetros de interação binária em regras de mistura convencionais. SCHWARTZENTRUBER *et al* [1986, 1989] foram os primeiros pesquisadores a propor o uso do UNIFAC para gerar dados que pudessem ser ajustados com três parâmetros dependentes da temperatura para sistemas binários.

As equações de estado são muito sensíveis aos parâmetros das regras de mistura, os quais não podem geralmente ser avaliados, por não existirem dados experimentais aos quais tem de ser ajustados. SCHWARTZENTRUBER *et al* [1986], propuseram uma metodologia simples para obter os parâmetros binários da equação de estado de Mathias a partir do método de contribuição de grupos UNIFAC.

Combinando expressões obtidas para os coeficientes de atividade a diluição infinita, para a equação de estado que define os parâmetros de mistura  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$ , com os valores calculados para estes mesmos coeficientes usando o modelo de contribuição de grupos UNIFAC, obtém-se um conjunto de duas equações lineares correlacionando os parâmetros de interação binária  $K_{aij}$  e  $K_{bij}$  ao coeficiente de atividade a diluição infinita a uma dada temperatura. É possível portanto obter os parâmetros binários da equação de estado a partir dos dados experimentais ou de um modelo de coeficiente de atividade para o qual os parâmetros binários são conhecidos.

Utilizando uma equação de estado do tipo Redlich-Kwong, e incluindo o procedimento proposto por PENELOUX *et al* [1982] para reproduzir mais exatamente o volume molar líquido,

SCHWARTZENTRUBER *et al* [1989] utilizaram a mesma metodologia para o cálculo dos parâmetros de interação binária, utilizando para a correção da pressão de vapor uma expressão similar à proposta por MATHIAS [1983]. Com as relações propostas foi representado com sucesso o equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas do tipo: água + hidrocarbonetos e etileno + metanol.

SCHWARTZENTRUBER *et al* [1987], utilizaram para a representação do equilíbrio líquido-vapor para o sistema ternário CO<sub>2</sub>+propano+metanol, e seus binários introduzindo uma regra de mistura com três parâmetros na equação de Soave, modificada por Mathias. Os parâmetros binários da equação de estado foram estimados através da combinação do método de coeficiente de atividade UNIFAC na fase líquida e a correlação de Hayden O'Connell para a fase vapor. O método consiste na geração de curvas pseudo-experimentais de ponto de bolha e de orvalho a duas temperaturas no intervalo de validade do UNIFAC (geralmente 298,15 K e 318,15 K), e ajuste dos parâmetros da equação de estado a estes dados. A equação de estado, com estes parâmetros não só reproduz exatamente as previsões a baixa pressão do UNIFAC, como fornecem resultados muito melhores a altas pressões e temperaturas [SCHWARTZENTRUBER *et al*, 1989].

Os trabalhos desenvolvidos por SCHWARTZANTRUBER *et al* [1986, 1989] são os que conceitualmente mais se aproximam da proposta deste trabalho, ajustando os parâmetros binários das regras de mistura através do uso de modelos de coeficiente de atividade, como o UNIQUAC e UNIFAC, sem obrigar a equação de estado a reproduzir o comportamento deste modelo, através da inserção da expressão da energia livre de Gibbs na definição do parâmetro de repulsão da equação de estado. Há necessidade de dados de equilíbrio líquido - vapor a alta e a baixa pressão para os binários do tipo: CO<sub>2</sub>/componentes de óleos essenciais e/ou aromas, de modo a ajustar os parâmetros binários das equações de estado. Porém quando estes dados experimentais não existem, podemos utilizar métodos preditivos como os modelos UNIFAC e ASOG, para gerar dados pseudo-experimentais e obter melhores resultados quando trabalhamos com sistemas multicomponentes.

## 2.4 Dados de equilíbrio.

Muito se falou sobre a carência de dados experimentais de equilíbrio a alta pressão para componentes e misturas supercríticas. Os dados publicados em literatura são citados aqui, com as respectivas condições em que foram medidos. Note-se que estes dados correspondem a substâncias de interesse para este trabalho, e não uma revisão completa a respeito de todos os dados publicados.

Os álcoois são uma classe de componentes presentes em quantidades apreciáveis no aroma de maçã, além do que estão entre as substâncias de maior interesse na extração com fluidos supercríticos, por serem solúveis no dióxido de carbono supercrítico, e atuarem como potencializadores das propriedades de solubilidade do CO<sub>2</sub> em mistura com compostos polares. LEU *et al* (1991), determinaram as composições das fases para o equilíbrio líquido - vapor de uma mistura de CO<sub>2</sub>-metanol, a temperaturas de 323,2; 352,6; 394,2 e 477,6 K. As medições foram realizadas à pressão de vapor do metanol para a região crítica. As relações de equilíbrio foram calculadas a cada temperatura da fase. As temperatura críticas e correspondentes pressões críticas foram determinadas empregando gráficos e o *locus* crítico foi construído para a mistura binária.

Usando dados publicados na literatura, MASSON & MEIRELES [1994] determinaram os parâmetros binários e as composições das fases para o equilíbrio líquido - vapor de misturas binárias de CO<sub>2</sub>+álcoois (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol e hexanol) na faixa de temperatura entre 314 e 337 K, ajustando os parâmetros da equação de estado de Peng-Robinson. Os resultados obtidos, podem ser considerados qualitativos e não quantitativos, para a correta representação do equilíbrio líquido - vapor das misturas estudadas.

STABY & MOLLERUP [1993], realizaram um levantamento sobre dados de equilíbrio líquido - vapor de misturas CO<sub>2</sub>-álcoois, publicados na literatura até 1992, relacionando 220 trabalhos.

As solubilidades do  $\alpha$  - pineno (hidrocarboneto monoterpênico) e do cis-verbenol (terpeno oxigenado), foram medidas a temperaturas de 313 a 328 K e pressões de 0,5 a 1,2 bar. Os dados experimentais de solubilidade foram correlacionados usando o modelo de gás comprimido com a equação de estado de Peng-Robinson e equações empíricas baseadas na dependência da concentração do soluto em relação à densidade do solvente puro. As propriedades críticas desconhecidas foram estimadas pelo método de contribuição de grupo JOBACK. A pressão de vapor do cis-verbenol foi determinada pelo método modificado de Wilson. As condições ótimas para a extração com fluido supercrítico de ambos os terpenos foram determinadas [RICHTER & SOVOVÁ, 1993].

NADAIS & BERNARDO-GIL [1993], mediram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário  $\alpha$ -pineno+d(-)limoneno, determinados a 0,04; 0,667 e 1,013 bar em uma célula de equilíbrio semelhante à de Othmer. A pressão de vapor dos componentes puros foram medidas e os dados correlacionados com a equação de Antoine. Os parâmetros para as equações de Margules, Wilson, NRTL e UNIQUAC foram calculados com o auxílio da técnica de Nelder-Mead para minimizar a função objetivo, baseada na pressão total. Também foram realizadas predições com o método UNIFAC.

WAGNER & PAVLÍČEK [1993], mediram o equilíbrio isotérmico líquido - vapor para o sistema dióxido de carbono + p-cimeno a 313,15 e 323,15 K no intervalo de pressão de 40 a 100 bar. Os dados experimentais foram ajustados para a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong, adotando o procedimento da máxima verossimilhança.

CABRAL [1993], determinou os parâmetros de interação binária para as equações de estado de van der Waals, Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, utilizando a técnica modificada de Nelder - Mead, para minimizar a função objetivo baseada nas composições das fases. Com esta metodologia descreveu a termodinâmica da extração supercrítica com CO<sub>2</sub> para os óleos essenciais de limão, pimenta-do-reino e cravo da Índia, obtendo bons resultados.

CABEZAS *et al* [1988], publicaram dados de equilíbrio líquido - líquido para o sistema furfural + água com 2-metil-2-butanol e também 2-etil-1-hexanol como solvente a 298 K. As seletividades para a extração do furfural a partir de soluções aquosas são comparada com álcoois e hidrocarbonetos clorinados. Predições do equilíbrio ternário para o álcool nos sistemas, usando o método UNIFAC mostraram os maiores desvios para o sistema água+furfural+2-metil-2-butanol. Estes desvios foram reduzidos ao considerar o álcool como um grupo propanol mais dois grupos metileno.

KURIHARA *et al* [1993], publicaram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema metanol+etanol+água e seus tres sistemas binários constituintes metanol+etanol, etanol+água e metanol+água foram medidos a 1,013 bar usando um ebuliômetro. Os dados binários experimentais foram correlacionados pela equação NRTL. O equilíbrio de fases para o sistema ternário metanol + etanol + água foi predito através dos parâmetros binários NRTL com boa exatidão.

O equilíbrio líquido - vapor foi medido para sistemas binários de 1-pentanol + 2-metil-1-butanol, + 2-metil-2-butanol, e 3-metil-2-butanol a 373,15 K. Os resultados foram analisados utilizando o teste de consistência ponto a ponto [VAN NESS *et al*, 1973, modificado por FREDENSLUND *et al*, 1977], e o desvio do comportamento ideal foi considerado pequeno em todos os casos [AUCEJO *et al*, 1994].

SUSIAL & ORTEGA [1993], determinaram dados isobáricos de equilíbrio líquido - vapor a 0,7466; 1,0132 e 1,2799 bar para misturas binárias contendo metil-propanoato + n-butil álcool pelo método dinâmico, com circulação de vapor e líquido. Nenhum ponto azeotrópico foi detectado. Os dados foram considerados, do ponto de vista termodinâmico, consistentes de acordo com o teste ponto a ponto. A aplicação dos métodos de contribuição de grupo ASOG, UNIFAC e UNIFAC modificado para os coeficientes de atividade nas três faixas de pressões estudadas apresentou erros menores que 10%, 11% e 3%, respectivamente.

## CAPÍTULO 3:- EQUILÍBRIO DE FASES - EQUAÇÕES

### 3.1 EQUAÇÕES DE ESTADO –BREVE HISTÓRICO

As equações de estado, são usadas para cálculos de equilíbrio de fases em sistemas contendo componentes supercríticos, por serem aplicáveis a todas as fases de um sistema e fornecerem uma descrição consistente do equilíbrio de fases, tanto a alta quanto a baixa pressão. Algumas modificações, simples e eficazes, tem sido introduzidas nas regras de mistura, relacionadas ao parâmetro de atração das equações de estado, com o objetivo de estender a aplicabilidade destas equações e obter uma descrição correta para misturas de componentes polares. As regras de mistura concebidas a partir do excesso de energia livre expresso por um modelo de coeficiente de atividade, ou ainda pelo método de composição ou densidade local, que é flexível para descrever a não-idealidade da fase líquida sem sacrificar a dependência quadrática da composição em relação ao segundo coeficiente virial [MATHIAS *et al*, 1991; HURON & VIDAL, 1979] são alguns exemplos.

A equação de estado cúbica mais antiga, simples e melhor conhecida é a concebida por van der Waals:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}^2} \quad (3.1)$$

Apesar de sua simplicidade esta equação fornece uma descrição qualitativa do comportamento P-V-T de substâncias no estado líquido ou gasoso, porém não é suficientemente exata para propósitos de projeto [SOAVE, 1984].

A equação de Redlich-Kwong, considerada uma modificação da equação de van der Waals, tem a seguinte forma [REDLICH & KWONG, 1949]:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{T^{1/2} \underline{V}(\underline{V} + b)} \quad (3.2)$$

A substituição do termo  $a/T^2$  por  $a(T)$ , uma função da temperatura, foi proposta por SOAVE [1972]. Outra modificação no termo de atração na equação de estado, foi proposta pelo próprio SOAVE [1979] com o objetivo de torná-la aplicável a substâncias polares e suas misturas. Isto foi feito pela introdução de dois parâmetros empíricos na expressão para  $\alpha(T_R)$ , obtidos por análise de regressão de dados de pressão de vapor:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_R) \quad (3.3)$$

$$\alpha(T_R) = 1 + (1 - T_R)(m + n/T_R) \quad (3.4)$$

Na equação desenvolvida por PENG & ROBINSON [1976] atualmente mais utilizada, temos:

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a(T)}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (3.5)$$

O termo de atração  $a$  é considerado dependente da temperatura e é definido por:

$$a(T) = a(T_c)\alpha(T_R) \quad (3.6)$$

onde:

$$\alpha(T_C) = (0,45724) \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad (3.7)$$

e

$$\alpha(T_R) = \left( 1 + m \left( 1 - (T_R)^{\frac{1}{2}} \right)^2 \right) \quad (3.8)$$

onde o coeficiente  $m$  é típico para o composto examinado e pode ser expresso como função do fator acêntrico  $\omega$ .

Para compostos polares é necessário que a expressão (3.8) seja mais geral, contendo ao menos dois coeficientes. A função  $\alpha(T_R)$  deve preencher certos requisitos básicos, dentre os quais:

- ser positiva para todas as temperaturas, evitando que a constante “a” perca seu significado físico;
- ser igual a 1,0 no ponto crítico para que a equação de estado satisfaça a continuidade da isoterma crítica no ponto crítico;
- aproximar-se de zero com o aumento da temperatura, de modo que o termo atrativo torne-se menos importante a temperatura mais altas;
- ser matematicamente simples e contínua;
- ser uma expressão generalizada, aplicável independentemente do componente ou propriedade [TWU, 1991].

Como exemplo, podemos citar a equação 3.4, proposta por SOAVE [1979] que corrige a correlação dos dados de pressão de vapor para todos os tipos de fluidos com grande exatidão, porém não é adequada para extrapolação a altas temperaturas; a função torna-se negativa para temperaturas maiores que  $T_R = 1 / 2m \left[ 1 + m - n \sqrt{(1 + m - n)^2 + 4mn} \right]$ , e a função não é generalizada em termos de propriedades de componentes puros, como desejável para aplicações práticas.

Autores como LEET *et al*, [1988]; WATSON *et al*, [1986]; VALDERRAMA, [1990]; VALDERRAMA & DE LA PUENTE, [1994], preferem definir a correlação para  $m$  e  $n$  como uma função quadrática do produto do fator acêntrico pelo fator de compressibilidade, isto é  $(\omega Z_C)$ , propondo:

$$m = 0,4745 + 2,7349\omega Z_C + 6,0984(\omega Z_C)^2 \quad (3.9)$$

$$n = 0,0674 + 2,1031\omega Z_C + 3,9512(\omega Z_C)^2 \quad (3.10)$$

O termo de repulsão  $b$  é definido por:

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{P_C} \quad (3.11)$$

De modo a estender a aplicação de uma equação de estado a sistemas multicomponente, regras de mistura apropriadas (isto é, expressões que conectam os parâmetros dos componentes puros aos parâmetros e composição da mistura) tem de ser usadas.

A regra de mistura proposta originalmente para as equações de van der Waals e Redlich-Kwong, derivadas de considerações teóricas são :

$$a^{0,5} = \sum_i x_i a_i^{0,5} \quad (3.12)$$

e

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.13)$$

onde  $a$  e  $b$  referem-se à mistura e  $a_i$  e  $b_i$  aos componentes. A modificação mais comum expressa o parâmetro de mistura  $a$  com uma regra quadrática :

$$a = \sum_i x_i x_j a_{ij} \quad (3.14)$$

onde  $a_{ii} = a_i$ , e os termos  $a_{ij}$  (simétricos) são obtidos pela relação:

$$a_{ij} = a_{ji} = (1 - K_{aij})(a_i a_j)^{0,5} \quad (3.15)$$

onde  $K_{aij}$  é usualmente denominado parâmetro de interação binária, independente da temperatura, de modo que um único valor é suficiente para cada par de componentes. Com esta implementação, as regras de mistura podem ser estendidas a sistemas contendo componentes fracamente polares [SOAVE, 1984]. Mas com o aumento da polaridade dos componentes estas regras de mistura tornam-se inadequadas. Com a introdução de um segundo parâmetro binário, obtém-se um grau mais alto de flexibilidade [SOAVE, 1984]:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.16)$$

$$b_{ii} = b_i \quad (3.17)$$

$$b_{ij} = b_{ji} = \frac{1}{2}(1 - K_{bij})(b_i + b_j) \quad (3.18)$$

Estes parâmetros de interação binária são obtidos através de ajustes das equações de estado a dados de equilíbrio líquido-vapor ou líquido-líquido dos sistemas binários que formam um sistema multicomponente.

Métodos não sofisticados para obtenção dos parâmetros binários são utilizados, particularmente quando existem poucos dados para que se obtenha uma análise estatística adequada. Os parâmetros da maioria dos modelos de coeficiente de atividade, são relacionados aos coeficientes de atividade a diluição infinita  $\gamma^\infty$ , sendo estas relações válidas inclusive para equações de estado. SCHWARTZENTRUBER *et al* [1986], desenvolveram expressões deste tipo para a equação de MATHIAS [1983], uma modificação da EOS de Soave-Redlich-Kwong, introduzida para a função adimensional da temperatura reduzida:

$$\alpha_i(T_{r_i})^{0,5} = 1 + m_i(1 - T_{r_i}^{0,5}) - p_i(1 - T_{r_i})(0,7 - T_{r_i}) \quad (3.19)$$

e para componentes supercríticos a função torna-se:

$$\alpha_i(T_{r_i})^{0,5} = \exp(c_i(1 - T_{r_i}^{d_i})) \quad (3.20)$$

O parâmetro  $m_i$  está correlacionado com o fator acêntrico:

$$m_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,15613\omega_i^2 \quad (3.21)$$

e os parâmetros supercríticos são obtidos por:

$$d_i = 1 + m_i / 2 + 0,3p_i \quad (3.22)$$

$$c_i = \frac{d_i - 1}{d_i} \quad (3.23)$$

Quando trabalha-se com mais de um componente, regras de mistura quadráticas para ambos os coeficientes  $a$  e  $b$  são assumidas. Os parâmetros de interação binária  $K_{aij}$  e  $K_{bij}$  apresentam dependência linear com a temperatura; para obter uma extrapolação mais realista os autores sugerem, que a função seja linear com relação a  $T^{-1}$  [SCHWARTZENTRUBER *et al* , 1986].

Os parâmetros de interação binária da equação de estado foram calculados a partir do método UNIFAC. Da definição do coeficiente de atividade do componente ( $i$ ) na mistura, temos:

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^*} \quad (3.24)$$

onde  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente ( $i$ ) à pressão de equilíbrio na convenção assimétrica,  $\varphi_i$  é o coeficiente de fugacidade do componente ( $i$ ) na mistura, e  $\varphi_i^*$  é o coeficiente de fugacidade do componente ( $i$ ) puro à mesma pressão e temperatura.

O coeficiente  $\varphi_i$  é calculado utilizando-se uma equação de estado:

$$RT \ln \varphi_i = \int_{N,y}^{\infty} \left( \frac{\partial P}{\partial N_i} \Big|_{T,N_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln Z \quad (3.25)$$

obtendo-se:

$$\ln \varphi_i = -\ln \frac{P(v-b)}{RT} - \frac{a}{bRT} \ln \frac{v+b}{v} + Z - 1 + \left( \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial a}{\partial x_j} \Big|_{T,P,x_{j \neq i}} \right) \frac{1}{bRT} \ln \frac{v+b}{v} + \left( \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial b}{\partial x_j} \Big|_{T,P,x_{j \neq i}} \right) \left( 1 - Z - \frac{a}{bRT} \ln \frac{v+b}{v} \right) \quad (3.26)$$

A aplicação da equação (3.26) ao componente (i) puro fornece:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{v_i - b_i}{v - b} + A_i - A + Z - Z_i + \left( \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial a}{\partial x_j} \Big|_{T, P, x_{j \neq i}} \right) \frac{A}{a} + \left( \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial b}{\partial x_j} \Big|_{T, P, x_{j \neq i}} \right) \frac{1 - Z - A}{b} \quad (3.27)$$

onde:

$$A_k = \frac{a_k}{b_k RT} \ln \frac{v_k + b_k}{v_k} \quad (3.28)$$

(o subscrito k refere-se tanto ao componente (i) puro como na mistura).

Na equação (3.27), prevendo-se que todos os componentes na mistura são suficientemente subcríticos (de modo que a equação de estado tenha uma raiz para o volume líquido), é possível manter a pressão em zero, de modo que os termos Z e Z<sub>i</sub> desaparecem. A resolução da equação de estado é também simplificada, reduzindo-se a uma equação polinomial de segunda ordem:

$$v_{0k}^2 + v_{0k} \left( b_k - \frac{a_k}{RT} \right) + \frac{a_k b_k}{RT} = 0 \quad (3.29)$$

Em um sistema binário temos, a partir da regra de mistura quadrática:

$$\frac{da}{dx_2} = 2(a_2 x_2 - a_1 x_1 + a_{12}(x_1 - x_2)) \quad (3.30)$$

$$\frac{db}{dx_2} = 2(b_2 x_2 - b_1 x_1 + b_{12}(x_1 - x_2)) \quad (3.31)$$

e finalmente a expressão para o coeficiente de atividade do componente 1 é:

$$\ln \gamma_{01} = \ln \frac{v_{01} - b_1}{v_0 - b} + (A_{01} - A_0) + 2x_2[x_2 R_{21} - x_1 R_{12}] \quad (3.32)$$

onde:

$$A_{0k} = \frac{a_k}{b_k RT} \ln \frac{v_{0k} + b_k}{v_{0k}} \quad (3.33)$$

e

$$R_{ij} = \frac{A_0}{a} (a_i - a_{ij}) + \frac{1 - A_0}{b} (b_i - b_{ij}) \quad (3.34)$$

Chamando  $\gamma_{0i}^\infty$  o coeficiente de atividade a diluição infinita do componente (i) no componente (j), a aplicação da equação (3.33) para  $x_j = 1$  e  $x_i = 1$  obtêm-se as equações:

$$\ln \gamma_{01}^\infty = \ln \frac{v_{01} - b_1}{v_{02} - b_2} + (A_{01} - A_{02}) + 2 - 2A_{02} \frac{a_{12}}{a_2} - 2(1 - A_{02}) \frac{b_{12}}{b_2} \quad (3.35)$$

$$\ln \gamma_{02}^\infty = \ln \frac{v_{02} - b_2}{v_{01} - b_1} + (A_{02} - A_{01}) + 2 - 2A_{01} \frac{a_{12}}{a_1} - 2(1 - A_{01}) \frac{b_{12}}{b_1} \quad (3.36)$$

onde

$$A_{0i} = \eta_i \ln \frac{v_{0i} + b_i}{v_{0i}} \quad (3.37)$$

$$\eta_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3.38)$$

Com esta metodologia SCHWARTZENTRUBER *et al* [1986], demonstraram um método eficiente, rápido e consistente para obter os parâmetros de interação binária para equações de estado, utilizando métodos de contribuição de grupos como o UNIFAC, o que leva à possibilidade de tornar o método totalmente preditivo.

A ausência de dados de equilíbrio líquido-vapor a alta pressão para a maioria dos sistemas binários formados por componentes dos óleos essenciais, torna a predição do equilíbrio difícil, pois o número de parâmetros binários necessários é muito maior que o disponível. Utilizando um método similar ao de SCHWARTZENTRUBER, PONCE-RAMIREZ & RENON [1986], iniciou-se o estudo das equações necessárias para a proposição da metodologia deste trabalho, pelo critério da iso - fugacidade para um componente (i) da mistura. A expressão que define a fugacidade do componente (i) na fase líquida é expressa através de um modelo de coeficiente de atividade como o UNIQUAC, ou de contribuição de grupos como o UNIFAC:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^0 f_i^0 \quad (3.39)$$

onde  $f_i^0 = P_{\text{vapor } i}$  quando trabalhamos com os coeficientes de atividade experimentais, ou é calculado com a equação de Peng-Robinson aplicada ao componente puro, e a expressão para o coeficiente de atividade  $\gamma$ , para o modelo UNIQUAC, é:

$$\gamma_i^0 = \exp \left[ \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_j}{\varphi_i} + l_i + \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j l_j - q_i \left( 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \right] \quad (3.40)$$

Para uma mistura binária, temos:

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R \quad (3.41)$$

$$\ln \gamma_1^R = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\mathcal{G}_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad (3.42)$$

$$\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 \tau_{21}) + \mathcal{G}_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\mathcal{G}_1 \tau_{12} + \mathcal{G}_2} \right) \quad (3.43)$$

Para a fase vapor ou fase leve:

$$f_i^V = y_i \varphi_i P \quad (3.44)$$

onde o termo  $\varphi_i$  (coeficiente de fugacidade do componente ( $i$ )) é obtido a partir de uma equação de estado, como por exemplo a de Peng - Robinson:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i(T, P, y_i)}{y_i P} = \quad (3.45)$$

$$\frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln \left( Z - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left[ \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{a} - \frac{b_j}{b} \right] \ln \left[ \frac{Z + (\sqrt{2} + 1) \frac{bP}{RT}}{Z - (\sqrt{2} - 1) \frac{bP}{RT}} \right]$$

Para uma mistura binária, temos:

$$\ln \varphi_1 =$$

$$\frac{b_1}{b}(Z-1) - \ln\left(Z - \frac{bP}{RT}\right) - \frac{a}{2\sqrt{2bRT}} \left[ 2y_1a_{11} + 2y_2a_{12} - \frac{b_1}{b} \right] \ln \left[ \frac{Z + (\sqrt{2}+1)\frac{bP}{RT}}{Z - (\sqrt{2}-1)\frac{bP}{RT}} \right] \quad (3.46)$$

Igualando-se as fugacidades obtidas das equações (3.39) e (3.46), resulta uma relação entre os parâmetros de interação binária do modelo UNIQUAC e da equação de estado de Peng-Robinson:

$$\begin{aligned} \frac{b_1}{b}(Z-1) - \ln\left(Z - \frac{bP}{RT}\right) - \frac{a}{2\sqrt{2bRT}} \left[ 2y_1a_{11} + 2y_2a_{12} - \frac{b_1}{b} \right] \ln \left[ \frac{Z + (\sqrt{2}+1)\frac{bP}{RT}}{Z - (\sqrt{2}-1)\frac{bP}{RT}} \right] = \\ \left\{ \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{g_2}{\varphi_1} + l_1 + \frac{\varphi_1}{x_1} (l_1 + l_2) - q_1 [1 - \ln(g_1 + g_2\tau_{12})] - \left[ \frac{g_1}{g_1 + g_2\tau_{21}} + \frac{g_2}{g_1\tau_{12} + g_2} \right] \right\} \frac{P_{\text{vap}}x_1}{Py_1} \end{aligned} \quad (3.47)$$

Com a equação (3.47), obteve-se uma relação direta entre os parâmetros de interação binária da equação de estado e do método de coeficiente de atividade. Segue-se daí que ao resolver um dos lados da equação (3.47), pode-se obter os parâmetros desconhecidos desta equação ou seja, se for possível calcular a fugacidade da fase líquida com o método do coeficiente de atividade, é possível calcular os valores dos parâmetros de interação binária da equação de estado através desta relação, que é a base de raciocínio para o desenvolvimento da metodologia deste trabalho.

## CAPÍTULO 4 - MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 - Material.

1 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para:

- ♦ Sistemas binários compostos por  $\text{CO}_2/\text{comp. (i)}^*$  a alta pressão.
- ♦ Sistemas binários compostos por  $\text{comp. (i)}/\text{comp. (j)}$  a baixa pressão.

2 - Algoritmo UNIFAC.BAS, para o cálculo de dados pseudo-experimentais a baixa pressão para sistemas do tipo  $\text{comp. (i)}/\text{comp. (j)}$ .

3 - Algoritmo CPARTEST.PAS, para o cálculo dos parâmetros de interação binária para sistemas do tipo  $\text{CO}_2/\text{comp. (i)}$  e  $\text{comp. (i)}/\text{comp. (j)}$  cujos dados experimentais são conhecidos.

4 - Algoritmo PENG-ROB.BAS, para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor para os sistemas submetidos ao fracionamento com  $\text{CO}_2$  a altas pressões.

5 - Microcomputador Pentium 200 MMX.

O estudo termodinâmico do fracionamento de sistemas multicomponentes, como óleos essenciais e aromas com  $\text{CO}_2$  supercrítico, envolve a aplicação de equações cúbicas de estado com regras de mistura apropriadas, nas quais utilizam-se os parâmetros de interação binários entre sistemas binários  $\text{CO}_2/\text{componente (i)}^*$ . Esta simplificação deve-se ao fato da solubilização

---

\* componente (i): representa qualquer substância química dentre as formadoras dos

do(s) componente(s) ocorrer na fase leve, onde o CO<sub>2</sub> está presente em maior quantidade, considerando-se praticamente desprezível a interação entre os componentes. Porém esta simplificação pode levar a erros de avaliação, pois a composição da fase pesada também influi na composição da fase leve, além do fato de que o CO<sub>2</sub> está presente em pequena proporção, tornando a interação entre os componentes importante para efeitos de cálculos.

No entanto, o número de componentes existentes nos óleos essenciais e aromas leva a necessidade de realizar uma quantidade de medidas experimentais muito grande, tornando o trabalho longo e caro. A metodologia simplificada proposta neste trabalho utiliza dados experimentais quando existem, e na ausência destes, gera dados pseudo-experimentais para o cálculo dos parâmetros de interação binária, necessários para a correta descrição termodinâmica dos sistemas. Utiliza-se como material, dados experimentais de equilíbrio, obtidos na literatura especializada, os quais são comparados aos dados pseudo-experimentais para os mesmos sistemas binários componente (i) + componente (i) (método UNIFAC -UNIquac Functional-group Activity Coefficient) e a composição conhecida para o óleo essencial de laranja, óleo essencial de limão e aroma de maçã, que constam nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

**TABELA 4.1** Composição do óleo essencial de laranja.

| Componente | % molar |
|------------|---------|
| d-limoneno | 97,76   |
| α-pineno   | 0,61    |
| Linalol    | 0,73    |
| Sabineno   | 0,18    |
| Mirceno    | 0,73    |

Fonte: CARDOZO FILHO [1997].

**TABELA 4.2** Composição do óleo essencial de limão.

| Componente | % molar |
|------------|---------|
| Limoneno   | 81,6    |
| Citral     | 16,1    |
| β-pineno   | 1,4     |
| Bisaboleno | 0,9     |

Fonte: KALRA *et al.*, [1987].

**TABELA 4.3** Composição molar do aroma de maçã.

| Componente       | % molar |
|------------------|---------|
| Butanol          | 32,15   |
| trans-Hexen-2-al | 14,07   |
| Hexanol          | 16,17   |
| Hexil-acetato    | 9,99    |
| Octanol          | 1,26    |
| Butil-hexanoato  | 22,88   |
| Butil-acetato    | 3,48    |

Fonte: BUNDSCHUH, BERGNER & EDELHÄUSER [1988].

As composições apresentadas foram utilizadas para os cálculos de solubilidade. A maioria dos componentes integrantes dos óleos essenciais, não está inclusa nessa composição, apenas os principais, extraídos em quantidades significativas. Levou-se em conta também o fato de obter-se ou não parâmetros de interação binária  $\text{CO}_2$ /componente (*i*). Na proposta deste estudo, os parâmetros de interação binária entre todos os componentes formadores do sistema foram empregados e não somente entre alguns, evitando que no resultado, as interações entre os componentes predominantes em alguma das fases, possa afetar o cálculo do equilíbrio em outra fase onde não esteja presente da mesma forma.

## 4.2 – Metodologia adotada para a obtenção dos dados pseudo-experimentais.

Os aromas e óleos essenciais são misturas multicomponentes, formadas por dezenas de compostos. Segundo DIMICK & HOSKIN [1983], 265 compostos diferentes foram isolados no aroma de maçã. A descrição adequada do equilíbrio líquido-vapor de sistemas desta natureza é bastante trabalhosa e complexa, e por este motivo, trabalha-se somente com os componentes presentes em quantidades apreciáveis nestes sistemas. Da mesma maneira, a obtenção de dados experimentais de equilíbrio para proceder a uma análise adequada é bastante trabalhosa, e implica no dispêndio de tempo e dinheiro, que na maior parte das vezes não está de acordo com as necessidades e possibilidades imediatas de engenheiros e outros profissionais que atuam nesta

área. A necessidade de conhecimento dos dados experimentais que possam gerar os parâmetros binários para as equações de estado, levou a proposição de uma metodologia simplificada e adequada para a resolução destes problemas.

No estudo do fracionamento de componentes formadores de aromas e de óleos essenciais com CO<sub>2</sub> supercrítico, na maioria dos casos, não são conhecidos os dados experimentais de equilíbrio e propriedades como a pressão de vapor, e nem mesmo as constantes críticas de uma grande variedade de componentes, tornando necessário recorrer a métodos preditivos, para obter dados que tornem possível o estudo do fracionamento destes componentes.

Para determinar as constantes críticas, cujos valores experimentais não foram encontrados em literatura, utilizou-se o método preditivo de JOBACK. Para o cálculo da pressão de vapor dos componentes puros utilizou-se a equação de Wagner. Com o auxílio do método UNIFAC são calculados dados de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões, utilizados posteriormente para o cálculo de parâmetros de interação binária para a equação de estado de Peng-Robinson, assumiu-se, simplificada, que os parâmetros de interação binária são independentes da pressão. Na metodologia proposta, necessita-se informações como a fórmula molecular dos componentes e dados sobre pressão de vapor. Obtém-se como resposta, as composições das fases em equilíbrio, a pressão e os coeficientes de atividade correspondentes a temperatura desejada.

Com o objetivo de calcular, para a equação de estado cúbica de Peng-Robinson, parâmetros binários que reproduzam o comportamento dos componentes do sistema predito pelo método UNIFAC, utilizou-se o método Simplex modificado por Nelder-Mead para minimizar a função objetivo, apresentada na equação (4.20).

Assumindo-se que os parâmetros de interação binária são independentes da pressão, utilizaram-se resultados obtidos através desta metodologia para o estudo do equilíbrio líquido-vapor a alta pressão.

### 4.3 – Propriedades críticas.

As propriedades críticas dos componentes estudados foram obtidas a partir de dados apresentados em publicações do Design Institute for Physical Property Data American Institute of Chemical Engineers. As substâncias cujas propriedades críticas não constam nas publicações citadas, foram estimadas pelos métodos de contribuição de grupos de JOBACK, para o qual apresenta as relações:

$$T_c = T_b \left( 0,584 + 0,965 \sum D_T - (\sum D_T)^2 \right)^{-1} \quad (4.1)$$

$$P_c = \left( 0,113 + 0,0032 n_A - \sum D_P \right)^2 \quad (4.2)$$

$$V_c = 17,5 + \sum D_V \quad (4.3)$$

As unidades são T em Kelvins, P em bar e V em centímetro cúbico por mol. Os valores de D, são encontrados em JOBACK [citado por REID *et al*, 1987].

### 4.4 Cálculo da pressão de vapor dos componentes puros.

A pressão de vapor dos componentes puros foi predita usando a equação de estado de Wagner:

$$\ln P_R = (1 - T_R) \left( A(1 - T_R) + B(1 - T_R)^{1,5} \right) + C(1 - T_R)^3 \quad (4.4)$$

onde

$$A = -0,294 + 1,1708((T_{Rb} \ln P_C)/(1 - T_{Rb}))$$

$$B = ((ab + 2ac - \ln P_C)(1 - T_{Rb}) - 3(T_{Rb} \ln P_C))/((1 - T_{Rb})^{1,5})$$

$$C = (ac(1 - T_{Rb}) - T_{Rb} \ln P_C - B((1 - T_{Rb})^{1,5}))/((1 - T_{Rb})^3)$$

sendo  $(ab/ac) = 2,7305 - 2,0324T_{Rb}$  para hidrocarbonetos alifáticos;

$(ab/ac) = 3,6775 - 3,25T_{rB}$  para álcoois;

$(ab/ac) = 2,0575 - 1,05T_{Rb}$  para ésteres.

## **4.5 - Obtenção dos dados pseudo-experimentais.**

Os dados pseudo-experimentais foram obtidos através do método preditivo UNIFAC, desenvolvido por FREDENSLUND [1977]. O algoritmo utilizado para a predição foi o desenvolvido por SANDLER [1989], no qual considerou-se que a fase gasosa se comporta como um fluido ideal, o que é adequado pois utilizou-se este algoritmo para calcular os dados pseudo-experimentais para sistemas binários a baixa pressão. Uma vez que a solubilidade destes componentes em CO<sub>2</sub>, é determinada pela sua concentração na fase leve, uma concentração bastante baixa, a utilização dos parâmetros obtidos a baixas pressões, não causará grandes variações para o cálculo da composição da fase leve, mas será significativo para a fase pesada, onde a concentração de CO<sub>2</sub> é pequena e a interação entre os componentes é importante.

## **4.6 – Ajuste dos parâmetros binários ( $K_{aij}$ e $K_{bij}$ ).**

### **4.6.1 - PROGRAMA UNIFAC .**

Utilizou-se o método UNIFAC na sua quarta versão, para gerar dados pseudo-experimentais, quando não existiam dados experimentais para o equilíbrio líquido-vapor entre os binários estudados.

O UNIFAC é um método para cálculo do coeficiente de atividade, com base em duas contribuições: um termo combinatorial que depende do volume e área superficial de cada molécula, e um termo residual, que resulta das interações energéticas entre as moléculas. No

método UNIFAC, ambos os termos são obtidos por métodos de contribuição de grupos (a mistura é analisada como uma mistura de grupos funcionais ao invés de moléculas):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatorial}) + \ln \gamma_i(\text{residual}) \quad (4.5)$$

O termo combinatorial é avaliado usando a seguinte equação:

$$\ln \gamma_i(\text{combinatorial}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_i x_i l_i \quad (4.6)$$

O termo residual é dado por:

$$\ln \gamma_i(\text{residual}) = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (4.7)$$

onde:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (4.8)$$

$$\Theta_m = \frac{\chi_m Q_m}{\sum_n \chi_n Q_n} \quad (4.9)$$

sendo  $\Theta_m$  a fração de área superficial do grupo m e  $\chi_m$  a fração molar do grupo m na mistura, e:

$$\Psi_{mn} = \exp \left[ \frac{-(u_{mn} - u_{nm})}{kT} \right] = \exp \left[ \frac{-a_{mn}}{T} \right] \quad (4.10)$$

onde  $u_{mn}$  é uma medida da energia de interação entre os grupos  $m$  e  $n$ , e a soma de todos os grupos na mistura.

O programa UNIFAC desenvolvido por SANDLER [1989], assume a fase vapor ideal. As pressões de vapor para as substâncias que formam aromas, nas temperaturas de interesse (10-25°C), são da ordem de  $10^{-4}$  bar, portanto baixas o suficiente para que a suposição de idealidade da fase vapor seja satisfeita. O algoritmo foi modificado para trabalhar com a equação de estado de Peng-Robinson com dois parâmetros de interação binária. O fluxograma referente ao programa UNIFAC utilizado, encontra-se no Apêndice A.

Empregando-se o programa UNIFAC obteve-se um conjunto de dados  $x_{pe}$ ,  $y_{pe}$ ,  $T$  e  $P$ , com o qual foi realizada a predição do equilíbrio líquido-vapor, para os sistemas binários do tipo: componente ( $i$ )/ componente ( $j$ ) do óleo essencial, usando o programa COEFUGN, desenvolvido a partir do programa CPARTEST [CABRAL, 1993].

### 4.6.2 - PROGRAMA COEFUGN.

Para o cálculo dos parâmetros de interação binária para a equação cúbica de estado, utilizou-se o algoritmo COEFUGN, desenvolvido a partir do programa computacional CPARTEST [CABRAL, 1993], que ajusta parâmetros binários utilizando o método SIMPLEX modificado de NELDER & MEAD [1965], com a obtenção dos valores de  $K_{aij}$  e  $K_{bij}$  que correspondem ao menor valor para a função objetivo  $S(K_{aij}, K_{bij})$ . Para este cálculo é necessário obter o valor da fugacidade na fase líquida dos componentes do sistema e os pontos pseudo-experimentais ( $T_e$ ,  $P_e$ ,  $x_e$ ,  $y_e$  e  $f_e$ ), com o método UNIFAC. Neste procedimento no entanto, não buscou-se ajustar parâmetros, uma vez que a fugacidade da fase líquida já foi calculada com o método UNIFAC, mas calcular parâmetros que correspondem aqueles que reproduzem a qualidade deste método para a equação de estado cúbica de Peng-Robinson. A fugacidade da fase líquida é calculada por:

$$f_i^L = x_i \gamma_i P_i(FP) \quad (4.11)$$

onde FP é o fator de correção (fator de Pointing), calculado para a fase líquida, de acordo com a metodologia descrita em PRAUSZNITZ [1980]:

$$P_i(FP) = \left[ f_i^0 \exp \frac{\bar{v}_i^L (P - P^0)}{RT} \right] \quad (4.12)$$

A função objetivo (S), foi definida, para os dados pseudo-experimentais de equilíbrio [ $T_{pe}$ ,  $P_{pe}$ ,  $x_{pe}(1)$ ,  $x_{pe}(2)$ ,  $y_{pe}(1)$ ,  $y_{pe}(2)$ ], como:

$$S = \min[S(K_{aj}, K_{bij})] \quad (4.13)$$

$$(T, P) \cong (T_{pe}, P_{pe}) \xrightarrow{K_{aj}, K_{bij}} f_c(1), f_c(2) \quad (4.14)$$

O programa COEFUGN, oferece duas opções quanto à função objetivo, que são:

$$S(K_{aj}, K_{bij}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left( \left( \frac{f_c^L(i) - f_{pe}^L(i)}{f_{pe}^L(i)} \right)^2 + \left( \frac{y_c(i) - y_{pe}(i)}{y_{pe}(i)} \right)^2 \right) \quad (4.15)$$

$$S(K_{aj}, K_{bij}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left( \left( \frac{f_c^L(i) - f_{pe}^L(i)}{f_{pe}^L(i)} \right)^2 \right) \quad (4.16)$$

onde:

$i = 1, 2$  (número de componentes)

n = número de pontos experimentais

As etapas para o cálculo dos parâmetros de interação binária são as seguintes:

- a) utilizando o programa UNIFAC [SANDLER, 1989] foram gerados o dados pseudo-experimentais de equilíbrio líquido-vapor e calculados os coeficientes de atividade, para os sistemas binários de interesse;
- a) com os dados obtidos no item a) utilizou-se o programa COEFUGN, para calcular os parâmetros de interação binária.

Os dados de entrada necessários para que o programa COEFUGN seja executado, são os pontos pseudo-experimentais de equilíbrio,  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $P$ ,  $T$ ,  $f_1$  e  $f_2$ , além das propriedades críticas,  $P_c$ ,  $T_c$  e  $\omega$ . As opções que o programa oferece são:

- a) quatro equações de estado:

- a.1) van der Waals:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (4.17)$$

com os parâmetros:

$$a_i = 27R^2T_{ci}^2 / 64P_{ci}, b_i = RT_{ci} / 8P_{ci}$$

$$a = \sum \sum y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - K_{ij}), b = \sum \sum \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - K_{ij})$$

a.2) Peng-Robinson:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (4.18)$$

com os parâmetros:

$$\begin{aligned} a_i &= 0,45724R^2T_{ci}^2 / P_{ci}, b_i = 0,07780RT_{ci} / P_{ci}, \\ \alpha_i &= \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2)(1 - T_{Ri}^{0,5})\right]^2, \\ a\alpha &= \sum \sum y_i y_j (a\alpha_i a\alpha_j)^{1/2} (1 - K_{aij}), b = \sum \sum \frac{1}{2} (y_i + y_j)(b_i + b_j)(1 - K_{bij}) \end{aligned}$$

a.3) Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V + b)} \quad (4.19)$$

com os parâmetros:

$$\begin{aligned} a_i &= 0,42748R^2T_c^{2,5} / P_c, b_i = 0,08664RT_c / P_c \\ a &= \sum \sum y_i y_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - K_{aij}), b = \sum \sum \frac{1}{2} (y_i + y_j)(b_i + b_j)(1 - K_{bij}) \end{aligned}$$

a.4) Soave-Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a\alpha}{V(V + b)} \quad (4.20)$$

com os parâmetros:

$$a_i = 0,42747 R^2 T_{ci}^2 / P_{ci}, b_i = 0,08664 R T_{ci} / P_{ci},$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + (0,48508 + 1,55171 \omega_i - 0,15613 \omega_i^2) (1 - T_{Ri}^{0,5}) \right]^2,$$

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha_i a\alpha_j)^{1/2} (1 - K_{aij}), b = \sum \sum \frac{1}{2} (y_i + y_j) (b_i + b_j) (1 - K_{bij})$$

Esta metodologia foi utilizada com o modelo UNIQUAC, visando testar o algoritmo computacional e a metodologia escolhida, pois a utilização da equação de estado diretamente para a obtenção dos parâmetros de interação binária é a opção usual. Como os parâmetros obtidos são consistentes, quando obtidos diretamente da equação de estado ou da utilização do programa COEFUGN, utilizou-se o modelo UNIFAC para o cálculo do coeficiente de atividade, pois o objetivo é desenvolver um método preditivo.

Este programa é utilizado para obtenção dos parâmetros de interação binária  $K_{aij}$ ,  $K_{bij}$ , entre o CO<sub>2</sub> e os componentes do sistema estudado, conforme o fluxograma da Figura 4.1.

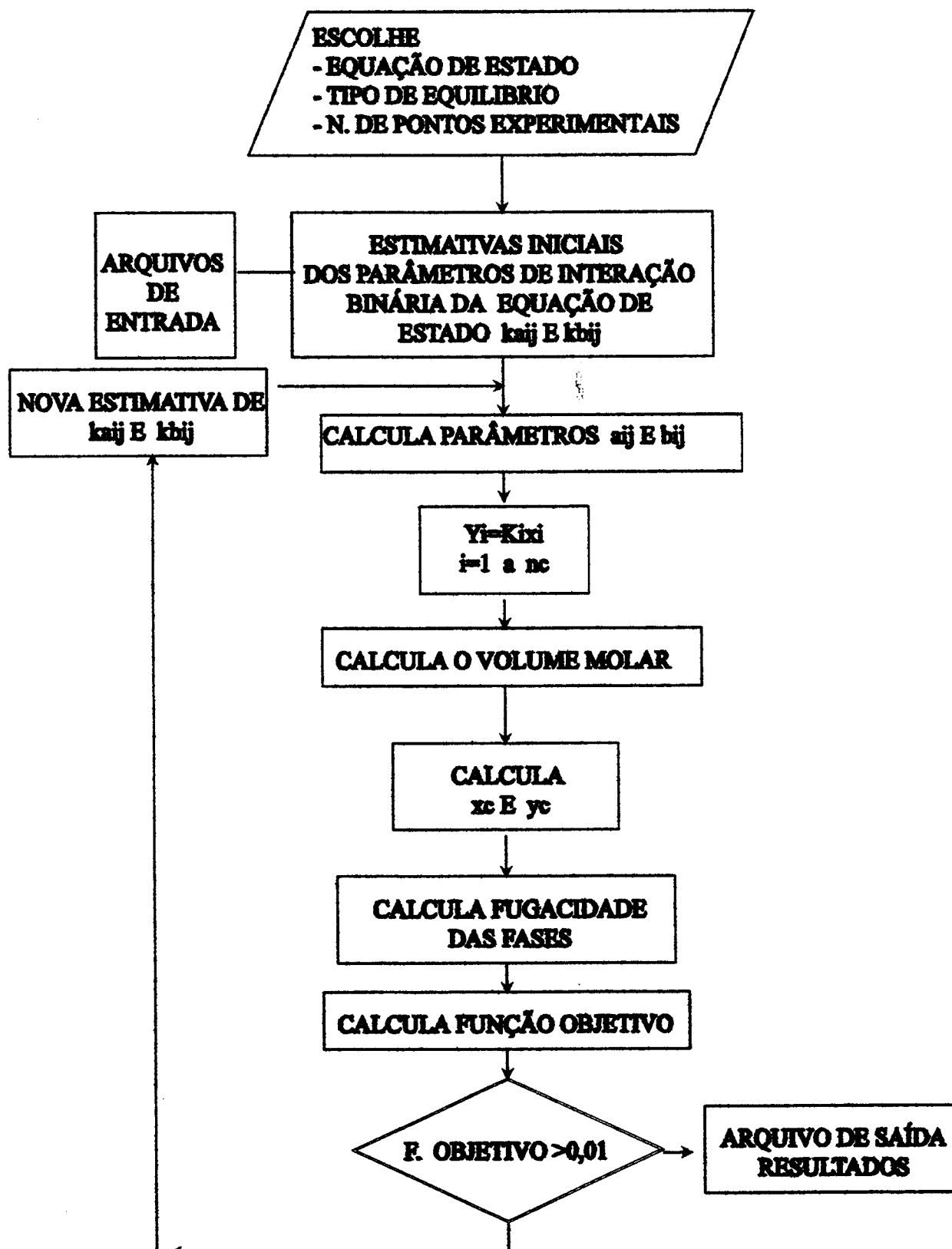


FIGURA 4.1 - Fluxograma explicativo para o programa COEFUGN.PAS.

### 4.6.3 PROGRAMA CPARTEST.

O programa CPARTEST foi desenvolvido por CABRAL [1993], e modificado neste trabalho, para adequar-se a metodologia empregada. Para o ajuste dos parâmetros binários  $K_{aij}$  e  $K_{bij}$  encontram-se os valores que melhor reproduzem os pontos experimentais através da minimização de uma função objetivo definida como:

$$S(K_{aij}, K_{bij}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[ \left( \frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)} \right)^2 + \left( \frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right] \quad (4.21)$$

ou quando a composição da fase pesada não é conhecida:

$$S(K_{aij}, K_{bij}) = \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^2 \left[ \left( \frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right] \quad (4.22)$$

Utilizando-se de diferentes pares dos parâmetros ( $K_{aij}$ ,  $K_{bij}$ ), gera-se uma superfície de respostas para a função objetivo. O ajuste dos parâmetros de interação binária aos pontos experimentais é realizado através de um programa computacional denominado “Ajusta\_Parâmetros”, consistindo em aplicar o método SIMPLEX modificado de NELDER & MEAD [1965] – Anexo B - na obtenção dos melhores valores de  $K_{aij}$  e  $K_{bij}$  que minimizam a função objetivo e utilizando como subrotina o programa “ELV” para o cálculo do equilíbrio de fases [CABRAL,1993].

## 4.7 - Equilíbrio líquido – vapor.

### 4.7.1 - PROGRAMA PENGROB.BAS

O programa PENGROB.BAS foi desenvolvido por SANDLER [1989], em linguagem BASIC e modificado, utilizando-se o algoritmo para cálculo da pressão e temperatura de orvalho, empregando o seguinte procedimento para o cálculo do equilíbrio de fases:

- a) Conhecendo-se  $x_i^*$  (fração molar do componente (i) da mistura original em base livre de solvente), e fazendo-se uma estimativa inicial para  $x_i$  (fração molar do componente (i) na fase pesada), a composição da fase pesada (L) fica definida.
- b) As estimativas iniciais para o coeficiente de partição  $K_i = y_i / x_i$  definem a composição  $y_i$  da fase leve (V).
- c) Calculam-se as fugacidades de todos os componentes em ambas as fases e verifica-se se  $f_i^L = f_i^V$ , se isto não ocorrer, corrige-se o valor de  $K_i$ :

$$K_i^{(novo)} = K_i^{(anterior)} \cdot (f_i^L / f_i^V) \quad (4.23)$$

- d) Com o novo valor de  $K_i$ , recalcula-se a composição nas fases L e V (através de balanço de massa).
- e) Repete-se os cálculos dos itens (c) e (d) até obter a igualdade das fugacidades.

Este programa é utilizado para o cálculo do equilíbrio líquido - vapor a altas pressões e os fluxogramas referentes aos programas original e modificados encontram-se no Anexo A.

## 4.8 - PROGRAMAS UTILIZADOS .

Em resumo os programas utilizados para os cálculos são:

- JOBACK: programa desenvolvido por MULLER, CARDOZO FILHO & MEIRELES [1996] para o cálculo das propriedades críticas com o método de contribuição de grupo descrito no item 4.3.

- UNIFAC: programa desenvolvido para o cálculo dos coeficientes de atividade e fugacidade das fases quando não conhecemos qualquer tipo de dado de equilíbrio entre os componentes;

- COEFUGN: programa modificado a partir do CPARTEST; é utilizado para obter os parâmetros de interação binária, quando não se conhecem dados de equilíbrio entre os componentes, utilizando as fugacidades calculadas e dados pseudo - experimentais gerados com o programa UNIFAC; a função objetivo a ser minimizada é a diferença entre a fugacidade calculada para a fase líquida da mistura binária, empregando os métodos: preditivo e a equação cúbica de estado;

PENGROB: programa modificado a partir de algoritmo publicado por Sandler, para trabalhar com a equação de estado de Peng-Robinson com dois parâmetros de interação binária e constando de sub-rotinas para cálculo de pressão e temperatura no ponto de bolha, ponto de orvalho e flash.

Através da Figura 4.2, pode-se visualizar a metodologia utilizada.

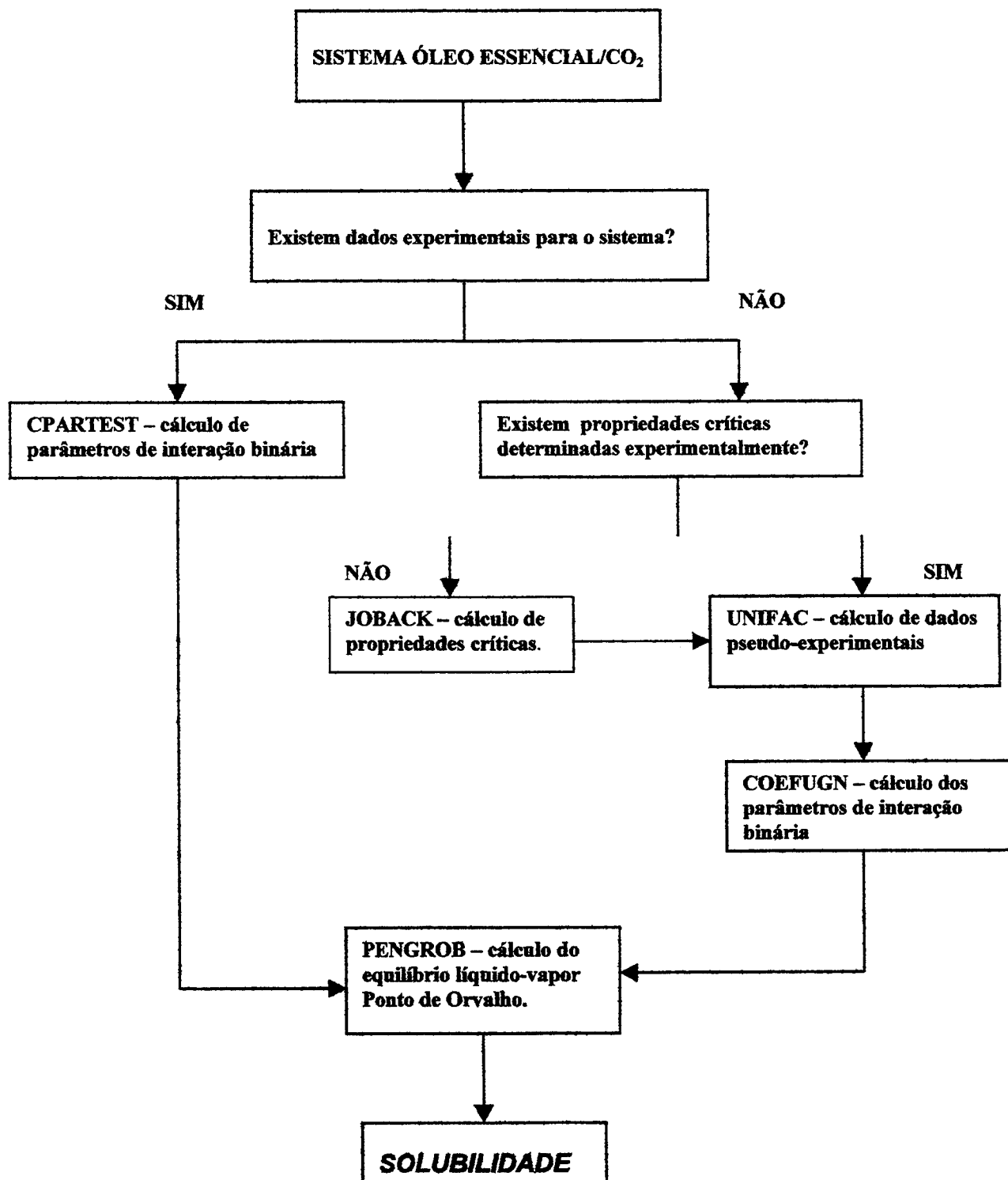


FIGURA 4.2 Seqüência de ações na metodologia adotada.

## 4.9 – CÁLCULO DA SOLUBILIDADE.

O cálculo da solubilidade é realizado a partir do algoritmo PENGROB, utilizando a sub-rotina para cálculo de pressão e temperatura do ponto de orvalho. Esta escolha foi realizada tendo em vista que a composição que encontra-se após uma extração corresponde na realidade a fase leve da mistura, e portanto o cálculo do ponto de orvalho da mistura é a aproximação mais realista a utilização dos dados.

Para a análise dos desvios médios entre valores calculado e experimentais utilizamos as seguintes equações:

$$\Delta y = \frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}}}{y_{\text{exp}}} \quad \text{e} \quad \Delta x = \frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{calc}}}{x_{\text{exp}}}$$

O resultado foi expresso como a média entre as diferenças calculadas para todos os pontos.

## 4.10- ETAPAS DO TRABALHO.

Determinamos uma seqüência para as atividades necessárias para o desenvolvimento do trabalho:

- 1-verificar se os parâmetros obtidos com o método UNIFAC, são adequados à descrição do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias a baixas pressões;
- 2 - encontrar os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura, através da metodologia proposta no item 4, utilizando-os na equação cúbica de estado de Peng-Robinson, de modo que esta empregue o maior número possível de parâmetros conhecidos, para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas.
- 3- verificar a melhoria na capacidade preditiva da equação cúbica de estado de Peng-Robinson, ao ser usada para calcular e predizer a solubilidade dos sistemas contendo CO<sub>2</sub> supercrítico.

## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades críticas e pressão de vapor dos componentes

A maioria dos componentes dos óleos essenciais e aromas apresentam comportamento termodinâmico bastante complexo. Propriedades críticas e informações sobre dados experimentais de equilíbrio termodinâmico são imprescindíveis para a utilização de equações de estado para a descrição do comportamento termodinâmico de componentes puros e misturas. As informações experimentais para alguns componentes estudados não foram encontradas, devido a características próprias destes, como pressão de vapor muito baixa, dificuldades na purificação destes compostos, degradação dos compostos antes de chegar à temperatura crítica. No entanto estas substâncias são importantes para a correta predição da solubilidade do sistema, pois trata-se de componentes ativos, e sem o conhecimento de suas propriedades termodinâmicas é inviável a utilização do programa UNIFAC para calcular dados pseudo-experimentais, pois neste método necessitamos conhecer a estrutura química e dados da pressão de vapor do componente. Estes dados pseudo-críticos serão utilizados na equação de estado, que é um polinômio em terceiro grau em função de  $Z$ ,  $A$  e  $B$  e portanto dependente do conhecimento das propriedades críticas dos componentes. Com o método de JOBACK para o cálculo das propriedades críticas destes componentes, como descrito no item 4.3, calcularam-se as propriedades necessárias. As propriedades críticas dos componentes envolvidos neste estudo estão listadas na Tabela 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.4, 5.5. A Tabela 5.1 mostra as propriedades do dióxido de carbono e da água. A Tabela 5.2, refere-se as propriedades dos álcoois que compõem os sistemas selecionados.

**TABELA 5.1:** Propriedades críticas para os componentes dos sistemas em estudo-Geral.

| Componente                    | $P_c$ (bar) | $T_c$ (K) | $V_c$ (m <sup>3</sup> /kmol) | $T_b$ (K) | $\omega$ |
|-------------------------------|-------------|-----------|------------------------------|-----------|----------|
| CO <sub>2</sub> <sup>a</sup>  | 73,760      | 304,20    | 0,094                        | 194,70    | 0,2250   |
| H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> | 220,48      | 647,30    | 0,056                        | 373,20    | 0,3440   |

<sup>a</sup> Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - DAUBERT & DANNER [1985].

**TABELA 5.2:** Propriedades críticas para os componentes dos sistemas -Álcoois.

| Componente                    | P <sub>C</sub> (bar) | T <sub>C</sub> (K) | V <sub>C</sub> (m <sup>3</sup> /kmol) | T <sub>b</sub> (K) | ω      |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--------|
| Etanol <sup>a</sup>           | 63,835               | 516,25             | 0,1669                                | 351,44             | 0,6371 |
| 2-Propanol <sup>a</sup>       | 47,643               | 508,31             | 0,2201                                | 355,41             | 0,6689 |
| n-Propanol <sup>a</sup>       | 51,696               | 536,71             | 0,2185                                | 370,35             | 0,6279 |
| n-Butanol <sup>a</sup>        | 44,127               | 562,93             | 0,2745                                | 390,81             | 0,5945 |
| 1-metil2-butanol <sup>a</sup> | 38,800               | 579,45             | 0,327                                 | 404,35             | 0,5558 |
| n-Pentanol <sup>a</sup>       | 38,800               | 586,15             | 0,326                                 | 410,95             | 0,5938 |
| Linalol <sup>b</sup>          | 26,620               | 653,46             | 0,5543                                | 471,15             | 0,5720 |
| n-Hexanol <sup>a</sup>        | 35,100               | 611,35             | 0,3813                                | 430,15             | 0,5803 |
| n-Octanol <sup>a</sup>        | 44,13                | 562,93             |                                       | 420,81             | 0,658  |

<sup>a</sup> Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - DAUBERT & DANNER [1985].

A Tabela 5.3 relaciona os aldeídos estudados e suas propriedades termodinâmicas, bem como na Tabela 5.4, encontram-se listados os ésteres que compõem os sistemas selecionados.

**TABELA 5.3:** Propriedades críticas para os componentes dos sistemas - Aldeídos.

| Componente          | P <sub>C</sub> (bar) | T <sub>C</sub> (K) | V <sub>C</sub> (m <sup>3</sup> /kmol) | T <sub>b</sub> (K) | ω      |
|---------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--------|
| Citral <sup>a</sup> | 24,860               | 682,73             | 0,5455                                | 501,15             | 0,6440 |

<sup>a</sup> refere-se a propriedades críticas calculadas através do método de JOBACK.

**TABELA 5.4:** Propriedades críticas para os componentes dos sistemas - Éster.

| Componente                | P <sub>C</sub> (bar) | T <sub>C</sub> (K) | V <sub>C</sub> (m <sup>3</sup> /kmol) | T <sub>b</sub> (K) | ω      |
|---------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--------|
| Etil-acetato <sup>a</sup> | 38,301               | 523,25             | 0,286                                 | 350,21             | 0,3611 |

<sup>a</sup> Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - DAUBERT & DANNER [1985].

Os terpenos e sesquiterpenos que fazem parte do escopo deste trabalho são apresentados na Tabela 5.5 , bem como suas respectivas propriedades.

**TABELA 5.5:** Propriedades críticas para os componentes dos sistemas - Terpenos e Sesquiterpenos.

| Componente               | P <sub>C</sub> (bar) | T <sub>C</sub> (K) | V <sub>C</sub> (m <sup>3</sup> /kmol) | T <sub>b</sub> (K) | ω      |
|--------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------|--------|
| Limoneno <sup>b</sup>    | 27,870               | 650,38             | 0,4889                                | 450,60             | 0,3910 |
| α-Pineno <sup>a</sup>    | 25                   | 620                | 0,5004                                | 428,80             | 0,3220 |
| β-Pineno <sup>a</sup>    | 25                   | 635                | 0,4839                                | 506,15             | 0,4630 |
| γ-Terpineno <sup>b</sup> | 27,14                | 658,97             | 0,49309                               | 456,15             | 0,376  |
| Sabineno <sup>b</sup>    | 28,58                | 638,05             | 0,49826                               | 498,26             | 0,348  |
| P-Cimeno <sup>b</sup>    | 28,130               | 651,08             | 0,4801                                | 449,00             | 0,3740 |
| Mirceno <sup>b</sup>     | 27,880               | 636,25             | 0,4878                                | 440,81             | 0,3920 |

<sup>a</sup> Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds - DAUBERT & DANNER [1985].

<sup>b</sup> refere-se a propriedades críticas calculadas através do método de JOBACK.

## 5.2 Avaliação do algoritmo UNIFAC na predição do equilíbrio líquido - vapor dos sistemas binários.

A aplicação do programa UNIFAC (apêndice B), tem como requisito o conhecimento de dados sobre a pressão de vapor das substâncias envolvidas. Para os componentes puros calculam-se as pressões de vapor utilizando a equação de Antoine quando os dados experimentais estão disponíveis; quando esta informação experimental não é acessível, a equação de Wagner é a mais adequada para a predição, pela qualidade dos resultados e pela facilidade, pois conhecendo-se apenas as propriedades críticas dos componentes, é calculada a pressão de vapor.

Calculadas as pressões de vapor, obtém-se curvas de equilíbrio líquido-vapor para alguns sistemas binários, usando o programa computacional UNIFAC e comparam-se com dados experimentais publicados. Alguns sistemas binários formados por componentes selecionados foram usados para verificar a adequação do programa utilizado. Geralmente, os álcoois e substâncias de alta e média polaridade apresentam problemas quanto ao uso de equações de

estado ou métodos preditivos devido ao comportamento não-ideal da fase vapor. Outros compostos como os ésteres e fenóis apresentam o mesmo problema quanto à descrição do equilíbrio de fases.

A representação de sistemas binários, envolvendo terpenos e sesquiterpenos, foi analisada para os sistemas  $\alpha$ -pineno/limoneno,  $\beta$ -pineno/limoneno e  $\beta$ -pineno/ p-cimeno. Nas Figuras 5.1 a 5.3, os resultados obtidos demonstram que o programa computacional UNIFAC, prediz o equilíbrio líquido-vapor destas misturas binárias a baixas pressões, com uma precisão demonstrada visualmente e pelos desvios médios calculados. Pode-se constatar que o algoritmo utilizado é satisfatório para este tipo de sistema, havendo um desvio pequeno visualmente entre os dados experimentais e aqueles obtidos por método preditivo. Pode-se mesmo afirmar que os resultados obtidos com o UNIFAC, são mais adequados para o sistema  $\alpha$ -pineno/limoneno. Cabe ainda salientar aqui que a escolha dos grupos para a aplicação correta do algoritmo é um fator decisivo para a obtenção de resultados, os grupos selecionados estão apresentados no Anexo A.

Na Figura 5.1, os dados para o sistema  $\beta$ -pineno/p-cimeno, na pressão de 1,032 bar foram calculados com o programa computacional UNIFAC ( Anexo A – grupos utilizados para os cálculos) e comparados com dados experimentais obtidos por BERNARDO - GIL & RIBEIRO [1993]. Os desvios médios foram calculados para a fase leve, para todos os pontos experimentais, obtendo-se um valor de 0,6652, mostrando que o programa computacional UNIFAC é adequado para este sistema. A Figura 5.2 refere-se ao sistema  $\alpha$ -pineno/limoneno na pressão de 0,3 bar, utilizando-se dados experimentais obtidos por BERNARDO-GIL & RIBEIRO [1989].

Na figura 5.3 pode-se constatar o resultado obtido quando aplica-se o programa computacional UNIFAC ao sistema  $\alpha$ -pineno/limoneno na pressão de 1,0132 bar e a comparação com os dados obtidos por BERNARDO-GIL & RIBEIRO [1989], demonstrando que o algoritmo é adequado para este tipo de sistema, observação reforçada pelo resultado obtido para os desvios médios entre as frações molares da fase leve, calculado para todos os pontos experimentais, no valor de -1,46379.

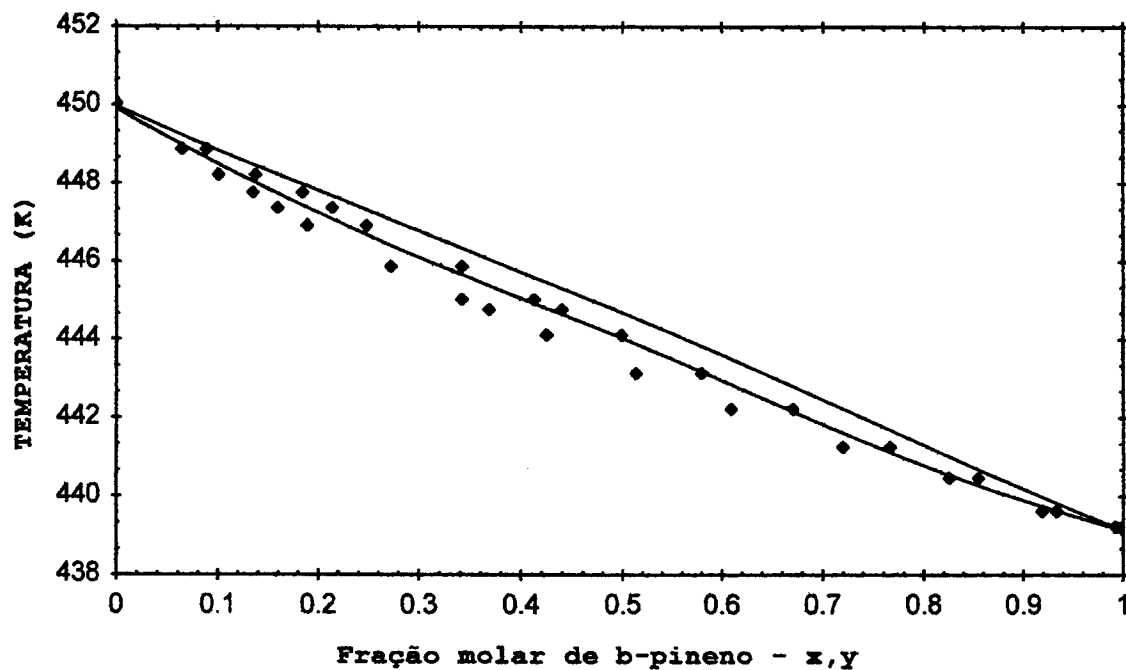


FIGURA 5.1 - Curva de equilíbrio para o sistema  $\beta$ -pineno/ p-cimeno, a pressão de 1,0132 bar, apresentando (♦) dados experimentais [BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1993] e (—) pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC.

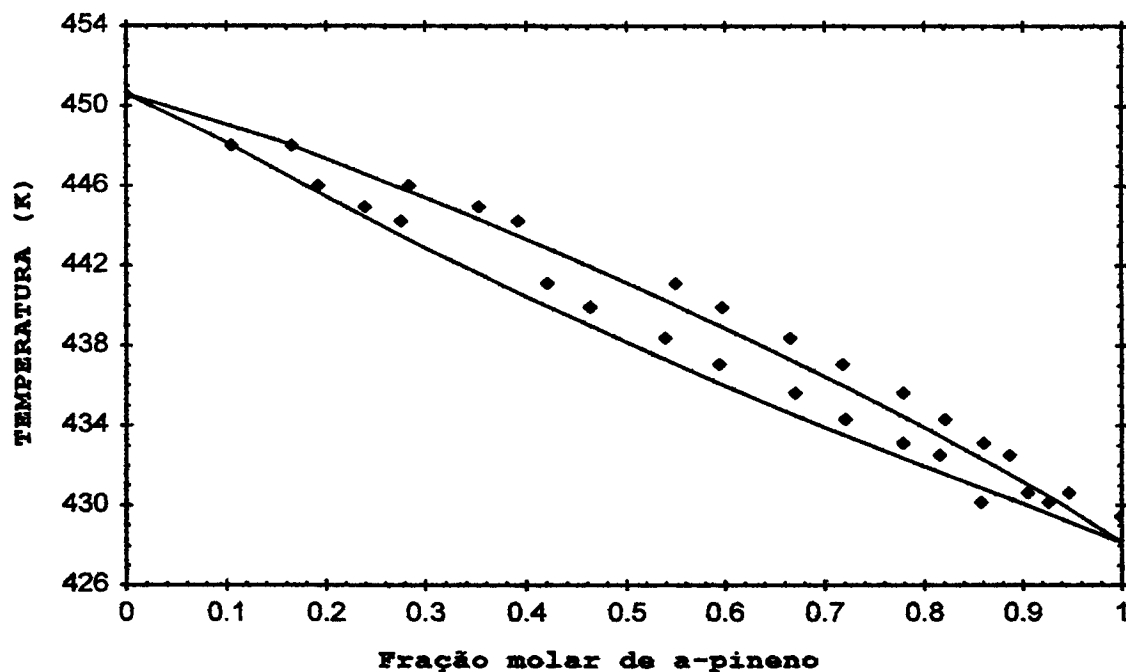
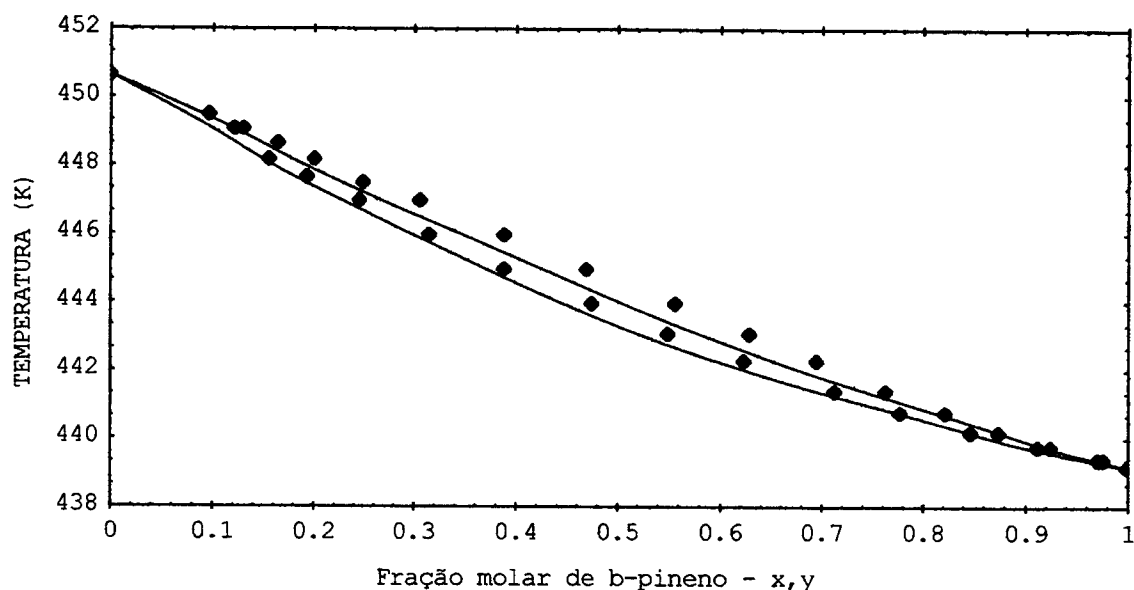


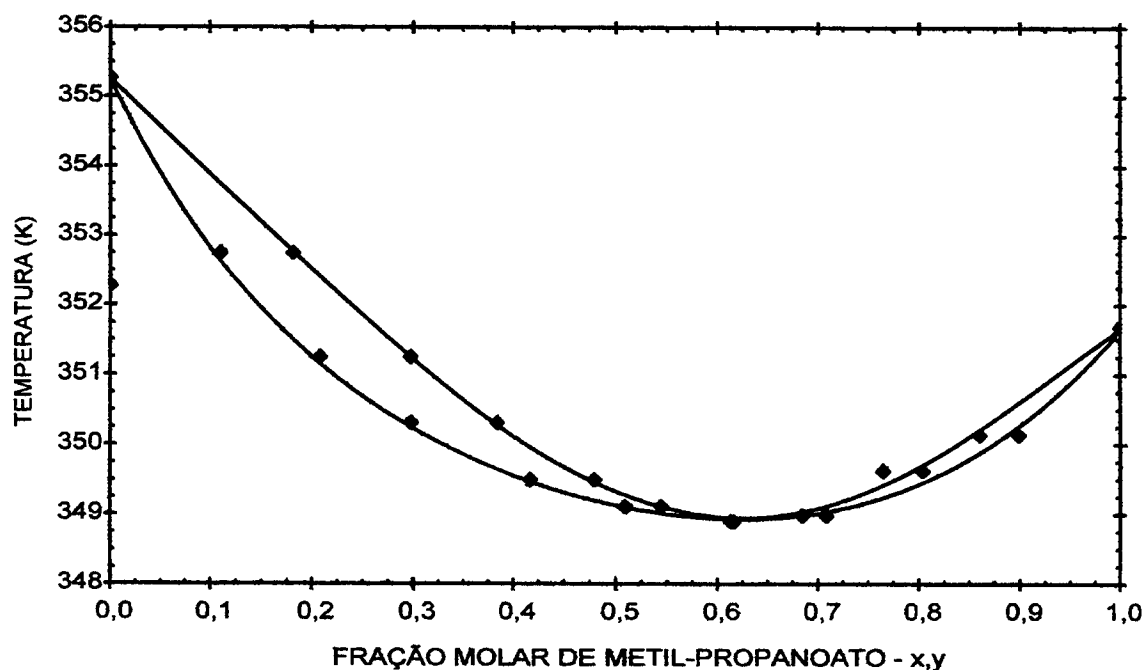
FIGURA 5.2 - Curva de equilíbrio para o sistema  $\alpha$ -pineno/limoneno, a pressão de 1,0132 bar, apresentando (♦) dados experimentais [NADAIS & BERNARDO-GIL, 1993] e (—) pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC.



**FIGURA 5.3** - Curva Temperatura versus fração molar de  $\beta$ -pineno equilíbrio para o sistema  $\beta$ -pineno/limoneno, a pressão de 1,0132 bar, apresentando (♦) dados experimentais [BERNARDOGIL & RIBEIRO, 1993] e (—) pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC.

Para representar os sistemas binários envolvendo álcool/éster, escolheram-se dados publicados para: a) metil-propanoato/2-propanol; b) etanol/butil-metanoato; c) etanol/butil-etanoato; d) etanol/butil-propanoato e e) etanol/butil-butanoato.

Na Figura 5.4, para o sistema metil-propanoato/2-propanol, pode-se verificar que os dados preditos pelo programa computacional UNIFAC, são muito próximos dos dados experimentais. Como as estruturas de ambos são similares e os pesos moleculares próximos, os resultados obtidos como o UNIFAC, são melhores para este sistema comparado aos outros envolvendo álcool/ésteres. As diferenças relativas entre os valores calculados e os experimentais de -0,37583 para a fase leve e -1,73309 para a fase leve comprovam a adequação do algoritmo para este tipo de sistema, quando as estruturas químicas, apesar de apresentarem funções diferentes, são semelhantes quanto ao número de átomos de Carbono e configuração.



**FIGURA 5.4** Curva temperatura *versus* fração molar de metil-propanoato, para dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), para o sistema metil-propanoato/2-propanol, apresentando (♦) dados experimentais [KIM, YOON & LEE, 1994], e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

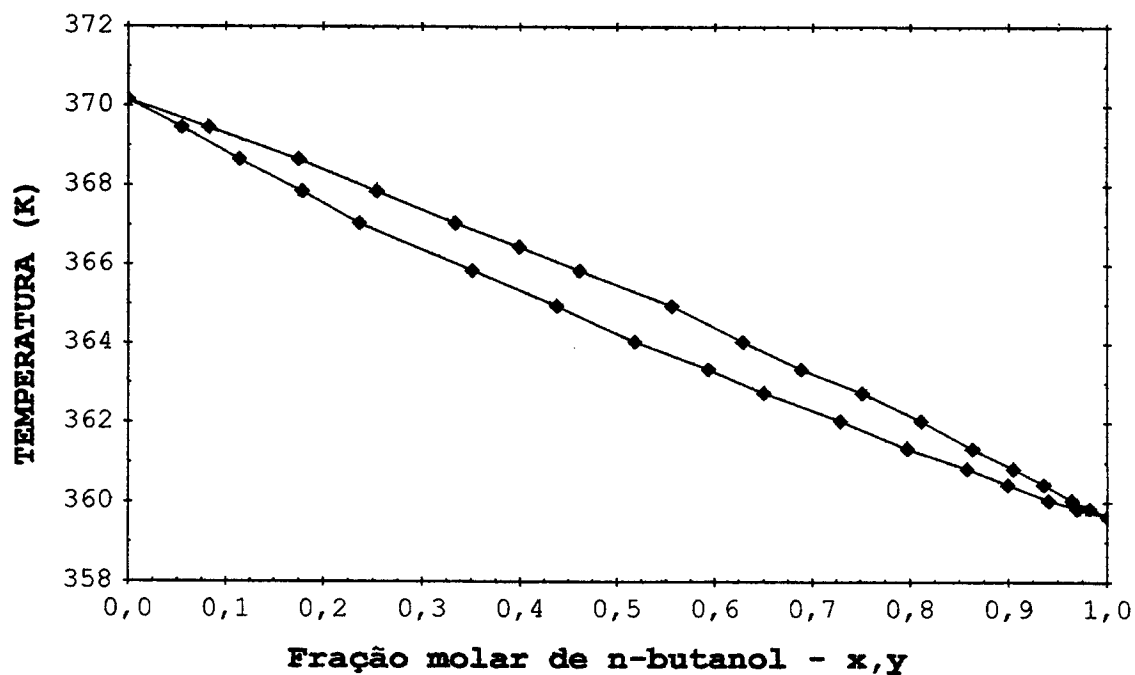
Para o sistema n-butanol/2-metil-butanol, analisado nas figuras 5.5 e 5.6, verifica-se que o resultado é adequado para o sistema na pressão de 0,3 bar, entretanto ao realizar a mesma comparação quando a pressão do sistema é 1 bar, o resultado não se apresenta tão adequado, demonstrando que o algoritmo tem limitações quando a pressão de trabalho é mais alta. A confirmação está nos dados da Tabela 5.2, onde a diferença para o sistema na pressão de 0,3 bar é de -3,27381, para a fase leve, enquanto que para a fase pesada, esta diferença é de -0,32567, enquanto para a pressão de 1 bar essas diferenças caem para 0,057973 e 0,223964, respectivamente.

Os resultados obtidos com a aplicação do programa computacional UNIFAC para sistemas do tipo etanol/butil-éster, não estão de acordo com os dados experimentais obtidos na literatura e que essa discordância aumenta na medida em que o peso molecular dos ésteres aumenta, como verifica-se através das Figuras 5.7.a, 5.7.b, 5.7.c e 5.7.d. Para o sistema binário etanol/butil-metanoato, os resultados foram bastante adequados, sendo a diferença entre os

valores experimentais e calculados para a fração molar de etanol na fase leve iguais a -0,03235482, enquanto que para o sistema etanol/butil-etanoato, já notou-se um desvio maior quanto aos pontos experimentais, apresentando valor igual a -0,16673163, caracterizado principalmente na fase vapor. A seleção dos grupos para a aplicação do programa computacional UNIFAC foi mais trabalhosa. Confirma-se aqui a influência do tipo de molécula e do número de átomos de Carbono na performance do algoritmo, quanto mais semelhantes as estruturas, melhores os resultados.

**TABELA 5.6:** Diferenças relativas entre os valores experimentais e preditos pelo UNIFAC, para a fase vapor.

| Sistema                                 | $\Delta y/y$ | $\Delta x/x$ |
|-----------------------------------------|--------------|--------------|
| etanol/butil-metanoato                  | -0,03236     | -0,00247     |
| etanol/butil-etanoato                   | -0,16673     | -0,00511     |
| etanol/butil-propanoato                 | -0,25313     | -0,01761     |
| etanol/butil-butanoato                  | -0,73186     | -0,02049     |
| $\beta$ -pineno/limoneno                | -0,27810     | -0,00299     |
| $\alpha$ -pineno/limoneno (P=1,032 bar) | -1,46379     | n.c.         |
| etanol / octanol                        | -3,64619     | -4,24822     |
| Metil-propanoato / 2-propanol           | -0,37583     | -1,73309     |
| Butanol/2-metil,1-butanol (1 bar)       | 0,057973     | 0,223964     |
| Butanol/2-metil,1-butanol(0,3 bar)      | -3,27381     | -0,32567     |
| p-cimeno / $\beta$ -pineno              | 0,66952      | -0,26123     |



**FIGURA 5.5** - Curva temperatura *versus* fração molar de n-butanol, para dados isobáricos ( $P=0,30$  bar), para o sistema n-butanol/2-metil,1-butanol, apresentando (♦) dados experimentais[TAMIR & WISNIAK, 1975], e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

Analisando todos os sistemas estudados, pode-se notar uma constância quanto aos resultados obtidos quando trabalhou-se com sistemas compostos por terpenos e sesquiterpenos, o que não ocorre com sistemas envolvendo álcoois e ésteres, que variam muito de acordo com a pressão de trabalho.

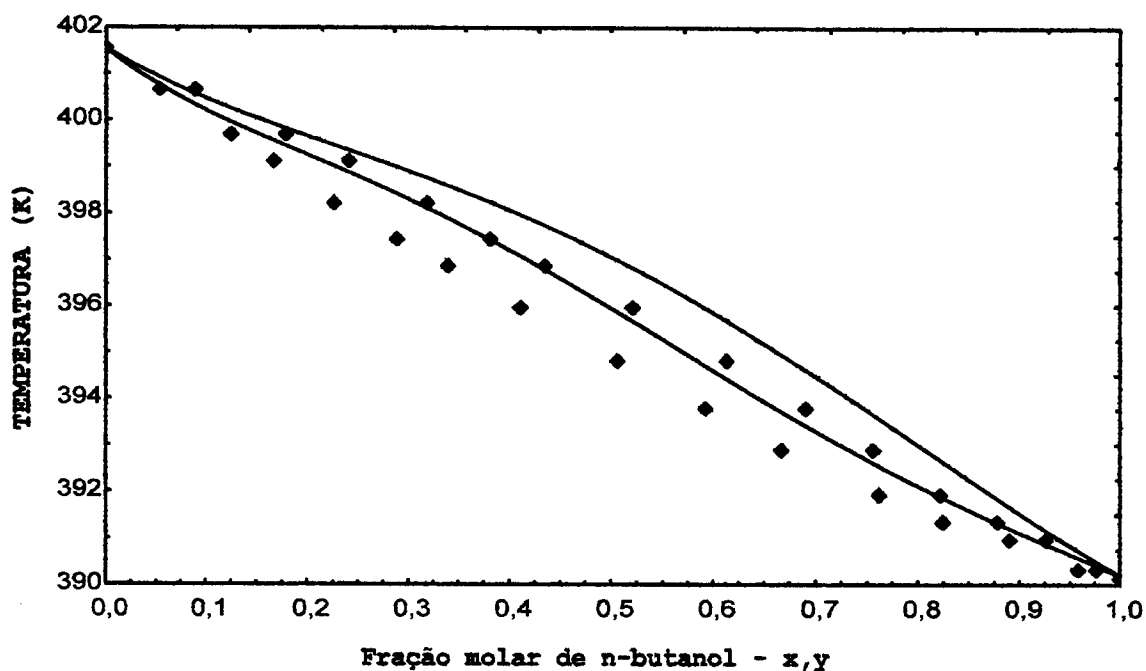


FIGURA 5.6 - Curva temperatura *versus* fração molar de n-butanol, para dados isobáricos ( $P=1$  bar), para o sistema n-butanol/2-metil,1-butanol, apresentando (♦) dados experimentais [TAMIR & WISNIAK, 1975], e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

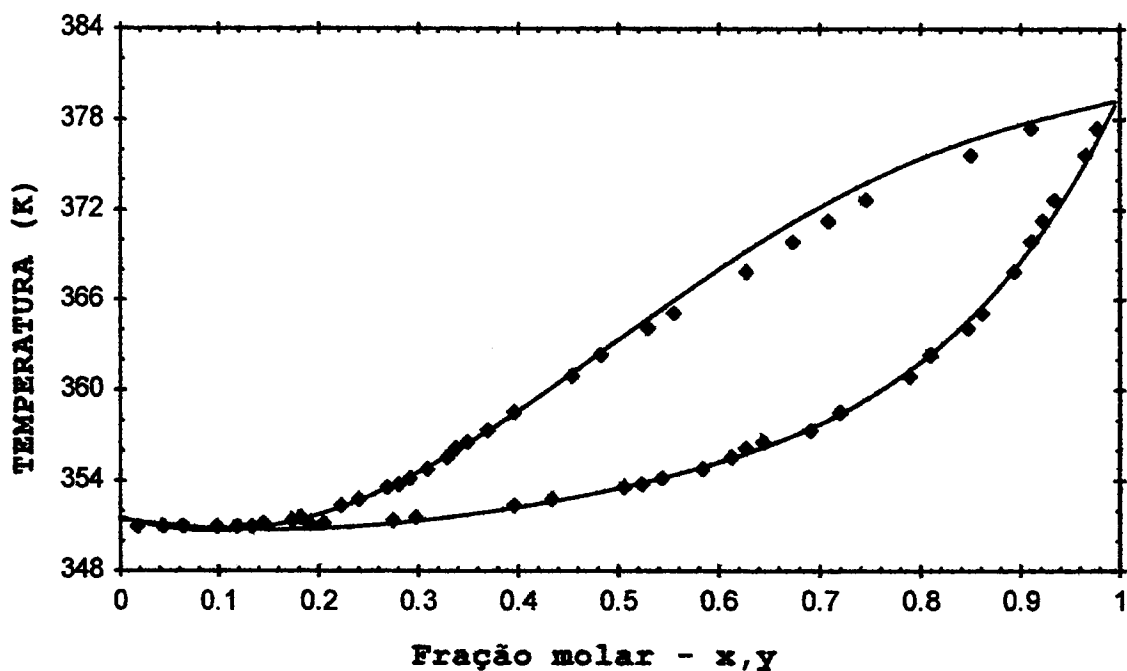


FIGURA 5.7.a Curva temperatura *versus* fração molar de butil-metanoato, para o sistema etanol/butil-metanoato com dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), apresentando (♦) dados experimentais [GONZALES & ORTEGA, 1995], e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

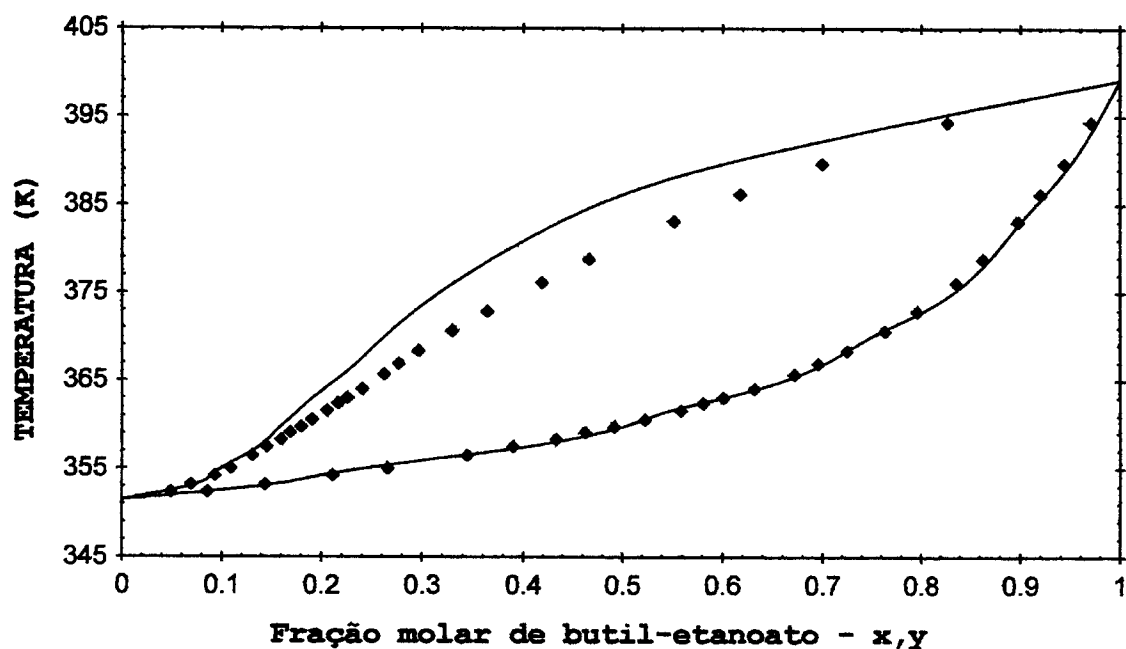


FIGURA 5.7.b Curva temperatura *versus* fração molar de butil - etanoato, para o sistema etanol/butil-etanoato com dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), apresentando (♦) dados experimentais, [GONZALES & ORTEGA, 1995] e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

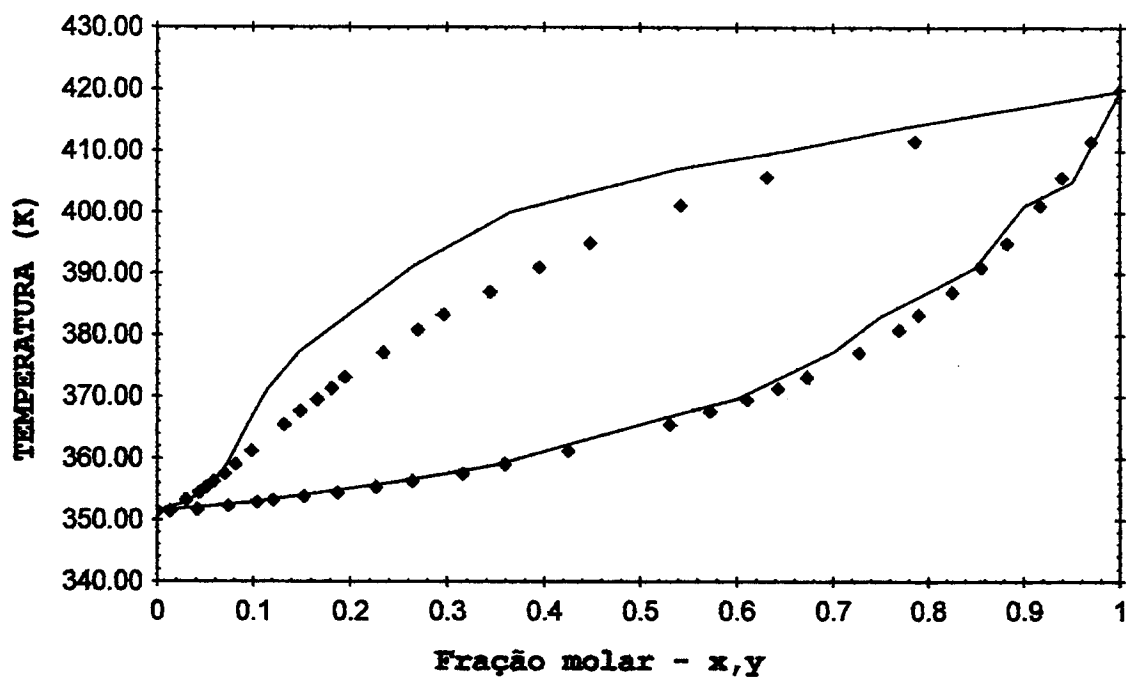


FIGURA 5.7.c Curva temperatura *versus* fração molar de butil-propanoato, para o sistema etanol/butil-propanoato com dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), apresentando (♦) dados experimentais [GONZALES & ORTEGA, 1995] e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

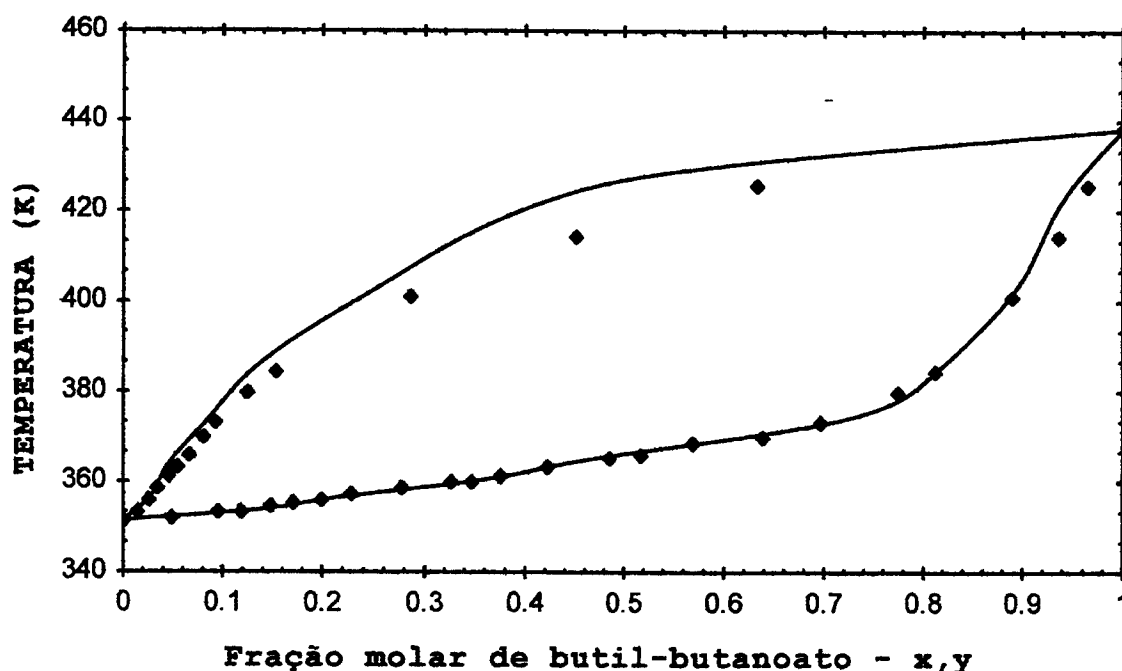


FIGURA 5.7.d Curva temperatura *versus* fração molar de butil-butanoato, para o sistema etanol/butil-butanoato com dados isobáricos ( $P=1,0132$  bar), apresentando (♦) dados experimentais [GONZALES & ORTEGA, 1995] e (—) dados preditos pelo UNIFAC.

O algoritmo apresentou resultados que podem ser considerados adequados para substâncias como terpenos e sesquiterpenos, com exceção dos sistemas envolvendo p-cimeno e  $\alpha$ -pineno; para ésteres os resultados obtidos, demonstram que se deve ter mais cuidado ao utilizar o programa computacional UNIFAC para gerar os dados pseudo-experimentais, e utilizá-lo com restrições; quanto maiores as diferenças estruturais, principalmente no que se refere a número de átomos de carbono na molécula, o algoritmo apresentou desempenho cada vez mais fraco. Finalmente, para substâncias consideradas de alta polaridade, como os álcoois, os resultados se apresentaram inadequados, principalmente quando a pressão de trabalho é alta, indicando que para este tipo de substâncias o algoritmo não é adequado. Portanto deve-se no último caso, utilizar apenas dados experimentais, quando estes existirem.

### 5.3 Aplicação da metodologia UNIFAC para sistemas ternários a baixa pressão.

A aplicação da metodologia para sistemas a alta pressão, necessita comprovação de que realmente todos os parâmetros entre os componentes destes sistemas são necessários para a predição da solubilidade do óleo essencial/aroma em CO<sub>2</sub> e contribuem para melhorá-la. Para esta finalidade selecionou-se dados de equilíbrio líquido - vapor a baixa pressão (sistemas binários) e dados de equilíbrio líquido - vapor a alta pressão (sistemas ternários), ajustando os parâmetros de interação para os sistemas a baixa pressão através do modelo UNIFAC, ou utilizando os coeficientes de atividade experimentais, para cálculo da fugacidade. Para isto considerou-se a fugacidade no estado padrão como sendo igual à pressão de vapor dos componentes puros, quando utilizou-se o coeficiente de atividade experimental; considerou-se ainda o fator de Poynting igual a um, assumindo-se pressões muito baixas.

Nos casos estudados utilizou-se a equação de Peng-Robinson (EOS), empregando a regra de mistura quadrática com dois parâmetros de interação binária. Obteve-se dados pseudo-experimentais, aplicando o programa computacional UNIFAC, e a partir destes dados calcularam-se parâmetros de interação binária com o programa computacional COEFUGN. Os parâmetros de interação binária foram empregados na equação de estado de Peng-Robinson. Para estes testes preliminares utilizamos os sistemas apresentados na Tabela 5.7, envolvendo o CO<sub>2</sub>, alguns componentes polares (água e etanol) e fracamente polares (citrál e limoneno).

**TABELA 5.7 :** Sistemas estudados.

| Sistema                       | Fonte                          | Algoritmos usados |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| CO <sub>2</sub> - etanol-água | Hirotoishi <i>et al</i> [1993] | PENGR             |
| CO <sub>2</sub> - etanol      | Suzuki & Sue [1990]            | CPARTEST          |
| CO <sub>2</sub> -água         | Takenduchi & Kennedy [1964]    | CPARTEST          |
| etanol-água                   | Kurihara <i>et al</i> [1995]   | UNIFAC,COEFUGN    |

Os parâmetros de interação obtidos para os sistemas binários envolvidos são apresentados na Tabela 5.8.

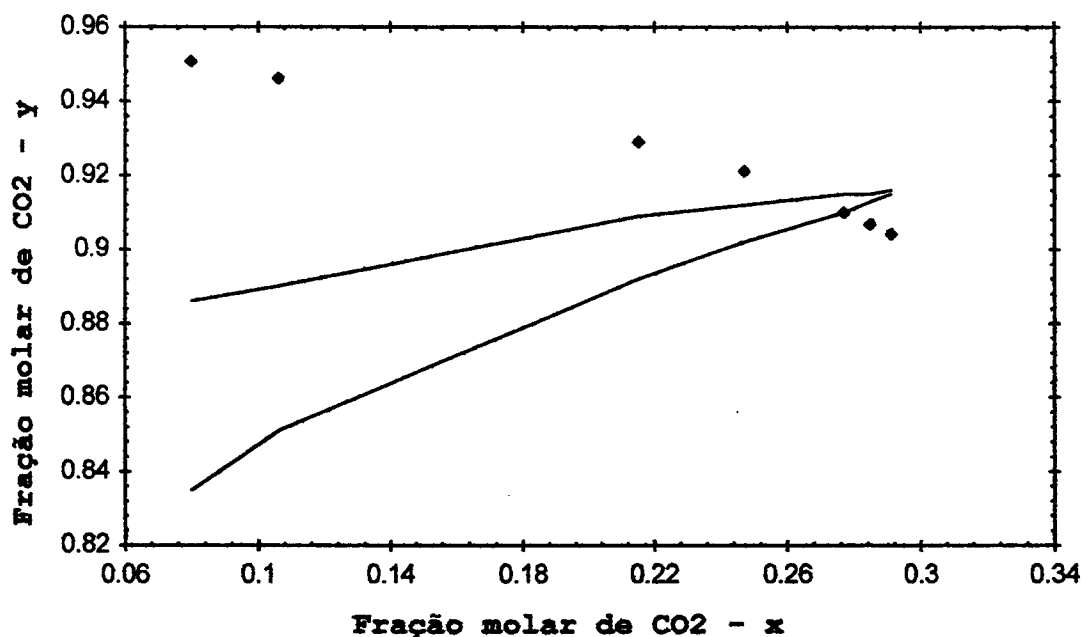
**TABELA 5.8:** Parâmetros de interação binária, calculados para os binários que compõem o sistema ternário CO<sub>2</sub>-etanol-água.

| Sistema                 | K <sub>aij</sub> | K <sub>bij</sub> | F. Objetivo | Programa |
|-------------------------|------------------|------------------|-------------|----------|
| CO <sub>2</sub> -etanol | 0,08625          | 0,0              | 6,52        | CPARTEST |
| CO <sub>2</sub> -água   | -0,0328          | 0,0              | 1,67        | CPARTEST |
| etanol-água             | 0,09979          | 0,0784           | 131,16      | CPARTEST |
|                         | 0,08000          | 0,1755           | 0,0857      | COEFUGN  |

O resultado obtido da aplicação dos parâmetros na equação de estado de Peng-Robinson para o sistema CO<sub>2</sub>-etanol-água, foram calculados pela diferença entre a fração molar experimental e a fração molar calculada, sendo: método ⇒ UNIFAC EOS

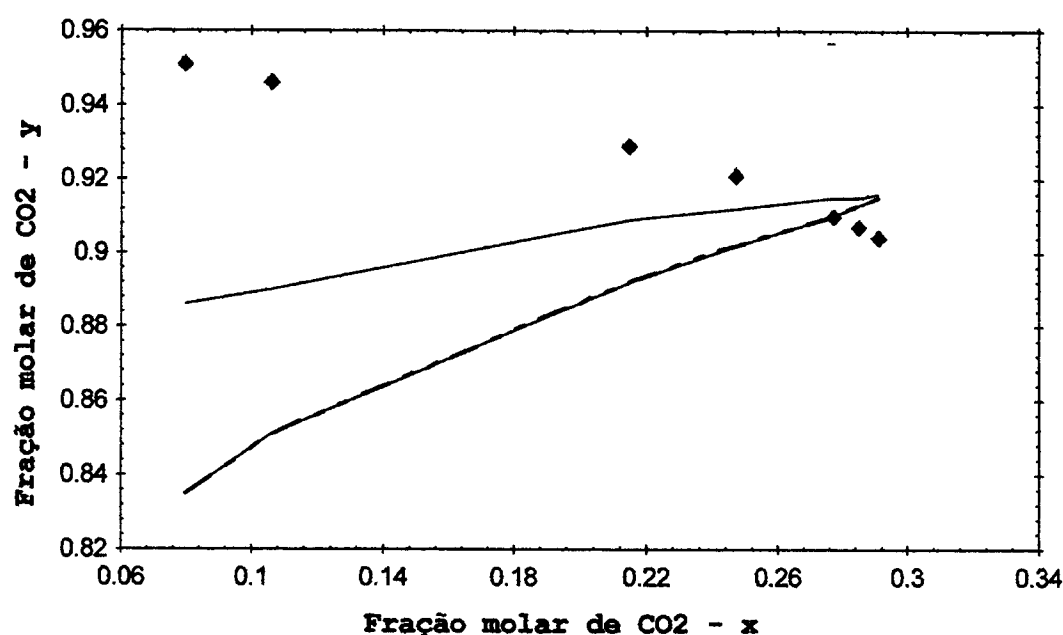
$$\Delta y \Rightarrow 0,2486 \quad 0,2486$$

Na figura 5.8, o gráfico representa a fração molar da fase leve *versus* fração molar da fase pesada, permitindo visualizar o resultado obtido utilizando os parâmetros binários calculados na temperatura de 373 K, e na Figura 5.9 apresentam-se dados obtidos para a temperatura de 383 K.



**FIGURA 5.8** Diagrama fração molar da fase pesada x fração molar da fase leve para o sistema CO<sub>2</sub>-etanol-água, na temperatura de 373 K e pressão de 99,05 bar, apresentando (♦) dados experimentais, dados calculados por:

— equação de Peng-Robinson, com um parâmetro de interação  
 ----- UNIFAC



**FIGURA 5.9** Diagrama de equilíbrio fração molar da fase leve x fração molar da fase pesada para o sistema CO<sub>2</sub> - etanol - água, na temperatura de 383 K e pressão de 99,05 bar, apresentando (♦) dados experimentais, dados calculados por:

- equação de Peng-Robinson, com um parâmetro de interação binária
- . . . — equação de Peng-Robinson com dois parâmetros de interação binária
- UNIFAC

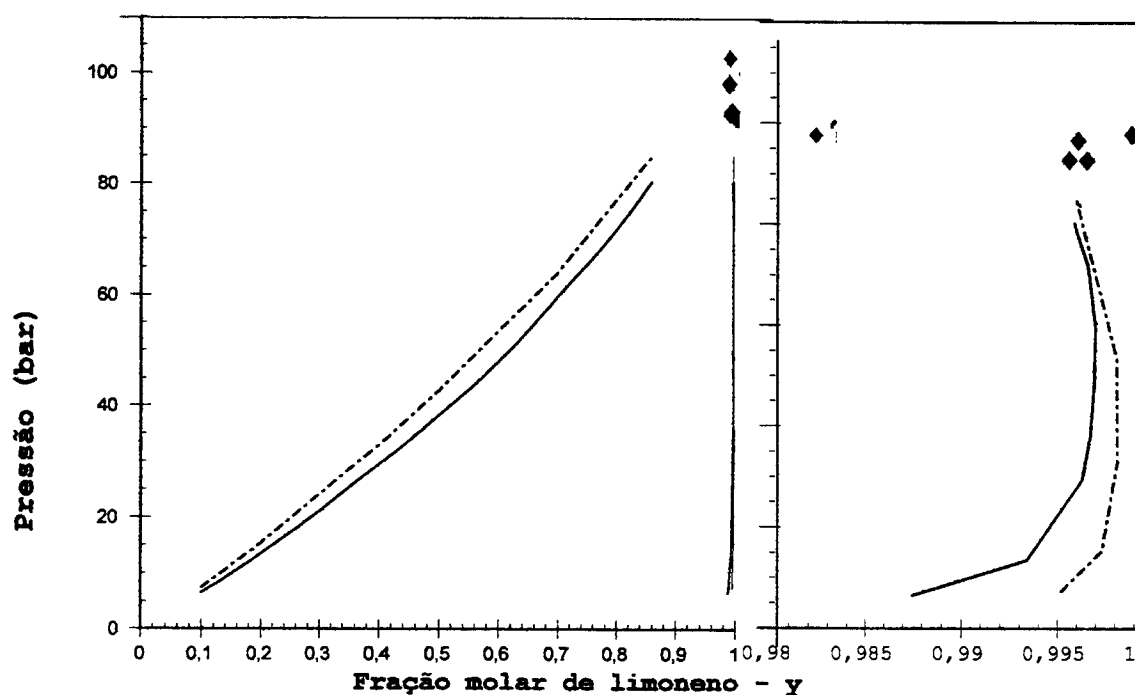
Numéricamente, os resultados são iguais, ou seja a inclusão dos parâmetros de interação binária entre água e etanol, não influíram no cálculo da composição da fase leve, o que demonstra que o fato do CO<sub>2</sub> estar presente em grandes quantidades nesta fase, faz com que a inclusão deste parâmetro não seja tão crítico neste caso. Porém a influência para o cálculo da fase pesada é bastante evidente. A explicação pode estar também na alta polaridade dos componentes do sistema etanol - água, e a diferença entre as propriedades críticas da água e do etanol, dificultando a representação quando utiliza-se a equação de estado clássica. Concluiu-se que os parâmetros entre os componentes que não incluem o CO<sub>2</sub> exercem influência negativa sobre o resultado final na predição do equilíbrio líquido - vapor de misturas multicomponentes.

O outro sistema ternário estudado preliminarmente foi CO<sub>2</sub>-limoneno-citral, que é formado por componentes com polaridade menos acentuada e que fazem parte dos óleos essenciais, objetivo deste trabalho. Na figura 5.10 podemos observar os resultados obtidos com a equação de estado de Peng-Robinson aplicada para o sistema, incluindo somente os parâmetros de interação binária para os sistemas binários que incluem o CO<sub>2</sub>, e incluindo os parâmetros obtidos para todos os sistemas binários que formam o sistema ternário em questão. Pudemos observar que a inclusão dos parâmetros de interação binária obtidos através da predição dos dados de equilíbrio para o sistema limoneno - citral usando o programa computacional UNIFAC, melhorou a predição.

Os parâmetros de interação binária utilizados para o cálculo constam da Tabela 5.9, e as propriedades críticas dos componentes estão nas Tabelas de 5.1 a 5.6.

**TABELA 5.9:** Parâmetros de interação binária para o sistema CO<sub>2</sub>-limoneno-citral.

| Sistema                   | K <sub>aij</sub> | K <sub>bij</sub> | F. Objetivo | Programa |
|---------------------------|------------------|------------------|-------------|----------|
| CO <sub>2</sub> -limoneno | 0,000642         | 0,01364          | 6,5229      | CPARTEST |
| CO <sub>2</sub> -citral   | -0,01512         | -0,000016        | 6,6319      | CPARTEST |
| limoneno-citral           | 0,05643          | 0,00830          | 4,2938      | COEFUGN  |



**FIGURA 5.10** Diagrama Pressão-Fração molar de  $\text{CO}_2$  calculado com a equação de Peng Robinson para o sistema  $\text{CO}_2$ -limoneno-citral, na temperatura de 323,2 K, com parâmetros de interação binária para os sistemas que contém somente o  $\text{CO}_2$  (—), e com parâmetros para todos os sistemas binários que fazem parte do sistema em questão (-----) e apresentando (♦) dados de experimentais de equilíbrio.

## 5.4 Solubilidade

### 5.4.1 Sistema óleo essencial de laranja.

A composição do óleo essencial de laranja tem sido determinada por vários autores, entre eles MEIRELES & NIKOLOV [1994], FERRER & MATHEWS [1987], MOSHONAS & SHAW [1996], ARAUJO *et al* [1994]. No trabalho de SANTANA (1996), a composição do óleo essencial de laranja foi utilizada para os cálculos de equilíbrio líquido - vapor do sistema formado

pelo CO<sub>2</sub> e os componentes selecionados do óleo de laranja para este estudo. Os dados experimentais de solubilidade para o óleo de laranja em CO<sub>2</sub>, foram obtidos por SANTANA [1996]. Apresentam-se na Tabela 5.10, os parâmetros de interação binária calculados a partir de dados pseudo-experimentais obtidos com a aplicação do programa computacional UNIFAC para o cálculo do equilíbrio líquido - vapor e da solubilidade do óleo essencial de laranja em CO<sub>2</sub> supercrítico.

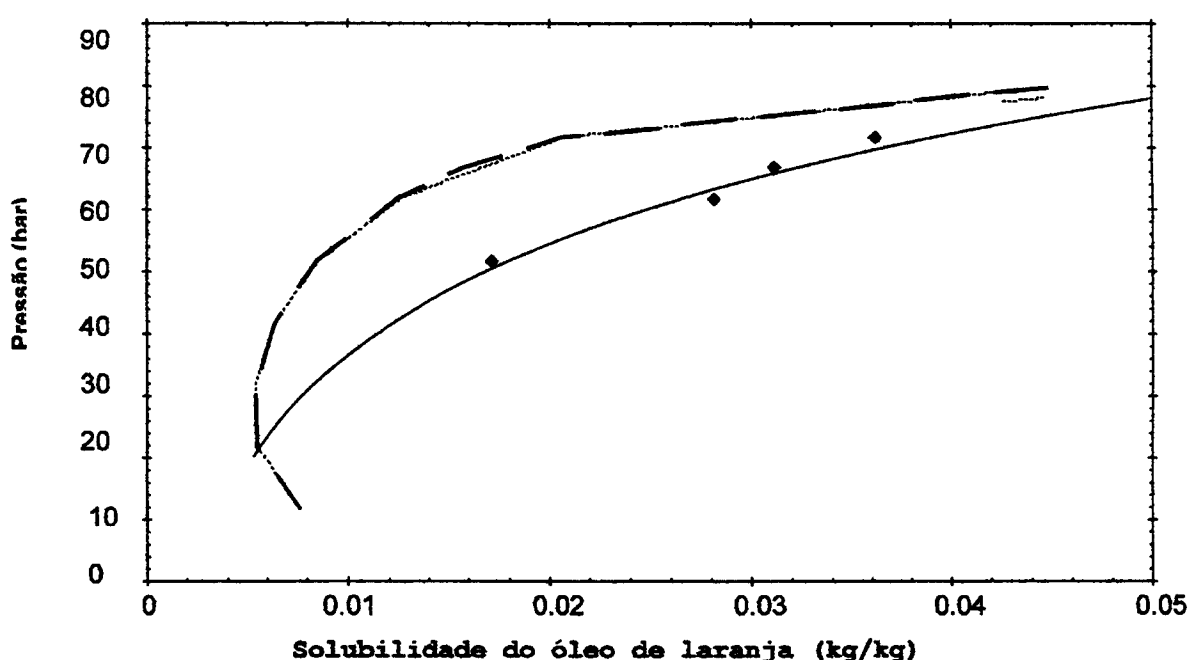
**TABELA 5.10:** Parâmetros de interação binária - óleo essencial de laranja.

| Sistema                     | K <sub>aij</sub> | K <sub>bij</sub> |
|-----------------------------|------------------|------------------|
| CO <sub>2</sub> /D-Limoneno | 0,0642           | 0,01364          |
| CO <sub>2</sub> /α-Pineno   | 0,0825           | 0,00001          |
| CO <sub>2</sub> /Etanol     | 0,0922           | 0,00000          |
| CO <sub>2</sub> /Octanol    | 0,0973           | 0,00002          |
| CO <sub>2</sub> /Linalol    | 0,0099           | -0,07547         |
| d-Limoneno/α-Pineno         | 0,0007           | 0,00001          |
| d-Limoneno/Etanol           | 0,0260           | -0,01803         |
| d-Limoneno/Octanol          | 0,05236          | 0,02225          |
| d-Limoneno/Linalol          | 0,09357          | 0,07203          |
| α-Pineno/Etanol             | 0,03887          | 0,00843          |
| α-Pineno/Octanol            | 0,05157          | 0,00001          |
| α-Pineno/Linalol            | 0,04147          | 0,00207          |
| Etanol/Octanol              | -0,08000         | -0,07025         |
| Etanol/Linalol              | -0,00308         | 0,00001          |
| Octanol/Linalol             | 0,00001          | 0,00001          |

Para o cálculo do equilíbrio líquido - vapor e da solubilidade, selecionou-se cinco componentes principais, o limoneno, α-pineno, etanol, octanol e linalol, para os quais foram ajustados parâmetros de interação binária para a equação de Peng-Robinson usada com dois parâmetros. Os parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/comp (i) foram calculados utilizando dados experimentais encontrados na literatura, enquanto para o cálculo dos parâmetros entre componentes, utilizaram-se dados pseudo-experimentais gerados pelo UNIFAC. A função-objetivo empregada para o cálculo dos parâmetros entre CO<sub>2</sub>/comp (i), é definida pela diferença entre as frações molares experimentais e calculadas, enquanto que para os parâmetros componente (i)/componente (j), a função objetivo é definida pela diferença entre as fugacidades

da fase líquida pseudo-experimental e calculada. Para este sistema, somente para o binário etanol/octanol foram encontrados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor, publicados por ARCE, BLANCO, & TOJO [1995].

Os resultados obtidos com estes parâmetros de interação binária são apresentados na Figura 5.11 e na Tabela 5.11. A solubilidade calculada utilizando unicamente os parâmetros de interação entre o CO<sub>2</sub>/componente (i) apresentou valores que comparados aos experimentais determinados por SANTANA [1996] são menos adequados para descrever o comportamento do sistema quanto à solubilidade, demonstrado pelo valor da diferença total em -1,50. Quando utilizaram-se todos os parâmetros de interação binária, o desvio foi menor, igual a 0,3.



**FIGURA 5.11** Curva de solubilidade para o sistema óleo essencial de laranja, calculada na temperatura de 308,15 K, com  
(♦) dados experimentais obtidos por CARDOSO FILHO [1997]

— — solubilidade calculada com parâmetros CO<sub>2</sub> – componente (i)

— CO<sub>2</sub> – componente (i) e limoneno – componente (i)

— CO<sub>2</sub> – componente (i), limoneno – componente (i) e α-pineno – componente (i).

**TABELA 5.11:** Diferença calculada entre os valores de solubilidade do óleo de laranja em CO<sub>2</sub> supercrítico, experimental e calculada.

| Pressão (bar)       | Solub. calc. (g/g) * | Solub. calc. (g/g) ** | Solub. calc. (g/g) *** | Solub. exp. (g/g) | Dif. relativa * | Dif. relativa ** | Dif. relativa *** |
|---------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|-------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| 50                  | 0,000833             | 0,000837              | 0,001235               | 0,0017            | -0,51           | -0,51            | -0,27             |
| 60                  | 0,001225             | 0,001235              | 0,00205                | 0,0028            | -0,56           | -0,56            | -0,27             |
| 70                  | 0,002046             | 0,002052              | 0,004467               | 0,0036            | -0,43           | -0,43            | 0,24              |
| Dif. Relativa Total |                      |                       |                        |                   | -1,50           | 1,50             | -0,30             |

\* dados calculados : equação de Peng-Robinson empregando parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/comp (i), demais parâmetros considerados zero.

\*\* dados calculados: equação de Peng –Robinson empregando parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/comp (i) e comp. (i)/comp.(j), exceto para  $\alpha$ -pineno (parâmetros iguais a zero).

\*\*\* dados calculados com a equação de Peng-Robinson empregando parâmetros de interação binária entre todos os componentes.

Pode-se visualizar o comportamento do sistema na Figura 5.11, onde para cada situação pode-se observar a grande diferença ocasionada pela utilização dos parâmetros de interação binária entre cada componente. O maior desvio foi causado pela inclusão dos parâmetros entre limoneno/comp. (i), o que já seria esperado, tendo em vista que o limoneno é o principal componente do óleo de laranja, correspondendo a aproximadamente 90% em peso do óleo. A inclusão dos parâmetros de interação binária entre todos os componentes considerados na mistura, como pretendeu-se neste trabalho, e ainda com o cálculo dos parâmetros realizado utilizando os dados pseudo-experimentais, foi o fator responsável pela melhoria no cálculo da solubilidade de misturas em CO<sub>2</sub> pressurizado, mesmo utilizando uma regra de mistura simples como a regra de mistura quadrática empregada.

### 5.4.2 Óleo essencial de limão.

Os resultados obtidos com o óleo essencial de limão, aplicando a metodologia proposta, incluindo parâmetros binários entre todos os componentes da mistura, obtida pela extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, são apresentados nas tabelas 5.13 e 5.14. Os parâmetros de interação binária são apresentados na Tabela 5.12. Na Tabela 5.13, pode-se visualizar a composição do óleo extraído a 323,15 K e 97,5 bar, comprovando-se que a utilização dos parâmetros entre todos os componentes tornou os resultados obtidos com a equação de estado de Peng-Robinson muito mais próximos dos resultados experimentais.

**TABELA 5.12:** Parâmetros de interação binária para os componentes do óleo essencial de limão.

| SISTEMA                    | $K_{aij}$   | $K_{bij}$ |
|----------------------------|-------------|-----------|
| CO <sub>2</sub> /limoneno  | 0,0642      | 0,01364   |
| CO <sub>2</sub> /citral    | 0,0399      | 0,000104  |
| CO <sub>2</sub> /terpineno | 0,0         | 0,022836  |
| CO <sub>2</sub> /sabineno  | 0,2592      | 0,0352    |
| limoneno/citral            | 0,12676     | 0,000001  |
| limoneno/terpineno         | 0,00257     | 0,000354  |
| limoneno/sabineno          | -0,45938    | 0,00009   |
| citral/terpineno           | -0,35307    | 0,0000004 |
| citral/sabineno            | 0,01554     | 0,00019   |
| terpineno/sabineno         | -0,04683351 | 0,048367  |

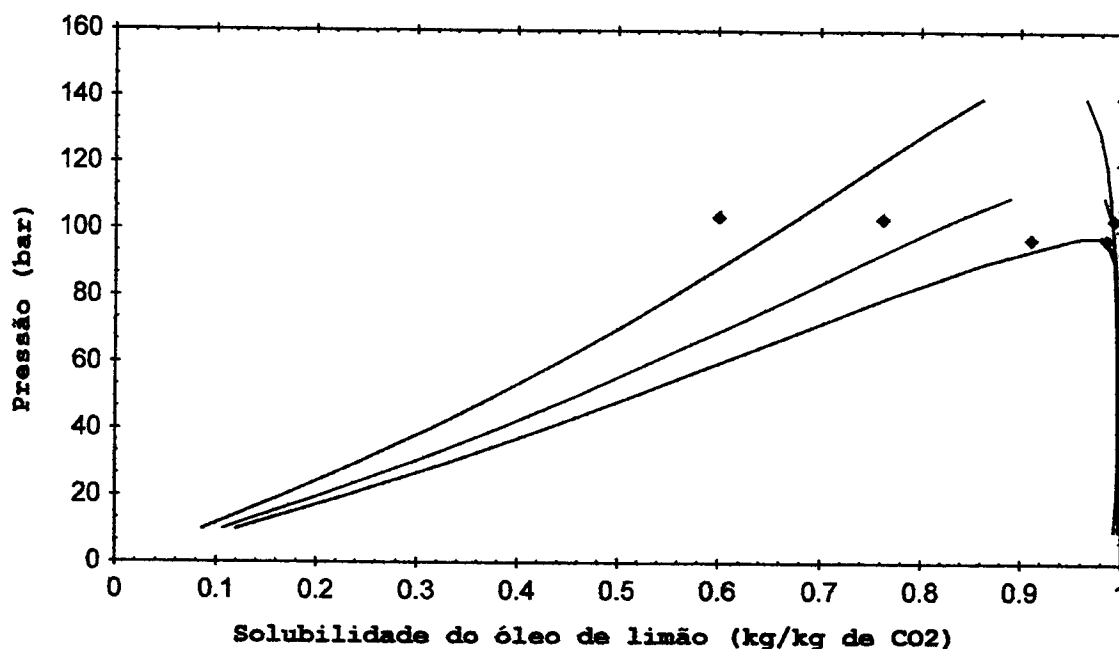
**TABELA 5.13:** Composição da fase pesada do óleo de limão extraída com CO<sub>2</sub> Supercrítico, calculada a 323,15 K e 97,5 bar.

| Componente      | Calculado - CO <sub>2</sub> /comp(i) | Calculado – todos os componentes. | Experimental |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| CO <sub>2</sub> | 0,43                                 | 0,901                             | 0,88         |
| d-Limoneno      | 0,37                                 | 0,06                              | 0,08         |
| Citral          | 0,08                                 | 0,019                             | 0,02         |
| Terpineno       | 0,06                                 | 0,01                              | 0,01         |
| Sabineno        | 0,06                                 | 0,01                              | 0,01         |

**TABELA 5.14:** Composição da fase leve do óleo de limão extraída com CO<sub>2</sub> supercrítico, calculada a 323,15 K e 97,5 bar.

| Componente      | Calculado - CO <sub>2</sub> /comp(i) | Calculado – todos os componentes. | Experimental |
|-----------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| CO <sub>2</sub> | 0,9955                               | 0,9853                            | 0,9848       |
| d-Limoneno      | 0,0025                               | 0,0105                            | 0,0102       |
| Citral          | 0,001                                | 0,0022                            | 0,0016       |
| Terpineno       | 0,0002                               | 0,001                             | 0,0017       |
| Sabineno        | 0,0008                               | 0,001                             | 0,0017       |

Na Figura 5.12, apresenta-se a solubilidade do óleo essencial de limão em CO<sub>2</sub> supercrítico.



**FIGURA 5.12** Curva de solubilidade para o sistema óleo essencial de limão, calculada nas temperaturas de 323,15 K, 333,15 K e 353,55 K apresentando (♦) dados experimentais, (---) 323,15 K, (—) 333,25 K e (—) 353,55 K.

Os resultados obtidos para a predição a 97,5 bar e 323,15 K apresentaram boa adequação ao valor experimental, não ocorrendo o mesmo, na mesma escala para os pontos preditos a

333,25 e 353,55 K. Os resultados obtidos com a metodologia usada, demonstram que os efeitos das interações entre os componentes, influem muito na adequação dos resultados obtidos, pois mesmo os resultados que não foram considerados mais exatos, diferenciaram-se dos resultados obtidos utilizando somente os parâmetros de interação binária entre os binários solvente/soluto.

Uma questão que surge é a de que usando-se tantos parâmetros de interação binária na equação, estariam estes realmente descrevendo o comportamento real da mistura. Incluindo tantos parâmetros, a solubilidade poderia estar aparentemente sendo melhor calculada, mas sem descrever o comportamento real da mistura. Por este motivo, calculou-se qual seria a composição da mistura na fase pesada e na fase líquida, para determinar se os parâmetros usados na equação de estado, melhoram por aproximação da composição real, ou se é a coincidência de erros que se anulam que poderia levar a conclusões erradas. Na Tabela 5.13, através do cálculo da composição da mistura, constatou-se que com a metodologia proposta, a qualidade da predição é melhorada para a fase pesada, pois a composição do óleo é descrita com maior exatidão quanto ao teor de limoneno, citral, terpineno e sabineno dentro da mistura, quando comparada aos resultados obtidos usando somente os parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/componente (i).

Pode-se afirmar, com base nos resultados da Tabela 5.14, que o desvio no cálculo da solubilidade está concentrado principalmente no componente d-Limoneno, mas a diferença é alta para os outros componentes também.

Na Tabela 5.15, para o cálculo da solubilidade do sistema óleo de limão em CO<sub>2</sub> supercrítico a 323, 15 K pode-se constatar a diferença causada pela inclusão dos parâmetros de interação binária entre todos os componentes. Não somente a fase pesada é descrita com maior exatidão com a inclusão dos parâmetros, também para a fase leve a melhoria na descrição do sistema é marcante. A qualidade da equação de estado para descrever o comportamento do sistema e prever a solubilidade melhora sensivelmente, ficando mais próxima dos valores experimentais. A qualidade da predição assume cada vez mais caráter quantitativo ao invés de qualitativo. Pode-se constatar ainda que o emprego dos parâmetros binários entre o d-limoneno/

componente (*i*), causa as mudanças mais marcantes na qualidade da equação, pelo fato de que este componente está presente em maior proporção no óleo essencial.

**TABELA 5.15:** Diferença calculada entre os valores de solubilidade do óleo de limão em CO<sub>2</sub> supercrítico, experimental e calculada.

| Pressão (bar)      | Solub. Calc.<br>(g/g) * | Solub. Calc.<br>(g/g) ** | Solub. Exp.<br>(g/g) | Diferenças<br>relativas* | Diferenças<br>relativas** |
|--------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------|---------------------------|
| 97,5               | 0,021                   | 0,0322                   | 0,0438               | 0,5216                   | 0,2652                    |
| 103,1              | 0,012                   | 0,0182                   | 0,0242               | 0,1737                   | 0,2486                    |
| 103,8              | 0,028                   | 0,0224                   | 0,0181               | -0,5571                  | -0,2344                   |
| Desvio médio Total |                         |                          |                      | 1,2524                   | 0,7482                    |

\* dados calculados com a equação de Peng-Robinson e parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/comp (*i*).

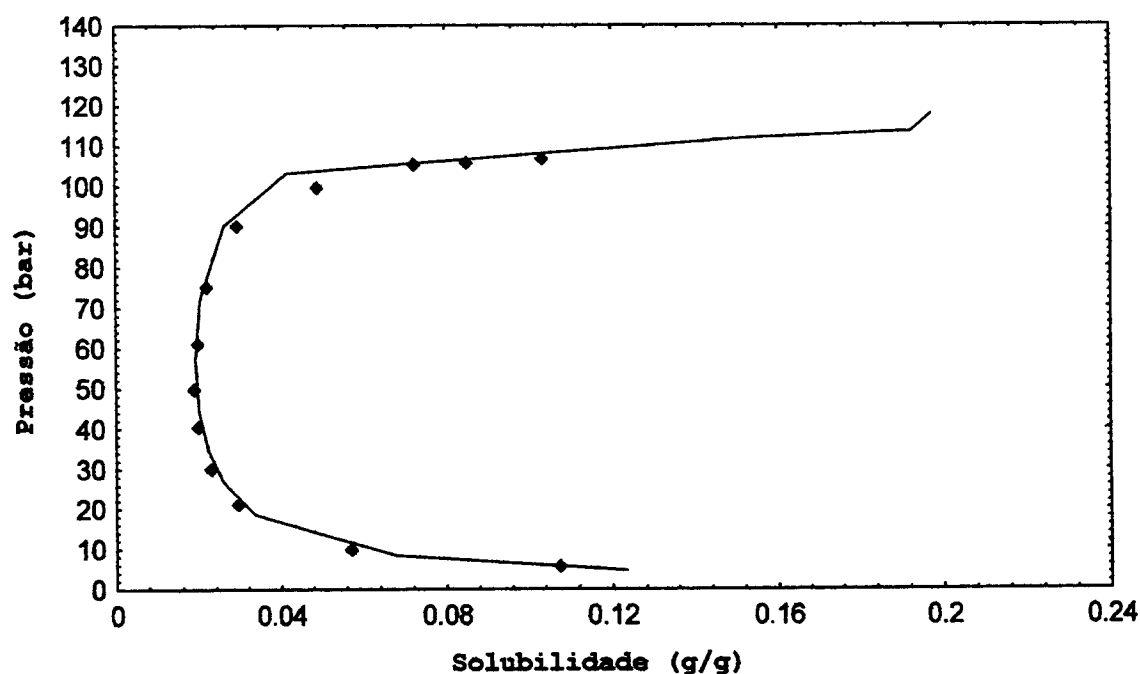
\*\* dados calculados com a equação de Peng –Robinson e parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/comp ( *i*) e comp (*i*)/comp(*j*).

### 5.2.3 Solubilidade do aroma de maçã em CO<sub>2</sub> supercrítico.

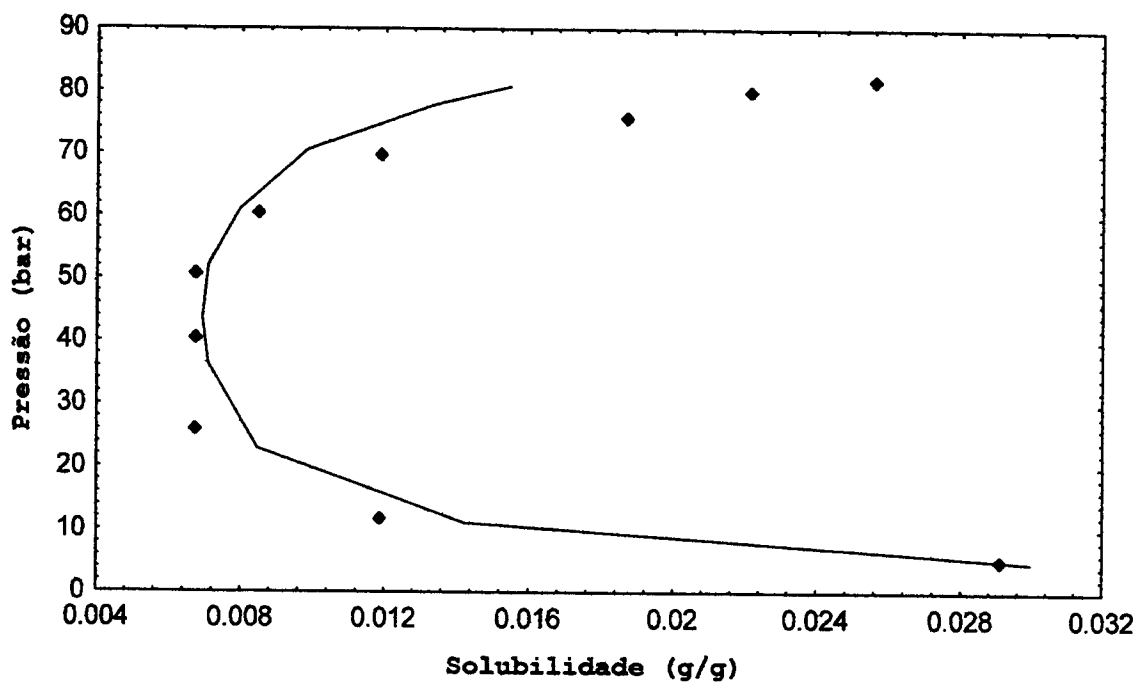
O aroma de maçã é um sistema formado por componentes polares, principalmente álcoois e ésteres, fato que por si só já leva a prever dificuldades na utilização de equações de estado para o cálculo da solubilidade. Utilizamos para tanto a composição do aroma apresentada no Capítulo 4, obtida por BUNDSCHUH *et al* (1994). No entanto, para uma grande maioria dos componentes apresentados não existem dados experimentais de equilíbrio publicados, exceção dos álcoois e alguns ésteres. Diante deste quadro, selecionou-se componentes para os quais obteve-se a quantidade mínima necessária de informações, os álcoois – propanol, butanol e pentanol e o éster, etil-acetato. E expressou-se suas concentrações de acordo com a composição conhecida. Os parâmetros de interação binária entre CO<sub>2</sub>/componente (*i*), para os álcoois foram obtidos por MASSON & MEIRELES [1994] e os parâmetros entre componentes, calculados pela metodologia proposta, exceção feita aos parâmetros entre etil-acetato/butanol, calculados usando dados experimentais publicados por DARWISH & AL-KHATEIB [1996].

Utilizando os parâmetros obtidos por MASSON & MEIRELES [1994], calculou-se a solubilidade dos álcoois em CO<sub>2</sub> supercrítico. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15.

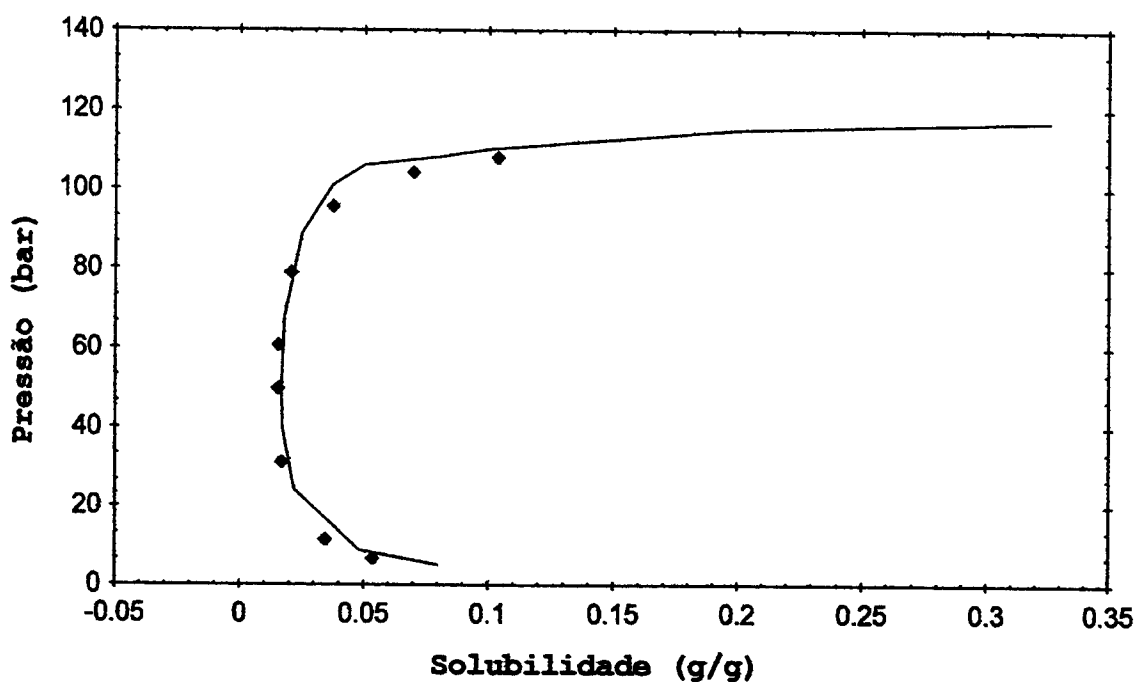
Os parâmetros de interação binária empregados são apenas qualitativos e não quantitativos para o cálculo da solubilidade do etanol, propanol e butanol em CO<sub>2</sub> supercrítico, sendo o desvio da ordem de -3,66 para o binário CO<sub>2</sub>/ etanol, 1,20 para CO<sub>2</sub>/butanol e -2,607 para o CO<sub>2</sub>/propanol. Esta verificação foi realizada para atender ao objetivo visado, e comprovou-se que a equação de estado apresenta resultados qualitativos para substâncias polares como os álcoois.



**FIGURA 5.13** Solubilidade do etanol em CO<sub>2</sub> supercrítico na temperatura de 323,15 K: (♦) dados experimentais; (—) dados calculados com a equação de estado de Peng-Robinson, com dois parâmetros de interação.



**FIGURA 5.14** Solubilidade do butanol em  $\text{CO}_2$  supercrítico na temperatura de 323,15 K : (♦) dados experimentais; (—) dados calculados com a equação de estado de Peng-Robinson, com dois parâmetros de interação.



**FIGURA 5.15** Solubilidade do propanol em  $\text{CO}_2$  supercrítico na temperatura de 323,15 K : (♦) dados experimentais e (—) dados calculados com a equação de estado de Peng-Robinson, com dois parâmetros de interação.

Todos os parâmetros de interação binária para os componentes selecionados encontram-se na Tabela 5.17. Os resultados obtidos não foram adequados para o cálculo da solubilidade, como podemos verificar apenas visualizando a figura 5.16. Numa primeira tentativa, o programa para cálculo do ponto de orvalho utilizado, não apresentou convergência para nenhum ponto utilizando os parâmetros entre CO<sub>2</sub>/componente (*i*) somente. Quando empregou-se o primeiro parâmetro de interação binária entre os componentes, a diferença foi grande, pois conseguimos a convergência do programa, e a cada parâmetro utilizado a convergência foi melhorada. É óbvio dos resultados, que para a descrição deste sistema não bastam apenas os componentes selecionados, necessitaríamos conhecer no mínimo, dados experimentais de equilíbrio entre CO<sub>2</sub>/comp(*i*) para um número maior de componentes, visando uma descrição adequada. No entanto pode-se constatar também que a inclusão do parâmetros de interação binária entre componentes tem grande influência sobre os resultados. Dos resultados preliminares obtidos com o sistema CO<sub>2</sub>/etanol/água, confirma-se a limitação das equações empregadas e da regra de mistura, quanto a polaridade dos componentes.

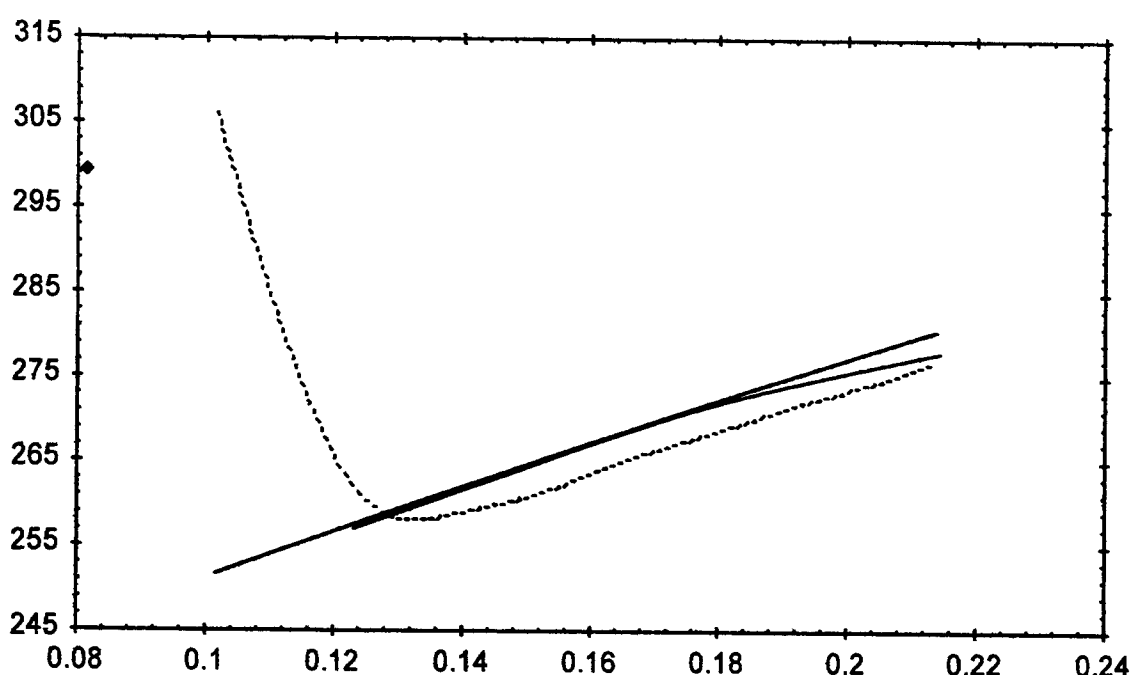
**TABELA 5.17:** Parâmetros de interação binária entre os componentes do sistema aroma de maçã.

| Sistema                       | $k_{aij}$ ( $k_{bij}=0$ ) | $S(k_{aij} \text{ e } k_{bij})$ | $k_{aij} / k_{bij}$   | $S(k_{aij} \text{ e } k_{bij})$ |
|-------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| CO <sub>2</sub> -propanol     | 0,0850000                 | 5,6108                          | 0,0840000 / 0,0000090 | 5,5986                          |
| CO <sub>2</sub> -butanol      | 0,0900000                 | 2,0258                          | 0,0945000 / 0,0074250 | 2,0795                          |
| CO <sub>2</sub> -pentanol     | 0,0985938                 | 21,5084                         | 0,0846543 / 0,0977844 | 14,6837                         |
| CO <sub>2</sub> -etil-acetato | -0.455666                 | 5,4581                          | 0.00720703/0.0000290  | 4,8745                          |
| Butanol/propanol              | 0,22997453                | 15,3202                         | 0.21258731/-0.0231682 | 15,3177                         |
| Butanol/pentanol              | n.c                       |                                 | n.c.                  |                                 |
| Propanol/pentanol             | n.c.                      |                                 | n.c.                  |                                 |
| Etilacetato/butanol*          | 0,25579296                | 94,2585                         | 0,255792916/0,1065055 | 97,9229                         |

\* Dados experimentais de equilíbrio isobárico obtidos por DARWISH & AL-KHATEIB [1996].

Apesar das limitações do UNIFAC e da equação de estado, quanto a componentes polares e misturas a baixas pressões, pode-se constatar a influência marcante que os parâmetros entre componentes traz para a descrição termodinâmica do sistema. Na Figura 5.16, apresenta-se o

resultado quanto ao cálculo da solubilidade do aroma de maçã em dióxido de carbono supercrítico. Os dados experimentais de solubilidade foram obtidos da literatura e a composição utilizada consta no Capítulo 4 – Material e métodos. A curva correspondente a utilização da equação de Peng-Robinson somente com os parâmetros de interação entre  $\text{CO}_2$ /componente ( $i$ ) não consta dos resultados; isto deve-se ao fato de que o programa utilizado para o cálculo do ponto de orvalho não convergiu para nenhum ponto, não apresentando resultados. No entanto com a inclusão de parâmetros binários entre os componentes que não o  $\text{CO}_2$ , o programa apresentou uma grande melhoria, convergindo para concentrações na mistura para as quais o  $\text{CO}_2$  predomina na fase gasosa, a concentrações acima de 0,9. O que expressa um resultado bastante próximo da realidade.



**FIGURA 5.16** – Curvas de solubilidade para o aroma de maçã extraído com  $\text{CO}_2$  supercrítico na pressão de 70 bar e temperatura de 298,15 K, calculadas para o sistema empregando os parâmetros de interação binária para os binários: (—)  $\text{CO}_2$ /comp( $i$ ) e butanol/comp( $i$ ); (—.)  $\text{CO}_2$ /comp( $i$ ), butanol/comp( $i$ ) e propanol/comp( $i$ ); (—)  $\text{CO}_2$ /comp( $i$ ), butanol/comp( $i$ ), propanol/comp( $i$ ) e pentanol/comp( $i$ ) e (♦) dados experimentais.

Apesar da diferença entre o valor da solubilidade experimental e calculada ser alto, a diferença obtida e a melhoria na convergência da equação foi grande o suficiente para permitir concluir que a utilização de regras de mistura mais adequadas a componentes polares, seria de grande utilidade e traria a resultados mais próximos dos experimentais, usando a mesma metodologia aqui proposta.

## **CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.**

A necessidade de obter métodos confiáveis e com caráter quantitativo, capazes de prever a solubilidade de um componente ou uma mistura em um determinado solvente, tem levado ao desenvolvimento de metodologias e novas equações de estado. No entanto nestas metodologias, a simplificação utilizada empregando somente os parâmetros solvente/comp.(i) e desprezando a interação entre comp (i)/comp (j), pelo fato de considerá-la importante apenas para a fase líquida, tem levado muitas vezes a rotular previamente métodos como não adequados, quando na realidade, um método realmente correto somente forneceria boas respostas, usando a real composição da mistura. Portanto o método que melhor descreve o comportamento de um sistema, com o maior número de informações, deverá ser considerado o mais confiável.

Neste trabalho pôde-se constatar que a metodologia simplificada empregada, ao incluir maior número de componentes, levou a respostas mais corretas, de modo que conclui-se:

- a) A composição da fase pesada influi muito na resposta da equação de estado, quanto ao cálculo da solubilidade, sendo que os parâmetros de interação binária entre os componentes do aroma ou óleo essencial, devem ser levados em conta, principalmente para componentes presentes em grande quantidade na fase pesada.
- b) A utilização de métodos preditivos para a obtenção de dados pseudo-experimentais, foi adequada para a maioria dos sistemas estudados. Porém, é recomendável que ao trabalhar com sistemas formados por componentes polares, utilizem-se os dados experimentais, devido a dificuldade que estes métodos apresentam na correta descrição do comportamento termodinâmico destes.
- c) A regra de mistura escolhida para este trabalho, foi a quadrática, mais simples entre todas, e mostrou haver campo potencial de melhoria na sua aplicabilidade. E da mesma forma, esta

melhoria na performance deverá ser obtida ao aplicar outras regras de mistura, mais complexas, uma vez que o sistema estará sendo analisado sem aproximações, mas levando em conta a sua totalidade.

- d) A utilização dos dados pseudo-experimentais, para a predição da solubilidade correspondeu a uma alteração significativa da performance da equação de estado, equivalente na maioria dos casos a utilização dos dados experimentais de equilíbrio. Confirma-se aqui também a dificuldade de equações de estado e métodos de contribuição de grupo, quando aplicados a sistemas contendo componentes polares.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.**

Como sugestão para trabalhos futuros, o estudo de sistemas empregando outras versões do método UNIFAC, modificado para altas pressões e temperaturas, e utilizando outros métodos matemáticos para o algoritmo empregado, como a máxima verossimilhança. Seria também adequado estudar outras equações de estado e diferentes regras de mistura, com as quais há a possibilidade de resultados muito promissores.

## Capítulo 7 - BIBLIOGRAFIA

ADACHI, Y. ; SUGIE, H., Effects of mixing rules on phase equilibrium calculations., **Fluid Phase Equilibria**, 24(3) 353-362, 1985.

ADAMSKY F.A.; BECKMAN E.J. Inverse emulsion polymerization of acrylamide in supercritical carbon-dioxide, **Macromolecules**, 27(1) 312-314, 1994.

ANDERSON T.F.; ABRAMS D.S.; GRENS E.A. Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models, **AIChE Journal**, 24(1), 20-29, 1978.

ARAUJO M.E.; MEIRELES M.A.A.; MARQUES D.M.; FERREIRA S.R.S. Prediction of the phase equilibria of orange essential oil with the Peng Robinson equation. **Annual AIChE Meeting**, San Francisco, California, 1994.

ARCE A.; BLANCO A.; TOJO J. Prediction of vapor-liquid equilibria of binary systems using UNIFAC method: Comparison between OH and COOH groups in alcohols. **International Chemical Engineering**, 26(2), 278-290, 1986

AUCEJO A.; BURGUET M. C.; MONTÓN J. B.; MUÑOZ R.; SANCHOTELLO M.; VÁZQUEZ M. I. Vapor-liquid-equilibria for systems of 1-butanol with 2-methyl-1-butanol, 3-methyl-1-butanol, 2-methyl-2-butanol, and 3-methyl-2-butanol at 30 and 100 kPa. **Journal of Chemical Engineering Data**, 39(2), 271-274, 1994.

- BARNER H.E.; ADLER S.B. Calculation of solution nonideality from binary T-x data. **Industrial Engineering Chemical Process Design Development**, 12(1), 71-75, 1973.
- BERNARDO-GIL M.G.; RIBEIRO M.A. Vapor-liquid equilibria of binary mixtures of  $\beta$ -pinene with limonene and p-cymene at atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 85, 153-160, 1993.
- BERTUCCO A.; FERMEGLIA M.; KIKIC, I. The modified Carnahan-Starling-van der Waals equation for supercritical fluid extraction. **Chemical Engineering Journal**, 32(1), 21-30, 1986.
- BOMBEN J.L.; GUADANI D.C.; HARRIS J.G. Apple-flavoured thickener from apple peel. **Food Technology**, 25(11), 1108-1117, 1971
- BUNDSCHUH E.; BAUMANN G.; GIERCHNER K. Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-hochdruckextraktion von aromastoffen aus reststoffen der apfelverarbeitung. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, 84, 205-210, 1988.
- CABEZAS J.L.; BÁRCENA L. A.; COCA J.; COCKREM M., Extraction of furfural from aqueous solutions using alcohols. **Journal of Chemical Engineering Data**, 33, 435-437, 1988.
- CABRAL F.A. **Uso de equações cúbicas para estimativas de solubilidade de óleos essenciais e de seus componentes em dióxido de carbono**. Tese de Doutorado. FEA-DEA-UNICAMP, 1993
- CALAME J.P.; STEINER R. CO<sub>2</sub> extraction in the flavor and perfumery industries. **Chemistry and Industry**, 19, 399-405, 1982.

- CARELLI A.A.; CRAPISTE G.H.; LOZANO J.E. Activity coefficients of aroma compounds in model solutions simulating apple juice. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 39(9), 1636-1640, 1991.
- CARDOZO FILHO L.; WOLFF F.; MEIRELES M.A.A. High pressure phase equilibrium: prediction of essential oil solubility. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 17(4), 485-488, 1997.
- COPPELA S.J.; BARTON P. Supercritical carbon dioxide of lemon oil. In SQUIRES T.G.; PAULATIS, M.E. Supercritical fluids. **Chemical Engineering principles and applications**, 1 ed., ACS Symposium series nº329, 1987.
- COUTSIKOS P.; KALOSPIROS N. S.; TASSIOS D. P. Capabilities and limitations of the Wong-Sandler mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, 108(1-2), 59-78, 1995.
- DAUBERT T.E.; DANNER R.P. **Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds**. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985.
- DARWISH N.A.; ALKHATEIB A.A. Isobaric vapor-liquid equilibria os the system ethyl acetate/n-butanol at 70,5 and 94,0 kPa. **Fluid Phase Equilibria**, 126(1), 105-113, 1996.
- DI GIACOMO G.; BRANDANI V.; DEL RE G.; MUCCIANTE V. Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 52, 405-411, 1989.
- DIMICK P.S.; HOSKIN J.C. Review of apple flavor - state of the art. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, 18(4), 387-409, 1983.
- .FREDENSLUND A.; GMEHLING J.; RASMUNSEN P. **Vapor-liquid equilibria using UNIFAC: a group contribution method**. Elsevier Ed., Amsterdam, 1977.

FERRER O.J.; MATTHEWS R.F. Terpene reduction in cold-pressed orange oil by frontal analysis displacement adsorption chromatography. **Journal of Food Science**, 52(2), 801-804, 1987.

FERREIRA S.R.S.; MEIRELES M.A.A.; CABRAL F.A. Extraction of essential oil of black pepper with liquid carbon dioxide. **Journal of Food Engineering**, 20(2), 121-133, 1993.

GANI R. Combined phase and reaction equilibria calculations using the UNIWAALS equation of state., **Fluid Phase Equilibria**, 53(2), 89-96, 1989.

GANI R.; TZOUVORAS N.; RASMUSSEN P.; FREDENSLUND, A.A. Prediction of gas solubility and vapor-liquid equilibria by group contribution. , **Fluid Phase Equilibria**, 47(1), 133-152, 1989.

GONZÁLEZ E.; ORTEGA J. Densities and isobaric vapor-liquid equilibria of butyl esters (methanoate to butanoate) with ethanol at 101,32 kPa. **Journal of Chemical Engineering Data**, 40, 1178-1183, 1995.

GUPTE P. A.; DAUBERT T. E. Extension of UNIFAC to high-pressure VLE using Vidal mixing rules. **Fluid Phase Equilibria**, 28(2), 155-170.

HEIDMANN R.F.; KOKAL S.L. Combined excess free energy models and equations of state. **Fluid Phase Equilibria**, 56, 17-37, 1990.

HIERRO M.T.G.; SANTA-MARIA G. Supercritical fluid extraction of vegetable and animal fats with CO<sub>2</sub> - a mini review. **Food Chemistry**, 45(3), 189-192, 1992.

- HUBERT P.; VITZTHUM O.G. Fluid extraction of hops, spices, and tobacco with supercritical gases. **Angewandte Chemie-International Edition in English**, 17(10), 710-715M 1978.
- HURON M. J.; VIDAL J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 3, 255-271, 1979.
- IWAI Y.; MOROTOMI T.; SAKAMOTO K.; KOGA Y.; ARAI Y. High pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide+limonene. **Journal of Chemical Engineering Data**, 41, 951-952, 1996.
- JOBACK in: REID R.C.; PRAUSNITZ J.M.; POLING B.E. **The properties of Gases and Liquids**, 4<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill Co., New York, USA, 1987.
- KALOSPIROS N. S.; TZOUVARAS N.; COUTSIKOS P.; TASSIOS D. P., Analysis of zero-reference-pressure EOS / GE models. **AIChE Journal**, 41(4), 928-937, 1995.
- KALRA H.; CHUNG S.Y-K.; CHEN C.J. Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 36(2), 263-278, 1987.
- KAMLET M.J.; DOHERTY, R.M.; ABBOUD J.L.M.; ABRAHAM M.H. TAFT R.W. Solubility: A new look, **Chemtechnology**, 566-576, 1986.
- KURIHARA K.; NAKAMICHI M.; KOJIMA K. Isobaric vapor-liquid-equilibria for methanos+ethanol+water and the 3 constituent binary-systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 38(3), 446-449, 1993.

LEET W.A.; LIN H.M.; CHAO K.C. Augmented BACK equation of state: Polar fluid mixtures. **AIChE Journal**, 34, 1773- 1779, 1988b.

LEU A.D.; CHUNG S.Y.-K.; ROBINSON D.B. The equilibrium phase properties of (carbon dioxide+methanol). **Journal of Chemical Thermodynamics**, 23, 979-985, 1991.

LUCAS K. Calculation of properties of gases and liquids by molecular theory: State of knowledge and application in chemical engineering. **International Chemical Engineering**, 18(3), 408-417, 1978.

MASSON M.L; MEIRELES M.A.A. Aplicação da equação de Peng-Robinson a sistemas binários contendo substâncias polares-alcanóis. **Ciência e Tecnologia. de Alimentos**, 14\_(supl.), 118-131, 1994.

MATHIAS P.M.; COPEMAN T.W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to polar fluids and fluid mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 13(1), 91-108, 1983.

MATHIAS P.M.; KLOTZ H.C.; PRAUSNITZ J.M. Equation-of-state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. **Fluid Phase Equilibria**, 67(1), 31-44, 1991.

MOLLERUP J. A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models. **Fluid Phase Equilibria**, 25(3), 323-327, 1986.

- MOSHONAS M.G.; SHAW P.E. Changes in composition of volatile components in aseptically package orange juice during storage. **Journal of Agricultural & Food Chemistry**, 37(1), 157-161, 1989.
- NADAIS M.H.; BERANRDO-GIL M.G. Vapour-liquid equilibria of  $\alpha$ -pinene + limonene at reduced pressures. **Fluid Phase Equilibria**, 91(2), 321-330, 1993.
- NELDER J.A.; MEAD R.A. A simplex method for function. **Computation Journal**, 7, 308-313, 1965
- NITTA T.; TUREK E.A.; GREENKORN R.A.; CHAO K.C. Group contribution molecular model of liquids and solution. **AIChE Journal**, 23(2), 144-160, 1977.
- PANAGIOTOPOULOS A.Z.; REID R.C. Multiphase high-pressure equilibria in ternary aqueous systems. **Fluid Phase Equilibria**, 29(5), 525-534, 1986.
- PENELOUX A.; RAUZY E.; FREZE R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. **Fluid Phase Equilibria**, 8(1), 7-23, 1982.
- PENG D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. **Industrial Engineering Chemistry Fundamentals**, 15, 59-64, 1976.
- PERRY M.B.; WHITE C.M. Correlations of molecular connectivity with critical volume and acentricity. **AIChE Journal**, 33(1), 146-151, 1987.

RODRIGUES M.F.; BERNARDO-GIL, M.G. Vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of limonene with  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene at reduced pressures. **Journal of Chemical Engineering Data**, 40, 1193-1195, 1995.

RICHTER M.; SOVOVÁ H. The solubility of two monoterpenes in supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 85(2), 285-300, 1993.

SANDLER S.I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. Wiley ed. New York, 1989.

SANTANA H.B. **Desenvolvimento de metodologia para determinação da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono pressurizado**. Tese de Mestrado. FEA-DEA-UNICAMP, 1996.

SCHULTZ W.G.; RANDALL J.M. Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction. **Food Technology**, 24, 1282-1286, November, 1970.

SCHWARTZENTRUBER J.; RENON H. Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations. **Fluid Phase Equilibria**, 52(1), 127-134, 1989.

SCHWARTZENTRUBER J.; RENON H. Extension of unifac to high-pressures and temperatures by use of a cubic equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 28(7), 1049,1055, 1989.

- SCHWARTZENTRUBER J.; GALIVEL-SOLASTIOUK F.; RENON H. Representation of the vapor-liquid equilibrium of ternary system carbon dioxide-propane-methanol and its binaries with a cubic equation of state: a new mixing rule. **Fluid Phase Equilibria**, 38(3), 217-226, 1987.
- SCHWARTZENTRUBER J.; PONCE-RAMIREZ L.; RENON H. Prediction of the binary parameters of a cubic equation of state from a group-contribution method. **Industrial Engineering Chemical Process Design and Development**, 25, 804-809, 1986.
- SHAW P.E.; COLEMAN R.L. Recovering volatile flavor compounds from orange essence oils. **Proceeding of the Florida State Horticultural Society**, 85, 239-242, 1972.
- SOAVE G. Improvement of the van der Waals equation of state. **Chemical Engineering Science**, 39(2), 357-369, 1984.
- SORRENTINO F.; VOILLEY A.; RICHON D. Activity coefficients of aroma compounds in model food systems. **AIChE Journal**, 32(12), 1988-1993, 1986.
- STABY A.; MOLLERUP J. Mutual solubilities of mono alcohols and carbon dioxide – a review of experimental data. **Fluid Phase Equilibria**, 89(2), 351-381, 1993.
- STRYJEK R.; VERA J.H. A improved cubic equation of state. **ACS Symposium Series**, 300, 560-570, 1986.
- SUSIAL P.; ORTEGA J. Isobaric vapor-liquid equilibria for methyl propanoate + isobutyl alcohol. **Journal of Chemical Engineering Data**, 38, 434-436, 1993.
- SUSIAL P.; ORTEGA J. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria in the system methyl propanoate + n-butyl alcohol. **Journal of Chemical Engineering Data**, 38, 647-649, 1993.

- TUFEU, R., SUBRA, P., & PLATEAUX, C., Contribution to the experimental determination of the phase diagrams of some (carbon dioxide +  $\alpha$ -terpene) mixtures., *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1993, **25**, 1219-1228.
- TAMIR A.; WISNIAK J. Vapor-liquid-equilibria of isobutanol/n-butanol and isopropanol/sec-butanol systems. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **20**(4), 391-392, 1975.
- TARAKAD R.R.; DANNER R.P. Improved corresponding states method for polar fluids: Correlation of second virial coefficients. *AIChE Journal*, **23**(5), 685-695, 1977.
- TWU H. C.; COON J. E.; BLUCK D. Equations of state using na extended Twu-Coon mixing rule incorporating UNIFAC for high temperature and high pressure phse equilibrium predictions. *Fluid Phase Equilibria*, **139**, 1-13, 1997.
- VALDERRAMA J.O.; DE LA PUENTE H.; IBRAHIM A. A. Generalization of a polar-fluid Soave-Redlich-Kwong equation of state. *Fluid Phase Equilibria.*, **93**(4), 377-383, 1994.
- VALDERRAMA J.O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and their mixtures. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **23**(1), 87-91, 1990.
- VAN NESS C.J.; NEUMANN A.W.; OMENYI S.N.; ABSOLOM D.R. Role of repulsive van der Waals interactions in various separation methods. *Separation & Purification Methods*, **7**(2), 245-272, 1978.
- VORA J.D.; JOHNSON J.D. Natural citrus essences. *Food Technology*, **35**(12), 92-97, 1983.

WAGNER Z.; PAVLÍCEK D. Vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide-p-cymene system at high pressure. **Fluid Phase Equilibria**, 90(2), 135-141, 1993.

WATSON P.; CASCELLA M.; MAY D.; SALERNO S.; TASSIOS D. Prediction of vapor-pressures and saturated molar volumes with a simple cubic equation of state - 2 - The van der Waals-711 EOS. **Fluid Phase Equilibria**, 27(1), 35-52, 1986.

WINNICK J. Thermodynamics of simple polar liquids. **Industrial Engineering Chemical Fundamental**, 11(2), 239-243

## **APÊNDICE A -**

**CONJUNTOS DE DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS  
GERADOS PELO EMPREGO DO ALGORITMO UNIFAC, PARA  
CÁLCULO DE PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA.**

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA d-LIMONENO (1) +  $\alpha$ -PINENO (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma(1)$ | $\gamma(2)$ |
|---------|--------|------|--------|-------------|-------------|
| 0,0139  | 313,15 | 0,1  | 0,0394 | 1,0004      |             |
| 0,0130  | 313,15 | 0,2  | 0,0838 | 1,0018      | 17,504      |
| 0,0121  | 313,15 | 0,3  | 0,1345 | 1,0039      | 22,834      |
| 0,0115  | 313,15 | 0,4  | 0,1933 | 1,0069      | 25,936      |
| 0,0102  | 313,15 | 0,5  | 0,2628 | 1,0107      | 26,854      |
| 0,0092  | 313,15 | 0,6  | 0,3465 | 1,0152      | 25,626      |
| 0,0083  | 313,15 | 0,7  | 0,4501 | 1,0205      | 22,301      |
| 0,0073  | 313,15 | 0,8  | 0,5819 | 1,0266      | 16,885      |
| 0,0063  | 313,15 | 0,9  | 0,7565 | 1,0334      | 9,444       |
| 0,0232  | 323,15 | 0,1  | 0,0416 | 1,0340      | 1,0004      |
| 0,0217  | 323,15 | 0,2  | 0,0883 | 1,0265      | 1,0017      |
| 0,0202  | 323,15 | 0,3  | 0,1414 | 1,0200      | 1,0039      |
| 0,0187  | 323,15 | 0,4  | 0,2025 | 1,0145      | 1,0068      |
| 0,0176  | 323,15 | 0,5  | 0,2742 | 1,0099      | 1,0105      |
| 0,0156  | 323,15 | 0,6  | 0,3599 | 1,0063      | 1,0150      |
| 0,0141  | 323,15 | 0,7  | 0,4646 | 1,0035      | 1,0202      |
| 0,0125  | 323,15 | 0,8  | 0,5961 | 1,0015      | 1,0262      |
| 0,0109  | 323,15 | 0,9  | 0,7672 | 1,0004      | 1,0329      |
| 0,0371  | 333,15 | 0,1  | 0,0438 | 1,0335      | 1,0004      |
| 0,0348  | 333,15 | 0,2  | 0,0927 | 1,0261      | 1,0017      |
| 0,0325  | 333,15 | 0,3  | 0,1480 | 1,0197      | 1,0038      |
| 0,0302  | 333,15 | 0,4  | 0,2114 | 1,0142      | 1,0067      |
| 0,0279  | 333,15 | 0,5  | 0,2851 | 1,0098      | 1,0124      |
| 0,0255  | 333,15 | 0,6  | 0,3724 | 1,0062      | 1,0147      |
| 0,0231  | 333,15 | 0,7  | 0,4781 | 1,0034      | 1,0199      |
| 0,0207  | 333,15 | 0,8  | 0,6091 | 1,0015      | 1,0258      |
| 0,0182  | 333,15 | 0,9  | 0,7768 | 1,0004      | 1,0323      |
| 0,0576  | 343,15 | 0,1  | 0,0459 | 1,0329      | 1,0004      |
| 0,0542  | 343,15 | 0,2  | 0,0970 | 1,0256      | 1,0017      |
| 0,0507  | 343,15 | 0,3  | 0,1544 | 1,0194      | 1,0037      |
| 0,0473  | 343,15 | 0,4  | 0,2198 | 1,0140      | 1,0066      |
| 0,0438  | 343,15 | 0,5  | 0,2954 | 1,0096      | 1,0102      |
| 0,0402  | 343,15 | 0,6  | 0,3842 | 1,0061      | 1,0145      |
| 0,0367  | 343,15 | 0,7  | 0,4906 | 1,0034      | 1,0196      |
| 0,0330  | 343,15 | 0,8  | 0,6211 | 1,0015      | 1,0254      |
| 0,0294  | 343,15 | 0,9  | 0,7854 | 1,0004      | 1,0319      |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA d-LIMONENO (1) + ETANOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,17819 | 313,15 | 0,1  | 0,0228 | 7,6621       | 1,0402       |
| 0,17499 | 313,15 | 0,2  | 0,0269 | 4,4252       | 1,1445       |
| 0,17500 | 313,15 | 0,3  | 0,0269 | 2,9565       | 1,3080       |
| 0,17673 | 313,15 | 0,4  | 0,0261 | 2,1743       | 1,5424       |
| 0,17892 | 313,15 | 0,5  | 0,0254 | 1,7115       | 1,8753       |
| 0,17997 | 313,15 | 0,6  | 0,0251 | 1,4186       | 2,3585       |
| 0,17703 | 313,15 | 0,7  | 0,0257 | 1,2264       | 3,0912       |
| 0,16374 | 313,15 | 0,8  | 0,0286 | 1,1010       | 4,2763       |
| 0,12351 | 313,15 | 0,9  | 0,0397 | 1,0265       | 6,3774       |
| 0,29421 | 323,15 | 0,1  | 0,0235 | 7,4259       | 1,0398       |
| 0,28876 | 323,15 | 0,2  | 0,0278 | 4,3100       | 1,1431       |
| 0,28845 | 323,15 | 0,3  | 0,0277 | 2,8905       | 1,3047       |
| 0,29080 | 323,15 | 0,4  | 0,0273 | 2,1331       | 1,5357       |
| 0,29361 | 323,15 | 0,5  | 0,0267 | 1,6849       | 1,8618       |
| 0,29411 | 323,15 | 0,6  | 0,0266 | 1,4015       | 2,3314       |
| 0,28741 | 323,15 | 0,7  | 0,0276 | 1,2160       | 3,0347       |
| 0,26305 | 323,15 | 0,8  | 0,0311 | 1,0957       | 4,1515       |
| 0,19512 | 323,15 | 0,9  | 0,0441 | 1,0249       | 6,0763       |
| 0,46796 | 333,15 | 0,1  | 0,0242 | 7,1985       | 1,0394       |
| 0,45903 | 333,15 | 0,2  | 0,0288 | 4,1990       | 1,1417       |
| 0,45801 | 333,15 | 0,3  | 0,0291 | 2,8271       | 1,3014       |
| 0,46093 | 333,15 | 0,4  | 0,0286 | 2,0937       | 1,5288       |
| 0,46412 | 333,15 | 0,5  | 0,0281 | 1,6595       | 1,8482       |
| 0,46297 | 333,15 | 0,6  | 0,0282 | 1,3853       | 2,3042       |
| 0,44953 | 333,15 | 0,7  | 0,0295 | 1,2063       | 2,9791       |
| 0,40733 | 333,15 | 0,8  | 0,0337 | 1,0908       | 4,0318       |
| 0,29751 | 333,15 | 0,9  | 0,0487 | 1,0234       | 5,7983       |
| 0,71976 | 343,15 | 0,1  | 0,0248 | 6,9801       | 1,0390       |
| 0,72561 | 343,15 | 0,2  | 0,0297 | 4,0921       | 1,1402       |
| 0,70324 | 343,15 | 0,3  | 0,0302 | 2,7661       | 1,2980       |
| 0,70644 | 343,15 | 0,4  | 0,0298 | 2,0559       | 1,5219       |
| 0,70939 | 343,15 | 0,5  | 0,0295 | 1,6354       | 1,8345       |
| 0,70470 | 343,15 | 0,6  | 0,0299 | 1,3700       | 2,2771       |
| 0,67997 | 343,15 | 0,7  | 0,0316 | 1,1972       | 2,9245       |
| 0,61027 | 343,15 | 0,8  | 0,0365 | 1,0863       | 3,9171       |
| 0,43949 | 343,15 | 0,9  | 0,0536 | 1,0220       | 5,5416       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA d-LIMONENO (1) + n- OCTANOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,00247 | 313,15 | 0,1  | 0,5482 | 2,5503       | 1,0088       |
| 0,00334 | 313,15 | 0,2  | 0,6945 | 2,1827       | 1,0370       |
| 0,00394 | 313,15 | 0,3  | 0,7625 | 1,8873       | 1,0887       |
| 0,00436 | 313,15 | 0,4  | 0,8022 | 1,6488       | 1,1711       |
| 0,00466 | 313,15 | 0,5  | 0,8291 | 1,4561       | 1,2968       |
| 0,00488 | 313,15 | 0,6  | 0,8500 | 1,3012       | 1,4887       |
| 0,00504 | 313,15 | 0,7  | 0,8691 | 1,1788       | 1,7901       |
| 0,00518 | 313,15 | 0,8  | 0,8912 | 1,0862       | 2,2919       |
| 0,00529 | 313,15 | 0,9  | 0,9254 | 1,0243       | 3,2119       |
| 0,00452 | 323,15 | 0,1  | 0,5139 | 2,4905       | 1,0087       |
| 0,00599 | 323,15 | 0,2  | 0,6652 | 2,1373       | 1,0364       |
| 0,00702 | 323,15 | 0,3  | 0,7379 | 1,8529       | 1,0870       |
| 0,00774 | 323,15 | 0,4  | 0,7812 | 1,6230       | 1,1676       |
| 0,00826 | 323,15 | 0,5  | 0,8111 | 1,4372       | 1,2902       |
| 0,00863 | 323,15 | 0,6  | 0,8346 | 1,2880       | 1,4759       |
| 0,00891 | 323,15 | 0,7  | 0,8564 | 1,1703       | 1,7648       |
| 0,00915 | 323,15 | 0,8  | 0,8816 | 1,0817       | 2,2388       |
| 0,00932 | 323,15 | 0,9  | 0,9199 | 1,0228       | 3,0870       |
| 0,00794 | 333,15 | 0,1  | 0,4818 | 2,4338       | 1,0085       |
| 0,01034 | 333,15 | 0,2  | 0,6368 | 2,0943       | 1,0357       |
| 0,01203 | 333,15 | 0,3  | 0,7137 | 1,8204       | 1,0854       |
| 0,01322 | 333,15 | 0,4  | 0,7605 | 1,5987       | 1,1642       |
| 0,01407 | 333,15 | 0,5  | 0,7932 | 1,4195       | 1,2835       |
| 0,01469 | 333,15 | 0,6  | 0,8193 | 1,2756       | 1,4633       |
| 0,01516 | 333,15 | 0,7  | 0,8439 | 1,1624       | 1,7403       |
| 0,01554 | 333,15 | 0,8  | 0,8723 | 1,0775       | 2,1884       |
| 0,01581 | 333,15 | 0,9  | 0,9147 | 1,0215       | 2,9725       |
| 0,01348 | 343,15 | 0,1  | 0,4521 | 2,3800       | 1,0084       |
| 0,01726 | 343,15 | 0,2  | 0,6094 | 2,0535       | 1,0351       |
| 0,01993 | 343,15 | 0,3  | 0,6901 | 1,7896       | 1,0838       |
| 0,02181 | 343,15 | 0,4  | 0,7401 | 1,5758       | 1,1609       |
| 0,02316 | 343,15 | 0,5  | 0,7756 | 1,4028       | 1,2770       |
| 0,02415 | 343,15 | 0,6  | 0,8043 | 1,2640       | 1,4510       |
| 0,02490 | 343,15 | 0,7  | 0,8316 | 1,1551       | 1,7167       |
| 0,02548 | 343,15 | 0,8  | 0,8632 | 1,0736       | 2,1407       |
| 0,02585 | 343,15 | 0,9  | 0,9097 | 1,0202       | 2,8675       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA d-LIMONENO (1) + LINALOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,00160 | 313,15 | 0,1  | 0,7141 | 2,1564       | 1,0063       |
| 0,00246 | 313,15 | 0,2  | 0,8308 | 1,9226       | 1,0270       |
| 0,00312 | 313,15 | 0,3  | 0,8789 | 1,7207       | 1,0659       |
| 0,00363 | 313,15 | 0,4  | 0,9055 | 1,5466       | 1,1292       |
| 0,00402 | 313,15 | 0,5  | 0,9227 | 1,3973       | 1,2274       |
| 0,00433 | 313,15 | 0,6  | 0,9355 | 1,2706       | 1,3794       |
| 0,00458 | 313,15 | 0,7  | 0,9462 | 1,1653       | 1,6213       |
| 0,00480 | 313,15 | 0,8  | 0,9572 | 1,0820       | 2,0296       |
| 0,00503 | 313,15 | 0,9  | 0,9719 | 1,0237       | 2,7917       |
| 0,00292 | 323,15 | 0,1  | 0,6742 | 2,1154       | 1,0062       |
| 0,00439 | 323,15 | 0,2  | 0,8030 | 1,8893       | 1,0266       |
| 0,00552 | 323,15 | 0,3  | 0,8579 | 1,6938       | 1,0648       |
| 0,00640 | 323,15 | 0,4  | 0,8888 | 1,5254       | 1,1269       |
| 0,00708 | 323,15 | 0,5  | 0,9091 | 1,3810       | 1,2228       |
| 0,00761 | 323,15 | 0,6  | 0,9243 | 1,2587       | 1,3703       |
| 0,00806 | 323,15 | 0,7  | 0,9372 | 1,1574       | 1,6028       |
| 0,00845 | 323,15 | 0,8  | 0,9505 | 1,0776       | 1,9896       |
| 0,00857 | 323,15 | 0,9  | 0,9680 | 1,0223       | 2,6949       |
| 0,00514 | 333,15 | 0,1  | 0,6347 | 2,0762       | 1,0061       |
| 0,00755 | 333,15 | 0,2  | 0,7742 | 1,8574       | 1,0262       |
| 0,00942 | 333,15 | 0,3  | 0,8359 | 1,6683       | 1,0638       |
| 0,01087 | 333,15 | 0,4  | 0,8712 | 1,5053       | 1,1246       |
| 0,01200 | 333,15 | 0,5  | 0,8947 | 1,3657       | 1,2182       |
| 0,01290 | 333,15 | 0,6  | 0,9124 | 1,2476       | 1,3612       |
| 0,01365 | 333,15 | 0,7  | 0,9277 | 1,1501       | 1,5847       |
| 0,01432 | 333,15 | 0,8  | 0,9434 | 1,0736       | 1,9515       |
| 0,01499 | 333,15 | 0,9  | 0,9639 | 1,0210       | 2,6058       |
| 0,00876 | 343,15 | 0,1  | 0,5963 | 2,0388       | 1,0061       |
| 0,01256 | 343,15 | 0,2  | 0,7450 | 1,8271       | 1,0258       |
| 0,01554 | 343,15 | 0,3  | 0,8131 | 1,6440       | 1,0627       |
| 0,01785 | 343,15 | 0,4  | 0,8528 | 1,4863       | 1,1223       |
| 0,01967 | 343,15 | 0,5  | 0,8796 | 1,3513       | 1,3513       |
| 0,02112 | 343,15 | 0,6  | 0,9000 | 1,2917       | 1,3523       |
| 0,02331 | 343,15 | 0,7  | 0,9178 | 1,1433       | 1,5672       |
| 0,02342 | 343,15 | 0,8  | 0,9361 | 1,0699       | 1,9152       |
| 0,02449 | 343,15 | 0,9  | 0,9598 | 1,0198       | 2,5237       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA  $\alpha$ -PINENO (1) + ETANOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,18473 | 313,15 | 0,1  | 0,0617 | 7,6574       | 1,0359       |
| 0,18210 | 313,15 | 0,2  | 0,0710 | 4,5969       | 1,1323       |
| 0,18154 | 313,15 | 0,3  | 0,0767 | 3,1172       | 1,2880       |
| 0,18287 | 313,15 | 0,4  | 0,0749 | 2,2992       | 1,5166       |
| 0,18538 | 313,15 | 0,5  | 0,0724 | 1,8030       | 1,8499       |
| 0,18802 | 313,15 | 0,6  | 0,0704 | 1,4824       | 2,3502       |
| 0,18864 | 313,15 | 0,7  | 0,0700 | 1,2675       | 3,1454       |
| 0,18172 | 313,15 | 0,8  | 0,0736 | 1,1233       | 4,5273       |
| 0,14923 | 313,15 | 0,9  | 0,0928 | 1,0339       | 7,2819       |
| 0,30453 | 323,15 | 0,1  | 0,0604 | 7,4595       | 1,0357       |
| 0,30003 | 323,15 | 0,2  | 0,0738 | 4,4905       | 1,1316       |
| 0,29892 | 323,15 | 0,3  | 0,0755 | 3,0528       | 1,2860       |
| 0,30079 | 323,15 | 0,4  | 0,0740 | 2,2575       | 1,5122       |
| 0,30436 | 323,15 | 0,5  | 0,0719 | 1,7751       | 1,8404       |
| 0,30770 | 323,15 | 0,6  | 0,0704 | 1,4638       | 2,3296       |
| 0,30701 | 323,15 | 0,7  | 0,0706 | 1,2557       | 3,0985       |
| 0,29280 | 323,15 | 0,8  | 0,0752 | 1,1169       | 4,4104       |
| 0,23607 | 323,15 | 0,9  | 0,0969 | 1,0317       | 6,9447       |
| 0,48356 | 333,15 | 0,1  | 0,0592 | 7,2668       | 1,0355       |
| 0,47617 | 333,15 | 0,2  | 0,0726 | 4,3869       | 1,1308       |
| 0,47409 | 333,15 | 0,3  | 0,0746 | 2,9903       | 1,2840       |
| 0,47652 | 333,15 | 0,4  | 0,0733 | 2,2171       | 1,5077       |
| 0,48126 | 333,15 | 0,5  | 0,0716 | 1,7483       | 1,8307       |
| 0,48495 | 333,15 | 0,6  | 0,0705 | 1,4460       | 2,3086       |
| 0,48117 | 333,15 | 0,7  | 0,0714 | 1,2446       | 3,0514       |
| 0,45445 | 333,15 | 0,8  | 0,0771 | 1,1109       | 4,2963       |
| 0,36018 | 333,15 | 0,9  | 0,1014 | 1,0298       | 6,6304       |
| 0,74260 | 343,15 | 0,1  | 0,0582 | 7,0798       | 1,0353       |
| 0,73088 | 343,15 | 0,2  | 0,0716 | 4,2864       | 1,1301       |
| 0,72720 | 343,15 | 0,3  | 0,0738 | 2,9298       | 1,2820       |
| 0,73008 | 343,15 | 0,4  | 0,0729 | 2,1782       | 1,5031       |
| 0,73588 | 343,15 | 0,5  | 0,0715 | 1,7225       | 1,8208       |
| 0,73907 | 343,15 | 0,6  | 0,0708 | 1,4291       | 2,2873       |
| 0,72924 | 343,15 | 0,7  | 0,0723 | 1,2342       | 3,0044       |
| 0,68228 | 343,15 | 0,8  | 0,0791 | 1,1054       | 4,1854       |
| 0,53220 | 343,15 | 0,9  | 0,1061 | 1,0280       | 6,3381       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA  $\alpha$ -PINENO (1) + n-OCTANOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0.00433 | 313,15 | 0,1  | 0.7433 | 2.1642       | 1.0062       |
| 0.00677 | 313,15 | 0,2  | 0.8510 | 1.9350       | 1.0264       |
| 0.00867 | 313,15 | 0,3  | 0.8944 | 1.7357       | 1.0644       |
| 0.01013 | 313,15 | 0,4  | 0.9180 | 1.5625       | 1.1267       |
| 0.01126 | 313,15 | 0,5  | 0.9332 | 1.4126       | 1.2241       |
| 0.01214 | 313,15 | 0,6  | 0.9443 | 1.2840       | 1.3764       |
| 0.01285 | 313,15 | 0,7  | 0.9534 | 1.1758       | 1.6227       |
| 0.01347 | 313,15 | 0,8  | 0.9626 | 1.0886       | 2.0492       |
| 0.01410 | 313,15 | 0,9  | 0.9749 | 1.0262       | 2.8807       |
| 0.00741 | 323,15 | 0,1  | 0.7047 | 2.1197       | 1.0061       |
| 0.01134 | 323,15 | 0,2  | 0.8250 | 1.8987       | 1.0259       |
| 0.01442 | 323,15 | 0,3  | 0.8752 | 1.7063       | 1.0633       |
| 0.01681 | 323,15 | 0,4  | 0.9029 | 1.5391       | 1.1243       |
| 0.01866 | 323,15 | 0,5  | 0.9210 | 1.3945       | 1.2192       |
| 0.02011 | 323,15 | 0,6  | 0.9343 | 1.2706       | 1.3668       |
| 0.02129 | 323,15 | 0,7  | 0.9454 | 1.1667       | 1.6032       |
| 0.02233 | 323,15 | 0,8  | 0.9566 | 1.0835       | 2.0060       |
| 0.02340 | 323,15 | 0,9  | 0.9714 | 1.0245       | 2.7707       |
| 0.01229 | 333,15 | 0,1  | 0.6660 | 2.0772       | 1.0060       |
| 0.01841 | 333,15 | 0,2  | 0.7980 | 1.8640       | 1.0255       |
| 0.02321 | 333,15 | 0,3  | 0.8548 | 1.6783       | 1.0622       |
| 0.02697 | 333,15 | 0,4  | 0.8868 | 1.5169       | 1.1218       |
| 0.02990 | 333,15 | 0,5  | 0.9079 | 1.3774       | 1.2144       |
| 0.03221 | 333,15 | 0,6  | 0.9236 | 1.2581       | 1.3574       |
| 0.03411 | 333,15 | 0,7  | 0.9368 | 1.1583       | 1.5841       |
| 0.03579 | 333,15 | 0,8  | 0.9502 | 1.0787       | 1.9647       |
| 0.03749 | 333,15 | 0,9  | 0.9677 | 1.0229       | 2.6694       |
| 0.01980 | 343,15 | 0,1  | 0.3720 | 2.0367       | 1.0059       |
| 0.02903 | 343,15 | 0,2  | 0.2299 | 1.8309       | 1.0251       |
| 0.03629 | 343,15 | 0,3  | 0.1665 | 1.6517       | 1.0610       |
| 0.04199 | 343,15 | 0,4  | 0.1302 | 1.4958       | 1.1194       |
| 0.04647 | 343,15 | 0,5  | 0.1059 | 1.3612       | 1.2096       |
| 0.05004 | 343,15 | 0,6  | 0.0877 | 1.2463       | 1.3480       |
| 0.05299 | 343,15 | 0,7  | 0.0721 | 1.1504       | 1.5655       |
| 0.05561 | 343,15 | 0,8  | 0.0563 | 1.0744       | 1.9253       |
| 0.05822 | 343,15 | 0,9  | 0.0360 | 1.0214       | 2.5761       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA  $\alpha$ -PINENO (1) + LINALOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0.00297 | 313,15 | 0,1  | 0.8463 | 1.6688       | 1.0026       |
| 0.00518 | 313,15 | 0,2  | 0.9209 | 1.5822       | 1.0122       |
| 0.00711 | 313,15 | 0,3  | 0.9486 | 1.4934       | 1.0320       |
| 0.00878 | 313,15 | 0,4  | 0.9631 | 1.4037       | 1.0673       |
| 0.01017 | 313,15 | 0,5  | 0.9719 | 1.3150       | 1.1263       |
| 0.01324 | 313,15 | 0,6  | 0.9781 | 1.2295       | 1.2236       |
| 0.01227 | 313,15 | 0,7  | 0.9827 | 1.1497       | 1.1497       |
| 0.01308 | 313,15 | 0,8  | 0.9868 | 1.0792       | 1.6818       |
| 0.01387 | 313,15 | 0,9  | 0.9915 | 1.0246       | 2.2732       |
| 0.00506 | 323,15 | 0,1  | 0.8124 | 1.6683       | 1.0026       |
| 0.00865 | 323,15 | 0,2  | 0.9015 | 1.5822       | 1.0121       |
| 0.01180 | 323,15 | 0,3  | 0.9356 | 1.4934       | 1.0319       |
| 0.01451 | 323,15 | 0,4  | 0.9536 | 1.4037       | 1.0667       |
| 0.01680 | 323,15 | 0,5  | 0.9647 | 1.3150       | 1.1246       |
| 0.01869 | 323,15 | 0,6  | 0.9725 | 1.2295       | 1.2196       |
| 0.02027 | 323,15 | 0,7  | 0.9784 | 1.1497       | 1.3781       |
| 0.02164 | 323,15 | 0,8  | 0.9836 | 1.0792       | 1.6583       |
| 0.02297 | 323,15 | 0,9  | 0.9896 | 1.0246       | 2.2085       |
| 0.00837 | 333,15 | 0,1  | 0.7762 | 1.6482       | 1.0026       |
| 0.01400 | 333,15 | 0,2  | 0.8800 | 1.5633       | 1.0121       |
| 0.01895 | 333,15 | 0,3  | 0.9209 | 1.4762       | 1.0319       |
| 0.02322 | 333,15 | 0,4  | 0.9428 | 1.3885       | 1.0667       |
| 0.02683 | 333,15 | 0,5  | 0.9565 | 1.3023       | 1.1246       |
| 0.02985 | 333,15 | 0,6  | 0.9661 | 1.2194       | 1.2196       |
| 0.03237 | 333,15 | 0,7  | 0.9735 | 1.1424       | 1.3781       |
| 0.03458 | 333,15 | 0,8  | 0.9801 | 1.0749       | 1.6583       |
| 0.03675 | 333,15 | 0,9  | 0.9875 | 1.0230       | 2.2085       |
| 0.01347 | 343,15 | 0,1  | 0.7384 | 1.6287       | 1.0026       |
| 0.02026 | 343,15 | 0,2  | 0.8565 | 1.5451       | 1.0121       |
| 0.02955 | 343,15 | 0,3  | 0.9046 | 1.4596       | 1.0317       |
| 0.03605 | 343,15 | 0,4  | 0.9307 | 1.3740       | 1.0661       |
| 0.04157 | 343,15 | 0,5  | 0.9473 | 1.2901       | 1.1229       |
| 0.04621 | 343,15 | 0,6  | 0.9589 | 1.2098       | 1.2154       |
| 0.05013 | 343,15 | 0,7  | 0.9680 | 1.1356       | 1.3685       |
| 0.05525 | 343,15 | 0,8  | 0.9762 | 1.0709       | 1.6354       |
| 0.05697 | 343,15 | 0,9  | 0.9853 | 1.0216       | 2.1482       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA ETANOL (1) + n-OCTANOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0.02223 | 313,15 | 0,1  | 0.9502 | 1.1359       | 1.0007       |
| 0.04269 | 313,15 | 0,2  | 0.9769 | 1.1201       | 1.0032       |
| 0.06244 | 313,15 | 0,3  | 0.9861 | 1.1036       | 1.0082       |
| 0.08158 | 313,15 | 0,4  | 0.9908 | 1.0866       | 1.0168       |
| 0.10005 | 313,15 | 0,5  | 0.9937 | 1.0691       | 1.0305       |
| 0.11785 | 313,15 | 0,6  | 0.9956 | 1.0514       | 1.0518       |
| 0.13504 | 313,15 | 0,7  | 0.9970 | 1.0342       | 1.0849       |
| 0.15179 | 313,15 | 0,8  | 0.9982 | 1.0183       | 1.1372       |
| 0.16848 | 313,15 | 0,9  | 0.9991 | 1.0057       | 1.2226       |
| 0.03697 | 323,15 | 0,1  | 0.9411 | 1.1333       | 1.0007       |
| 0.07057 | 323,15 | 0,2  | 0.9725 | 1.1179       | 1.0031       |
| 0.10317 | 323,15 | 0,3  | 0.9835 | 1.1018       | 1.0081       |
| 0.13471 | 323,15 | 0,4  | 0.9891 | 1.0851       | 1.0164       |
| 0.16516 | 323,15 | 0,5  | 0.9925 | 1.0679       | 1.0299       |
| 0.19453 | 323,15 | 0,6  | 0.9948 | 1.0506       | 1.0508       |
| 0.22291 | 323,15 | 0,7  | 0.9965 | 1.0337       | 1.0834       |
| 0.25056 | 323,15 | 0,8  | 0.9978 | 1.0180       | 1.1347       |
| 0.27812 | 323,15 | 0,9  | 0.9989 | 1.0056       | 1.2186       |
| 0.05927 | 333,15 | 0,1  | 0.9311 | 1.0007       | 1.0007       |
| 0.11255 | 333,15 | 0,2  | 0.9677 | 1.0031       | 1.0031       |
| 0.16427 | 333,15 | 0,3  | 0.9805 | 1.0079       | 1.0079       |
| 0.21434 | 333,15 | 0,4  | 0.9871 | 1.0161       | 1.0161       |
| 0.26270 | 333,15 | 0,5  | 0.9911 | 1.0292       | 1.0292       |
| 0.30937 | 333,15 | 0,6  | 0.9938 | 1.0498       | 1.0498       |
| 0.35449 | 333,15 | 0,7  | 0.9958 | 1.0818       | 1.0818       |
| 0.39847 | 333,15 | 0,8  | 0.9974 | 1.1322       | 1.1322       |
| 0.44228 | 333,15 | 0,9  | 0.9988 | 1.2146       | 1.2146       |
| 0.09199 | 343,15 | 0,1  | 0.9203 | 1.1280       | 1.0007       |
| 0.17366 | 343,15 | 0,2  | 0.9624 | 1.1133       | 1.0030       |
| 0.25299 | 343,15 | 0,3  | 0.9773 | 1.0980       | 1.0077       |
| 0.32983 | 343,15 | 0,4  | 0.9850 | 1.0821       | 1.0157       |
| 0.44027 | 343,15 | 0,5  | 0.9896 | 1.0656       | 1.0286       |
| 0.51076 | 343,15 | 0,6  | 0.9928 | 1.0490       | 1.0488       |
| 0.57914 | 343,15 | 0,7  | 0.9952 | 1.0326       | 1.0801       |
| 0.61280 | 343,15 | 0,8  | 0.9970 | 1.0109       | 1.1297       |
| 0.68015 | 343,15 | 0,9  | 0.9986 | 1.0054       | 1.2106       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA ETANOL(1) + LINALOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0.02368 | 313,15 | 0,1  | 0.9808 | 1.2489       | 1.0010       |
| 0.04592 | 313,15 | 0,2  | 0.9911 | 1.2235       | 1.0047       |
| 0.06709 | 313,15 | 0,3  | 0.9947 | 1.1961       | 1.0124       |
| 0.08711 | 313,15 | 0,4  | 0.9964 | 1.1667       | 1.0261       |
| 0.10587 | 313,15 | 0,5  | 0.9975 | 1.1357       | 1.0493       |
| 0.12333 | 313,15 | 0,6  | 0.9982 | 1.1033       | 1.0874       |
| 0.13953 | 313,15 | 0,7  | 0.9987 | 1.0704       | 1.1510       |
| 0.15469 | 313,15 | 0,8  | 0.9992 | 1.0388       | 1.2608       |
| 0.16955 | 313,15 | 0,9  | 0.9996 | 1.0125       | 1.4642       |
| 0.03909 | 323,15 | 0,1  | 0.9758 | 1.2425       | 1.0010       |
| 0.07562 | 323,15 | 0,2  | 0.9888 | 1.2180       | 1.0046       |
| 0.11047 | 323,15 | 0,3  | 0.9933 | 1.1915       | 1.0120       |
| 0.14346 | 323,15 | 0,4  | 0.9955 | 1.1630       | 1.0254       |
| 0.17442 | 323,15 | 0,5  | 0.9968 | 1.1328       | 1.0479       |
| 0.20328 | 323,15 | 0,6  | 0.9978 | 1.1012       | 1.0852       |
| 0.23008 | 323,15 | 0,7  | 0.9984 | 1.0690       | 1.1473       |
| 0.25521 | 323,15 | 0,8  | 0.9990 | 1.0381       | 1.2546       |
| 0.27981 | 323,15 | 0,9  | 0.9995 | 1.0122       | 1.4529       |
| 0.06220 | 333,15 | 0,1  | 0.9699 | 1.2360       | 1.0009       |
| 0.12004 | 333,15 | 0,2  | 0.9861 | 1.2125       | 1.0044       |
| 0.17528 | 333,15 | 0,3  | 0.9916 | 1.1869       | 1.0116       |
| 0.22764 | 333,15 | 0,4  | 0.9944 | 1.1593       | 1.0246       |
| 0.27686 | 333,15 | 0,5  | 0.9961 | 1.1299       | 1.0466       |
| 0.32280 | 333,15 | 0,6  | 0.9972 | 1.0991       | 1.0830       |
| 0.36552 | 333,15 | 0,7  | 0.9981 | 1.0677       | 1.1436       |
| 0.40562 | 333,15 | 0,8  | 0.9987 | 1.0374       | 1.2484       |
| 0.44489 | 333,15 | 0,9  | 0.9993 | 1.0120       | 1.4418       |
| 0.09581 | 343,15 | 0,1  | 0.9633 | 1.2297       | 1.0009       |
| 0.18433 | 343,15 | 0,2  | 0.9830 | 1.2070       | 1.0042       |
| 0.26900 | 343,15 | 0,3  | 0.9897 | 1.1824       | 1.0113       |
| 0.34936 | 343,15 | 0,4  | 0.9931 | 1.1557       | 1.0239       |
| 0.42502 | 343,15 | 0,5  | 0.9952 | 1.1271       | 1.0453       |
| 0.49573 | 343,15 | 0,6  | 0.9966 | 1.0970       | 1.0807       |
| 0.56157 | 343,15 | 0,7  | 0.9976 | 1.0663       | 1.1400       |
| 0.62344 | 343,15 | 0,8  | 0.9984 | 1.0367       | 1.2422       |
| 0.68403 | 343,15 | 0,9  | 0.9992 | 1.0118       | 1.4308       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA n-OCTANOL (1) + LINALOL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,00058 | 313,15 | 0,1  | 0,2203 | 1,0481       | 1,0005       |
| 0,00066 | 313,15 | 0,2  | 0,3861 | 1,0383       | 1,0022       |
| 0,00074 | 313,15 | 0,3  | 0,5160 | 1,0296       | 1,0050       |
| 0,00081 | 313,15 | 0,4  | 0,6212 | 1,0220       | 1,0090       |
| 0,00088 | 313,15 | 0,5  | 0,7085 | 1,0155       | 1,0144       |
| 0,00095 | 313,15 | 0,6  | 0,7827 | 1,0100       | 1,0211       |
| 0,00102 | 313,15 | 0,7  | 0,8470 | 1,0057       | 1,0292       |
| 0,00109 | 313,15 | 0,8  | 0,9036 | 1,0026       | 1,0389       |
| 0,00116 | 313,15 | 0,9  | 0,9542 | 1,0006       | 1,0503       |
| 0,00120 | 323,15 | 0,1  | 0,2108 | 1,0462       | 1,0005       |
| 0,00135 | 323,15 | 0,2  | 0,3729 | 1,0369       | 1,0021       |
| 0,00149 | 323,15 | 0,3  | 0,5021 | 1,0285       | 1,0048       |
| 0,00162 | 323,15 | 0,4  | 0,6081 | 1,0212       | 1,0087       |
| 0,00176 | 323,15 | 0,5  | 0,6971 | 1,0149       | 1,0138       |
| 0,00189 | 323,15 | 0,6  | 0,7733 | 1,0096       | 1,0203       |
| 0,00203 | 323,15 | 0,7  | 0,8399 | 1,0055       | 1,0281       |
| 0,00216 | 323,15 | 0,8  | 0,8988 | 1,0025       | 1,0374       |
| 0,00229 | 323,15 | 0,9  | 0,9518 | 1,0006       | 1,0483       |
| 0,00234 | 333,15 | 0,1  | 0,2022 | 1,0446       | 1,0005       |
| 0,00260 | 333,15 | 0,2  | 0,3608 | 1,0355       | 1,0020       |
| 0,00286 | 333,15 | 0,3  | 0,4892 | 1,0275       | 1,0047       |
| 0,00311 | 333,15 | 0,4  | 0,5958 | 1,0204       | 1,0084       |
| 0,00335 | 333,15 | 0,5  | 0,6862 | 1,0143       | 1,0133       |
| 0,00359 | 333,15 | 0,6  | 0,7644 | 1,0093       | 1,0195       |
| 0,00383 | 333,15 | 0,7  | 0,8331 | 1,0053       | 1,0271       |
| 0,00407 | 333,15 | 0,8  | 0,8942 | 1,0024       | 1,0360       |
| 0,00430 | 333,15 | 0,9  | 0,9495 | 1,0006       | 1,0465       |
| 0,00436 | 343,15 | 0,1  | 0,1945 | 1,0430       | 1,0005       |
| 0,00481 | 343,15 | 0,2  | 0,3498 | 1,0343       | 1,0020       |
| 0,00525 | 343,15 | 0,3  | 0,4773 | 1,0265       | 1,0045       |
| 0,00568 | 343,15 | 0,4  | 0,5843 | 1,0196       | 1,0081       |
| 0,00610 | 343,15 | 0,5  | 0,6760 | 1,0138       | 1,0129       |
| 0,00652 | 343,15 | 0,6  | 0,7559 | 1,0089       | 1,0189       |
| 0,00693 | 343,15 | 0,7  | 0,8265 | 1,0051       | 1,0261       |
| 0,00733 | 343,15 | 0,8  | 0,8898 | 1,0023       | 1,0347       |
| 0,00774 | 343,15 | 0,9  | 0,9473 | 1,0006       | 1,0448       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA LIMONENO (1) + CITRAL (2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|---------|--------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,06308 | 323,15 | 0,1  | 0,0305 | 1,7031       | 1,0096       |
| 0,05908 | 323,15 | 0,2  | 0,0564 | 1,4736       | 1,0355       |
| 0,05510 | 323,15 | 0,3  | 0,0810 | 1,3171       | 1,0748       |
| 0,05092 | 323,15 | 0,4  | 0,1072 | 1,2078       | 1,1259       |
| 0,04637 | 323,15 | 0,5  | 0,1378 | 1,1308       | 1,1880       |
| 0,04124 | 323,15 | 0,6  | 0,1770 | 1,0769       | 1,2609       |
| 0,03537 | 323,15 | 0,7  | 0,2326 | 1,0402       | 1,3446       |
| 0,02856 | 323,15 | 0,8  | 0,3218 | 1,0167       | 1,4393       |
| 0,02061 | 323,15 | 0,9  | 0,4953 | 1,0039       | 1,5457       |
| 0,08375 | 333,25 | 0,1  | 0,0470 | 1,6753       | 1,0092       |
| 0,07954 | 333,25 | 0,2  | 0,0861 | 1,4577       | 1,0341       |
| 0,07515 | 333,25 | 0,3  | 0,1227 | 1,3078       | 1,0719       |
| 0,07042 | 333,25 | 0,4  | 0,1605 | 1,2024       | 1,1213       |
| 0,06516 | 333,25 | 0,5  | 0,2034 | 1,1278       | 1,1815       |
| 0,05917 | 333,25 | 0,6  | 0,2562 | 1,0752       | 1,2522       |
| 0,05225 | 333,25 | 0,7  | 0,3272 | 1,0394       | 1,3334       |
| 0,04416 | 333,25 | 0,8  | 0,4327 | 1,0164       | 1,4254       |
| 0,03467 | 333,25 | 0,9  | 0,6125 | 1,0039       | 1,5287       |
| 0,14808 | 343,55 | 0,1  | 0,0966 | 1,6262       | 1,0085       |
| 0,14677 | 343,55 | 0,2  | 0,1712 | 1,4290       | 1,0315       |
| 0,14414 | 343,55 | 0,3  | 0,2363 | 1,2909       | 1,0669       |
| 0,14041 | 343,55 | 0,4  | 0,2988 | 1,1925       | 1,1133       |
| 0,13556 | 343,55 | 0,5  | 0,3639 | 1,1221       | 1,1699       |
| 0,12948 | 343,55 | 0,6  | 0,4369 | 1,0722       | 1,2366       |
| 0,12197 | 343,55 | 0,7  | 0,5238 | 1,0379       | 1,3134       |
| 0,11275 | 343,55 | 0,8  | 0,6338 | 1,0158       | 1,4004       |
| 0,10152 | 343,55 | 0,9  | 0,7825 | 1,0037       | 1,4981       |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA  $\beta$ -PINENO (1) +SABINENO(2).

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma(1)$ | $\gamma(2)$ |
|---------|--------|------|--------|-------------|-------------|
| 0,05378 | 323,15 | 0,1  | 0,1288 | 1,0296      | 1,0004      |
| 0,05546 | 323,15 | 0,2  | 0,2482 | 1,0230      | 1,0015      |
| 0,05708 | 323,15 | 0,3  | 0,3597 | 1,0173      | 1,0034      |
| 0,05865 | 323,15 | 0,4  | 0,4645 | 1,0125      | 1,0059      |
| 0,06019 | 323,15 | 0,5  | 0,5637 | 1,0086      | 1,0092      |
| 0,06167 | 323,15 | 0,6  | 0,6581 | 1,0054      | 1,0130      |
| 0,06312 | 323,15 | 0,7  | 0,7483 | 1,0030      | 1,0176      |
| 0,06454 | 323,15 | 0,8  | 0,8351 | 1,0013      | 1,0227      |
| 0,06592 | 323,15 | 0,9  | 0,9188 | 1,0003      | 1,0285      |
| 0,07369 | 333,25 | 0,1  | 0,1228 | 1,0296      | 1,0004      |
| 0,07551 | 333,25 | 0,2  | 0,2381 | 1,0230      | 1,0015      |
| 0,07725 | 333,25 | 0,3  | 0,3472 | 1,0173      | 1,0034      |
| 0,07893 | 333,25 | 0,4  | 0,4509 | 1,0125      | 1,0059      |
| 0,08054 | 333,25 | 0,5  | 0,5502 | 1,0086      | 1,0092      |
| 0,08210 | 333,25 | 0,6  | 0,6456 | 1,0054      | 1,0130      |
| 0,08361 | 333,25 | 0,7  | 0,7379 | 1,0030      | 1,0176      |
| 0,08508 | 333,25 | 0,8  | 0,8274 | 1,0013      | 1,0227      |
| 0,08649 | 333,25 | 0,9  | 0,9146 | 1,0003      | 1,0285      |
| 0,1312  | 343,55 | 0,1  | 0,1159 | 1,0314      | 1,0004      |
| 0,1334  | 343,55 | 0,2  | 0,2264 | 1,0244      | 1,0016      |
| 0,1355  | 343,55 | 0,3  | 0,3323 | 1,0184      | 1,0036      |
| 0,1375  | 343,55 | 0,4  | 0,4345 | 1,0133      | 1,0063      |
| 0,1394  | 343,55 | 0,5  | 0,5335 | 1,0091      | 1,0097      |
| 0,1412  | 343,55 | 0,6  | 0,6300 | 1,0058      | 1,0138      |
| 0,1429  | 343,55 | 0,7  | 0,7245 | 1,0032      | 1,0186      |
| 0,1445  | 343,55 | 0,8  | 0,8174 | 1,0014      | 1,0241      |
| 0,1460  | 343,55 | 0,9  | 0,9091 | 1,0003      | 1,0271      |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA  $\beta$ -PINENO + TERPINENO,

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma(1)$ | $\gamma(2)$ |
|---------|--------|------|--------|-------------|-------------|
| 0,05900 | 323,15 | 0,1  | 0,1209 | 1,0043      | 1,0001      |
| 0,05719 | 323,15 | 0,2  | 0,2361 | 1,0034      | 1,0002      |
| 0,05848 | 323,15 | 0,3  | 0,3461 | 1,0026      | 1,0005      |
| 0,05975 | 323,15 | 0,4  | 0,4513 | 1,0019      | 1,0009      |
| 0,06102 | 323,15 | 0,5  | 0,5520 | 1,0014      | 1,0013      |
| 0,06228 | 323,15 | 0,6  | 0,6487 | 1,0009      | 1,0019      |
| 0,06354 | 323,15 | 0,7  | 0,7415 | 1,0005      | 1,0026      |
| 0,06479 | 323,15 | 0,8  | 0,8309 | 1,0002      | 1,0034      |
| 0,06604 | 323,15 | 0,9  | 0,9170 | 1,0001      | 1,0044      |
| 0,07129 | 333,25 | 0,1  | 0,1238 | 1,0047      | 1,0001      |
| 0,07317 | 333,25 | 0,2  | 0,2411 | 1,0037      | 1,0002      |
| 0,07504 | 333,25 | 0,3  | 0,3523 | 1,0029      | 1,0005      |
| 0,07690 | 333,25 | 0,4  | 0,4580 | 1,0021      | 1,0009      |
| 0,07875 | 333,25 | 0,5  | 0,5587 | 1,0015      | 1,0015      |
| 0,08059 | 333,25 | 0,6  | 0,6548 | 1,0009      | 1,0021      |
| 0,08242 | 333,25 | 0,7  | 0,7467 | 1,0005      | 1,0029      |
| 0,08424 | 333,25 | 0,8  | 0,8346 | 1,0002      | 1,0037      |
| 0,08606 | 333,25 | 0,9  | 0,9190 | 1,0001      | 1,0047      |
| 0,11455 | 343,55 | 0,1  | 0,1294 | 1,0054      | 1,0001      |
| 0,11827 | 343,55 | 0,2  | 0,2503 | 1,0042      | 1,0003      |
| 0,12197 | 343,55 | 0,3  | 0,3637 | 1,0032      | 1,0006      |
| 0,12565 | 343,55 | 0,4  | 0,4703 | 1,0024      | 1,0011      |
| 0,12931 | 343,55 | 0,5  | 0,5709 | 1,0016      | 1,0017      |
| 0,13296 | 343,55 | 0,6  | 0,6659 | 1,0010      | 1,0024      |
| 0,13659 | 343,55 | 0,7  | 0,7559 | 1,0006      | 1,0032      |
| 0,14020 | 343,55 | 0,8  | 0,8413 | 1,0003      | 1,0042      |
| 0,11381 | 343,55 | 0,9  | 0,9225 | 1,0001      | 1,0053      |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA SABINENO + TERPINENO,

| P (bar) | T (K)  | x(1) | y(1)   | $\gamma(1)$ | $\gamma(2)$ |
|---------|--------|------|--------|-------------|-------------|
| 0,05900 | 323,15 | 0,1  | 0,1209 | 1,0043      | 1,0001      |
| 0,05719 | 323,15 | 0,2  | 0,2361 | 1,0034      | 1,0002      |
| 0,05848 | 323,15 | 0,3  | 0,3461 | 1,0026      | 1,0005      |
| 0,05975 | 323,15 | 0,4  | 0,4513 | 1,0019      | 1,0009      |
| 0,06102 | 323,15 | 0,5  | 0,5520 | 1,0014      | 1,0013      |
| 0,06228 | 323,15 | 0,6  | 0,6487 | 1,0009      | 1,0019      |
| 0,06354 | 323,15 | 0,7  | 0,7415 | 1,0005      | 1,0026      |
| 0,06479 | 323,15 | 0,8  | 0,8309 | 1,0002      | 1,0034      |
| 0,06604 | 323,15 | 0,9  | 0,9170 | 1,0001      | 1,0044      |
| 0,07129 | 333,25 | 0,1  | 0,1238 | 1,0047      | 1,0001      |
| 0,07317 | 333,25 | 0,2  | 0,2411 | 1,0037      | 1,0002      |
| 0,07504 | 333,25 | 0,3  | 0,3523 | 1,0029      | 1,0005      |
| 0,07690 | 333,25 | 0,4  | 0,4580 | 1,0021      | 1,0009      |
| 0,07875 | 333,25 | 0,5  | 0,5587 | 1,0015      | 1,0015      |
| 0,08059 | 333,25 | 0,6  | 0,6548 | 1,0009      | 1,0021      |
| 0,08242 | 333,25 | 0,7  | 0,7467 | 1,0005      | 1,0029      |
| 0,08424 | 333,25 | 0,8  | 0,8346 | 1,0002      | 1,0037      |
| 0,08606 | 333,25 | 0,9  | 0,9190 | 1,0001      | 1,0047      |
| 0,11455 | 343,55 | 0,1  | 0,1294 | 1,0054      | 1,0001      |
| 0,11827 | 343,55 | 0,2  | 0,2503 | 1,0042      | 1,0003      |
| 0,12197 | 343,55 | 0,3  | 0,3637 | 1,0032      | 1,0006      |
| 0,12565 | 343,55 | 0,4  | 0,4703 | 1,0024      | 1,0011      |
| 0,12931 | 343,55 | 0,5  | 0,5709 | 1,0016      | 1,0017      |
| 0,13296 | 343,55 | 0,6  | 0,6659 | 1,0010      | 1,0024      |
| 0,13659 | 343,55 | 0,7  | 0,7559 | 1,0006      | 1,0032      |
| 0,14020 | 343,55 | 0,8  | 0,8413 | 1,0003      | 1,0042      |
| 0,11381 | 343,55 | 0,9  | 0,9225 | 1,0001      | 1,0053      |

DADOS PSEUDO-EXPERIMENTAIS GERADOS PELO MODELO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPO UNIFAC - SISTEMA ETIL-ACETATO(1) + PROPANOL(2).

| P (bar)   | T (K) | x(1) | y(1)   | $\gamma$ (1) | $\gamma$ (2) |
|-----------|-------|------|--------|--------------|--------------|
| 0,004274  | 298   | 0,1  | 0,5751 | 1,8907       | 1,0089       |
| 0,005907  | 298   | 0,2  | 0,7197 | 1,6352       | 1,035        |
| 0,007150  | 298   | 0,3  | 0,7889 | 1,4462       | 1,0782       |
| 0,0081543 | 298   | 0,4  | 0,8323 | 1,3052       | 1,1394       |
| 0,0090197 | 298   | 0,5  | 0,8647 | 1,1999       | 1,2205       |
| 0,0098119 | 298   | 0,6  | 0,8920 | 1,1221       | 1,3246       |
| 0,010577  | 298   | 0,7  | 0,9174 | 1,0662       | 1,4562       |
| 0,011347  | 298   | 0,8  | 0,9428 | 1,0287       | 1,6215       |
| 0,012148  | 298   | 0,9  | 0,9699 | 1,0071       | 1,8289       |
| 0,004274  | 308   | 0,1  | 0,4608 | 1,8907       | 1,0086       |
| 0,005908  | 308   | 0,2  | 0,6200 | 1,6352       | 1,0337       |
| 0,007150  | 308   | 0,3  | 0,7050 | 1,4462       | 1,0751       |
| 0,008154  | 308   | 0,4  | 0,7615 | 1,3052       | 1,1339       |
| 0,009020  | 308   | 0,5  | 0,8052 | 1,1999       | 1,2116       |
| 0,009812  | 308   | 0,6  | 0,8430 | 1,1221       | 1,3112       |
| 0,010577  | 308   | 0,7  | 0,8789 | 1,0662       | 1,4367       |
| 0,011347  | 308   | 0,8  | 0,9155 | 1,0287       | 1,5936       |
| 0,012148  | 308   | 0,9  | 0,9551 | 1,0071       | 1,7896       |
| 0,008418  | 318   | 0,1  | 0,4029 | 1,8472       | 1,0082       |
| 0,010882  | 318   | 0,2  | 0,5645 | 1,6065       | 1,0324       |
| 0,012755  | 318   | 0,3  | 0,6563 | 1,4273       | 1,0723       |
| 0,014262  | 318   | 0,4  | 0,7194 | 1,2929       | 1,1287       |
| 0,015547  | 318   | 0,5  | 0,7694 | 1,1922       | 1,2034       |
| 0,016703  | 318   | 0,6  | 0,8133 | 1,1175       | 1,2988       |
| 0,017793  | 318   | 0,7  | 0,8554 | 1,0638       | 1,4186       |
| 0,018858  | 318   | 0,8  | 0,8987 | 1,0276       | 1,5679       |
| 0,019923  | 318   | 0,9  | 0,9460 | 1,0068       | 1,7536       |

## **APÊNDICE B**

### **ALGORITMOS EMPREGADOS.**

## I.1 Algoritmo UNIFAC.

```

1000 '*****
1005 '*          UNIFAC.BAS          *
1010 '*  VAPOR-LIQUID ACTIVITY COEFFICIENTS ESTIMATED BY THE  *
1020 '*          UNIFAC GROUP CONTRIBUTION METHOD              *
1030 '*          FOR USE WITH THE SECOND EDITION OF            *
1040 '*  CHEMICAL AND ENGINEERING THERMODYNAMICS BY S. I. SANDLER *
1050 '*          PUBLISHED BY J. WILEY & SONS, INC., N.Y.      *
1060 '*          PROGRAM LAST REVISED 12/25/87                 *
1070 '*  COPYRIGHT AUGUST, 1987 BY STANLEY I. SANDLER          *
1080 '*****
1090 CLS : KEY OFF: SCREEN 0, 1
1100 PRINT TAB(12);
*****
1110 PRINT TAB(12); "*  VAPOR-LIQUID ACTIVITY COEFFICIENTS ESTIMATED BY
THE  *"
1120 PRINT TAB(12); "*          UNIFAC GROUP CONTRIBUTION METHOD          *"
1130 PRINT TAB(12); "*  BY STANLEY I. SANDLER, DEPT. OF CHEMICAL
ENGINEERING  *"
1140 PRINT TAB(12); "*  UNIVERSITY OF DELAWARE, NEWARK, DE 19716 U.S.A.
*"
1150 PRINT TAB(12); "*  COPYRIGHT AUGUST, 1987 BY STANLEY I. SANDLER.
*"
1160 PRINT TAB(12); "*"
1170 PRINT TAB(12); "*  DUPLICATION OR DISTRIBUTION IN ANY FORM WITHOUT
THE  *"
1180 PRINT TAB(12); "*  WRITTEN PERMISSION OF AUTHOR AND COPYRIGHT
HOLDER IS  *"
1190 PRINT TAB(12); "*  PROHIBITED AND IN VIOLATION OF FEDERAL COPYRIGHT
LAWS.  *"
1200 PRINT TAB(12);
*****
1210 PRINT : PRINT : PRINT "Loading data....."
1220 DEFINT I-K, M-N
1230 OPTION BASE 1
1240 DIM IARM(100), ANM(100), ANMX(100), LGC(10), LNG(10, 10), LNGM(100),
ILS(10), G(10)
1250 DIM A(44, 44), R(85), Q(85), N1(85), N2(85), IAR(10, 10), AN(10, 10), P(21), XX(21)
1260 DIM N2$(85), N1$(85), C$(10), X(10), R1(10), Q1(10), TH(10), PH(10), L(10), L2(10)
1270 DIM CTH(10, 10), CTHM(100), D2(20), LG(10), Y(100), GAM(2, 21), YY(2, 21),
PVAP(2)

```

```
1280 DIM H$(17), AA(2), BB(2), CC(2), AMS1(100), AMS2(100), UMW(85)
1290 OPEN "I", #1, "c:UFNRQM.DTA"
1300 FOR I = 1 TO 85
1310 INPUT #1, N1$(I), N1(I), N2$(I), N2(I), R(I), Q(I), UMW(I)
1320 NEXT I
1330 CLOSE #1
1340 OPEN "I", #1, "c:UNFA44.DTA"
1350 FOR I = 1 TO 44
1360 FOR JJ = 1 TO 11
1370 J = 1 + 4 * (JJ - 1)
1380 INPUT #1, A(I, J), A(I, J + 1), A(I, J + 2), A(I, J + 3)
1390 NEXT JJ
1400 NEXT I
1410 CLOSE #1
1420 PRINT : PRINT "Are you using a graphics monitor? (y or n)": INPUT IMON$
1430 IF IMON$ = "Y" OR IMON$ = "y" THEN IMNFLG = 1
1440 GOTO 1710
1450 PRINT "Select next function key."
1460 KEY 1, "Cmpnts"
1470 KEY 2, " Conc "
1480 KEY 3, " Temp "
1490 KEY 9, ""
1500 KEY 10, " EXIT "
1510 KEY(1) ON: KEY(2) ON: KEY(3) ON: KEY(10) ON
1520 IF (ITEMP + ICONC) = 2 THEN KEY 4, "Coeffs"
1530 IF (ITEMP + ICONC) = 2 THEN KEY(4) ON
1540 IF IMX > 2 THEN GOTO 1590
1550 IF ITEMP = 1 THEN KEY 5, "Gm Lst": IF ITEMP = 1 THEN KEY(5) ON
1560 IF ILST = 1 THEN KEY 6, "xy Lst": IF ILST = 1 THEN KEY(6) ON
1570 IF (ILST1 + IMNFLG) = 2 THEN KEY 7, "xy Gph": IF (ILST1 + IMNFLG) = 2 THEN
KEY(7) ON
1580 KEY 8, "AntCon": KEY(8) ON
1590 KEY ON
1600 IF IMX > 2 THEN GOTO 1610
1610 ON KEY(1) GOSUB 1710
1620 ON KEY(2) GOSUB 2180
1630 ON KEY(3) GOSUB 2480
1640 ON KEY(4) GOSUB 2570
1650 ON KEY(10) GOSUB 3830
1660 ON KEY(5) GOSUB 4580
1670 ON KEY(6) GOSUB 4770
1680 ON KEY(7) GOSUB 5010
1690 ON KEY(8) GOSUB 5450
1700 GOTO 1700
1710 'COMP>
```

```

1720 CLS : KEY OFF: GOSUB 4560: ILST = 0: ILST1 = 0: ICONC = 0: IRTRN = 0: IPVAP =
0
1730 ITEMP = 0: IAPFLG = 0
1740 FOR I = 1 TO 10: FOR J = 1 TO 10: IAR(I, J) = 0: AN(I, J) = 0
1750 NEXT J: NEXT I
1760 PRINT "ENTER COMPONENT INFORMATION (10 components, 10 groups each
maximum)"
1770 I = 0
1780 I = I + 1: IF I = 11 THEN 1880
1790 PRINT : PRINT "Enter name of COMP"; I; "(12 Characters Max.) or <ENDLINE> to
terminate entries."
1800 INPUT C$(I)
1810 IF C$(I) = "" THEN IMX = I - 1: IF C$(I) = "" THEN 1880
1820 GOSUB 4070
1830 IF ILS(I) < 11 GOTO 1780
1840 CLS : BEEP: BEEP
1850 PRINT "SORRY. PROGRAM DIMENSIONS ONLY ALLOW 10 DIFFERENT
SUBGROUPS PER MOLECULE."
1860 BEEP: PRINT "PRESS ANY KEY TO CONTINUE."
1870 IF INKEY$ <> "" THEN 1820 ELSE 1870
1880 CLS
1890 FOR I = 1 TO 4: KEY(I + 10) OFF: NEXT I
1900 CLS : PRINT : PRINT TAB(20); "UNIFAC ESTIMATION OF ACTIVITY
COEFFICIENTS"
1910 PRINT TAB(20); "===== ": PRINT
1920 PRINT TAB(34); "COMPONENT DATA"
1930 PRINT TAB(34); "-----"
1940 PRINT TAB(48); "Molecular Subgroups"
1950 PRINT TAB(42); "-----"
1960 PRINT TAB(9); "Component No.      Name      Number  Description  Frequency"
1970 PRINT TAB(9); "-----"
1980 L1$ = "      ##      \      \      ##      \      \      ###"
1990 L2$ = "              ##      \      \      ###"
2000 FOR I = 1 TO IMX: JMX = ILS(I)
2010 PRINT USING L1$; I; C$(I); IAR(I, 1); N2$(IAR(I, 1)); AN(I, 1)
2020 IF JMX = 1 THEN 2060
2030 FOR J = 2 TO JMX
2040 PRINT USING L2$; IAR(I, J); N2$(IAR(I, J)); AN(I, J)
2050 NEXT J
2060 PRINT
2070 X(I) = 1 / IMX
2080 TK = 300: JUST TO CALL UNIFAC SUBROUTINE WITHOUT DIVIDE BY ZERO
2090 NEXT I
2100 PRINT : PRINT "Press any key to continue."
2110 IF INKEY$ = "" GOTO 2110
2120 PRINT : PRINT "Checking for availability of interaction parameters."

```

```

2130 PRINT "This may take several seconds if many groups are present."
2140 IRTRN = 2
2150 GOSUB 3870
2160 GOTO 2630
2170 RETURN 1450
2180 'CONC>
2190 ICONC = 1
2200 FOR IQ = 1 TO 10: NNSE$ = INKEY$: NEXT IQ
2210 CLS : PRINT "ENTER COMPONENT CONCENTRATIONS": PRINT
2220 GOSUB 4560
2230 PRINT "Enter component concentrations in MOLE FRACTION units beginning with
Comp. 1"
2240 PRINT
"~~~~~"
2250 SUMX = 0: FOR I = 1 TO 10: X(I) = 0: NEXT I
2260 FOR I = 1 TO IMX
2270 PRINT : PRINT "Mole Fraction of Component"; I; "- " + C$(I): INPUT X(I)
2280 IF X(I) > 1 THEN PRINT "!!! INPUT ERROR !!!": GOTO 2270
2290 IF X(I) < 0 THEN PRINT "!!! INPUT ERROR !!!": GOTO 2270
2295 IF X(I) = 0 THEN X(I) = .0000001
2300 SUMX = SUMX + X(I): NEXT I
2310 IF SUMX < .999999 THEN GOTO 2340
2320 IF SUMX > 1.000001 THEN GOTO 2340
2330 GOTO 2350
2340 PRINT "MOLE FRACTIONS DO NOT SUM TO 1, BEING NORMALIZED"
2350 FOR I = 1 TO IMX: X(I) = X(I) / SUMX: NEXT I
2390 PRINT : PRINT : PRINT TAB(30); "COMPONENT CONCENTRATIONS": PRINT
TAB(30); "-----"
2400 PRINT TAB(22); "No      Name      Mole Fraction"
2410 PRINT TAB(22); "--  -----  -----"
2420 L1$ = "      ## \      \      #.#####"
2430 FOR I = 1 TO IMX
2440 PRINT USING L1$; I; C$(I); X(I)
2450 NEXT I
2460 GOSUB 3870
2470 RETURN 1450
2480 'TEMP>
2490 GOSUB 4560
2500 FOR IQ = 1 TO 10: NNSE$ = INKEY$: NEXT IQ
2510 CLS : ITEMP = 1: PRINT "ENTER TEMPERATURE": PRINT
2520 ILST = 0: ILST1 = 0: IPVAP = 0
2530 PRINT "Enter temperature in Deg C."; : INPUT TC
2540 PRINT : PRINT "Temperature = "; TC; " deg C"
2550 TK = TC + 273.15
2560 RETURN 1450
2570 'COEFF>

```

```

2580 GOSUB 4560
2590 FOR IQ = 1 TO 10: NNSE$ = INKEY$: NEXT IQ
2600 ' UNIFAC CALCULATION
2610 ' COMBINATORIAL
2620 IRTRN = 0
2630 R2 = 0: Q2 = 0
2640 FOR I = 1 TO IMX
2650 R1(I) = 0: Q1(I) = 0
2660 FOR J = 1 TO ILS(I)
2670 R1(I) = R1(I) + R(IAR(I, J)) * AN(I, J)
2680 Q1(I) = Q1(I) + Q(IAR(I, J)) * AN(I, J)
2690 NEXT J
2700 R2 = R2 + X(I) * R1(I)
2710 Q2 = Q2 + X(I) * Q1(I)
2720 NEXT I
2730 L1 = 0
2740 FOR I = 1 TO IMX
2750 PH(I) = R1(I) * X(I) / R2
2760 TH(I) = Q1(I) * X(I) / Q2
2770 L(I) = 5 * (R1(I) - Q1(I)) - (R1(I) - 1)
2780 L1 = L1 + X(I) * L(I)
2790 NEXT I
2800 FOR I = 1 TO IMX
2810 LGC(I) = LOG(PH(I) / X(I)) + 5 * Q1(I) * LOG(TH(I) / PH(I)) + L(I) - (PH(I) / X(I)) * L1
2820 NEXT I
2830 ' RESIDUAL
2840 FOR I = 1 TO IMX
2850 SUMQ = 0
2860 FOR J = 1 TO ILS(I)
2870 D2(J) = AN(I, J) * Q(IAR(I, J))
2880 SUMQ = SUMQ + D2(J)
2890 NEXT J
2900 FOR J = 1 TO ILS(I)
2910 CTH(I, J) = D2(J) / SUMQ
2920 NEXT J
2930 NEXT I
2940 SUMQ = 0
2950 FOR K = 1 TO KMAX
2960 D2(K) = ANMX(K) * Q(IARM(K))
2970 SUMQ = SUMQ + D2(K)
2980 NEXT K
2990 FOR K = 1 TO KMAX
3000 CTHM(K) = D2(K) / SUMQ
3010 NEXT K
3020 ' GAMMA RESIDUAL FOR EACH GROUP IN EACH MOLECULE
3030 IAFLG = 0

```

```
3040 FOR I = 1 TO IMX
3050 FOR K = 1 TO ILS(I)
3060 KK = N1(IAR(I, K))
3070 SUM1 = 0: SUM2 = 0
3080 FOR M = 1 TO ILS(I)
3090 MM = N1(IAR(I, M))
3100 SUM3 = 0
3110 FOR N = 1 TO ILS(I)
3120 NN = N1(IAR(I, N))
3130 SUM3 = SUM3 + CTH(I, N) * EXP(-A(NN, MM) / TK)
3140 NEXT N
3150 SUM2 = SUM2 + CTH(I, M) * (EXP(-A(KK, MM) / TK)) / SUM3
3160 SUM1 = SUM1 + CTH(I, M) * EXP(-A(MM, KK) / TK)
3170 NEXT M
3180 LNG(I, K) = Q(IAR(I, K)) * (1 - LOG(SUM1) - SUM2)
3190 NEXT K
3200 NEXT I
3210 'GAMMA RESIDUAL FOR EACH GROUP IN MIXTURE
3220 FOR K = 1 TO KMAX
3230 SUM1 = 0: SUM2 = 0
3240 KK = N1(IARM(K))
3250 FOR M = 1 TO KMAX
3260 MM = N1(IARM(M))
3270 SUM3 = 0
3280 FOR N = 1 TO KMAX
3290 NN = N1(IARM(N))
3300 SUM3 = SUM3 + CTHM(N) * EXP(-A(NN, MM) / TK)
3310 NEXT N
3320 SUM2 = SUM2 + CTHM(M) * (EXP(-A(KK, MM) / TK)) / SUM3
3330 IF MM = KK GOTO 3380
3340 IF A(MM, KK) <> 0 GOTO 3380
3341 IF MM = 7 AND KK = 31 GOTO 3380
3342 IF MM = 31 AND KK = 7 GOTO 3380
3343 IF MM = 22 AND KK = 23 GOTO 3380
3344 IF MM = 23 AND KK = 22 GOTO 3380
3350 IF IAPFLG = 1 GOTO 3380
3360 IAFLG = IAFLG + 1
3370 AMS1(IAFLG) = N2(IARM(M)): AMS2(IAFLG) = N2(IARM(K))
3380 SUM1 = SUM1 + CTHM(M) * EXP(-A(MM, KK) / TK)
3390 NEXT M
3400 LNGM(K) = Q(IARM(K)) * (1 - LOG(SUM1) - SUM2)
3410 NEXT K
3420 'GAMMA RESIDUAL FOR EACH MOLECULE
3430 FOR I = 1 TO IMX
3440 SUM = 0
3450 FOR J = 1 TO ILS(I)
```

```

3460 FOR K = 1 TO KMAX
3470 IF IARM(K) = IAR(I, J) THEN 3490
3480 NEXT K
3490 SUM = SUM + AN(I, J) * (LNGM(K) - LNG(I, J))
3500 NEXT J
3510 LG(I) = SUM + LGC(I)
3520 G(I) = EXP(LG(I))
3530 NEXT I
3540 IF IAPFLG > 0 THEN GOTO 3690
3550 IAPFLG = 1
3560 IF IAFLG > 0 THEN GOTO 3590
3570 PRINT : PRINT "All interaction parameters are available."
3580 GOTO 3690
3590 CLS : PRINT "Interaction parameters unavailable (and set to zero) for the"
3600 PRINT "following pairs of groups:": PRINT
3610 FOR IAFLAG = 1 TO IAFLG
3620 IF AMS1(IAFLAG) < AMS2(IAFLAG) GOTO 3640
3630 PRINT "  ", N2$(AMS1(IAFLAG)), " with ", N2$(AMS2(IAFLAG))
3640 NEXT IAFLAG
3650 PRINT : PRINT "Press any key to continue":
3660 FOR IQ = 1 TO 10: NNSE$ = INKEY$: NEXT IQ
3670 IF INKEY$ = "" THEN GOTO 3670
3680 CLS
3690 IF IRTRN = 1 GOTO 4700
3700 IF IRTRN = 2 GOTO 2170
3710 CLS
3720 PRINT : PRINT : PRINT TAB(27); "COMPONENT ACTIVITY COEFFICIENTS"
3730 PRINT TAB(27); "-----"
3740 L1$ = "      & +###.## &"
3750 PRINT : PRINT USING L1$; "Temperature: "; TC; "Deg C": PRINT TAB(13); "-----"
3760 PRINT TAB(13); "No      Name      Mole Fraction  Activity Coefficient"
3770 PRINT TAB(13); "--  -----  -----  -----"
3780 L1$ = "      ## \      \  #.#####  #####.####"
3790 FOR I = 1 TO IMX
3800 PRINT USING L1$; I; C$(I); X(I); G(I)
3810 NEXT I
3820 PRINT : RETURN 1450
3830 'EXIT>
3840 KEY OFF: CLS : PRINT "BYE...AND THANK YOU FOR USING UNIFAC....."
3850 END
3860 'COMPUTATION OF GROUP MOLE FRACTIONS>
3870 FOR J = 1 TO ILS(1)
3880 IARM(J) = IAR(1, J): ANM(J) = AN(1, J): ANMX(J) = X(1) * AN(1, J)
3890 NEXT J
3900 KMAX = ILS(1)

```

```
3910 FOR I = 2 TO IMX
3920 FOR J = 1 TO ILS(I)
3930 FOR K = 1 TO KMAX
3940 IF IARM(K) = IAR(I, J) THEN 3960
3950 GOTO 3980
3960 ANM(K) = ANM(K) + AN(I, J)
3970 ANMX(K) = ANMX(K) + X(I) * AN(I, J): GOTO 4030
3980 NEXT K
3990 KMAX = KMAX + 1
4000 IARM(KMAX) = IAR(I, J)
4010 ANM(KMAX) = AN(I, J)
4020 ANMX(KMAX) = X(I) * AN(I, J)
4030 NEXT J
4040 NEXT I
4050 RETURN
4060 'GROUP ENTRY ROUTINE>
4070 KEY(14) ON
4080 ON KEY(14) GOSUB 4360
4090 KEY(11) ON
4100 ON KEY(11) GOSUB 4350
4110 KEY(13) ON
4120 ON KEY(13) GOSUB 4340
4130 KEY(12) ON
4140 ON KEY(12) GOSUB 4330
4150 FOR JI = 1 TO 85: Y(JI) = 0: NEXT JI: Z = 1
4160 CLS : KEY OFF
4170 PRINT "ENTER FREQUENCY OF UNIFAC SUBGROUPS IN ", C$(I)
4180 PRINT "CURSOR KEYS ARE ACTIVE. BLANK = ZERO. PRESS ENTER WHEN
DONE."
4190 FOR IJ = 1 TO 20
4200 LOCATE IJ + 3, 1: PRINT N2$(IJ)
4210 LOCATE IJ + 3, 15: PRINT N2$(IJ + 20)
4220 LOCATE IJ + 3, 27: PRINT N2$(IJ + 40)
4230 LOCATE IJ + 3, 41: PRINT N2$(IJ + 60)
4240 NEXT IJ
4250 FOR IJ = 81 TO 85
4260 LOCATE IJ - 77, 55: PRINT N2$(IJ)
4270 NEXT IJ
4280 GOSUB 4370
4290 A$ = INKEY$
4300 IF A$ = CHR$(13) THEN GOTO 4460: ELSE IF A$ = "" THEN GOTO 4290: ELSE G =
VAL(A$)
4310 IF G > 9 THEN BEEP ELSE GOSUB 4450
4320 GOTO 4290
4330 Z = Z - 20: IF Z < 1 THEN BEEP: Z = Z + 20: RETURN: ELSE GOTO 4370
4340 Z = Z + 20: IF Z > 85 THEN BEEP: Z = Z - 20: RETURN: ELSE GOTO 4370
```

```

4350 Z = Z - 1: IF Z < 1 THEN BEEP: Z = Z + 1: RETURN: ELSE GOTO 4370
4360 Z = Z + 1: IF Z > 85 THEN BEEP: Z = Z - 1: RETURN: ELSE GOTO 4370
4370 IF Z < 1 THEN Z = 1
4380 IF Z < 21 THEN LOCATE Z + 3, 11, 1: RETURN
4390 IF Z < 41 THEN LOCATE Z - 17, 24, 1: RETURN
4400 IF Z < 61 THEN LOCATE Z - 37, 38, 1: RETURN
4410 IF Z < 81 THEN LOCATE Z - 57, 52, 1: RETURN
4420 IF Z < 100 THEN LOCATE Z - 77, 61, 1: RETURN
4430 IF Z > 85 THEN Z = 85: GOTO 4370
4440 RETURN
4450 Y(Z) = G: PRINT Y(Z): GOTO 4370
4460 JM = 1
4470 FOR Z = 1 TO 85
4480 IF Y(Z) = 0 THEN GOTO 4520
4490 IF JM = 11 THEN 1840
4500 IAR(I, JM) = Z: AN(I, JM) = Y(Z)
4510 JM = JM + 1
4520 NEXT Z
4530 ILS(I) = JM - 1
4540 CLS : Z = 1: GOTO 1780
4550 'KEY OFF ROUTINE>
4560 KEY OFF: FOR I = 1 TO 10: KEY(I) OFF: KEY I, "": NEXT I
4570 RETURN
4580 'ACTIVITY COEFFICIENT LIST
4590 GOSUB 4560
4600 IRTN = 1: CLS
4610 PRINT "  x(1)    GAM(1)    GAM(2)    GEX(J/MOL)"
4620 L1$ = " #.#### #.####^~^~ #.####^~^~ #.####^~^~"
4630 FOR IXX = 1 TO 21: X(1) = .05 * (IXX - 1): X(2) = 1 - X(1)
4640 IF X(1) > 0! GOTO 4660
4650 X(1) = .000001: X(2) = .999999
4660 IF X(2) > 0 GOTO 4680
4670 X(1) = .999999: X(2) = .000001
4680 GOSUB 3870
4690 GOTO 2630
4700 GAM(1, IXX) = G(1): GAM(2, IXX) = G(2)
4710 GEX = 8.314 * TK * (X(1) * LG(1) + X(2) * LG(2))
4720 IF IXX = 1 OR IXX = 21 THEN GEX = 0
4730 PRINT USING L1$: X(1); GAM(1, IXX); GAM(2, IXX); GEX
4740 NEXT IXX
4750 ILST = 1
4760 RETURN 1450
4770 'x-y-T-P LIST
4780 CLS : GOSUB 4560
4790 IF IPVAC = 0 GOTO 4840
4800 FOR I = 1 TO 2

```

```

4810 PVAP(I) = EXP(AA(I) - BB(I) / (TK + CC(I)))
4820 NEXT I
4830 IPVAP = 1
4840 IF IPVAP = 1 THEN 4890
4850 FOR I = 1 TO 2
4860 PRINT "Enter vapor pressure of ", C$(I), "(in units of bar)"
4870 INPUT PVAP(I): NEXT I
4880 IPVAP = 1
4890 CLS : PRINT " x(1)   y(1)   y(2)   P(bar)"
4900 L1$ = "#.#### #.#### #.#### #.####^"
4910 FOR I = 1 TO 21
4920 X(1) = .05 * (I - 1): X(2) = 1 - X(1): XX(I) = X(1)
4930 P1 = X(1) * GAM(1, I) * PVAP(1)
4940 P2 = X(2) * GAM(2, I) * PVAP(2)
4950 P(I) = P1 + P2
4960 YY(1, I) = P1 / (P1 + P2)
4970 YY(2, I) = P2 / (P1 + P2)
4980 PRINT USING L1$: X(1); YY(1, I); YY(2, I); P(I)
4990 NEXT I
5000 ILST1 = 1: RETURN 1450
5010 'x-y GRAPH
5020 CLS : GOSUB 4560
5030 L1$ = "x-y DIAGRAM OF \   \ AND \   \"
5040 LOCATE 9, 20: PRINT USING L1$: C$(1); C$(2)
5050 LOCATE 11, 20: PRINT "*** PRESS ANY KEY TO BEGIN ***"
5060 LOCATE 12, 20: PRINT "*** AND PRESS ANY KEY WHEN FINISHED ***"
5070 A$ = INKEY$
5080 IF A$ = "" THEN 5070
5090 SCREEN 2
5100 CLS
5110 VIEW (60, 164)-(624, 3), , 1
5120 WINDOW (0, 0)-(1, 1)
5130 FOR I = 1 TO 9
5140 IF I < 2 THEN LINE (0!, .1 * I)-(., .1 * I), , , &HF0F0
5150 IF I >= 2 THEN LINE (0!, .1 * I)-(1!, .1 * I), , , &HF0F0
5160 IF I < 7 THEN LINE (.1 * I, 0!)-(.1 * I, 1), , , &HCCCC
5170 IF I >= 7 THEN LINE (.1 * I, .2)-(.1 * I, 1), , , &HCCCC
5180 NEXT I
5190 LINE (.6, 0)-(.6, .2): LINE -(1!, .2)
5200 LOCATE 22, 8: PRINT "0"; TAB(21); "0.2"; TAB(35); "0.4"; TAB(49); "0.6"; TAB(63);
"0.8"; TAB(78); "1.0"
5210 LOCATE 23, 32: PRINT "Liquid mole fraction of 1"
5220 FOR I = 1 TO 6
5230 YLBL = 1 - .2 * (I - 1)
5240 LOCATE 1 + 4 * (I - 1), 5: PRINT USING "#.#"; YLBL: NEXT I
5250 H$(1) = "V": H$(2) = "a": H$(3) = "p": H$(4) = "o": H$(5) = "r": H$(6) = " ": H$(7) = "m"

```

```

5260 H$(8) = "o": H$(9) = "l": H$(10) = "e": H$(11) = " ": H$(12) = "f": H$(13) = "r"
5270 H$(14) = "a": H$(15) = "c": H$(16) = " ": H$(17) = "1"
5280 FOR L = 1 TO 17
5290 LOCATE L + 2, 1: PRINT H$(L): NEXT L
5300 L1$ = "1 = \    \"
5310 L2$ = "2 = \    \"
5320 L3$ = "T = ####.## C"
5330 LOCATE 18, 57: PRINT USING L1$: C$(1)
5340 LOCATE 19, 57: PRINT USING L2$: C$(2)
5350 LOCATE 20, 57: PRINT USING L3$: TC
5360 LINE (0, 0)-(1!, 1!)
5370 LINE (0, 0)-(0, 0)
5380 FOR I = 1 TO 21
5390 LINE -(XX(I), YY(1, I)): NEXT I
5400 A$ = INKEY$
5410 IF A$ = "" THEN 5400
5420 SCREEN 0, 1
5430 GOTO 1450
5440 RETURN
5450 'ANTOINE CONSTANT ENTRY>
5460 CLS : GOSUB 4560
5470 FOR I = 1 TO 2
5480 PRINT : PRINT "ENTER CONSTANTS IN EQUATION PVAP(BAR) = EXP(A-
B/(T(K)+C))"
5490 PRINT "FOR ", C$(I), " OR 0 TO STOP": PRINT
5500 INPUT "A = ", AA(I): IF AA(I) = 0 THEN 1450
5510 INPUT "B = ", BB(I)
5520 INPUT "C = ", CC(I)
5530 NEXT I
5540 IPVAC = 1: GOTO 1450

```

Subroutine Unfa44.dta – Matriz de parâmetros utilizada

```

0,86.02,61.13,76.5
986.5,697.2,1318,1333
476.4,677,232.1,741.4
251.5,391.5,255.7,206.6
920.7,287.7,597,663.5
35.93,53.76,24.9,104.3
321.5,661.5,543,153.6
184.4,354.5,3025,335.8
479.5,298.9,526.5,689
-4.189,125.8,485.3,-2.859
387.1,-450.4,252.7,220.3
-35.36,0,38.81,74.15

```

524.1,787.6,270.6,526.1  
182.6,448.8,37.85,449.1  
214.5,240.9,163.9,61.11  
749.3,0,336.9,318.9  
204.6,5.892,-13.99,-109.7  
393.1,357.5,0,76.3  
0,0,0,0  
0,31.14,-137.4,0  
-66.46,0,-70.45,0  
48.33,0,0,0  
-11.12,3.446,0,167  
636.1,637.3,903.8,1329  
25.77,347.3,5.994,-92.55  
32.14,161.7,122.8,90.49  
648.2,-4.449,212.5,537.4  
-18.81,-144.4,-231.9,3  
538.2,168,194.9,52.07  
-10.43,-64.69,210.4,113.3  
-13.59,0,169.9,0  
-259.1,389.3,245.6,0  
103.5,-432.3,238.9,30.04  
-69.7,-113.6,-146.8,0  
803.2,603.2,5695,884.9  
-52.1,586.6,5688,115.2  
213.1,0,-49.29,23.5  
664.2,52.8,6096,603.8  
-114.1,-111,-12.14,-141.3  
-126.9,3629,4448,-9.451  
0,-20.36,4975,0  
-171.3,0,4284,0  
0,101.4,5629,0  
69.26,0,0,46.38  
156.4,457,89.6,25.82  
0,-137.1,353.5,-259.7  
84,441.8,101.1,193.1  
28.06,83.02,42.7,-323  
-52.39,170,6.712,199  
75.62,-112.1,-98.12,143.1  
287.8,256.5,157.1,477  
147.5,-120.5,-318.9,313.5  
133.4,0,-202.1,0  
225.8,44.78,-143.9,0  
190.3,-817.7,0,-504.2  
16.51,-12.52,-50,-44.5  
249.1,0,-181,-101.7  
23.39,306.4,-10.72,193.4

-128.6,359.3,266,53.9  
 489.7,580.5,36.23,-289.5  
 -38.32,-102.5,-139.4,-67.8  
 17.12,75.14,0,-31.09  
 37.84,0,0,0  
 106.3,0,-399.3,0  
 33.47,-48.25,-172.4,0  
 165.7,0,0,0  
 300,496.1,362.3,377.6  
 -229.1,289.6,0,324.5  
 -195.4,-257.3,72.87,0  
 540.5,48.89,168,304  
 -52.29,459,112.6,-14.09  
 325.4,370.4,353.7,497.5  
 678.2,220.6,399.5,887.1  
 0,188,0,0  
 0,0,-139,160.8  
 0,0,319,0  
 -197.5,0,0,-452.2  
 275.8,217.5,25.34,244.2  
 -451.6,-265.2,-601.8,0  
 -356.1,0,-449.4,0  
 0,0,0,0  
 119.9,-305.5,0,0  
 0,0,0,1827  
 0,0,0,0  
 0,0,-687.1,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -494.2,0,0,0  
 26.76,42.92,140.1,365.8  
 164.5,108.7,472.5,-133.1  
 0,-37.36,-213.7,-38.47  
 -103.6,0,0,-169  
 6201,165.1,481.7,669.4  
 -191.7,-284,-354.6,-39.2  
 174.5,137.5,0,216.1  
 -46.28,-163.7,0,53.59  
 245.2,-246.6,-44.58,0  
 -34.57,0,-61.7,0  
 -18.8,-588.9,0,0  
 505.7,56.3,23.39,106  
 -404.8,-340.2,232.7,0  
 128,0,-110.3,11.31  
 304.1,0,0,0  
 0,0,0,0

751.9,0,-483.7,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
114.8,132.1,85.84,-170  
245.4,249.6,200.8,-36.72  
372.2,185.1,0,372.9  
-235.7,0,-73.5,0  
475.5,0,494.6,660.2  
-34.74,108.9,-209.7,54.47  
629,-81.13,0,183  
0,202.3,-101.7,148.3  
18.88,0,52.08,-28.61  
-83.3,0,0,0  
560.2,0,0,0  
90.49,-62.55,1967,2347  
191.2,155.7,0,0  
70.42,35.35,-261.1,0  
0,0,0,0  
0,0,0,-356.3  
0,0,-287.2,36.84  
0,0,0,0  
4.339,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
-70.24,0,0,0  
83.36,26.51,52.13,65.69  
237.7,238.4,-314.7,0  
191.1,-7.838,461.3,0  
0,0,141.7,0  
0,0,-18.51,664.6  
301.1,137.8,-154.3,47.67  
66.15,95.18,0,140.9  
-8.538,0,-20.11,-149.5  
-202.3,0,172.1,0  
240.2,-273.9,254.8,0  
417,0,0,0  
-30.48,1.163,-44.85,0  
-164,-481.7,-330.4,0  
0,0,0,0  
0,0,63.72,-41.11  
-200.7,0,0,0  
0,0,0,-99.81  
68.81,0,0,0

-70.14,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 65.33,-28.7,-22.31,223  
 -150,-500.4,-448.2,0  
 0,0,136,0  
 -49.3,108.8,0,-189.2  
 0,0,0,0  
 0,0,0,71.23  
 4350,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -38.77,0,0,0  
 -83.98,-25.38,-223.9,109.9  
 28.6,-406.8,-598.8,0  
 225.3,0,0,0  
 0,38.89,865.9,0  
 0,0,0,0  
 0,-73.85,-352.9,-8.283  
 -86.36,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,-196.3,0,0  
 0,0,0,0  
 1139,2000,247.5,762.8  
 -17.4,-118.1,-367.8,-253.1  
 -450.3,0,-294.8,0  
 0,-15.07,0,0  
 0,0,-281.6,0  
 287,0,0,822  
 287.9,0,-139.3,0  
 0,0,-136.9,0  
 0,0,0,0  
 0,0,-334.4,0  
 -89.42,0,0,0  
 -101.6,0,31.87,49.8  
 -132.3,-378.2,-332.9,-341.6  
 -51.54,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,-169.7,-153.7  
 0,-351.6,-114.7,-165.1  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0

0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 24.82,-40.62,-22.97,-138.4  
 185.4,157.8,242.8,0  
 -287.5,0,-266.6,0  
 38.81,0,0,0  
 777.4,134.3,0,0  
 88.75,-152.7,-15.62,-54.86  
 52.31,-.515,0,230.9  
 21.37,0,0,0  
 0,-203,0,81.57  
 3.509,0,0,0  
 120.3,0,0,0  
 315.3,1264,62.32,268.2  
 -151,1020,-66.17,0  
 -297.8,0,-256.3,312.5  
 -338.5,0,0,0  
 0,-313.5,0,0  
 44.42,-183.4,76.75,212.7  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -95,0,0,0  
 -11.16,0,0,0  
 -337,0,0,0  
 91.46,97.51,4.68,122.9  
 562.2,529,698.2,0  
 286.3,-47.51,35.38,0  
 225.4,0,0,0  
 429.7,0,-62.41,326.4  
 0,108.3,249.2,62.42  
 464.4,32.73,0,450.1  
 59.02,0,0,0  
 -125.9,0,0,0  
 -245.4,0,0,0  
 63.67,0,0,0  
 34.01,18.25,121.3,140.8  
 747.7,669.9,708.7,0  
 423.2,0,-132.9,0  
 -197.7,0,0,-141.4  
 0,587.3,258.6,1821  
 -84.53,0,0,56.33  
 0,0,0,0  
 0,0,0,177.6  
 0,0,215,0  
 0,0,0,0  
 -96.87,0,0,0

36.7,51.06,288.5,33.61  
742.1,649.1,826.7,0  
552.1,242.8,176.5,488.9  
-20.93,0,0,-293.7  
0,18.98,74.04,1346  
-157.1,0,0,-30.1  
0,0,0,116.6  
0,-64.38,0,86.4  
0,0,363.7,0  
111.2,0,0,0  
255.8,0,0,0  
-78.45,160.9,-4.7,134.7  
856.3,860.1,1201,10000  
372,0,129.5,403.1  
113.9,261.1,91.13,-126  
898.2,309.2,492,689  
11.8,17.97,51.9,0  
475.8,490.9,534.7,132.2  
0,546.7,0,247.8  
41.94,0,337.7,369.5  
187.1,215.2,498.6,0  
256.5,0,233.1,0  
-141.3,-158.8,-237.7,375.5  
246.9,661.6,920.4,0  
128.1,0,-246.3,0  
95.5,203.5,-108.4,1088  
530.5,0,356.9,0  
-314.9,0,0,-255.4  
0,-154.5,0,0  
0,0,0,0  
-60.7,0,0,0  
0,0,0,0  
-145.1,0,0,0  
-32.69,-1.996,10.38,-97.05  
261.6,252.6,417.9,0  
-142.6,0,129.3,0  
-94.49,0,0,0  
0,0,-2827,0  
113,0,0,-34.68  
794.4,0,533.2,0  
0,0,139.8,304.3  
10.17,-27.7,0,0  
10.76,0,0,0  
248.4,0,0,0  
5541,0,1824,-127.8  
561.6,0,360.7,0

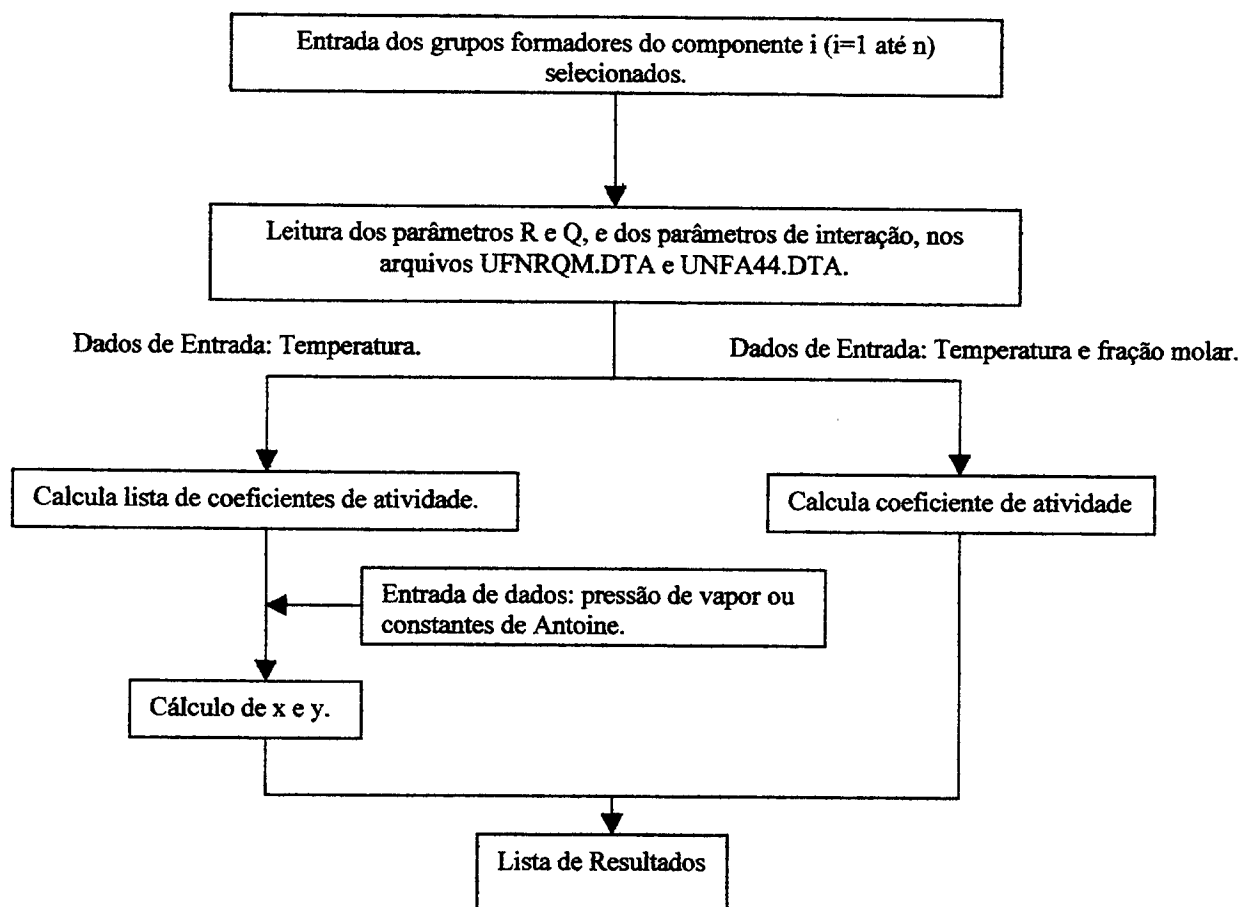
0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 134.9,0,0,0  
 0,0,0,514.6  
 0,-85.12,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -52.65,16.62,21.5,40.68  
 823.5,914.2,1081,0  
 303.7,0,243.8,0  
 112.4,0,0,0  
 0,0,335.7,0  
 -73.09,0,-26.06,-60.71  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -47.37,0,0,0  
 469.8,0,0,0  
 -7.481,0,28.41,0  
 461.6,382.8,0,0  
 160.6,0,0,239.8  
 63.71,106.7,0,0  
 0,0,125.7,0  
 -27.94,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,31.66,0  
 0,0,78.92,0  
 0,0,0,0  
 -25.31,0,157.3,404.3  
 521.6,0,23.48,0  
 317.5,0,-146.3,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,48.48,-133.1  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 140,0,221.4,150.6  
 267.6,0,0,838.4  
 0,0,152,0  
 9.207,0,0,0

255.4,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,481.3,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,-417.2,0  
 0,0,302.2,0  
 0,0,0,0  
 128,0,58.68,0  
 501.3,0,0,0  
 138,0,21.92,0  
 476.6,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,-40.82,21.76,48.49  
 0,64.28,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 68.55,0,0,0  
 -31.52,0,155.6,291.1  
 721.9,494.7,0,0  
 -142.6,0,24.37,0  
 736.4,0,0,0  
 0,0,0,5256  
 1169,0,0,225.8  
 224,125.3,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -72.88,41.38,0,0  
 0,0,0,0  
 443.6,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,329.1,0  
 0,0,0,0  
 0,174.4,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,-119.8,0  
 0,0,0,0  
 50.49,422.4,-2.504,-143.2  
 -25.87,695,-240,0  
 110.4,0,41.57,0  
 -122.1,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,-215,-343.6,-58.43

0,0,0,0  
85.7,0,535.8,0  
0,0,0,0  
0,0,-97.71,0  
153.7,0,0,0  
-165.9,0,0,0  
0,0,386.6,0  
0,0,175.5,0  
0,0,0,0  
0,0,-42.31,0  
0,0,0,-85.15  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
423.4,0,0,0  
47.41,124.2,395.8,0  
738.9,528,0,0  
-40.9,0,16.99,0  
-217.9,0,0,0  
0,0,304,898.2  
428.5,0,-149.8,-134.2  
0,379.4,0,167.9  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
730.8,0,0,0  
-5.132,0,-237.2,-157.3  
649.7,645.9,0,0  
0,0,0,0  
167.1,0,0,116.5  
0,0,0,0  
0,0,0,-124.6  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,-117.2  
0,0,0,0  
-31.95,249,-133.9,-240.2  
64.16,172.2,-287.1,0  
97.04,0,0,0  
-158.2,0,0,0  
343.7,0,0,0  
0,0,0,-186.7  
0,0,0,0  
-71,0,-191.7,0

0,6.699,136.6,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 147.3,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,185.6,0,0  
 0,0,0,0  
 529,1397,317.6,615.8  
 88.63,171,284.4,-167.3  
 123.4,0,-234.9,65.37  
 -247.8,0,284.5,0  
 -22.1,0,-61.6,1179  
 182.2,305.4,-193,335.7  
 1107,-124.7,0,885.5  
 0,0,0,288.1  
 0,0,-29.34,-53.91  
 -198,0,0,0  
 0,0,0,0  
 -34.36,0,787.9,0  
 1913,0,0,0  
 992.4,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,-2166,0  
 110.2,0,234.4,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,70.81  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0  
 0,0,0,0

0,745.3,0,0  
13.89,0,-23.88,6.214  
796.9,0,832.2,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0  
0,0,0,0

**Fluxograma referente ao algoritmo UNIFAC**

## I.2 Algoritmo PENG.RBAS

```

10 ' *****
11 ' *                PENG.RBAS                *
12 ' * PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE PHASE EQUILIBRIUM PROGRAM FOR
MIXTURES      FOR USE IN CHAPTER 8 OF THE SECOND EDITION OF      *
14 ' *  CHEMICAL AND ENGINEERING THERMODYNAMICS BY S. I. SANDLER
*
15 ' *          PUBLISHED BY J. WILEY & SONS, INC., N. Y.          *
16 ' *          PROGRAM LAST REVISED 12/6/87          *
17 ' *
18 ' *****
19 KEY OFF: CLS
20 PRINT TAB(10);
*****
21 PRINT TAB(10); "* PROGRAMA PARA CALCULO DO EQUILIBRIO DE FASES EM
MISTURAS  *"
22 PRINT TAB(10); "*  USANDO A EQUACAO DE ESTADO DE PENG ROBINSON
*"
23 PRINT TAB(10); "*  MODIFICACAO DO PROGRAMA DE  STANLEY I. SANDLER
*"
24 PRINT TAB(10); "*  UNIVERSITY OF DELAWARE, NEWARK, DE 19716 U. S. A.
*"
25 PRINT TAB(10); "*  COPYRIGHT SEPTEMBER, 1987 BY STANLEY I. SANDLER
*"
26 PRINT TAB(10); "*
*"
27 PRINT TAB(10); "*  DUPLICATION OR DISTRIBUTION IN ANY FORM WITHOUT
THE  *"
28 PRINT TAB(10); "*  WRITTEN PERMISSION OF AUTHOR AND COPYRIGHT
HOLDER IS  *"
29 PRINT TAB(10); "*  PROHIBITED AND IN VIOLATION OF FEDERAL COPYRIGHT
LAWS.  *"
30 PRINT TAB(10);
*****
31 L42$ = "####.####": L14$ = "#.#####": L14E$ = "#.#####^~^~": L24$ =
"##.#####"
32 L1$ = "-----"
33 L2$ = "\  \  #.#####  #.#####^~^  #.#####^~^~"
34 L3$ = "\  \  #.#####  #.#####  #.#####^~^~"
35 L5$ = "#.#####  #.#####"
36 L6$ = "\  \  #.#####  #.#####  #.#####  #.#####^~^~"
37 L4$ = "Phase compressibilities "
38 PI# = 3.1415926541#
40 DIM KK1$(10), TC$(10), PC$(10), WC$(10), TB$(10)
45 DIM DEL$(10, 10), X1$(10), X2$(10), Z$(10), zx$(10), AC$(10), eta$(10, 10)

```

```

50 DIM Y#(10), Y1#(10), Y2#(10), YY#(10), YZ#(10), ZZZ#(10), XX#(10), A#(10)
55 DIM C#(3), SA#(10), S#(2), D1#(10), b#(10), AIJ#(10, 10), bij#(10, 10)
60 DIM XLF#(10), XK1#(10), RAT1#(10), PS#(10)
70 DIM FOX#(10), F#(10), F1#(10), F2#(10)
80 R# = 8.314# 'R = J/Mol K
90 RG# = 8.314D-05'R = bar m^3/mol K
100 PRINT : PRINT : INPUT "Enter input device number, 0-keyboard, 1-diskfile"; INPF
110 IF INPF = 1 GOTO 330
120 PRINT "Enter disk filename to save critical properties"
130 INPUT "Example, a:co2&nc4.dat"; FILEOUT$
140 PRINT "This file can be used for data input on rerunning program"
150 OPEN FILEOUT$ FOR OUTPUT AS 2
160 INPUT "Enter the number of components"; nc
170 FOR i = 1 TO nc
180 INPUT "Enter species name (alphabetic, 7 letters)"; KK1$(i)
190 INPUT "Enter Tc(K), Pc(bar), wc, and Tboil(K)"; TC#(i), PC#(i), WC#(i), TB#(i)
200 NEXT i
210 PRINT #2, nc
220 FOR i = 1 TO nc
230 PRINT #2, KK1$(i)
240 PRINT #2, TC#(i), PC#(i), WC#(i), TB#(i)
250 NEXT i
260 CLOSE #2
270 FOR i = 1 TO nc
280 FOR j = 1 TO nc
290 DEL#(i, j) = 0#
295 eta#(i, j) = 0#
300 NEXT j
310 NEXT i
320 GOTO 410
330 INPUT "Enter input diskfile, ex. a:co2&nc4.dat"; FILEIN$
340 OPEN FILEIN$ FOR INPUT AS 1
350 INPUT #1, nc
360 FOR i = 1 TO nc
370 INPUT #1, KK1$(i)
380 INPUT #1, TC#(i), PC#(i), WC#(i), TB#(i)
390 NEXT i
400 CLOSE #1
410 IF nc = 1 GOTO 600
420 PRINT "Type 0 for all binary interaction parameters equal to zero"
430 INPUT " 1 otherwise "; INTFLG
440 IF INTFLG = 0 GOTO 530
450 FOR i = 1 TO nc
460 FOR j = i TO nc
470 IF i = j GOTO 510
480 PRINT "k("; i; ", "; j; ") = "

```

```
490 INPUT DEL#(i, j)
493 PRINT "eta("; i; ", "; j; ") = "
495 INPUT eta#(i, j)
500 DEL#(j, i) = DEL#(i, j)
505 eta#(j, i) = eta#(i, j)
510 NEXT j
520 NEXT i
530 IF INTFLG = 0 GOTO 600
540 PRINT "Matriz dos parametros de atracao binaria K(i,j)"
550 FOR i = 1 TO nc
560 FOR j = i TO nc
570 PRINT DEL#(i, j)
580 NEXT j
590 NEXT i
591 PRINT "Matriz dos parametros de interacao de volume Eta(i,j)"
592 FOR i = 1 TO nc
593 FOR j = i TO nc
594 PRINT eta#(i, j)
595 NEXT j
596 NEXT i
600 PRINT : PRINT "Type 1 for compressibility calculation"
610 PRINT " 2 for species fugacity calculation"
620 PRINT " 3 for bubble point temperature calculation"
630 PRINT " 4 for dew point temperature calculation"
640 PRINT " 5 for bubble point pressure calculation"
650 PRINT " 6 for dew point pressure calculation"
660 PRINT " 7 for isothermal flash calculation"
670 PRINT " 0 to leave"
680 INPUT ICODE
690 IF ICODE = 0 THEN END
700 PRINT
710 ON ICODE GOSUB 1950, 3300, 3630, 4960, 6250, 7600, 2260
720 GOTO 600
730
```

---

```
==
740 'subroutine prfuga
750 C1# = SQR(2#)
760 C2# = 1# + C1#
770 C3# = C1# - 1#
780 YMAX# = 0#
790 YMIN# = 0#
800 IF nc > 1 GOTO 840
810 AA# = A#(1)
820 BB# = b#(1)
830 GOTO 1000
```

```

840 FOR i = 1 TO nc
850 SA#(i) = 0#
860 NEXT i
870 AA# = 0#
880 BB# = 0#
890 FOR i = 1 TO nc
895 FOR m = 1 TO nc
896 IF i = m GOTO 960
900 BB# = BB# + zx#(i) * zx#(m) * bij#(i, m)
930 AA# = AA# + zx#(i) * zx#(m) * AIJ#(i, m)
940 SA#(m) = SA#(m) + zx#(i) * AIJ#(i, m)
950 GOTO 980
960 AA# = AA# + zx#(i) * zx#(i) * A#(i)
965 BB# = BB# + zx#(i) * zx#(i) * b#(i)
970 SA#(m) = SA#(m) + zx#(m) * A#(m)
980 NEXT m
990 NEXT i
1000 CA# = AA# * P# / ((RG# * T#) ^ 2)
1010 CB# = BB# * P# / (RG# * T#)
1020 C#(1) = CB# - 1#
1030 C#(2) = CA# - CB# * (3# * CB# + 2#)
1040 C#(3) = CB# * (CB# * CB# + CB# - CA#)
1050 SSA# = (3# * C#(2) - C#(1) * C#(1)) / 3#
1060 SB# = (2# * (C#(1) ^ 3) - 9# * C#(1) * C#(2) + 27# * C#(3)) / 27#
1070 SR# = ((SSA# / 3#) ^ 3) + ((SB# / 2#) ^ 2)
1080 IF SR# < 0# THEN GOTO 1310
1090 IF SR# > 0# THEN GOTO 1150
1100 AZ# = (-SB# / 2#) ^ (1# / 3#)
1110 YZ#(1) = AZ# + AZ#
1120 YZ#(2) = -YZ#(1) / 2#
1130 YZ#(3) = YZ#(2)
1140 GOTO 1400
1150 XA# = (SQR(SR#)) - (SB# / 2#)
1160 IF XA# < 0# GOTO 1170 ELSE 1200
1170 XA# = -XA#
1180 AZ# = -1# * ((XA#) ^ (1# / 3#))
1190 GOTO 1210
1200 AZ# = (XA#) ^ (1# / 3#)
1210 XB# = -(SB# / 2#) - SQR(SR#)
1220 IF XB# > 0 GOTO 1260
1230 XB# = -XB#
1240 AB# = -(XB# ^ (1# / 3#))
1250 GOTO 1270
1260 AB# = (XB#) ^ (1# / 3#)
1270 YZ#(1) = AZ# + AB#
1280 YZ#(2) = YZ#(1)

```

```
1290 YZ#(3) = YZ#(1)
1300 GOTO 1400
1310 TEMP# = ((SSA# / 3#) ^ 3#)
1320 TEMP# = SQR(-TEMP#)
1330 CSPHI# = -SB# / (2# * TEMP#)
1340 TANPHI# = (SQR(1# - CSPHI# ^ 2)) / CSPHI#
1350 PHI# = ATN(TANPHI#)
1360 T11# = 2# * SQR(-SSA# / 3#)
1370 YZ#(1) = T11# * COS(PHI# / 3#)
1380 YZ#(2) = T11# * COS((PHI# + 2# * PI#) / 3#)
1390 YZ#(3) = T11# * COS((PHI# + 4# * PI#) / 3#)
1400 FOR i = 1 TO 3
1410 YZ#(i) = YZ#(i) - C#(1) / 3#
1420 NEXT i
1430 IF YZ#(1) > YZ#(2) THEN 1460
1440 IF YZ#(2) > YZ#(3) THEN YMAX# = YZ#(2) ELSE YMAX# = YZ#(3)
1450 GOTO 1470
1460 IF YZ#(1) > YZ#(3) THEN YMAX# = YZ#(1) ELSE YMAX# = YZ#(3)
1470 IF YZ#(1) < YZ#(2) THEN 1500
1480 IF YZ#(2) < YZ#(3) THEN YMIN# = YZ#(2) ELSE YMIN# = YZ#(3)
1490 GOTO 1510
1500 IF YZ#(1) < YZ#(3) THEN YMIN# = YZ#(1) ELSE YMIN# = YZ#(3)
1510 Z0# = YMAX#
1520 Z1# = YMIN#
1530 V1# = Z1# * RG# * T# / P#
1540 IF V1# < BB# THEN Z1# = Z0#
1550 ' 0 = VAPOR AND 1 = LIQUID
1580 IF ICOMP = 0 THEN RETURN
1590 IF IFASE = 0 THEN ZZ# = Z0# ELSE ZZ# = Z1#
1600 AG1# = (ZZ# + C2# * CB#) / (ZZ# - C3# * CB#)
1610 AG1# = LOG(AG1#)
1620 AG2# = CA# / (2# * CB# * C1#)
1630 IF nc > 1 GOTO 1680
1640 FOX#(1) = ZZ# - 1# - LOG(ZZ# - CB#) - AG1# * AG2#
1650 FOX#(1) = EXP(FOX#(1))
1660 F#(1) = P# * FOX#(1)
1670 GOTO 1740
1680 FOR m = 1 TO nc
1690 AG3# = (2# * SA#(m) / AA#) - (b#(m) / BB#)
1700 FOX#(m) = (b#(m) * (ZZ# - 1#) / BB#) - LOG(ZZ# - CB#) - AG1# * AG2# * AG3#
1710 FOX#(m) = EXP(FOX#(m))
1720 F#(m) = zx#(m) * P# * FOX#(m)
1730 NEXT m
1740 RETURN
```

1750

---

```

1760 'subroutine prcons
1770 FOR i = 1 TO nc
1780 AC#(i) = .457235529# * ((RG# * TC#(i)) ^ 2) / PC#(i)
1790 b#(i) = 7.779607400000001D-02 * RG# * TC#(i) / PC#(i)
1800 XK# = .37464# + (1.54226# - .26992# * WC#(i)) * WC#(i)
1810 TR# = T# / TC#(i)
1820 ALSQR# = 1# + XK# * (1# - SQR(TR#))
1830 ALPHA# = ALSQR# * ALSQR#
1840 A#(i) = ALPHA# * AC#(i)
1850 NEXT i
1860 IF nc = 1 GOTO 1930
1870 FOR i = 1 TO nc - 1
1880 FOR j = i + 1 TO nc
1890 AIJ#(i, j) = (1# - DEL#(i, j)) * SQR(A#(i) * A#(j))
1900 AIJ#(j, i) = AIJ#(i, j)
1902 bij#(i, j) = (1# - eta#(i, j)) * ((b#(i) + b#(j)) / 2#)
1904 bij#(j, i) = bij#(i, j)
1910 NEXT j
1920 NEXT i
1930 RETURN
1940

```

---



---

```

1950 'subroutine comp
1960 SUM# = 0#
1970 INPUT "Enter feed temperature (K), pressure (bar)"; T#, P#
1980 IF nc = 1 THEN Z#(1) = 1#
1990 IF nc = 1 GOTO 2080
2000 FOR i = 1 TO nc
2010 PRINT "Enter feed mole fraction of "; KK1$(i);
2020 INPUT Z#(i)
2030 SUM# = SUM# + Z#(i)
2040 NEXT i
2050 FOR i = 1 TO nc
2060 Z#(i) = Z#(i) / SUM#
2070 NEXT i
2080 GOSUB 1760          'call prcons
2090 FOR i = 1 TO nc: ZK#(i) = Z#(i): NEXT i
2100 IFASE = 0: ICOMP = 0
2110 GOSUB 740          'call prfuga
2120 PRINT : PRINT L1$
2130 PRINT "Compressibility calculation using the Peng-Robinson EOS": PRINT
2140 PRINT "Temperature="; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT " K"

```

```

3040 IF IFLAG = 0 GOTO 3060
3050 GOTO 2590
3060 IF (XLF#(1) < 0#) OR (XLF#(1) > 1#) GOTO 3210
3070 PRINT : PRINT L1$
3080 PRINT "Isothermal flash calculation using the PENG-ROBINSON equation of state"
3090 PRINT "Temperature = "; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT " K"
3100 PRINT "Pressure = "; : PRINT USING L42$; P#; : PRINT " bar": PRINT
3110 PRINT "Component   Feed       Liquid       Vapor       K"
3120 FOR i = 1 TO nc
3130 PRINT USING L6$; KK1$(i); Z#(i); X1$(i); Y$(i); XK1$(i)
3140 NEXT i
3150 PRINT
3160 PRINT "Split", : PRINT , : PRINT USING L14$; XLF#(1); : PRINT , : PRINT USING
L14$; XLF#(2)
3170 PRINT : PRINT L4$; : PRINT , : PRINT USING L14$; ZZ1#; : PRINT , : PRINT USING
L14$; ZZ2#
3180 PRINT : PRINT " Number of iterations = "; k
3190 PRINT L1$: PRINT : ICONV = 1
3200 GOTO 3220
3210 PRINT "No flash calculation possible at these conditions"
3220 PRINT "Type 1 to run again with same components and kijs"
3230 PRINT "  0 to return to main menu"; : INPUT IENDFG
3240 IF IENDFG = 0 GOTO 3280
3245 IF ICONV = 0 GOTO 2320
3250 PRINT "Type 1 to use last K values as initial guess"
3260 INPUT "  0 to reinitialize K values "; KVALUE
3270 GOTO 2320
3280 RETURN
3290

```

---

```

3300 'subroutine spfug
3310 ICOMP = 1
3320 SUM# = 0#
3330 INPUT "Enter feed temperature (K), pressure (bar)"; T#, P#
3340 IF nc = 1 THEN Z#(1) = 1#
3350 IF nc = 1 GOTO 3440
3360 FOR i = 1 TO nc
3370 PRINT "Enter feed mole fraction of "; KK1$(i);
3380 INPUT Z$(i)
3390 SUM# = SUM# + Z$(i)
3400 NEXT i
3410 FOR i = 1 TO nc
3420 Z#(i) = Z$(i) / SUM#
3430 NEXT i
3440 INPUT "Enter 0 for vapor fugacity, 1 for liquid"; IFASE
3450 GOSUB 1760          'call prcons

```

```

3460 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = Z#(i): NEXT i
3470 GOSUB 740          'call prfuga
3480 PRINT : PRINT L1$
3490 PRINT "Fugacity calculation using the Peng-Robinson equation of state"
3500 PRINT "Temperature = "; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT " K"
3510 PRINT "Pressure = "; : PRINT USING L42$; P#; : PRINT " bar": PRINT
3520 PRINT "Component   Feed      Fugacity (bar)   (f/xP) "
3530 FOR i = 1 TO nc
3540 PRINT USING L2$; KK1$(i); zx#(i); F#(i); FOX#(i)
3550 NEXT i
3560 PRINT : PRINT L4$; : PRINT USING L14$; ZZ#
3570 PRINT L1$: PRINT
3580 PRINT "Type 1 to run again with same components and kijs"
3590 PRINT "    0 to return to main menu"; : INPUT IENDFG
3600 IF IENDFG <> 0 GOTO 3320
3610 RETURN
3620

```

---

```

3630 'subroutine bubptt
3640 k = 0: ICOMP = 1: KVALUE = 0
3650 SUM# = 0#: ICONV = 0
3660 INPUT "Enter feed pressure (bar)"; P#
3670 PRINT "Enter estimated bubble point temperature (K)"
3680 INPUT "    or 0 for default estimate"; T#
3690 IF nc = 1 THEN Z#(1) = 1#
3700 IF nc = 1 GOTO 3790
3710 FOR i = 1 TO nc
3720 PRINT "Enter feed mole fraction of "; KK1$(i);
3730 INPUT Z#(i)
3740 SUM# = SUM# + Z#(i)
3750 NEXT i
3760 FOR i = 1 TO nc
3770 Z#(i) = Z#(i) / SUM#
3780 NEXT i
3790 IF T# <> 0 GOTO 3870
3800 TBG# = 0
3810 TCG# = 0
3820 FOR i = 1 TO nc
3830 TBG# = TBG# + Z#(i) * TB#(i)
3840 TCG# = TCG# + Z#(i) * TC#(i)
3850 NEXT i
3860 T# = .5# * (TBG# + TCG#)
3870 IF k > 30 GOTO 4880
3880 FOR i = 1 TO nc
3890 IF KVALUE = 1 GOTO 3950
3900 DT1# = (1# / T#) - (1# / TB#(i))

```

```
3910 DT2# = (1# / TC#(i)) - (1# / TB#(i))
3920 DLNP# = LOG(PC#(i))
3930 PS#(i) = EXP(DLNP# * DT1# / DT2#)
3940 XK1#(i) = PS#(i) / P#
3950 YY#(i) = Z#(i) * XK1#(i)
3960 NEXT i
3970 KKK = 0
3980 NLOOP = 1
3990 IF T# < 50# GOTO 4590
4000 IF T# > 1200# GOTO 4590
4010 k = k + 1
4020 GOSUB 1760          'call prcons
4030 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = Z#(i): NEXT i
4040 IFASE = 1
4050 GOSUB 740          'call prfuga
4060 FOR i = 1 TO nc: F1#(i) = F#(i): NEXT i
4070 ZZ1# = ZZ#
4080 SUMY# = 0#
4090 FOR i = 1 TO nc
4100 Y2#(i) = YY#(i)
4110 SUMY# = SUMY# + YY#(i)
4120 NEXT i
4130 FOR i = 1 TO nc
4140 YY#(i) = YY#(i) / SUMY#
4150 NEXT i
4160 SUMY# = 0#
4170 KKK = KKK + 1
4180 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = YY#(i): NEXT i
4190 IFASE = 0
4200 GOSUB 740          'call prfuga
4210 FOR i = 1 TO nc: F2#(i) = F#(i): NEXT i
4220 ZZ2# = ZZ#
4230 FOR i = 1 TO nc
4240 YY#(i) = F1#(i) * YY#(i) / F2#(i)
4250 Y1#(i) = YY#(i)
4260 SUMY# = SUMY# + YY#(i)
4270 NEXT i
4280 ITEST = 0
4290 FOR i = 1 TO nc
4300 TEST# = ABS(Y1#(i) - Y2#(i))
4310 IF TEST# > .0001# THEN ITEST = ITEST + 1
4320 YY#(i) = YY#(i) / SUMY#
4330 NEXT i
4340 IF KKK > 25 GOTO 4400
4350 IF ITEST <= 0 GOTO 4400
4360 FOR i = 1 TO nc
```

```
4370 Y2#(i) = Y1#(i)
4380 NEXT i
4390 GOTO 4160
4400 S#(NLOOP) = SUMY#
4410 KKK = 0
4420 IF (NLOOP - 1) > 0 GOTO 4460
4430 NLOOP = 2
4440 T# = T# - .005#
4450 GOTO 4020
4460 DSDT# = (S#(2) - S#(1)) / (.005#)
4470 IF (ABS(DSDT#) < .00001#) GOTO 4590
4480 DLT# = (S#(1) - 1#) / DSDT#
4490 IF ABS(DLT#) < .0026# GOTO 4670
4500 IF k > 50 GOTO 4650
4510 IF k < 11 THEN DD# = 20#
4520 IF k >= 11 THEN DD# = 5#
4530 IF DLT# > DD# THEN T# = T# + DD#
4540 IF DLT# > DD# GOTO 3980
4550 IF DLT# < -DD# THEN T# = T# - DD#
4560 IF -DLT# > DD# GOTO 3980
4570 T# = T# + DLT# + .0025#
4580 GOTO 3980
4590 IF k > 2 GOTO 4630
4600 IF ZZ1# >= .307# THEN T# = T# - 10#
4610 IF ZZ2# <= .307# THEN T# = T# + 10#
4620 GOTO 3980
4630 PRINT "Calculation not converging: one-phase region or poor initial guess"
4640 GOTO 4880
4650 PRINT : PRINT "Bubble point calculation did not converge": PRINT
4660 GOTO 4880
4670 YK# = k
4680 TTEST# = (ZZ1# - ZZ2#) ^ 2
4690 IF TTEST# > .00001# GOTO 4730
4700 IF ZZ1# >= .307# THEN T# = T# - 25# / SQR(YK#)
4710 IF ZZ1# < .307# THEN T# = T# + 25# / SQR(YK#)
4720 KVALUE = 0: GOTO 3870
4730 FOR i = 1 TO nc
4740 XK1#(i) = YY#(i) / Z#(i)
4750 NEXT i
4760 PRINT : PRINT L1$
4770 PRINT "Bubble point temperature calculation using the "
4780 PRINT "Peng Robinson equation of state"
4790 PRINT "Pressure = "; : PRINT USING L42$; P#; : PRINT " bar"
4800 PRINT "Calculated bubble point temperature = "; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT "
K": PRINT
4810 PRINT "Component    Feed    Vapor    K"
```

```
4820 FOR i = 1 TO nc
4830 PRINT USING L3$; KK1$(i); Z$(i); YY$(i); XK1$(i)
4840 NEXT i
4850 PRINT : PRINT L4$: PRINT , : PRINT USING L5$; ZZ1#; ZZ2#: PRINT
4860 PRINT "Number of iterations = "; k
4870 PRINT L1$: PRINT : ICONV = 1
4880 PRINT "Type 1 to run again with same components and kijs"
4890 PRINT " 0 to return to main menu"; : INPUT IENDFG
4900 IF IENDFG = 0 GOTO 4940
4905 IF ICONV = 0 GOTO 3640
4910 PRINT "Type 1 to use last K values as initial guess"
4920 INPUT " 0 to reinitialize K values "; KVALUE
4930 k = 0: GOTO 3650
4940 RETURN
4950
```

---

```
4960 'subroutine dewptt
4970 ICOMP = 1: KVALUE = 0
4980 k = 0
4990 SUM# = 0#: ICONV = 0
5000 INPUT "Enter feed pressure (bar)"; P#
5010 PRINT "Enter estimated dew point temperature (K)"
5020 INPUT " or 0 for default estimate"; T#
5030 IF nc = 1 THEN Z$(1) = 1#
5040 IF nc = 1 GOTO 5130
5050 FOR i = 1 TO nc
5060 PRINT "Enter feed mole fraction of "; KK1$(i);
5070 INPUT Z$(i)
5080 SUM# = SUM# + Z$(i)
5090 NEXT i
5100 FOR i = 1 TO nc
5110 Z$(i) = Z$(i) / SUM#
5120 NEXT i
5130 IF T# <> 0 GOTO 5210
5140 TBG# = 0
5150 TCG# = 0
5160 FOR i = 1 TO nc
5170 TBG# = TBG# + Z$(i) * TB$(i)
5180 TCG# = TCG# + Z$(i) * TC$(i)
5190 NEXT i
5200 T# = .5# * (TBG# + TCG#)
5210 IF k > 30 GOTO 6180
5220 FOR i = 1 TO nc
5230 IF KVALUE = 1 GOTO 5290
5240 DT1# = (1# / T#) - (1# / TB$(i))
5250 DT2# = (1# / TC$(i)) - (1# / TB$(i))
```

```

5260 DLNP# = LOG(PC#(i))
5270 PS#(i) = EXP(DLNP# * DT1# / DT2#)
5280 XK1#(i) = PS#(i) / P#
5290 XX#(i) = Z#(i) / XK1#(i)
5300 NEXT i
5310 KKK = 0
5320 NLOOP = 1
5330 IF T# < 100 GOTO 5930
5340 IF T# > 1200 GOTO 5930
5350 k = k + 1
5360 GOSUB 1760          'call prcons
5370 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = Z#(i): NEXT i
5380 IFASE = 0
5390 GOSUB 740          'call prfuga
5400 FOR i = 1 TO nc: F1#(i) = F#(i): NEXT i
5410 ZZ1# = ZZ#
5420 SUMX# = 0#
5430 FOR i = 1 TO nc
5440 X2#(i) = XX#(i)
5450 SUMX# = SUMX# + XX#(i)
5460 NEXT i
5470 FOR i = 1 TO nc
5480 XX#(i) = XX#(i) / SUMX#
5490 NEXT i
5500 SUMX# = 0#
5510 KKK = KKK + 1
5520 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = XX#(i): NEXT i
5530 IFASE = 1
5540 GOSUB 740          'call prfuga
5550 FOR i = 1 TO nc: F2#(i) = F#(i): NEXT i
5560 ZZ2# = ZZ#
5570 FOR i = 1 TO nc
5580 XX#(i) = F1#(i) * XX#(i) / F2#(i)
5590 X1#(i) = XX#(i)
5600 SUMX# = SUMX# + XX#(i)
5610 NEXT i
5620 ITEST = 0
5630 FOR i = 1 TO nc
5640 TEST# = ABS(X1#(i) - X2#(i))
5650 IF TEST# > .0001# THEN ITEST = ITEST + 1
5660 XX#(i) = XX#(i) / SUMX#
5670 NEXT i
5680 IF KKK > 25 GOTO 5740
5690 IF ITEST <= 0 GOTO 5740
5700 FOR i = 1 TO nc
5710 X2#(i) = X1#(i)

```

```
5720 NEXT i
5730 GOTO 5500
5740 S#(NLOOP) = SUMX#
5750 KKK = 0
5760 IF (NLOOP - 1) > 0 GOTO 5800
5770 NLOOP = 2
5780 T# = T# - .005#
5790 GOTO 5360
5800 DSDT# = (S#(2) - S#(1)) / .005#
5810 IF (ABS(DSDT#) < .00001#) GOTO 5930
5820 DLT# = (S#(1) - 1#) / DSDT#
5830 IF k > 50 GOTO 5950
5840 IF k < 11 THEN DD# = 50#
5850 IF k >= 11 THEN DD# = 10#
5860 IF DLT# > DD# THEN T# = T# + DD#
5870 IF DLT# > DD# GOTO 5320
5880 IF DLT# < -DD# THEN T# = T# - DD#
5890 IF DLT# < -DD# GOTO 5320
5900 IF ABS(DLT#) < .01# GOTO 5970
5910 T# = T# + DLT# + .0025#
5920 GOTO 5320
5930 PRINT "Calculation not converging: one-phase region or poor initial guess"
5940 GOTO 6180
5950 PRINT : PRINT "Dew point calculation did not converge": PRINT
5960 GOTO 6180
5970 YK# = k
5980 TTEST# = (ZZ1# - ZZ2#) ^ 2
5990 IF TTEST# > .00001# GOTO 6030
6000 IF ZZ1# >= .307# THEN T# = T# - 25# / SQR(YK#)
6010 IF ZZ1# < .307# THEN T# = T# + 25# / SQR(YK#)
6020 KVALUE = 0: GOTO 5210
6030 FOR i = 1 TO nc
6040 XK1#(i) = Z#(i) / XX#(i)
6050 NEXT i
6060 PRINT : PRINT L1$
6070 PRINT "Dew point temperature calculation using the "
6080 PRINT "Peng Robinson equation of state"
6090 PRINT "Pressure = "; : PRINT USING L42$; P#; : PRINT " bar"
6100 PRINT "Calculated dew point temperature = "; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT " K":
PRINT
6110 PRINT "Component    Feed    Liquid    K"
6120 FOR i = 1 TO nc
6130 PRINT USING L3$; KK1$(i); Z#(i); XX#(i); XK1#(i)
6140 NEXT i
6150 PRINT : PRINT L4$: PRINT , : PRINT USING L5$; ZZ1#; ZZ2#: PRINT
6160 PRINT "Number of iterations = "; k
```

```
6170 PRINT L1$: PRINT : ICONV = 1
6180 PRINT "Type 1 to run again with same components and kjs"
6190 PRINT "    0 to return to main menu"; : INPUT IENDFG
6200 IF IENDFG = 0 THEN RETURN
6205 IF ICONV = 0 GOTO 4980
6210 PRINT "Type 1 to use last K values as initial guess"
6220 INPUT "    0 to reinitialize K values "; KVALUE
6230 GOTO 4980
6240
```

---

```
6250 'subroutine bubptp
6260 ICOMP = 1
6270 IENDFG = 0
6280 KVALUE = 0
6290 PBG# = 0#
6300 k = 0
6310 SUM# = 0#: ICONV = 0
6320 INPUT "Enter feed temperature (K)"; T#
6330 PRINT "Enter estimated bubble point pressure (bar)"
6340 INPUT "    or 0 for default estimate"; P#
6350 IF nc = 1 THEN Z#(1) = 1#
6360 IF nc = 1 GOTO 6450
6370 FOR i = 1 TO nc
6380 PRINT "Enter feed mole fraction of "; KK1$(i);
6390 INPUT Z#(i)
6400 SUM# = SUM# + Z#(i)
6410 NEXT i
6420 FOR i = 1 TO nc
6430 Z#(i) = Z#(i) / SUM#
6440 NEXT i
6450 GOSUB 1760      'call precon
6460 IF KVALUE = 1 AND P# > .0001 GOTO 6600
6470 FOR i = 1 TO nc
6480 IF T# > (1.1# * TC#(i)) GOTO 6540
6490 DT1# = (1# / T#) - (1# / TB#(i))
6500 DT2# = (1# / TC#(i)) - (1# / TB#(i))
6510 DLNP# = LOG(PC#(i))
6520 PS#(i) = EXP(DLNP# * DT1# / DT2#)
6530 GOTO 6570
6540 TR# = T# / TC#(i)
6550 AXP# = 7.224# - 2.598# * LOG(TR#) - 7.534# / TR#
6560 PS#(i) = PC#(i) * EXP(AXP#)
6570 PBG# = PBG# + Z#(i) * PS#(i)
6580 NEXT i
6590 IF P# < .0001# THEN P# = PBG#
6600 FOR i = 1 TO nc
```

```
6610 IF KVALUE = 1 GOTO 6630
6620 XK1#(i) = PS#(i) / P#
6630 YY#(i) = Z#(i) * XK1#(i)
6640 NEXT i
6650 KKK = 0
6660 NLOOP = 1
6670 IF P# < 0# GOTO 7270
6680 IF P# > 10000# GOTO 7270
6690 k = k + 1
6700 IF k > 150 GOTO 7290
6710 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = Z#(i): NEXT i
6720 IFASE = 1
6730 GOSUB 740          'call prfuga
6740 FOR i = 1 TO nc: F1#(i) = F#(i): NEXT i
6750 ZZ1# = ZZ#
6760 SUMY# = 0#
6770 FOR i = 1 TO nc
6780 Y2#(i) = YY#(i)
6790 SUMY# = SUMY# + YY#(i)
6800 NEXT i
6810 FOR i = 1 TO nc
6820 YY#(i) = YY#(i) / SUMY#
6830 NEXT i
6840 SUMY# = 0#
6850 KKK = KKK + 1
6860 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = YY#(i): NEXT i
6870 IFASE = 0
6880 GOSUB 740          'call prfuga
6890 FOR i = 1 TO nc: F2#(i) = F#(i): NEXT i
6900 ZZ2# = ZZ#
6910 FOR i = 1 TO nc
6920 4YY#(i) = F1#(i) * YY#(i) / F2#(i)
6930 Y1#(i) = YY#(i)
6940 SUMY# = SUMY# + YY#(i)
6950 NEXT i
6960 ITEST = 0
6970 FOR i = 1 TO nc
6980 TEST# = ABS(Y1#(i) - Y2#(i))
6990 IF TEST# > .0001# THEN ITEST = ITEST + 1
7000 YY#(i) = YY#(i) / SUMY#
7010 NEXT i
7020 IF KKK > 25 GOTO 7080
7030 IF ITEST <= 0 GOTO 7080
7040 FOR i = 1 TO nc
7050 Y2#(i) = Y1#(i)
7060 NEXT i
```

```

7070 GOTO 6840
7080 S#(NLOOP) = SUMY#
7090 KKK = 0
7100 IF (NLOOP - 1) > 0 GOTO 7140
7110 NLOOP = 2
7120 P# = P# - .005#
7130 GOTO 6710
7140 DSDP# = (S#(2) - S#(1)) / .005#
7150 IF (ABS(DSDP#) < .000001#) GOTO 7270
7160 DLP# = (S#(1) - 1#) / DSDP#
7170 IF k > 50 GOTO 7290
7180 IF k < 11 THEN DD# = 50#
7190 IF k >= 11 THEN DD# = 10#
7200 IF DLP# > DD# THEN P# = P# + DD#
7210 IF DLP# > DD# GOTO 6660
7220 IF DLP# < -DD# THEN P# = P# - DD#
7230 IF DLP# < -DD# GOTO 6660
7240 IF ABS(DLP#) < .01# GOTO 7310
7250 P# = P# + DLP# + .0025#
7260 GOTO 6660
7270 PRINT "Calculation not converging: one-phase region or poor initial guess"
7280 GOTO 7520
7290 PRINT : PRINT "Bubble point calculation did not converge": PRINT
7300 GOTO 7520
7310 YK# = k
7320 TTEST# = (ZZ1# - ZZ2#) ^ 2
7330 IF TTEST# > .00001# GOTO 7370
7340 IF ZZ1# >= .307# THEN P# = P# + 25# / SQR(YK#)
7350 IF ZZ1# < .307# THEN P# = P# - 25# / SQR(YK#)
7360 KVALUE = 0: GOTO 6600
7370 FOR i = 1 TO nc
7380 XK1#(i) = YY#(i) / Z#(i)
7390 NEXT i
7400 PRINT : PRINT L1$
7410 PRINT "Bubble point pressure calculation using the "
7420 PRINT "Peng Robinson equation of state"
7430 PRINT "Temperature = "; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT " K"
7440 PRINT "Calculated bubble point pressure = "; : PRINT USING L42$; P#; : PRINT " bar":
PRINT
7450 PRINT "Component    Feed    Vapor    K"
7460 FOR i = 1 TO nc
7470 PRINT USING L3$; KK1$(i); Z#(i); YY#(i); XK1#(i)
7480 NEXT i
7490 PRINT : PRINT L4$: PRINT , : PRINT USING L5$; ZZ1#; ZZ2#: PRINT
7500 PRINT "Number of iterations = "; k
7510 PRINT L1$: PRINT : ICONV = 1

```

```

7520 PRINT "Type 1 to run again with same components and kijs"
7530 PRINT "  0 to return to main menu"; : INPUT IENDFG
7540 TOLD# = T#
7550 IF IENDFG = 0 THEN RETURN
7555 IF ICONV = 0 GOTO 6290
7560 PRINT "Type 1 to use last K values as initial guess"
7570 INPUT "  0 to reinitialize K values "; KVALUE
7580 GOTO 6290
7590

```

---

```

=
7600 'subroutine dewptp '
7610 ICOMP = 1: KVALUE = 0
7620 k = 0
7630 SUM# = 0#: PDG# = 0#: ICONV = 0
7640 INPUT "Enter feed temperature (K)"; T#
7650 PRINT "Enter estimated dew point pressure (bar)"
7660 INPUT "  or 0 for default estimate"; P#
7670 IF nc = 1 THEN Z#(1) = 1#
7680 IF nc = 1 GOTO 7770
7690 FOR i = 1 TO nc
7700 PRINT "Enter feed mole fraction of "; KK1$(i);
7710 INPUT Z#(i)
7720 SUM# = SUM# + Z#(i)
7730 NEXT i
7740 FOR i = 1 TO nc
7750 Z#(i) = Z#(i) / SUM#
7760 NEXT i
7770 GOSUB 1760          'call prcons
7780 IF KVALUE = 1 AND P# > .0001 GOTO 7920
7790 FOR i = 1 TO nc
7800 DT1# = (1# / T#) - (1# / TB#(i))
7810 DT2# = (1# / TC#(i)) - (1# / TB#(i))
7820 DLNP# = LOG(PC#(i))
7830 PS#(i) = EXP(DLNP# * DT1# / DT2#)
7840 PDG# = PDG# + .25# * Z#(i) * PS#(i)
7850 NEXT i
7860 IF P# < .0001# THEN P# = PDG#
7870 FOR i = 1 TO nc
7880 IF KVALUE = 1 GOTO 7900
7890 XK1#(i) = PS#(i) / P#
7900 XX#(i) = Z#(i) / XK1#(i)
7910 NEXT i
7920 KKK = 0
7930 NLOOP = 1
7940 IF P# < 0# GOTO 8550

```

```
7950 IF P# > 10000# GOTO 8550
7960 k = k + 1
7970 IF k > 30 GOTO 8550
7980 GOSUB 1760          'call prcons
7990 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = Z#(i): NEXT i
8000 IFASE = 0
8010 GOSUB 740          'call prfuga
8020 FOR i = 1 TO nc: F1#(i) = F#(i): NEXT i
8030 ZZ1# = ZZ#
8040 SUMX# = 0#
8050 FOR i = 1 TO nc
8060 X2#(i) = XX#(i)
8070 SUMX# = SUMX# + XX#(i)
8080 NEXT i
8090 FOR i = 1 TO nc
8100 XX#(i) = XX#(i) / SUMX#
8110 NEXT i
8120 SUMX# = 0#
8130 KKK = KKK + 1
8140 FOR i = 1 TO nc: zx#(i) = XX#(i): NEXT i
8150 IFASE = 1
8160 GOSUB 740          'call prfuga
8170 FOR i = 1 TO nc: F2#(i) = F#(i): NEXT i
8180 ZZ2# = ZZ#
8190 FOR i = 1 TO nc
8200 XX#(i) = F1#(i) * XX#(i) / F2#(i)
8210 X1#(i) = XX#(i)
8220 SUMX# = SUMX# + XX#(i)
8230 NEXT i
8240 ITEST = 0
8250 FOR i = 1 TO nc
8260 TEST# = ABS(X1#(i) - X2#(i))
8270 IF TEST# > .0001# THEN ITEST = ITEST + 1
8280 XX#(i) = XX#(i) / SUMX#
8290 NEXT i
8300 IF KKK > 25 GOTO 8360
8310 IF ITEST <= 0 GOTO 8360
8320 FOR i = 1 TO nc
8330 X2#(i) = X1#(i)
8340 NEXT i
8350 GOTO 8120
8360 S#(NLOOP) = SUMX#
8370 KKK = 0
8380 IF (NLOOP - 1) > 0 GOTO 8420
8390 NLOOP = 2
8400 P# = P# - .005#
```

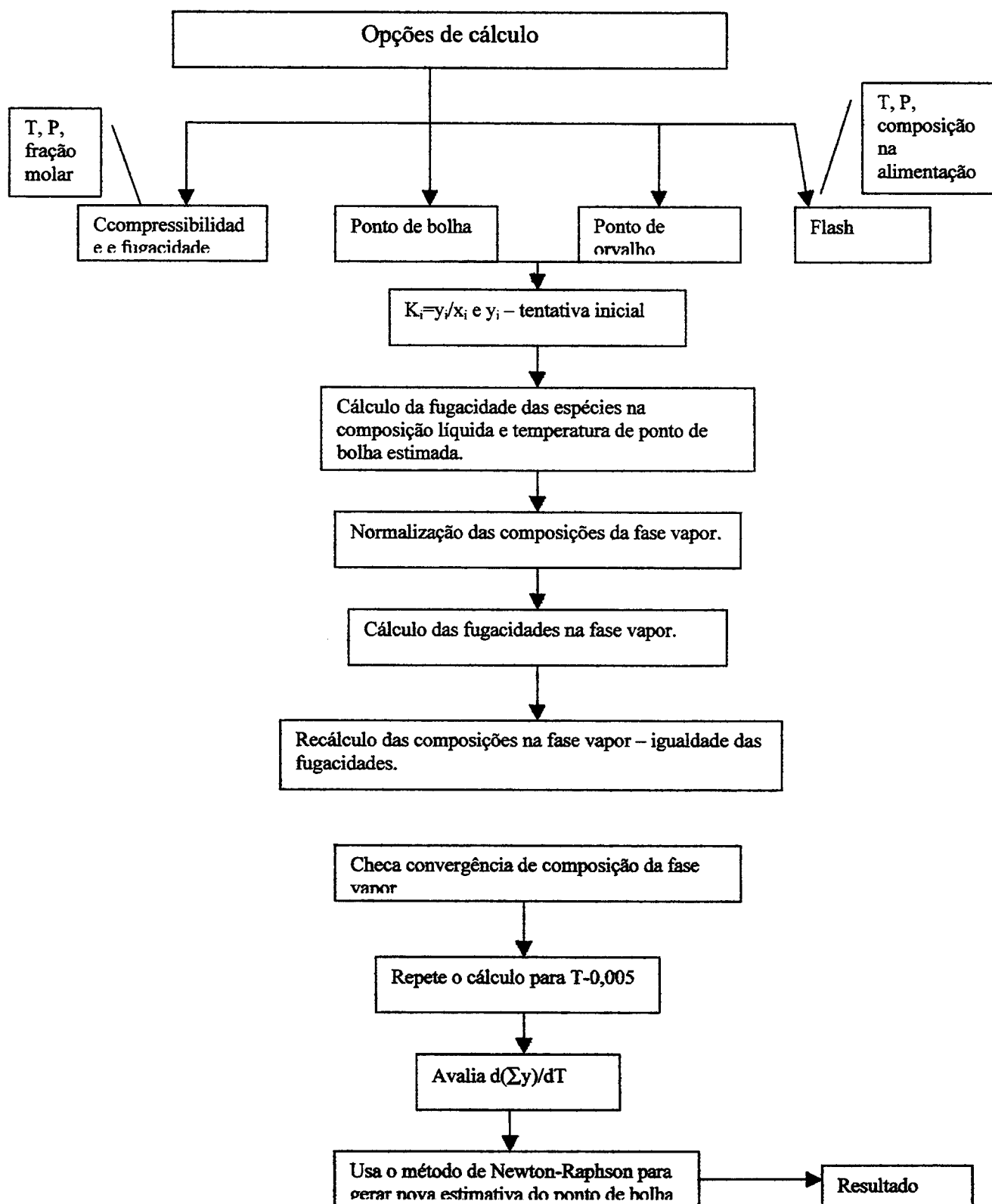
```

8410 GOTO 7980
8420 DSDP# = (S#(2) - S#(1)) / .005#
8430 IF (ABS(DSDP#) < .000001#) GOTO 8550
8440 DLP# = (S#(1) - 1#) / DSDP#
8450 IF k > 50 GOTO 8570
8460 IF k < 11 THEN DD# = 50#
8470 IF k >= 11 THEN DD# = 10#
8480 IF DLP# > DD# THEN P# = P# + DD#
8490 IF DLP# > DD# GOTO 7930
8500 IF DLP# < -DD# THEN P# = P# - DD#
8510 IF DLP# < -DD# GOTO 7930
8520 IF ABS(DLP#) < .01# GOTO 8590
8530 P# = P# + DLP# + .0025#
8540 GOTO 7930
8550 PRINT "Calculation not converging: one-phase region or poor pressure initial guess"
8560 GOTO 8800
8570 PRINT : PRINT "Dew point calculation did not converge": PRINT
8580 GOTO 8800
8590 YK# = k
8600 TTEST# = (ZZ1# - ZZ2#) ^ 2
8610 IF TTEST# > .00001# GOTO 8650
8620 IF ZZ2# >= .307# THEN P# = P# + 25# / SQR(YK#)
8630 IF ZZ2# < .307# THEN P# = P# - 25# / SQR(YK#)
8640 KVALUE = 0: GOTO 7870
8650 FOR i = 1 TO nc
8660 XK1#(i) = Z#(i) / XX#(i)
8670 NEXT i
8680 PRINT : PRINT L1$
8690 PRINT "Dew point pressure calculation using the "
8700 PRINT "Peng Robinson equation of state"
8710 PRINT "Temperature = "; : PRINT USING L42$; T#; : PRINT " K"
8720 PRINT "Calculated dew point pressure = "; : PRINT USING L42$; P#; : PRINT " bar":
PRINT
8730 PRINT "Component    Feed    Liquid    K"
8740 FOR i = 1 TO nc
8750 PRINT USING L3$; KK1$(i); Z#(i); XX#(i); XK1#(i)
8760 NEXT i
8770 PRINT : PRINT L4$: PRINT , : PRINT USING L5$; ZZ1#; ZZ2#: PRINT
8780 PRINT "Number of iterations = "; k
8790 PRINT L1$: PRINT : ICONV = 1
8800 PRINT "Type 1 to run again with same components and kjs"
8810 PRINT "    0 to return to main menu"; : INPUT IENDFG
8820 IF IENDFG = 0 THEN RETURN
8825 IF ICONV = 0 GOTO 7620
8830 PRINT "Type 1 to use last K values as initial guess"
8840 INPUT "    0 to reinitialize K values "; KVALUE

```

8850 GOTO 7620

8860 END



**Fluxograma para o algoritmo VLMU.bas, desenvolvido por Sandler [1989].**

O fluxograma referente ao algoritmo Pengrob.bas, segue o mesmo caminho demonstrado acima, com exceção de trabalhar com a equação de Peng-Robinson com dois parâmetros de interação binária.

### I.3 Programa COEFUGN, utilizado para cálculo dos parâmetros de interação binária.

```
{ $N+ }

      Program Estima_Parametros;
      Uses Crt,Dos,Printer;

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

Type
      Ponto = Record
              Te,Pe,Xe,Ye,Fe,Fe2: real;
            end;
      regfont = Record
              descfont: string;
            end;
      regres = Record
              etp: byte;
              eta,csi,obj: real;
            end;
      regfug = Record
              niter: byte;
              fugv,fugl: array[1..2] of real;
            end;
var
      {PRINCIPAL}
      existe,conferido,
      parar,acabou,voltar,saida,tresraiz : boolean;
      ifug,im,arqfase,item,l,j,i,m,n : byte;
      resp : char;
      opcao_menu : array[1..30] of string[30];
      modulo,arg,Rp,Rq,Rr,Ar,Br,Dcm,Ra,Rb,
      apsos,sos,Precisao,apoio,apoio1,apoio2 : real;
      {CALCULOS}
      Etapa_Local,Etapa_Global,EE,TEQ,
      Pt,Fob,fase,calcfase : byte;
      Des,Teta,FVFL,Vd,T,P,Km,Alfa,Sx,
      SPTO1,SPTO2,SPTO,AZ,BZ : real;
      w,Xa,Pc,Tc,X,Y,K,am,bm,Fv,Fl,F2 : array[1..2] of real;
      matfugv : array[1..2,1..50] of real;
      matfugl : array[1..2,1..50] of real;
      SA,SB,Vm : array[1..2] of real;
      Z : array[1..3] of real;
```

```

    Etha,Chsi,Soma : array[1..7] of real;
    ETA,CSI,a,b,LNFI : array[1..2,1..2] of real;

```

```

    {ARQUIVOS}

```

```

NPW,Ptela,numtela,NPE : byte;
    arquivo : File of Ponto;
    arqfont : file of regfont;
    arqres : file of regres;
    arqfug : file of regfug;
    fugacom : regfug;
    result : regres;
    Valores : Ponto;
    regdesc : regfont;

```

```

fonte,novasub,drive,novonome,arqnome : string;
    Leitor : array[1..6,1..50] of real;

```

```

(***** Fim de Declaracoes *****)

```

```

Procedure TELA;

```

```

Begin { DESENHA UMA TELA PARA OS MENUS }

```

```

    textbackground(1); textcolor(7); clrscr;

```

```

    For i:=1 to 25 do begin Gotoxy(1,i); Write(#219); end;

```

```

    For i:=2 to 79 do begin gotoxy(i,23); write(#223);
                        gotoxy(i,25); write(#220);

```

```

                        end;

```

```

    for i:=25 downto 1 do begin gotoxy(79,i); write(#219); end;

```

```

    For i:=78 downto 2 do begin gotoxy(i,1); Write(#223);
                        gotoxy(i,3); write(#220);

```

```

                        end;

```

```

end;

```

```

(***** fim da TELA *****)

```

```

Procedure JANELA(x1,y1,x2,y2,cor: byte);

```

```

var lg,at : byte;

```

```

BEGIN

```

```

    window(x1,y1,x2,y2); textbackground(cor); clrscr;

```

```

    lg:=x2-x1; at:=y2-y1+1; textcolor(0);

```

```

    gotoxy(1,1); write(#201);

```

```

    gotoxy(1,at); write(#200);

```

```

    gotoxy(lg,at); write(#188);

```

```

    gotoxy(lg,1); write(#187);

```

```

    for i:=2 to (lg-1) do

```

```

        begin

```

```

            gotoxy(i,1); write(#205);

```

```

            gotoxy(i,at); write(#205);

```

```

        end;

```

```

    for i:=2 to (at-1) do

```

```

        begin

```

```

        gotoxy(1,i); write(#186);
        gotoxy(lg,i); write(#186);
    end;
    textcolor(7);
END;
(***** FIM DO JANELA
*****)
```

Function FAZ\_MENU(ni,item,c1,c2,cor:byte):byte;

```

var
    npag,pag,prim,ult : byte;
begin
    npag:=(ni div 16) + 1; prim:=1; pag:=1;
    if npag>1 then ult:=16
        else ult:=ni;
    repeat
        textbackground(cor); textcolor(7);
        for i:=prim to ult do
            begin
                if (i-prim)<8 then gotoxy(c1,2*(i-prim)+3)
                    else gotoxy(c2,2*(i-prim-8)+3);
                write(i,'=>',opcao_menu[i]);
            end;
        i:=item;
        repeat
            textcolor(cor); textbackground(5);
            if (i-prim)<8 then gotoxy(c1,2*(i-prim)+3)
                else gotoxy(c2,2*(i-prim-8)+3);
            write(i,'=>',opcao_menu[i]);
            repeat
                resp:=readkey;
            until resp in [#13,#27,#117,#72,#73,#75,#77,#80,#81];
            if resp<>#13 then
                begin
                    textcolor(7); textbackground(cor);
                    if (i-prim)<8 then gotoxy(c1,2*(i-prim)+3)
                        else gotoxy(c2,2*(i-prim-8)+3);
                    write(i,'=>',opcao_menu[i]);
                end;
            case resp of
                #27 : voltar:=true;
                #117 : saida:=true;
                #73 : if pag<>1 then begin
                            prim:=prim-16; pag:=pag-1; ult:=pag*16;
                        end;
                #81 : if (npag>1) and (pag<>npag) then
                            begin

```

```

        prim:=prim+16; pag:=pag+1;
        if (ni-16*pag)>0 then ult:=pag*16
            else ult:=ni;
        end;
        #72 : if i>prim then i:=i-1 else i:=ult; {sobe}
        #80 : if i<>ult then i:=i+1 else i:=prim; {desce}
        #75,#77 : if (ult-prim)>8      {esq.dir}
            then if i>(prim+8) then i:=i-8
                else i:=i+8;
        end;
        until (resp in [#73,#81,#13]) or (voltar) or (saida);
        until (voltar) or (resp=#13) or (saida) ;
        textcolor(7); textbackground(1); FAZ_MENU:=i;
    end;
    (***** fim do desenha menu *****)
    function RESPOSTA( op1,op2:char ) : char ;
    begin
        repeat
            resp:=readkey;
            if resp=#0 then resp:=readkey
            else resp:=Ucase(resp);
        until resp in [op1,op2,#27,#117];
        case resp of
            #27 : voltar:=true;
            #117 : saida:=true;
            else resposta:=resp;
        end;
    end;
    (***** fim do resposta *****)
    function CONFERE(menor,maior : char ) : byte;
    begin
        confere:=0; conferido:=false;
        repeat
            resp:=readkey;
        until resp in [#8,#13,#27,menor..maior,'-',#117];
        case resp of
            #27 : voltar :=true ;
            #6 : parar:=true;
            #117 : saida:=true;
            #13 : acabou:=true;
        end;
        if ( ord(resp) <= ord(maior) ) and ( ord(resp) >= ord(menor) )
            then begin
                confere := ord(resp) - 48 ; write(resp); conferido:=true;
            end;
    end;
end;

```

```

(*****fim do confere *****)
function LE_REAL(x,y:byte; valor:real) : real ;
var
  unid,inteiro,fracao : real;
      alg : byte ;
      u : integer;
      negativo : boolean;

BEGIN
  le_real:=valor ; inteiro:=0 ; fracao:=0 ; negativo:=false ;
  acabou:=false; gotoxy(x+1,y); clreol; write(valor:6:8);
  alg:=0; parar:=false;
  repeat
    repeat
      resp:=readkey;
      if resp=#0 then
        begin
          resp:=readkey;
          case resp of
            #117 : saida:=true;
{F1}      #59 : parar:=true;
            else resp:=#0;
            end;
          end;
        until resp in ['0'..'9','.',',','-','#6,#8,#13,#27,#117,#59] ;
        case resp of
          #59 : parar:=true;
          #13 : acabou:=true;
          #27 : voltar:=true;
          '-' : begin
              gotoxy(x,y); write('-'); negativo:=true; gotoxy(x+alg+1,y);
              end;
          #6 : parar:=true;  {^F}
          '.' : begin
              if alg=0 then
                begin
                  gotoxy(x+1,y); clreol; le_real:=0;
                  write('0. '); alg:=1;
                end
              else write('. ');
              u:= -1 ; alg:=alg+1;
              repeat
                unid := CONFERE('0','9');
                if not ( (voltar) or (saida) )then
                  begin
                    if conferido then

```

```

begin
  fracao := fracao + unid*exp( u*ln(10) );
  u := u - 1 ; alg:=alg+1;
end
else if (resp=#8) then
  LE_REAL:=LE_REAL(x,y,valor)
  else if resp='-' then
    begin
      gotoxy(x,y); write('-');
      negativo:=true; gotoxy(x+alg+1,y);
    end;
  end;
until (acabou) or (voltar) or (saida) or (parar);
end;
#8 : begin
  if (alg>0) then
    begin
      gotoxy(x,y); clreol;
      valor:=LE_REAL(x,y,valor);
      inteiro:=0; fracao:=valor;
    end ;
  end;
else begin
  if alg=0 then
    begin
      gotoxy(x+1,y); clreol; le_real:=0;
    end;
  unid := ord(resp) - 48 ; write(resp);
  inteiro := inteiro*10 + unid ; alg:=alg+1
end;
end ;
until (acabou) or (voltar) or (saida) or (parar) ;
if (acabou) and (alg<>0) then
  if negativo then LE_REAL := - (fracao + inteiro)
  else LE_REAL := fracao + inteiro ;
end;
(***** fim do le_real *****)
Function LE_NOMES(x,y,nlet : byte ;name : string ) : string ;
Begin
  {<ESC>-VOLTAR <ENTER>-ESCOLHER <BKS>-APAGAR <CTRL-END (#117)>-SAIR}
  gotoxy(x,y); clreol; write(name); i:=0;
  repeat
    repeat
      resp:=readkey;
      if resp=#0 then

```

```
begin
    resp:=readkey;
    if resp=#117 then  saida:=true
        else resp:=#0;
    end;
until (resp in ['a'..'z','A'..'Z','.',',','#13',':','\','#8,#27,#32] ) or (saida) ;
case resp of
    #27 : voltar:=true;
    #13 : if ( length(name)=0 ) or ( length(name)>nlet ) then
        begin
            resp:=#8; write(#7);
        end
    else acabou:=true;
    #8 : begin
        if i>0 then
            begin
                delete(name,i,1); i:=i-1;
                gotoxy(x+i,y); clreol;
            end;
        end;
    else begin
        if i=0 then
            begin
                gotoxy(x,y); clreol; name:="";
            end;
        resp:=upcase(resp);
        gotoxy(x+i,y); write(resp);
        i:=i+1; insert(resp,name,i);
    end;
end;
until (saida) or (voltar) or (acabou);
LE_NOMES:=name;
End;
(***** FIM DO LE-NOMES *****)

{##### ARQUIVOS #####}

Procedure NOME_ARQUIVO;
Begin
    TELA; gotoxy(5,2); write('ARQUIVO DE TRABALHO');
    gotoxy(5,24); write(' <ESC>-VOLTAR  <ENTER>-ESCOLHER  <BKS>-APAGAR
<CTRL-END>-SAIR');
    window(2,4,78,22);
    gotoxy(5,2); write('DIGITE UM NOME COM NO MAXIMO 25 CARACTERES ');
    gotoxy(3,5); write('NOME => '); acabou:=false;
```

```

gotoxy(3,8); write('DRIVE => '); existe:=false;
gotoxy(3,12); write('FONTE => ');
repeat
    arqnome:=LE_NOMES(15,5,25,arqnome);      {coordenadas da janela}
until ( (voltar) or (saida) or (acabou) );
if not ( (voltar) or (saida) ) then
begin
    acabou:=false;
    drive:=LE_NOMES(15,8,10,drive);    ChDir(drive);
    if not ( (voltar) or (saida) ) then
        begin
            assign(arquivo,arqnome+'.PAT');
            {$I-} reset(arquivo); {$I+}
            if ioresult=0 then
                begin
                    existe:=true; close(arquivo);
                    assign(arquivo,arqnome+'.PAT');
                end
            else if arqfase<>11 then {se nao for abrir}
                begin
                    gotoxy(10,15); write('ARQUIVO INEXISTENTE');
                    delay(2000); window(1,1,80,25); NOME_ARQUIVO;
                end;
            end;
        end;
    acabou:=false;
    fonte:='';
    assign(arqfont,arqnome+'.FON');
    {$I-} reset(arqfont); {$I+}
    if ioresult = 0 then
        begin
            read(arqfont,regdesc);
            With regdesc do
                Begin
                    fonte := descfont;
                end;
            close(arqfont);
        end
    Else
        Begin
            rewrite(arqfont);
            close(arqfont);
        End;
    repeat
        FONTE:=LE_NOMES(15,12,25,FONTE);      {coordenadas da janela}
    until ( (voltar) or (saida) or (acabou) );

```

```
With regdesc do
Begin
  descfont:= fonte;
End;
reset(arqfont);
if ioresult = 0 then
  write(arqfont,regdesc);
close(arqfont);
assign(arqres,arqnome+'.RES');
  { $I- } reset(arqres); { $I+ }
If ioresult <> 0 then
  rewrite(arqres);
assign(arqfug,arqnome+'.FUG');
  { $I- } reset(arqfug); { $I+ }
If ioresult <> 0 then
  rewrite(arqfug);
window(1,1,80,25);
End;
(***** fim DO NOME-ARQUIVO
***** )
Procedure ABRIR_ARQUIVO;
Begin
  TELA; gotoxy(5,2); write('ABRIR ARQUIVO'); JANELA(12,7,68,14,5);
  if existe then
    begin
      gotoxy(5,2); write('ARQUIVO JA EXISTENTE'); delay(1000);
      gotoxy(5,4); write('DESEJA SOBREPOR ? (S/N)');
      resp:=resposta('S','N');
      if not((voltar) or (saida)) then
        begin
          if resp='S' then begin
            gotoxy(5,6); write('ARQUIVO SENDO SOBREPOSTO');
            reset(arquivo); rewrite(arquivo); close(arquivo);
            end;
          end;
        end else begin
          gotoxy(5,2); write('ARQUIVO SENDO ABERTO');
          gotoxy(5,4); write('NOME => ',arqnome); delay(1000);
          assign(arquivo,arqnome+'.PAT');
          rewrite(arquivo); close(arquivo);
          EXISTE:=TRUE;
          end;
        gotoxy(5,6); write('MEMORIA DISPONIVEL NO DISCO : ');
        i:= ord(drive[1]) - 64; write(diskfree(i):6,' bytes');
        while not keypressed do;
        window(1,1,80,25);
```

```

END;
(***** FIM DO ABRE-ARQ *****)
Procedure LE_PONTOS_EXPERIMENTAIS(NPE : byte);
BEGIN
  reset(arquivo);
  For i:=1 to NPE do
    Begin
      seek(Arquivo,i-1); read(Arquivo,Valores);
      With valores do
        Begin
          Leitor[1,i]:=Te; Leitor[2,i]:=Pe; Leitor[5,i]:=Fe;
          Leitor[3,i]:=Xe; Leitor[4,i]:=Ye; Leitor[6,i]:=Fe2;
        End;
      End;
    End;
  End;
END;
(***** FIM DO LE-PONTOS-
EXPERIMENTAIS*****)
Procedure ENTRADA_DADOS;
      {#6=CTRL-F / #59=F1 }
Function NP : byte;
Begin
  NP:= ( 10*(Numtela) ) + Ptela;
End;

BEGIN
  TELA; gotoxy(5,2); write('ENTRADA DOS VALORES DE x E y EXPERIMENTAIS
');
  gotoxy(3,24); write('<ENTER>-ENTRAR <CTRL-F>-ENCERRAR <F1>-VOLTAR
ENTRADA <BKS>-APAGAR');
  gotoxy(5,3); write('SISTEMA:', ARQNOME, ' FONTE:', FONTE );
  gotoxy(6,5); Write('T (K)':10,'P (bar)':12,'Xe ':14,'Ye ':12,'Fe ':12,'Fe2 ':10);
  Ptela:=1; NumTela:=0; JANELA(10,17,68,21,4);
  Gotoxy(5,2); Write('Se nao houver algum valor experimental X ou Y,');
  Gotoxy(5,4); Write('dar o valor 10 ao ponto desconhecido');
  Textbackground(1); window(2,6,78,16); Reset(arquivo);
  NPE:=Filesize(arquivo); LE_PONTOS_EXPERIMENTAIS(NPE);
  Repeat
    Leitor[1,NP] := LE_REAL(4,Ptela,Leitor[1,NP]);
    If (Ptela=1) and (Numtela>0) and (resp=#59) Then
      Begin
        NumTela:=Numtela-1; Ptela:=10; Clrscr; resp:=#58;
      End;
    if (resp=#59) and (Ptela>1) then Ptela:=Ptela-1 ;
    if not ( (voltar) or (saida) or (resp=#59) ) then
      Begin
        if resp<>#6 then

```

```

Begin
  Leitor[2,NP]:= LE_REAL(16,Ptela,Leitor[2,NP]);
  if resp=#59 then Ptela:=Ptela-1;
  if not ( (voltar) or (saida) or (resp=#59) ) then
    Begin
      if resp<>#6 then
        Begin
          Leitor[3,NP]:= LE_REAL(28,Ptela,Leitor[3,NP]);
          if resp=#59 then Ptela:=Ptela-1;
          if not ( (voltar) or (saida) or (resp=#59) ) then
            Begin
              if resp<>#6 then
                Begin
                  Leitor[4,NP]:=
LE_REAL(41,Ptela,Leitor[4,NP]);
                  if resp=#59 then Ptela:=Ptela-1;
                  if not ( (voltar) or (saida) or (resp=#59) ) then
                    Begin
                      Leitor[5,NP]:= LE_REAL(52,Ptela,Leitor[5,NP]);
                      if resp=#59 then Ptela:=Ptela-1;
                      if not ( (voltar) or (saida) or (resp=#59) ) then
                        Begin
                          Leitor[6,NP]:= LE_REAL(63,Ptela,Leitor[6,NP]);
                          if resp=#59 then Ptela:=Ptela-1;
                          Ptela:=Ptela+1;
                          End else Ptela:=Ptela-1;
                          End Else If voltar Then voltar:=false;
                          End else Ptela:=Ptela-1;
                        End
                      End else Ptela:=Ptela-1;
                    End else Ptela:=Ptela-1;
                  End else Ptela:=Ptela-1;
                End;
              If Ptela=11 Then
                Begin
                  Ptela:=1; Numtela:=Numtela+1; Clrscr;
                End;
              until (voltar) or (saida) or (resp=#6);
              NPE:=NP;
              For i:=1 to NPE do
                Begin
                  With Valores do
                    Begin
                      Te:=Leitor[1,i]; Pe:=Leitor[2,i];
                      Xe:=Leitor[3,i]; Ye:=Leitor[4,i];
                      Fe:=Leitor[5,i]; Fe2:=Leitor[6,i];

```

```

        End;
        Seek(arquivo,i-1); Write(arquivo,valores);
    End;
    Window(1,1,80,25); close(arquivo);
END;
(***** fim * do * entrada_dados *****)
{ Gotoxy(3,1+NPE); Write('Te(',NPE:2,')= '); Gotoxy(22,1+NPE); Write('Pe(',NPE:2,')= ');
  Gotoxy(40,1+NPE); Write('Xe(',NPE:2,')= '); Gotoxy(58,1+NPE); Write('Ye(',NPE:2,')= '); }

```

Procedure APAGAR\_ARQUIVO;

Begin

```

    TELA; gotoxy(5,2); write('APAGAR ARQUIVO'); gotoxy(5,10);
    write('PRESSIONE <ENTER> PARA APAGAR DO DISCO O ARQUIVO ABAIXO');
    gotoxy(20,14); write('NOME => ',arqnome);
    gotoxy(5,24); write('<ESC> - VOLTAR    <CTRL-END>-SAIR');
    resp:=RESPOSTA(#13,#27);
    if resp=#13 then begin
        gotoxy(15,18); write('ARQUIVO SENDO APAGADO');
        erase(arquivo); existe:=false; delay(2000);
    end;

```

End;

```

(***** FIM DO APAGAR-ARQUIVO
*****

```

Procedure RENOMEAR\_ARQUIVO;

Begin

```

    TELA; gotoxy(5,2); write('ALTERAR NOME DO ARQUIVO DE TRABALHO');
    gotoxy(5,24); write('<ENTER>-ENTRAR    <ESC>-VOLTAR    <CTRL-END>-SAIR');
    window(2,4,78,22);
    gotoxy(5,4); write('NOME ATUAL => ',arqnome);
    gotoxy(5,7); write('NOVO NOME => ');
    acabou:=false;
    repeat
        novonome:= LE_NOMES(21,7,12,novonome);
    until ( (ACABOU) or (voltar) or (saida) );
    if voltar then voltar:=false
    else begin
        gotoxy(25,12); write('MUDANDO NOME');
        assign(arquivo,arqnome+'.PAT');
        rename(arquivo,novonome+'.PAT');
        delay(1000); arqnome:=novonome;
    end;
    window(1,1,80,25);

```

End;

```

(***** FIM DO RENOMEAR-ARQUIVO
*****

```

Procedure IMPRIMIR\_ARQUIVO;

BEGIN

```
TELA; Gotoxy(5,2); Write('IMPRESSAO DO ARQUIVO');
Gotoxy(10,5); Write('Impressora esta pronta ? (s/n)');
resp:=RESPOSTA('S','N');
If resp='S' Then
  Begin
    Writeln(1st,":5,'Temper':10,'Pressao':10,'Xe':10,'Ye':10,'Fe':10,'Fe2':10);
    reset(arquivo); NPE:=Filesize(arquivo);
    For i:=1 to (NPE) Do
      Begin
        Seek(arquivo,i-1); read(arquivo,valores);
        With valores Do
          Writeln(1st,i:5,Te:10:2,Pe:10:4,Xe:10:6,Ye:10:6,Fe:10:7,Fe2:10:7);
      End;
    Close(Arquivo);
  End;
```

END;

```
(***** FIM DO IMPRIMIR-ARQUIVO
*****)
```

Procedure IMPRIMIR\_RESULT;

BEGIN

```
TELA; Gotoxy(5,2); Write('IMPRESSAO DO RESULTADO');
Gotoxy(10,5); Write('Impressora esta pronta ? (s/n)');
resp:=RESPOSTA('S','N');
If resp='S' Then
  Begin
    Writeln(1st,'Resultado do processamento de '+arqnome+'.PAT');
    Writeln(1st);
    Writeln(1st,'Global':7,'Eta':10,'Csi':10,
      'Fun. Obj.':11);
    reset(arqres); NPE:=Filesize(arqres);
    For i:=1 to (NPE-1) Do
      Begin
        Seek(arqres,i-1); read(arqres,result);
        With result Do
          Writeln(1st,etp:7,Eta:10:4,
            Csi:10:4,obj:11:4);
      End;
    seek(arqres,NPE-1);
    read(arqres,result);
    With result do
      Begin
        Writeln(1st);
        Writeln(1st,'Valores finais de convergencia:');
        Writeln(1st);
        Writeln(1st,'Numero de Iteracoes : ':20,Etp:10);
```

```

        Writeln(lst);
        Writeln(lst,'ETA :':20,Eta:10:8);
        Writeln(lst);
        Writeln(lst,'CSI :':20,Csi:10:8);
        Writeln(lst);
        Writeln(lst,'Funcao Objetivo :':20,Obj:10:4);
    End;
    Close(Arqres);
    reset(arqfug);
    NPE := filesize(arqfug);
    writeln;
    writeln(lst,'Valores de fugacidade calculados');
    writeln(lst,'Etapa':8,'Pt':5,'fl(1)':10,'fl(2)':10,'fv(1)':10,
        'fv(2)':10);

for ifug := 1 to Npe do
    Begin
        Seek(arqfug,ifug-1);
        Read(arqfug,fugacom);
        With fugacom do
            writeln(lst,niter:8,ifug:5,fugl[1]:10:5,fugl[2]:10:5,
                fugv[1]:10:5,fugv[2]:10:5);
        End;
    End;
END;
(***** FIM DO IMPRIMIR-ARQUIVO
***** )
Procedure MANIPULACAO_ARQUIVO;
Begin
    repeat
        gotoxy(5,2); write('MANIPULACAO De ARQUIVOS --> OPCOES DE TRABALHO
');
        gotoxy(5,24); write('<ESC>-VOLTAR    <ENTER>-SELECIONAR    <CTRL-END>-
SAIR');
        opcao_menu[4]:='MUDAR NOME';    opcao_menu[3]:='APAGAR ARQUIVO';
        opcao_menu[1]:='ABRIR ARQUIVO';    opcao_menu[5]:='IMPRIMIR ARQUIVO';
        opcao_menu[2]:='ENTRADA DE DADOS';
        opcao_menu[6]:='IMPRIMIR RESULTADO';
        JANELA(10,8,40,21,4);
        item:= FAZ_MENU(6,1,5,20,4);
        if voltar then clrscr;
        window(1,1,80,25);
        if not ( (saida) or (voltar) ) then
            begin
                arqfase:=10+item;
                NOME_ARQUIVO;
            end
    until (saida) or (voltar);
End;

```

```

    if not ( (voltar) or (saida) ) then
    begin
        case arqfase of
            14: RENOMEAR_ARQUIVO; 13: APÁGAR_ARQUIVO;
            11: ABRIR_ARQUIVO; 15: IMPRIMIR_ARQUIVO;
            12: ENTRADA_DADOS;
            16: IMPRIMIR_RESULT;
        end;
        voltar:=false;
    end
    else voltar:=false;
    TELA;
end;
until (voltar) or (saida) ;
voltar:=false;
End;
(***** FIM DO MANIPULACAO-ARQUIVO
*****)
```

```
{      => CALCULOS  <=      }
```

Procedure CALCULA\_AB\_EQ\_CUBICA;

BEGIN

case EE of

4 : begin {Van der Walls}

for i:=1 to NC do

begin

a[i,i]:= 0.421875\*sqr(R\*Tc[i])/Pc[i] ;

b[i,i]:= 0.125\*R\*Tc[i]/Pc[i] ;

end;

end;

3 : begin {Redlich\_kwog}

for i:=1 to NC do

begin

a[i,i] := 0.42748\*sqr(R\*Tc[i])\*sqrt(Tc[i])/Pc[i] ;

b[i,i] := 0.08664\*R\*Tc[i]/Pc[i] ;

end;

end;

2 : begin {Soave-Redlich-Kwong}

for i:=1 to NC do

begin

Km := 0.480 + 1.574\*w[i] - 0.176\*sqr(w[i]) ;

Alfa := sqr(1 + Km\*(1 - sqrt(T/Tc[i])) ) ;

a[i,i] := 0.42748\*sqr(R\*Tc[i])\*Alfa/Pc[i] ;

b[i,i] := 0.08664\*R\*Tc[i]/Pc[i] ;

```

        end;
    end;
1 : begin {Peng-Robinson}
    for i:= 1 to 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] ;
        end;
    end;
end; {do case}
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;
END;
(***** FIM DO CALCULA ABC EQ-CUBICA
***** )
Procedure CALCULA_FRACAO_MOLAR;
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;
(***** CALCULA-FRCAO-MOLAR
***** )
Procedure REPETE_CALCULOS;
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;
(***** REPETE_CALCULOS ***** )
Procedure ESTIMATIVA_INICIAL;
BEGIN
    x[1] := 0.001 ;    REPETE_CALCULOS;
    CALCULA_FRACAO_MOLAR;  apsos:=0.001;
END;
(***** ESTIMATIVA
***** )

```

Procedure NOVA\_ESTIMATIVA;

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  $x[1] < 0$  Then

Begin

apsos:=sqrt(apsos);  $x[1] := apsos;$

if  $x[1] < 1e-8$  then  $x[1] := 1e-8;$

Repete\_Calculos;

End;

If  $x[1] > 1$  Then

Begin

apsos:=sqrt(apsos);  $x[1] := apsos;$

if  $(1-apsos) < 1e-8$  then  $x[1] := 0.9999999;$

Repete\_Calculos;

End;

if  $abs(1-k[1]) < 1e-7$  then

Begin

$x[1] := 0.999 * x[1];$

Repete\_Calculos;

End;

CALCULA\_FRACAO\_MOLAR;

END;

(\*\*\*\*\* NOVA-ESTIMATIVA

\*\*\*\*\*)

Procedure PARAMETROS\_MISTURA;

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;

(\*\*\*\*\* FIM DO PARAMETROS-MISTURA

\*\*\*\*\*)

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;
(***** FIM DO CBRT *****)
Procedure RESOLVE(Rp,Rq,Rr : real); {Equacao do tipo  $X^3 + R_p.X^2 + R_q.X + R_r = 0$  }
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 ); tresraiz:=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; tresraiz:=false;
            end
            else if Ar<0 then begin
                Z[1]:=Ar+Br;
                Z[2]:= - (Ar+Br)/2; Z[3]:=Z[2];
            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);
        Z[3]:= 2*cos( (arg+4*Pi)/3 )*CBRT(modulo);
    end;
    if tresraiz then for j:=1 to 3 do Z[j]:=Z[j]-Rp/3
    else Z[1]:=Z[1]-Rp/3;
END;
(***** FIM DO RESOLVE *****)
Procedure ESCOLHE_RAIZ;
BEGIN
    if (tresraiz) 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;
                end;
            end;
        end;

```

```

        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;
(***** FIM DO ESCOLHE-RAIZ *****)
Procedure PR_ANAL;
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;
(***** FIM DO PR-ANAL *****)
Procedure VdW_ANAL ;
BEGIN
    Rp := -(BZ+1);  Rq := AZ;  Rr := -AZ*BZ;
    RESOLVE(Rp,Rr,Rr); ESCOLHE_RAIZ;
END;
(***** fim do VdW_ANAL *****)
Procedure RK_ANAL;
BEGIN
    Rp := -1;          Rq := -(sqr(BZ) + BZ - AZ/sqrt(T) );
    Rr := -AZ*BZ/sqrt(T); RESOLVE(Rp,Rq,Rr);
    ESCOLHE_RAIZ;
END;
(***** fim do RK-ANAL *****)
Procedure SRK_ANAL;
BEGIN
    Rp := -1 ;  Rq := -(sqr(BZ) + BZ - AZ );  Rr := -AZ*BZ ;
    RESOLVE(Rp,Rq,Rr); ESCOLHE_RAIZ;
END;
(***** FIM DO SRK-ANAL *****)
Procedure CALCULA_VM(aa,bb : real);
BEGIN
    AZ := (aa*P)/(sqr(R*T));
    BZ := (bb*P)/(R*T);
    case EE of
        1 : PR_ANAL;
        2 : SRK_ANAL;
        3 : RK_ANAL;
        4 : VdW_ANAL;
    end

```

```

end;
END;
(***** FIM DO RESOLUCAO *****)
*****
Procedure CALCULA_FUGACIDADE;
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];
          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
          case EE of
            4 : begin
              apoio := (2/(Vm[j] - bm[j]))*( SB[j] - bm[j]) ;
              apoio := (am[j] - 2*SA[j])/(R*T*Vm[j]) + apoio;
              apoio := (P*Vm[j])/(R*T) - 1 + ln(Vd/(Vm[j] - bm[j])) + apoio;
              LNFI[i,j] := apoio;
            end;

            3 : begin
              sos := am[j]*bm[j] + 2*bm[j]*SA[j] - 2*am[j]*SB[j];
              sos := ( sos/( sqrt(bm[j])*R*T*sqrt(T) ) ) * ln(Vm[j]/( Vm[j] + bm[j] ));
              apoio := bm[j]*R*T*sqrt(T)*( Vm[j] + bm[j] );
              apoio := 2*( 1/(Vm[j] - bm[j]) - am[j]/apoio )*(SB[j] - bm[j]) ;
              apoio := apoio + (P*Vm[j])/(R*T) + ln( Vd/(Vm[j] - bm[j]) ) - 1;
              LNFI[i,j] := apoio + sos ;
            end;

            2 : begin
              sos := am[j]*bm[j] + 2*bm[j]*SA[j] - 2*am[j]*SB[j];
              sos := ( sos/( sqrt(bm[j])*R*T ) ) * ln(Vm[j]/( Vm[j] + bm[j] ));
              apoio := bm[j]*R*T*( Vm[j] + bm[j] );
              apoio := 2*( 1/(Vm[j] - bm[j]) - am[j]/apoio )*(SB[j] - bm[j]) ;
              apoio := apoio + (P*Vm[j])/(R*T) + ln( Vd/(Vm[j] - bm[j]) ) - 1;
              LNFI[i,j] := apoio + sos ;
            end;

            1 : begin

```

```

apoio := R*T*bm[j]*( Vm[j] + bm[j]*(1+sqrt(2)) )*( Vm[j] +
bm[j]*(1-sqrt(2)) );
apoio := - 2*am[j]*Vm[j]*(SB[j]-bm[j])/apoio;
apoio := apoio + ( 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)*sqrt(bm[j])*R*T );
sos := (P*Vm[j])/(R*T) - 1 + ln( Vd/(Vm[j]-bm[j]) ) + sos ;
LNFI[i,j] := sos + apoio;
end;

end; {do case}
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; {do for i:=... }
END;
(***** FIM DO CALCULA_FUGACIDADE
***** )
Procedure CEF_ITERACOES;
BEGIN
CALCULA_AB_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 + sqrt( 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;
(***** FIM DO ITERACOES
***** )

Procedure LE_ETA_CSI;
BEGIN
JANELA(10,7,60,20,4); window(10,7,58,18);
Gotoxy(5,2); Write('De as estimativas para Eta e Csi. Se desejar ');
Gotoxy(5,3); Write('fixar algum parametro, tecle "10", senao de ');
Gotoxy(5,4); Write('o valor a ser utilizado como estimativa. ');
Gotoxy(20,7); Write('ETA = '); Gotoxy(20,9); Write('CSI = ');

```

```

Etha[1]:=LE_REAL(27,7,Etha[1]);
If not(saida or voltar) then
  begin
    Chsi[1]:=LE_REAL(27,9,Etha[1]);
    If not(saida or voltar) then
      begin
        If Etha[1]=10 then
          begin
            JANELA(12,14,45,18,2); ClrScr;
            Gotoxy(5,2); Write('De o valore a ser fixado');
            Gotoxy(5,4); Write('ETA = ');
            Etha[1]:=LE_REAL(12,4,Etha[1]);
            Etha[3]:=Etha[1]; Etha[2]:=Etha[1];
          end
        Else begin
          Etha[3]:=Etha[1]; Etha[2]:=0.9*Etha[1];
        end;
        If Chsi[1]=10 then
          begin
            JANELA(12,14,45,18,2); ClrScr;
            Gotoxy(5,2); Write('De o valore a ser fixado');
            Gotoxy(5,4); Write('CSI = ');
            Chsi[1]:=LE_REAL(12,4,Chsi[1]);
            Chsi[3]:=Chsi[1]; Chsi[2]:=Chsi[1];
          end
        Else begin
          Chsi[2]:=Chsi[1]; Chsi[3]:=0.9*Chsi[1];
        end;
      end;
      If voltar then voltar:=false;
    end;
    window(1,1,80,25);
  END;
  (***** FIM DO LE-ETA-CSI *****)
  Procedure LE_CONSTANTES_CRITICAS;
  BEGIN
    JANELA(10,7,60,20,2); window(10,7,58,20);
    Gotoxy(15,2); Write('ENTRADA DE CONSTANTES CRITICAS');
    Gotoxy(5,4); Write('Substancia 1 :');
    Gotoxy(10,5); Write('Pc = '); Pc[1]:=LE_REAL(16,5,Pc[1]);
    If not( (voltar) or (saida) ) Then
      Begin
        Gotoxy(10,6); Write('Tc = '); Tc[1]:=LE_REAL(16,6,Tc[1]);
        If not( (voltar) or (saida) ) Then
          Begin
            Gotoxy(10,7); Write('w = '); w[1]:=LE_REAL(16,7,w[1]);

```

```

        If not( (voltar) or (saida) ) Then
            Begin
                Gotoxy(5,9); Write('Substancia 2 :');
                Gotoxy(10,10); Write('Pc = ');
                Pc[2]:=LE_REAL(16,10,Pc[2]);
                If not( (voltar) or (saida) ) Then
                    Begin
                        Gotoxy(10,11); Write('Tc = ');
                        Tc[2]:=LE_REAL(16,11,Tc[2]);
                        If not( (voltar) or (saida) ) Then
                            Begin
                                Gotoxy(10,12); Write('w = ');
                                w[2]:=LE_REAL(16,12,w[2]);
                            End;
                        End;
                    End;
                End;
            End;
        End;
    End;
END;
(***** FIM DO LE_CONSTANTES-CRITICAS *****)
Procedure ESCOLHE_FUNCAO;
BEGIN
    JANELA(10,8,55,17,4);
    gotoxy(5,2); write('ESCOLHA DA FUNCAO OBJETIVO');
    opcao_menu[1]:='AJUSTE DOS PONTOS Y e de f';
    opcao_menu[2]:='AJUSTE DOS PONTOS f';
    window(12,10,50,15); item:=FAZ_MENU(2,1,5,41,4);
    If not( (voltar) or (saida) ) Then FOB:=item;
    window(1,1,80,25);
END;
(***** FIM DO escolhe funcao *****)
Procedure DESVIO_PONTOS;
BEGIN
    JANELA(10,9,60,20,2); Window(10,9,58,20);
    Gotoxy(5,3); Write('De o Desvio Padrao desejado');
    Gotoxy(8,5); Write('DP = '); DES:=LE_REAL(14,5,DES);
    NPW := NPE-1;
    If not( (voltar) or (saida) ) Then
        Begin
            Gotoxy(5,7); Write('Numero de Pontos Contidos no Arquivo :',NPE);
            Gotoxy(5,8);
            Write('Com quantos pontos deseja trabalhar (max.'NPW:3,')?');
            Gotoxy(8,10); Write('NPE = '); Read(NPE);
        End;
    window(1,1,80,25);

```

```

END;
(***** FIM DO DESVIO-PADRAO *****)
Procedure EQUACAO;
BEGIN
  opcao_menu[4]:='VAN DER WAALS';
  opcao_menu[3]:='REDLICH - KWONG';
  opcao_menu[2]:='SOAVE - REDLICH - KWONG';
  opcao_menu[1]:='PENG - ROBINSON';
  JANELA(10,8,60,20,4);
  gotoxy(4,2); write('ESCOLHA A EQUACAO COM QUE DESEJA TRABALHAR');
  window(12,10,50,18); item:=FAZ_MENU(4,1,5,41,4);
  If not( (voltar) or (saida) ) Then EE:=item;
  window(1,1,80,25);
END;
(***** FIM DO EQUACAO *****)
Procedure EQUILIBRIO;
BEGIN
  JANELA(10,8,55,17,2);
  gotoxy(5,2); write('ESCOLHA O TIPO DE EQUILIBRIO');
  opcao_menu[1]:='LIQUIDO - LIQUIDO';
  opcao_menu[2]:='LIQUIDO - VAPOR';
  window(12,10,45,15); item := FAZ_MENU(2,2,5,40,2);
  window(1,1,80,25);
END;
(***** FIM DO EQUILIBRIO *****)
Procedure ESCOLHE_PARAMETROS_ITERATIVOS;
Var pronto : boolean;
BEGIN
  TELA; Gotoxy(5,2); Write('Defina os Parametros para o Processo Iterativo');
  gotoxy(5,24); write('<ESC>-VOLTAR <ENTER>-SELECIONAR <CTRL-END>-SAIR');
  Reset(arquivo); NPE:=Filesize(arquivo); pronto:=false;
  REPEAT
    textbackground(0); Window(2,4,78,22); ClrScr;
    Gotoxy(40,2); Write('Substancia 1 :');
    Gotoxy(45,3); Write('Pc = ',Pc[1]:6:4);
    Gotoxy(45,4); Write('Tc = ',Tc[1]:6:4);
    Gotoxy(45,5); Write('w = ',w[1]:6:4);
    Gotoxy(40,6); Write('Substancia 2 :');
    Gotoxy(45,7); Write('Pc = ',Pc[2]:6:4);
    Gotoxy(45,8); Write('Tc = ',Tc[2]:6:4);
    Gotoxy(45,9); Write('w = ',w[2]:6:4);
    Gotoxy(40,11); Write('Equacao de Estado = ',EE);
    Gotoxy(40,12); Write('Tipo de Equilibrio = ',TEQ);

```

```

Gotoxy(40,13); Write('Funcao Objetivo = ',FOB);
Gotoxy(40,14); Write('Desvio Padrao = ',DES:6:4);
Gotoxy(40,15); Write('Pontos Experimentais = ',NPE);
Gotoxy(40,16); Write('Estimativas : ');
Gotoxy(45,17); Write('Eta = ',Etha[1]);
Gotoxy(45,18); Write('Csi = ',Chsi[1]);
opcao_menu[1]:='ESTIMATIVAS';    opcao_menu[2]:='CONSTANTES';
opcao_menu[3]:='FUNCAO OBJETIVO'; opcao_menu[4]:='DESVIO e PONTOS';
opcao_menu[5]:='TIPO EQUACAO';   opcao_menu[6]:='TIPO DE EQUILIBRIO';
opcao_menu[7]:='Prosseguir';
JANELA(4,5,34,21,4);
item := FAZ_MENU(7,1,3,40,4);    window(2,4,78,22);
If not((saida) or (voltar)) Then
  Begin
    Case item of
      1 : LE_ETA_CSI;
      2 : LE_CONSTANTES_CRITICAS;
      3 : ESCOLHE_FUNCAO;
      4 : DESVIO_PONTOS;
      5 : EQUACAO;
      6 : EQUILIBRIO;
      7 : pronto:=true;
    end;
    voltar:=false;
  End
until (saida) or (pronto) or (voltar) ;
window(1,1,80,25);
END;
(***** FIM DO ESCOLHE PARAMEROS *****)
Procedure CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO( NCH : byte);
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;
  Writeln('Etapa_global',Etapa_Global:5);
  writeln('Pt':5,'fl(1)':10,'fl(2)':10,'fv(1)':10,
    'fv(2)':10);
  For Pt:=1 to NPE do
    begin
      T:=Leitor[1,Pt]; P:=Leitor[2,Pt];
      CEF_ITERACOES;
      for ifug:= 1 to 2 do
        Begin
          matfugv[ifug,Pt] := fv[ifug];
          matfugl[ifug,Pt] := fl[ifug];

```

```

End;
With fugacom do
Begin
  niter := Etapa_global;
  fugv[1] := matfugv[1,Pt];
  fugv[2] := matfugv[2,Pt];
  fugl[1] := matfugl[1,Pt];
  fugl[2] := matfugl[2,Pt];
  write(arqfug,fugacom);
  writeln(Pt:5,matfugl[1,Pt]:10:5,matfugl[2,Pt]:10:5,
    matfugv[1,Pt]:10:5,matfugv[2,Pt]:10:5);
End;
apoio:=Leitor[3,Pt];  sos:=Leitor[4,Pt];
apoio1:=Leitor[5,Pt];  apoio2:=Leitor[6,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
      if sos=0 then SPTO1:= sqr(Y[1])
      else begin
        SPTO1:= sqr ((Y[1]-sos)/(1-sos) ) + sqr(1-Y[1]/sos);
        SPTO:= sqr(ln(fl[1]/apoio1) + sqr(ln(fl[2]/apoio2) + ln (fv[2]/apoio2)));
        SPTO1:=SPTO1 + SPTO;
        end;
      end;
    end;
  if apoio=10 then SPTO2:=0.0
  else begin
    if apoio=0 then SPTO2:=  sqr (ln(fl[1]))
    else begin
      if apoio=1 then SPTO2:= sqr(1-fl[1])
      else begin
        SPTO2:=  sqr(ln(fl[1]/apoio1) + sqr(ln(fl[2]/apoio2) + ln
(fv[2]/apoio2)));
        end;
      end;
    end;
  end;
  end;
  If FOB=1 Then SPTO:= SPTO1 + SPTO2;
  If FOB=2 Then SPTO:= SPTO2;
End;
soma[NCH]:=soma[NCH] + SPTO;
End;
END;

```

```
(***** FIM DO CALCULA-FUNCAO-OBJETIVO
*****)
```

```
Procedure ORDENA_FUNCOES;
```

```
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;
```

```
(***** FIM DO ORDENA FUNCOES *****)
```

```
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;
```

```
(***** FIM DO REFLEXAO *****)
```

```
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;
```

```
(***** FIM DO EXPANSAO
```

```
*****)
```

```
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;
```

```
(***** FIM DO CONTRACAO
```

```
*****)
```

```
Procedure CALCULA_NOVOS_PONTOS;
```

```
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;
(***** FIM DO CALCULA NOVOS PONTOS
***** )
Procedure ETAPAS_ITERATIVAS;
BEGIN
  TELA;
  Gotoxy(5,2); Write('RESULTADOS PARCIAIS DAS ITERACOES');
  Gotoxy(5,24); Write('AGUARDE, POR FAVOR');
  Window(2,4,78,21); textbackground(0); ClrScr;
  Window(2,7,78,21);  etapa_global:=0;
  rewrite(arqres);
  close(arqres);
  reset(arqres);
  rewrite(arqfug);
  close(arqfug);
  reset(arqfug);
  LE_PONTOS_EXPERIMENTAIS(NPE);
  for im:=1 to 3 do
    CALCULA_FUNCAO_OBJETIVO(im);
  Writeln('ITERACOES   ':20);
  Writeln('Global':7,'Eta':10,'Csi':10,'Fun. Obj.':11);
  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
    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;
            CONTRACAO;
            If soma[7]>soma[3] Then 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;
With result do
Begin
    etp := Etapa_Global;
    eta := Etha[1];
    csi := Chsi[1];
    obj := Soma[1];
    write(arqres,result);
End;
Writeln('ITERACOES   ':20);
Writeln('Global':7,'Eta':10,'Csi':10,'Fun. Obj.':11);
Writeln(Etapa_Global:7,Etha[1]:10:4,Chsi[1]:10:4,Soma[1]:11:4);
precisao:=Abs( (soma[3]-soma[1])/soma[3] );
Until precisao<des;
Writeln;
Writeln('Etapa_global: ',Etapa_global:5);
writeln('Pt':5,'f1(1)':10,'f1(2)':10,'fv(1)':10,
        'fv(2)':10);
for ifug := 1 to NPE do
    With fugacom do
        Begin
            niter := etapa_global;
            fugl[1] := matfugl[1,ifug];
            fugl[2] := matfugl[2,ifug];
            fugv[1] := matfugv[1,ifug];
            fugv[2] := matfugv[2,ifug];
            Write(arqfug,fugacom);
```

```

        writeln(ifug:5,matfugl[1,ifug]:10:5,matfugl[2,ifug]:10:5,
        matfugv[1,ifug]:10:5,matfugv[2,ifug]:10:5);
    End;
    window(1,1,80,25);
END;
(***** FIM DO ETAPAS
ITERATIVAS***** )
Procedure MOSTRA_RESULTADOS;
BEGIN
    TELA; gotoxy(5,2); write('RESULTADOS DAS INTERACOES ');
    gotoxy(3,24); write('<ESC>-RETORNAR    <ENTER>-ESCOLHER    <CTRL-END>-
SAIR');
    window(4,5,77,21); Textbackground(6); Clrscr;
    Window(15,7,56,19); Textbackground(3); Clrscr;
    Window(17,8,54,18); Textbackground(4); Clrscr;
    Window(19,9,52,17); Textbackground(5); Clrscr;
    Writeln; Writeln('Numero de Iteracoes : ':20,Etapa_global:10);
    Writeln; Writeln('ETA ':20,Etha[1]:10:8); Writeln;
    Writeln('CSI ':20,Chsi[1]:10:8); Writeln;
    Writeln('Funcao Objetivo ':20,Soma[1]:10:4);
    With result do
        Begin
            etp := Etapa_Global;
            eta := Etha[1];
            csi := Chsi[1];
            obj := Soma[1];
            write(arqres,result);
        End;
    window(1,1,80,25);
    repeat
        resp:=readkey;
    until resp in [#13,#27];
    if resp=#27 then voltar:=true;
END;
(***** fim do mostra resultados ***** )
Procedure CALCULOS;
BEGIN
    repeat
        Voltar:=false;
        case calcfase of
            1 : NOME_ARQUIVO;
            2 : begin
                    ESCOLHE_PARAMETROS_ITERATIVOS;
                    if not( (voltar) or (saida) ) then
                        ETAPAS_ITERATIVAS;
                    end;
                end;

```

```

        3 : MOSTRA_RESULTADOS;
    end;
    if not (saida) then
        if voltar then calcfase := calcfase - 1
        else calcfase := calcfase + 1;
    until saida;
END;
(***** FIM DO CALCULOS *****)
(* {$I CPAR1.PAS} *)

```

Procedure INICIALIZA;

BEGIN

```

    DES:=1E-6; NPE:=4;
    Pc[1]:=38.301; Tc[1]:=523.25; w[1]:=0.3611;
    Pc[2]:=51.696; Tc[2]:=536.71; w[2]:=0.6279;
    EE:=1; argnome:=''; Drive:='C:\TURBO'; TEQ:=2; FOB:=1;
    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;
    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;

(\*\*\*\*\* fim do inicializa \*\*\*\*\*)

Procedure MENU\_PRINCIPAL;

Begin

```

    TELA; VOLTAR:=false; SAIDA:=false;
    Gotoxy(20,02); Write('CALCULO DE PARAMETROS DE ITERACAO');
    Gotoxy(05,05); Write('Este programa e uma versao modificada do CPARTEST, no qual a
funcao objetivo');
    Gotoxy(05,07); Write('usada para o ajuste dos parametros Kaij e Kbij a pontos experimentais
de ');
    Gotoxy(05,09); Write('Equilibrio de fase de misturas binarias, inclui a diferenca entre as ');
    Gotoxy(05,11); Write('fugacidades das fases, utilizando o metodo SIMPLEX modificado e
diversas ');
    Gotoxy(05,13); Write('Equacoes de Estado. ');
    Gotoxy(05,15); Write(' DOUTORANDA: Maria Lucia Masson ');
    Gotoxy(05,17); Write('PROF. ORIENTADORA : M. Angela A. Meireles');

```

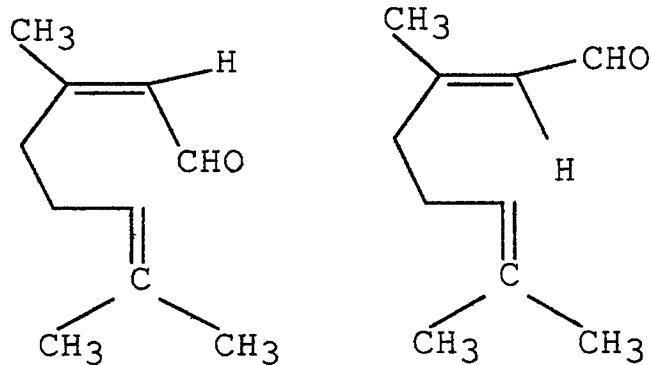
```

Gotoxy(05,21); Write('FEA / UNICAMP - 1995');
Gotoxy(5,24); Write('<ENTER>-PROSSEGUIR    <ESC>-DEIXAR PROGRAMA ');
resp:=RESPOSTA(#13,#27);
if not (voltar) then
  begin
    INICIALIZA; TELA;
    Repeat
      gotoxy(5,2); write('OPCOES DE TRABALHO ');
      opcao_menu[1]:='ARQUIVOS';
      opcao_menu[2]:='CALCULOS';
      gotoxy(5,24); write('<ENTER>-SELECIONAR    <CTRL-END>-SAIR');
      JANELA(4,5,25,11,4);
      item := FAZ_MENU(2,1,5,20,4);
      window(1,1,80,25);
      if not ( (voltar) or (saida) ) then
        begin
          Case item Of
            1: MANIPULACAO_ARQUIVO;
            2: begin
                  calcfase:=1; CALCULOS;
                end;
          End;
          end else voltar:=false;
        Until (saida) ;
      end;
      textbackground(0); clrscr;
    End;
  )
  (***** FIM DO PROGRAMA
  *****)
BEGIN
  MENU_PRINCIPAL;
END.

```

# **ANEXO A – FÓRMULAS ESTRUTURAIS**

## CITRAL (Neral+Geranial)



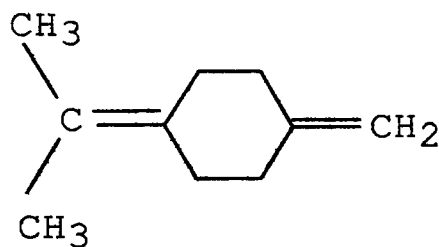
| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 3          |
| >C=              | 2          |
| >CH <sub>2</sub> | 2          |
| =CH-             | 2          |
| -CHO             | 1          |

Fórmula - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O  
T<sub>c</sub> = 682,73 K

Peso Molecular - 152,23  
ω = 0,644

T<sub>b</sub> = 501,15    P<sub>c</sub> = 24,86 bar

## MIRCENO



| GRUPOS             | QUANTIDADE |
|--------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub>   | 2          |
| =CH <sub>2</sub>   | 1          |
| =C<                | 3          |
| -CH <sub>2</sub> - | 4          |

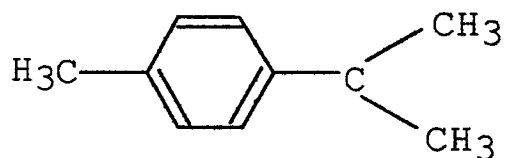
Fórmula - C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>

Peso Molecular = 136,24  
T<sub>c</sub> = 689,58 K

T<sub>b</sub> = 440,81 K  
ω = 0,625

P<sub>c</sub> = 27,88 bar

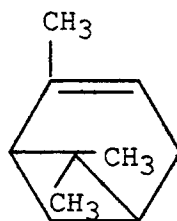
## p-CIMENO



| GRUPOS                      | QUANTIDADE |
|-----------------------------|------------|
| C                           | 01         |
| CH – CH <sub>2</sub> (anel) | 03         |
| CH <sub>3</sub>             | 03         |

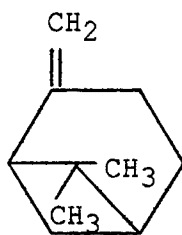
Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>      Peso Molecular = 134,22      T<sub>b</sub> = 449,00 K      P<sub>C</sub> = 28,13 bar  
                                          T<sub>C</sub> = 651,08 K      ω = 0,374

## α-PINENO



| GRUPOS             | QUANTIDADE |
|--------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub>   | 3          |
| -CH <sub>2</sub> - | 2          |
| =CH-               | 3          |
| >C<                | 2          |

Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>      Peso Molecular = 136,23      T<sub>b</sub> = 428,80 K      P<sub>C</sub> = 29,39 bar  
                                          T<sub>C</sub> = 632,10 K      ω = 0,32

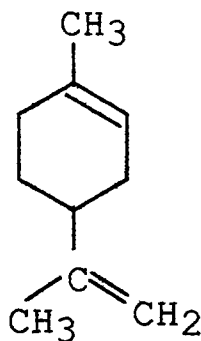
$\beta$ -PINENO

| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 2          |
| =CH <sub>2</sub> | 4          |
| =CH-             | 1          |
| >C<              | 1          |

Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>      Peso Molecular = 136,23      T<sub>b</sub> = 438,30 K  
                                          T<sub>c</sub> = 646,13 K                               $\omega$  = 0,32

P<sub>c</sub> = 29,24 bar

## D-LIMONENO

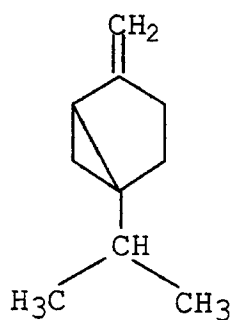


| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 2          |
| -CH <sub>2</sub> | 3          |
| =CH <sub>2</sub> | 1          |
| =CH-             | 2          |
| >C<              | 2          |

Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>      Peso Molecular = 136,23      T<sub>b</sub> = 450,60 K  
                                          T<sub>c</sub> = 650,38 K                               $\omega$  = 0,39

P<sub>c</sub> = 27,87 bar

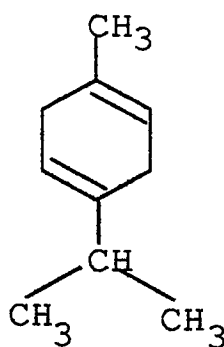
## SABINENO



| GRUPOS          | QUANTIDADE |
|-----------------|------------|
| CH <sub>3</sub> | 2          |
| CH <sub>2</sub> | 4          |
| CH              | 2          |
| C               | 2          |

Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>
 Peso Molecular = 280,12    T<sub>b</sub> = 498,26 K  
 T<sub>C</sub> = 638,05 K            ω = 0,348
P<sub>C</sub> = 28,58 bar

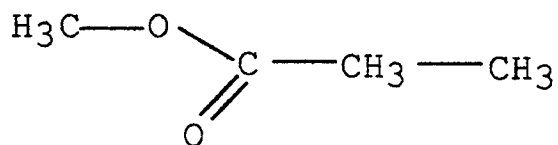
## γ-TERPINENO



| GRUPOS          | QUANTIDADE |
|-----------------|------------|
| CH <sub>3</sub> | 3          |
| CH <sub>2</sub> | 2          |
| CH              | 3          |
| C               | 2          |

Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>
 Peso Molecular = 280,12    T<sub>b</sub> = 456,15 K  
 T<sub>C</sub> = 658,97 K            ω = 0,376
P<sub>C</sub> = 27,14 bar

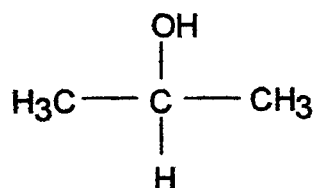
## METIL-PROPANOATO



| GRUPOS          | QUANTIDADE |
|-----------------|------------|
| CH <sub>3</sub> | 2          |
| CH <sub>2</sub> | 1          |
| C=O             | 1          |
| O               | 1          |

Fórmula – C<sub>4</sub>O<sub>2</sub>H<sub>8</sub>    Peso Molecular = 88,08    T<sub>b</sub> = 352,60 K    P<sub>C</sub> = 40,04 bar  
 T<sub>C</sub> = 530,60 K    ω = 0,353

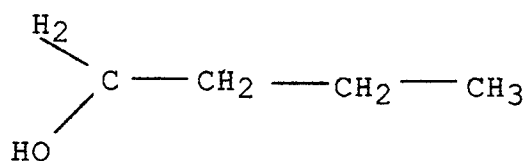
## 2-PROPANOL



| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 2          |
| -CH              | 1          |
| -OH              | 1          |

Fórmula – C<sub>3</sub>O<sub>1</sub>H<sub>7</sub>    Peso Molecular = 59,08    T<sub>b</sub> = 355,41 K    P<sub>C</sub> = 47,64 bar  
 T<sub>C</sub> = 508,31 K    ω = 0,6689

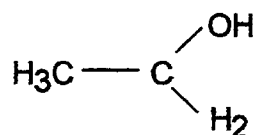
## n-BUTANOL



| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 1          |
| -CH <sub>2</sub> | 3          |
| -OH              | 1          |

Fórmula – C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O    Peso Molecular = 74,02    T<sub>b</sub> = 390,81 K    P<sub>C</sub> = 44,13 bar  
 T<sub>C</sub> = 562,93 K    ω = 0,59

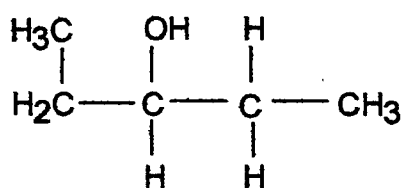
## ETANOL



| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 1          |
| -CH <sub>2</sub> | 1          |
| -OH              | 1          |

Fórmula – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O    Peso Molecular = 56,04    T<sub>b</sub> = 351,44 K    P<sub>C</sub> = 63,84 bar  
 T<sub>C</sub> = 512,25 K    ω = 0,6371

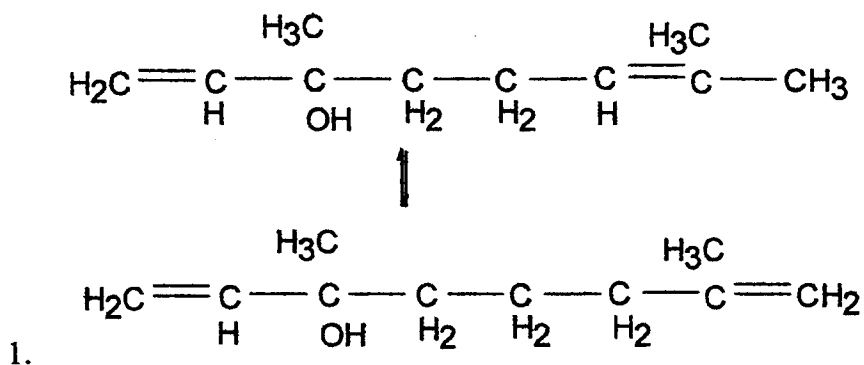
## 1-METIL 2-BUTANOL



| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 1          |
| -CH <sub>2</sub> | 3          |
| -OH              | 1          |

Fórmula – C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O    Peso Molecular = 88,05    T<sub>b</sub> = 390,81 K    P<sub>C</sub> = 44,13 bar  
 T<sub>C</sub> = 562,93 K    ω = 0,59

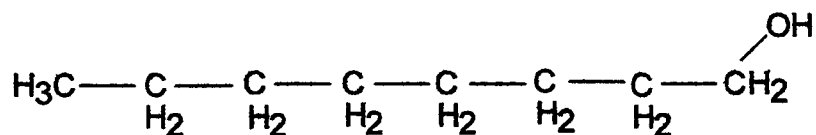
## LINALOL



| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 2          |
| -CH <sub>2</sub> | 5          |
| -CH              | 1          |
| -C               | 2          |
| -OH              | 1          |

Fórmula – C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O    Peso Molecular = 154,12    T<sub>b</sub> = 471,15 K    P<sub>C</sub> = 26,62 bar  
T<sub>C</sub> = 653,46 K    ω = 0,572

## n-OCTANOL



| GRUPOS           | QUANTIDADE |
|------------------|------------|
| -CH <sub>3</sub> | 1          |
| -CH <sub>2</sub> | 7          |
| -OH              | 1          |

Fórmula – C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O    Peso Molecular = 130,15    T<sub>b</sub> = 420,81 K    P<sub>C</sub> = 44,13 bar  
T<sub>C</sub> = 562,93 K    ω = 0,658

**ANEXO B -**  
**MÉTODO SIMPLEX MODIFICADO**

O método SIMPLEX, modificado por Nelder & Mead (1965), foi o procedimento de minimização empregado para encontrar os parâmetros de interação binária. O SIMPLEX consiste no método básico com operações de reflexão, contração e expansão. Considera-se inicialmente, a minimização de uma função de  $n$  variáveis, sem restrições.  $P_0, P_1, P_2, \dots, P_n$  são os  $(n+1)$  pontos no espaço  $n$ -dimensional definindo o que se conhece por “simplex”.

Escrevendo  $y_i$  como sendo o valor da função em  $P_i$  e definindo  $h$  como sufixo que designa que:

$$y_h = \max(y_i) \quad (4.23)$$

e o sufixo  $l$  de modo que

$$y_l = \min(y_i) \quad (4.24)$$

Definindo  $\bar{P}$  como centróide dos pontos onde  $i \neq h$ , e com  $[P_i P_j]$  para a distância de  $P_i$  a  $P_j$ . A cada estágio no processo  $P_h$  é substituído por um novo ponto; sendo utilizadas três operações - reflexão, contração e expansão, que são definidas por:

- reflexão de  $P_h = P^*$ , e suas coordenadas

$$P^* = (1 + \alpha)\bar{P} - \alpha P_h \quad (4.25)$$

onde  $\alpha$  é uma constante positiva, o coeficiente de reflexão. Se  $y^*$  estiver entre  $y_h$  e  $y_l$ , então  $P_h$  é substituído por  $P^*$  e reiniciamos um novo SIMPLEX.

- se  $y^* < y_l$ , isto é, é produzido um novo mínimo, então faz-se a expansão de  $P^*$  a  $P^{**}$  pela relação

$$P^{**} = \gamma P^* + (1 - \gamma) \bar{P} \quad (4.26)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de expansão com valor entre 0 e 1, sendo definido como a distância  $[P^{**} \bar{P}]$  a  $[P \bar{P}]$ . Se  $y^{**} < y_h$ , substitui-se  $P_h$  por  $P^{**}$  e reiniciamos o processo; caso contrário, a expansão terá falhado e antes de reiniciar o processo, substituímos  $P_h$  por  $P^*$ .

- se na reflexão de  $P$  a  $P^*$  encontramos que  $y^* > y_i$  para todo  $i \neq h$  ( $y^*$  é máximo). então nos definimos um novo  $P_h$  na forma

$$P^{**} = \beta P_h + (1 - \beta) \bar{P} \quad (4.27)$$

onde o coeficiente de contração  $\beta$  é a distância  $[P^{**} \bar{P}]$  a  $[P \bar{P}]$ , com valor entre 0 e 1. Aceita-se então  $P^{**}$  no lugar de  $P_h$  e reinicia-se, caso contrário substitui-se  $P_1$  por  $(P_1 + P_h)/2$  e reinicia-se o processo.

O ponto final depende do critério usado no procedimento, ou seja comparando-se o erro padrão de  $y$ , na forma  $\sqrt{\{\sum (y_i - \bar{y})^2 / n\}}$  com um valor pré-determinado e o procedimento termina quando se atinge um valor abaixo deste. O sucesso do critério depende do SIMPLEX não tornar-se muito pequeno em relação à curvatura da superfície até o mínimo ter sido atingido.