

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

**MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES EM MISTURAS DE DIÓXIDO  
DE CARBONO SUPERCRÍTICO E COMPOSTOS PRESENTES  
EM PRODUTOS NATURAIS**

**Autor : Eng. Pedro Felipe Arce-Castillo**

**Orientador : Prof. Dr. Martín Aznar**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

**UNICAMP**  
**BIBLIOTECA CENTRAL**  
**SEÇÃO CIRCULANTE**

**Cidade Universitária “Zeferino Vaz”  
Campinas - São Paulo  
Abril – 2002**

UNIDADE Be  
Nº CHAMADA T/UNICAMP  
An 21 m  
V EX  
TOMBO BC/49625  
PROC 16-837102  
C D X  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 14/06/02  
Nº CPD

CM00169427-6

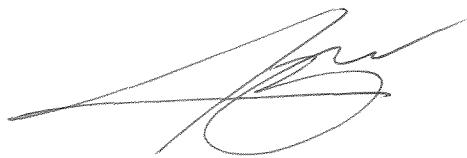
IB ID 245754

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Arce-Castillo, Pedro Felipe  
Ar21m Modelagem do equilíbrio de fases em misturas de dióxido de carbono supercrítico e compostos presentes em produtos naturais / Pedro Felipe Arce-Castillo.-- Campinas, SP: [s.n.], 2002.  
  
Orientador: Martín Aznar.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.  
  
1. Extração com fluido supercrítico. 2. Equilíbrio líquido-vapor. 3. Equação de estado. I. Aznar, Martín. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

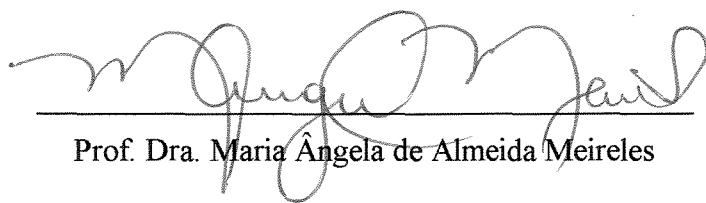
---

Dissertação de Mestrado defendida por Pedro Felipe Arce Castillo e aprovada em 19 de abril de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

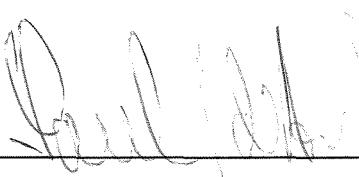


---

Prof. Dr. Martín Aznar



Prof. Dra. Maria Ângela de Almeida Meireles



---

Prof. Dr. Saul Gonçalves d'Ávila

h05900

---

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Martín Aznar

---

## **DEDICATÓRIA**

*A Deus, por permitir con que o bom fruto sempre caia perto do tronco!*

### *A minha família*

*À minha mãe, Tarcila, imagem de fé e coragem.  
A meu pai, Victor, inspirador da dedicação e perseverança.  
À Violeta, minha irmã. Ensinou-me a ter muita paciência.*

*À Lourdes, simplesmente pelo que representa em minha vida.*

---

## **AGRADECIMENTOS**

- Ao professor Dr. Martín Aznar, pela orientação, confiança, ajuda e seriedade demonstrada desde o começo de meu mestrado.
- Aos meus pais, a minha irmã pelo amor, carinho e apoio, sempre se preocupando de onde eles estejam.
- Ao professor e amigo Dr. José Valderrama, pelos conselhos e disponibilidade ao longo deste trabalho.
- Ao professor Dr. Milton Mori, por sua desinteresada ajuda em todo instante.
- Aos professores que integraram a banca examinadora: professora Dra. Maria Ângela de Almeida Meireles, professor Dr. Saul Gonçalves d'Ávila, pelas críticas e sugestões que proporcionaram um melhor trabalho.
- Aos meus colegas: Geormenny, Fânia, Evelyn, Milton e Rogério do Laboratório de Equilíbrio de Fases (LEF) pela excelente amizade, colaboração e o convívio amigável demonstrados em todo momento.
- Aos professores da Faculdade de Engenharia Química, sempre prontos a oferecer sua ajuda incondicional.
- Ao Centro de Información Tecnológica (La Serena - Chile) e aos amigos que trabalham nele, pela hospitalidade.
- A todos os colegas que estiveram envolvidos na realização deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro ao projeto, sem o qual nada disso seria possível.

---

.....o melhor que cada um consegue  
é sempre aquele que ele desconhece....  
Se não procura, também nunca achará...

Anônimo

---

## **TESE DE MESTRADO**

**AUTOR** : Pedro Felipe Arce Castillo  
**TÍTULO** : Modelagem do Equilíbrio de Fases em Misturas de Dióxido de Carbono Supercrítico e Compostos Presentes em Produtos Naturais  
**ORIENTADOR** : Prof. Dr. Martín Aznar  
Laboratório de Equilíbrio de Fases - DPQ - FEQ - UNICAMP

---

### **RESUMO**

A modelagem e simulação de processos de extração supercrítica requer uma boa predição das condições do equilíbrio entre fases, condições que determinam a maior concentração do líquido ou sólido (sóluto) a ser extraído pelo fluido supercrítico (solvente). O problema principal na modelagem dos sistemas que se encontram em processos de extração supercrítica é a grande diferença de tamanho (peso molecular) entre as substâncias envolvidas (sóluto e fluido supercrítico) e a baixa concentração do soluto no fluido supercrítico. Atualmente, as regras de mistura em uso não consideram de forma adequada o problema da grande assimetria; portanto, não permitem uma boa predição do equilíbrio entre fases.

É proposta uma regra de mistura (Regra Não Quadrática Generalizada) baseada nas regras de mistura clássicas de van der Waals, com modificações nos parâmetros de interação, tanto na constante de energia quanto na de volume. Um parâmetro de interação binário, dependente da concentração, é usado para estimar a constante de energia; outro parâmetro de interação binário, independente da concentração e com um efeito diferenciado sobre o componente mais pesado quando comparado ao fluido supercrítico, é usado para estimar a constante de volume. Este novo arranjo considera como casos particulares os modelos conhecidos de Panagiotopoulos-Reid e Adachi-Sugie, entre outros. A forma não quadrática generalizada proposta tem todas as boas características desses modelos, permitindo maior flexibilidade na correlação dos dados experimentais. Usou-se outra regra

---

de mistura, Regra de Kurihara-Tochigi-Kojima, a qual está baseada na parte residual da energia livre excedente à pressão infinita, atuando diretamente sobre a constante de energia da equação de estado. Os resultados obtidos com as duas regras de misturas citadas anteriormente são comparados com os resultados obtidos da regra modificada de Wong-Sandler e da regra convencional de van der Waals.

As regras de mistura descritas anteriormente, junto com as equações cúbicas de estado de Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e a equação cúbica de estado generalizada de Patel-Teja-Valderrama, são usadas para descrever o equilíbrio líquido-vapor e sólido-vapor em misturas assimétricas binárias ( $\text{CO}_2$  supercrítico + um componente pesado ou produto natural). Neste trabalho foram estimados os parâmetros de interação binários tanto para a modelagem do equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários:  $\text{CO}_2$  + limoneno, linalool, ac. láurico, ac. palmítico, ac. oléico, ac. linoleico, 2-metil-pentanol, 1-octanol, 1-decanol e  $\alpha$ -pineno, quanto para a modelagem do equilíbrio sólido-vapor dos sistemas binários:  $\text{CO}_2$  + naftaleno, 2,3-dimetilnaftaleno, 2,6-dimetilnaftaleno, fenantreno, antraceno,  $\beta$ -colesterol, cafeína,  $\beta$ -caroteno e capsicina.

A predição dos parâmetros de interação binários realiza-se usando um método modificado de Marquardt com uma função objetivo que contém a pressão de saturação e a concentração na fase gás para o equilíbrio líquido-vapor e apenas a concentração na fase gás para o equilíbrio sólido-vapor. As sub-rotinas computacionais foram escritas considerando a possibilidade de múltiplas soluções e consequentemente, a busca dos parâmetros ótimos realiza-se sob um amplio intervalo de soluções possíveis.

Os resultados (desvios na pressão e na fração molar na fase vapor para o ELV e apenas os desvios na fração molar na fase vapor para o ESV) indicam que as regras de mistura NQG e WS modificada permitem predizer melhor o comportamento dos sistemas binários estudados. A influencia das EDEs para uma mesma regra de mistura não é apreciável.

---

*Palavras-Chaves:* modelagem, fluido supercrítico, equilíbrio líquido-vapor, equilíbrio sólido-vapor, equação de estado, regra de mistura.

---

## **MASTER THESIS**

**AUTHOR** : Pedro Felipe Arce Castillo  
**TITLE** : Phase Equilibria Modeling of Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Compounds present in Natural Products  
**ADVISER** : Prof. Dr. Martín Aznar  
Phase Equilibria Laboratory - DPQ - FEQ - UNICAMP

---

### **ABSTRACT**

Modeling and simulation of supercritical extraction processes request a good prediction of conditions of phase equilibrium, conditions that determine the higher concentration of liquid or solid (solute) to be extracted by supercritical fluid (solvent). The main problem in modeling of systems found in supercritical extraction processes is the great size difference (molecular weights) between involved substances (solute and supercritical fluid) and low concentration of solute in supercritical fluid. Now, mixing rules in use don't consider of appropriate way the problem of great asymmetry, therefore don't allow a good prediction of phase equilibrium.

A mixing rule is proposed (Generalized Non Quadratic Rule), which is based on classic mixing rules of van der Waals, with modifications in the interaction parameters, as much in energy constant as in volume constant. A binary interaction parameter, dependent of concentration, is used to estimate energy constant; another binary interaction parameter, independent of concentration and with a differentiated effect on heavier component when compared with supercritical fluid, is used to estimate volume constant. This new arrangement considers as private cases well-known models of Panagiotopoulos-Reid and Adachi-Sugie among others. This generalized non quadratic form has all good characteristics of those models, allowing larger flexibility in correlating experimental data. Other mixing rule was used, Kurihara-Tochigi-Kojima Rule (based on the residual part of the excess free energy to infinite pressure), acting directly on energy constant of the state equation. Results obtained with the two mixing rules previously mentioned are compared

---

with obtained results of modified rule of Wong-Sandler and conventional rule of van der Waals.

The mixing rules described previously, joined with the Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson's cubic equations of state and the Patel-Teja-Valderrama generalized cubic equation of state, are used to describe liquid-vapor and solid-vapor equilibrium in asymmetric binary mixtures (supercritical CO<sub>2</sub> + heavy component or natural product). In this work were estimated the binary interaction parameters as much for the modeling of liquid-vapor equilibrium of binary systems: CO<sub>2</sub> + limonene, linalool, lauric acid, palmitic acid, oleic acid, linoleic acid, 2-methyl-pentanol, 1-octanol, 1-decanol and α-pinene, as for modeling of solid-vapor equilibrium of the binary systems: CO<sub>2</sub> + naphtalene, 2,3-dimethylnaphtalene, 2,6-dimethylnaphtalene, phenanthrene, anthracene, β-cholesterol, caffeine, β-carotene and capsaicin.

A Marquardt modified method with a objective function (saturation pressure and vapor phase concentration for liquid-vapor equilibrium and only vapor phase concentration for solid-vapor equilibrium) was used to predict binary interaction parameters. The computational subroutines were written considering the possibility of multiple solutions and consequently, the search of the optimum parameters was done on a large interval of possible solutions.

Results (deviations in pressure and molar fraction in vapor phase for ELV and only deviations in fraction molar in phase vapor for ESV) indicate that mixture rules: NQG and modified WS allow to predict better the behavior of studied binary systems. The influence of EDEs for a same mixture rule is not appreciable.

*Key-Words:* modeling, supercritical fluid, liquid-vapor equilibrium, solid-vapor equilibrium, equation of state, mixing rule.

---

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	viii
<b>ABSTRACT .....</b>	x
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	xiv
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	xv
<b>NOMENCLATURA .....</b>	xvii
<b>CAPÍTULO - I</b>	
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	1
1.1. Introdução .....	1
<b>CAPÍTULO - II</b>	
<b>FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS .....</b>	10
2.1. Critérios de Equilíbrio .....	10
2.2. Equilíbrio Líquido - Vapor .....	11
2.3. Equilíbrio Sólido - Vapor .....	13
<b>CAPÍTULO - III</b>	
<b>EQUILÍBRIO FLUIDO-FLUIDO EM EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA .....</b>	15
3.1. Equação de Estado .....	15
3.2. Equação de Estado de Patel - Teja - Valderrama .....	15
3.3. Relações entre as Equações Cúbicas de Estado : PTV, SRK e PR .....	17
3.4. Aplicações a Misturas .....	18
3.5. Regras de Mistura .....	20
3.6. Descrição das Regras de Mistura empregadas neste Trabalho .....	23
3.6.1. Regra clássica de mistura de Van der Waals .....	23
3.6.2. Regra de mistura Não Quadrática Generalizada .....	25
3.6.3. Regra de mistura de Kurihara-Tochigi-Kojima .....	27
3.6.4. Regra de mistura modificada de Wong-Sandler .....	29

---

## CAPITULO - IV

<b>PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO .....</b>	32
4.1. CO <sub>2</sub> : Fluido Supercrítico de Extração .....	32
4.2. Metodología .....	35
4.2.1. Predição do ELV a altas pressões .....	35
4.2.2. Predição do ESV a altas pressões .....	36
4.3. Estimação de Parâmetros .....	37
4.3.1. Aplicação do método modificado de Marquardt .....	38
4.3.2. Determinação do ótimo global .....	40

## CAPÍTULO - V

<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	43
5.1. Equilíbrio Líquido - Vapor .....	48
5.2. Equilíbrio Sólido - Vapor .....	82

## CAPÍTULO - VI

<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	110
-------------------------------------	-----

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	113
---	-----

<b>APÊNDICES .....</b>	127
------------------------	-----

<b>APÊNDICE A : Cálculo do Fator de Compressibilidade (Z) .....</b>	128
---	-----

<b>APÊNDICE B : Cálculo do Coeficiente de Fugacidade .....</b>	130
--	-----

<b>APÊNDICE C : Cálculo dos Parâmetros gerados pelas Regras de Misturas .....</b>	141
---	-----

<b>APÊNDICE D : Casos Especiais da Regra de Mistura Não Quadrática Generalizada .....</b>	147
---	-----

<b>APÊNDICE E : Fluxograma do Equilíbrio de Fases a Altas Pressões .....</b>	150
--	-----

<b>APÊNDICE F : Fórmulas Estruturais dos Compostos usados na Modelagem do ELV e ESV .....</b>	156
---	-----

<b>APÊNDICE G : Trabalhos Originados com os Resultados obtidos nesta Tese .....</b>	159
---	-----

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1. Ponto crítico e região supercrítica .....	33
Figura 4.2. Diagrama de Fases para um componente puro nas vizinhanças de seu ponto crítico .....	33
Figura 4.3. Algoritmo para a busca do ótimo global .....	42
Figura 5.1. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Limoneno (2) .....	52
Figura 5.2. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Linalool (2) .....	54
Figura 5.3. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Laúrico (2) .....	57
Figura 5.4. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Palmítico (2) .....	59
Figura 5.5. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Oleico (2) .....	62
Figura 5.6. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Linoleico (2) .....	64
Figura 5.7. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 2-Metil-1-Pentanol (2) .....	68
Figura 5.8. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) .....	70
Figura 5.9. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Decanol (2) .....	72
Figura 5.10. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - α-Pineno (2) .....	74
Figura 5.11. Solubilidade de Naftaleno (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	85
Figura 5.12. Solubilidade de 2,3-Dimetilnaftaleno (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	87
Figura 5.13. Solubilidade de 2,6-Dimetilnaftaleno (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	89
Figura 5.14. Solubilidade de Fenantreno (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	92
Figura 5.15. Solubilidade de Antraceno (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	94
Figura 5.16. Solubilidade de β-Colesterol (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	97
Figura 5.17. Solubilidade de Cafeína (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	99
Figura 5.18. Solubilidade de β-Caroteno (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	102
Figura 5.19. Solubilidade de Capsaicina (2) em CO <sub>2</sub> supercrítico (1) .....	104
Figura 5.20. Par 1, Par 2 e Par 3 ótimos obtidos com diferentes valores iniciais de Par1, Par2 e Par 3 (EDE: PTV, Regra de mistura: NQGM3) .....	109

---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Estudo da Extração Supercrítica durante os últimos anos .....	3
Tabela 1.2. Estudo da Modelagem do Equilíbrio entre Fases nos últimos anos .....	4
Tabela 1.3. Sistemas binários estudados na modelagem do ELV .....	7
Tabela 1.4. Sistemas binários estudados na modelagem do ESV .....	7
Tabela 3.1. Equação de Estado : Patel-Teja .....	16
Tabela 3.2. Equação de Estado Generalizada : Patel-Teja-Valderrama .....	17
Tabela 3.3. Valores de c, $\Omega_a$ , $\Omega_b$ , $\Omega_c$ e m na EDE generalizada .....	18
Tabela 3.4. Estudo das regras de misturas não-clássicas para EDE .....	21
Tabela 4.1. Alguns critérios usados na regressão dos dados experimentais no ELV.....	39
Tabela 5.1. Propriedades dos produtos naturais líquidos usados.....	44
Tabela 5.2. Propriedades do fluido supercrítico usado.....	44
Tabela 5.3. Propriedades dos produtos naturais sólidos usados.....	44
Tabela 5.4: Principais características dos sistemas binários usados no ELV.....	45
Tabela 5.5: Principais características dos sistemas binários usados no ESV.....	46
Tabela 5.6. Denominação dos parâmetros de interação nas tabelas de resultados .....	47
Tabela 5.7. Alguns resultados para a correlação do equilíbrio de fases apresentados na literatura por vários autores para sistemas no ELV e ESV usando CO <sub>2</sub> como fluido supercrítico (solvente) .....	49
Tabela 5.8. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Limoneno (2) a altas pressões .....	51
Tabela 5.9. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Linalool (2) a altas pressões .....	53
Tabela 5.10. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Laúrico (2) a altas pressões .....	56
Tabela 5.11. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Palmítico (2) a altas pressões .....	58
Tabela 5.12. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Oleico (2) a altas pressões .....	61
Tabela 5.13. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Ác. Linoleico (2) a altas pressões .....	63
Tabela 5.14. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 2-Metil-1-Pentanol (2) a altas pressões .....	67
Tabela 5.15. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) a altas pressões .....	69
Tabela 5.16. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Decanol (2) a altas pressões .....	71

---

---

Tabela 5.17. Resultados para o ELV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - α-Pineno (2) a altas pressões .....	73
Tabela 5.18. Desvios médios na pressão e na fração molar da fase vapor dos 10 sistemas binários no ELV para as regras de mistura estudadas neste trabalho .....	76
Tabela 5.19. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) (EDE: PR; Regra de Mistura: VDW) .....	78
Tabela 5.20. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol. (2). (EDE: PTV; Regra de Mistura: VDW) .....	78
Tabela 5.21. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2). (EDE: SRK, PTV e PR; Regra de Mistura: KTK - Redlich-Kister) .....	79
Tabela 5.22. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2). (EDE: SRK, PTV e PR; Regra de Mistura: WS modificada) .....	79
Tabela 5.23. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2). (EDE: SRK; Regra de Mistura : NQG) .....	80
Tabela 5.24. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2). (EDE: PTV; Regra de Mistura : NQG) .....	80
Tabela 5.25. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO <sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2). (EDE: PR; Regra de Mistura: NQG) .....	81
Tabela 5.26. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Naftaleno (2) a altas pressões .....	84
Tabela 5.27. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 2,3-DimetilNaftaleno (2) a altas pressões .....	86
Tabela 5.28. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - 2,6-DimetilNaftaleno (2) a altas pressões .....	88
Tabela 5.29. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Fenantreno (2) a altas pressões .....	91
Tabela 5.30. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Antraceno (2) a altas pressões .....	93
Tabela 5.31. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - β-Colesterol (2) a altas pressões .....	96
Tabela 5.32. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Cafeína (2) a altas pressões .....	98
Tabela 5.33. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - β-Caroteno (2) a altas pressões .....	101
Tabela 5.34. Resultados para o ESV para o sistema binário: CO <sub>2</sub> (1) - Capsaicina (2) a altas pressões .....	103
Tabela 5.35. Desvios médios na fração molar da fase vapor dos 9 sistemas binários no ESV para as regras de mistura estudadas neste trabalho .....	106
Tabela 5.36. Seleção de valores ótimos dos parâmetros de interação para a regra de mistura NQG para o sistema CO <sub>2</sub> (1) - capsaicina (2) .....	108

---

---

## NOMENCLATURA

### Abreviaturas

eq.	equação
EDE	equação de estado;
EDEs	equações de estado;
EFS	extração com fluido supercrítico;
ELV	equilíbrio líquido-vapor;
ESV	equilíbrio sólido-vapor;
FSC	fluido supercrítico;

### Siglas

AS	Adachi-Sugie;
KTK	Kurihara-Tochigi-Kojima;
LCVM	Linear Combination of Vidal and Michelsen
MKP	Mathias-Klotz- Prausnitz
PR	Peng-Robinson;
P-R	Panagiotopoulos-Reid;
PT	Patel-Teja;
PTV	Patel-Teja-Valderrama;
PVT	pressão-volume-temperatura;
NQG	Não Quadrática Generalizada;
RK	Redlich-Kwong;
SR	Schwartzentruber e Renon;
SRK	Soave-Redlich-Kwong;
SWV	Sandoval, Wilczek-Vera e Vera;
VDW	Van der Waals;
WS	Wong-Sandler.

### Latinas

a	parâmetro de energia;
A	parâmetro de energia (sem dimensão) ou energia livre de Helmholtz;
$\bar{a}$	parâmetro de energia, obtido com a regra de mistura;
$\bar{A}$	parâmetro de energia, obtido com a regra de mistura (sem dimensão);
b	parâmetro de volume;
B	parâmetro de volume (sem dimensão);
$\bar{b}$	parâmetro de volume, obtido com a regra de mistura;
$\bar{B}$	parâmetro de volume, obtido com a regra de mistura (sem dimensão);
c	parâmetro de volume;
C	parâmetro de volume (sem dimensão);
$\bar{c}$	parâmetro de volume, obtido com a regra de mistura;
$\bar{C}$	parâmetro de volume, obtido com a regra de mistura (sem dimensão);
d	parâmetro auxiliar usado na regra de mistura de WS;
D	parâmetro auxiliar usado na regra de mistura de WS (sem dimensão);
f	fugacidade;
G	energia livre de Gibbs;

---

h	parâmetro de interação binário;
k	parâmetro de interação binário;
l	parâmetro de interação binário;
m	parâmetro auxiliar (dependente de w ou $Z_C$ );
n	número de moles;
$n_C$	número de componentes;
N	número de dados experimentais;
P	pressão;
q	parâmetro auxiliar usado na regra de mistura de WS ou parâmetro na regra de mistura de WS proporcional ao área da molécula;
Q	parâmetro auxiliar usado na regra de mistura de WS (sem dimensão);
r	parâmetro na regra de mistura de WS proporcional ao volume da molécula;
R	constante geral dos gases ideais;
T	temperatura absoluta;
V	volume molar;
x	fração mol na fase líquida;
y	fração mol na fase vapor;
Z	fator de compressibilidade.

### Gregas

$\alpha$	parâmetro auxiliar de cálculo;
$\beta$	parâmetro auxiliar de cálculo;
$\phi$	coeficiente de fugacidade;
$\gamma$	coeficiente de atividade ou parâmetro na regra de mistura de PT;
$\eta$	parâmetro ajustável na regra de mistura de KTK;
$\lambda$	parâmetro de energia na regra de mistura de KTK;
$\mu$	potencial químico ou parâmetro na regra de mistura de KTK;
$\sigma$	parâmetro empírico ajustável na regra de mistura de NQG;
$\tau$	parâmetro na regra de mistura de KTK ou parâmetro do modelo UNIQUAC;
$\omega$	Fator acéntrico;
$\xi$	parâmetro na regra de mistura de KTK;
$\Theta$	parâmetro característico na regra de mistura de WS;
$\Omega$	parâmetro auxiliar (constante ou dependente de $Z_C$ ).

### Superescritos

E	excedente;
L	fase líquida;
res	residual;
S	fase sólida;
SAT	propriedade de saturação;
SC	fase supercrítica;
V	fase vapor;
I, II, ... $\pi$	fases;
$^\circ$	estado de referência;
$\infty$	infinito.

---

## Subscritos

a	referido ao parâmetro de energia;
b	referido ao parâmetro de volume ou bolha;
c	referido ao parâmetro de volume;
C	propriedade crítica;
i	componente i;
ij	relacionado aos componentes i e j;
j	componente j;
m	mistura;
R	propriedade reduzida;
$\infty$	infinito.

# CAPÍTULO - I

## INTRODUÇÃO

### 1. INTRODUÇÃO.

Nestes dias, a separação de componentes de misturas sólidas ou líquidas pode ser realizada por processos de extração com fluidos supercríticos, processo relativamente novo e com um grande potencial para seguir crescendo.

Em todo processo de extração com fluido supercrítico utiliza-se uma alta pressão. O termo “Alta Pressão” é relativo: em algumas áreas de tecnologia (pesquisa no espaço exterior) 1 mm Hg é uma alta pressão, enquanto que em outros (pesquisa de estado sólido) uma pressão de uns poucos centos de bar é considerada quase um vazio. No caso de fluidos puros, as pressões críticas mudam de 2,3 bar (para helio) até 1500 bar (para mercúrio). Então, o termo “Alta Pressão” é qualquer pressão suficientemente grande para que tenha um efeito apreciável sobre as propriedades termodinâmicas de todas as fases em consideração. No Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), uma alta pressão pode estar entre o intervalo de 20 até 1000 bar, dependendo do sistema e da temperatura (Prausnitz et al, 1999).

A importância técnica do comportamento das fases a alta pressão é conhecida há muito tempo. O estado supercrítico foi reportado pela primeira vez em 1822 por Gagniard de la Tour. Em 1879, Hannay e Hogart demonstraram que os fluidos supercríticos possuem uma força de solvatação excepcional. Apenas 100 anos depois, os processos de separação usando solventes supercríticos foram desenvolvidos tanto no laboratório quanto em escala industrial (Sihnonen et al, 1999).

A compreensão da aplicação quantitativa da termodinâmica, tal como o comportamento das fases, não foi possível até 1940. Nas últimas décadas, realizaram-se

significativos avanços na termodinâmica do equilíbrio de fases a alta pressão. Isto não teria sido possível sem um grande desenvolvimento computacional (Mühlbauer e Raal, 1995).

Os grandes avanços nesta área da termodinâmica aconteceram na última década. Realizaram-se estudos de possíveis aplicações industriais dos processos de extração com fluidos supercríticos, os quais oferecem algumas vantagens sobre os métodos clássicos de separação com extração de solventes ou destilação, particularmente nas áreas da industria alimentícia (café descafeinado), na industria da química fina, na industria dos cosméticos (extração de aromas e fragrâncias de alguns óleos essenciais), na industria da cerveja (extrato de lupulina a partir de frutos de lúpulo) e na industria do petróleo (purificação de combustíveis). Tais estudos são normalmente dirigidos na forma experimental em plantas piloto (Cesari et al., 1989), ainda que alguns deles já trabalham em escala industrial. Uma boa revisão na literatura destas aplicações é dada por Brennecke e Eckert (1989) e, mais recentemente, por McHugh e Krukonis (1994). O processo da extração supercrítica está baseado em cinco áreas principais de estudo: i) comportamento molecular, ii) propriedades de equilíbrio, iii) processos de separação, iv) propriedades de transporte, v) reações químicas e vi) Projeto, simulação, controle e otimização. A Tabela 1.1 resume alguns dos trabalhos importantes nestas seis áreas, durante os últimos anos.

Os primeiros esforços para modelar o comportamento de fases em sistemas com fluidos supercríticos foram feitos usando a equação do virial (Ewald et al., 1953), mas esses intentos não foram bem sucedidos e se obtiveram melhores resultados com o uso de equações cúbicas, como as de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) (Kurnik et al., 1981; Valderrama e Rojas, 1999). A Tabela 1.2 resume algumas das contribuições publicadas na literatura internacional no tema da modelagem do equilíbrio entre fases em vários sistemas líquido-vapor e sólido-vapor, nos últimos anos. Pode-se observar uma variada gama de aproximações, mas nenhum destes trabalhos constitui um estudo acabado do problema da modelagem do equilíbrio entre fases. Portanto, o tema ainda não está terminado e há espaço para pesquisar e contribuir ao conhecimento nesta área.

Os processos de separação com gases supercríticos, chamados Extração com Fluidos Supercríticos (EFS) são processos de extração que usam gases supercríticos como agentes de separação, do mesmo modo que outros processos, tais como a extração

Tabela 1.1. Estudo da Extração Supercrítica durante os últimos anos.

Área	Problema considerado	Referência
Comportamento Molecular.	Potenciais de Interação; Monte Carlo e Dinâmica Molecular; Raios-X e Difração de Nêutrons.	Valderrama et al (1994); Okayama et al. (1995); Nitta e Yoneya (1995); Shigeta et al. (1996); Shigeta e Nitta (1996); Sadus (1996); Smit (1996); Wallen et al. (1996); Fermeglia e Prich (1999).
Propriedades de Equilíbrio.	Equilíbrio Sólido-Vapor; Equilíbrio Líquido-Vapor; Equilíbrio Líq.-Líq.-Vapor; Estudos de Solubilidade.	Tochigi et al. (1986); Wells et al. (1990); Gangadhara e Mulhopadhyay (1990); Haan et al. (1990); Zou et al. (1990a); Yau et al. (1992); Iwai et al. (1996a); Yakoumis et al. (1996); Weng et al. (1994); De la Fuente et al. (1994); Zhong et al. (1998); Valderrama e Rojas (1999).
Processamento e Processos de Separação.	Produtos Naturais e Alimentos; Indústria Farmacêutica; Polímeros; Contaminantes de Solos; Materiais e Cristais Líquidos.	Schmitt e Reid (1986); Recasens et al. (1989); Cygnarowicz e Seider (1990); Sovová et al. (1995); Mendes et al. (1995); Robertson e Lester (1995); Macnaughton et al. (1996); Mira et al. (1996); Papilloud et al. (1996); Roy et al. (1996); Schneider et al. (1996); Sato et al. (1996); Tanida et al. (1996); Chrischooov et al. (1997); Barna et al. (1997); Meireles (1997); Reverchon (1997a); Sanz e Cocero-Alonso (1997); Anitescu e Tavlarides (1999); Rey e Cansell (1998); Stoldt e Brunner (1998); Mendes et al (1999); Mingotaud et al (2000).
Propriedades de Transporte.	Coeficientes de Difusão; Viscosidade; Condutividade Térmica.	Jiang et al. (1995); Lockemann e Schlünder (1995); Liu e Ruckenstein (1997); Higashi et al (1999)
Reações Químicas.	Isomerização e Alquilacões; Desulfurização Catalítica; Polimerização; Pirólisis; Efeitos dos Solventes e Cerâmicos; Síntesis de Materiais.	Tsao et al. (1992); Dillow et al. (1996); Clerq (1996); Arai e Adschari (1999); Cansell et al (1999); Ke et al (2001).
Projeto, Simulação, Controle e Otimização.	Produtos Naturais; Conservação da energia; Petróleo e produtos relacionados.	Cesari et al. (1989); Cygnarowicz e Seider (1989); Colussi et al. (1992); Ramchandran et al. (1992); Coelho (1994); Samyudia et al. (1996); Gani et al. (1997); Reverchon (1997b); Valderrama e Rojas (1997); Brunner (1998); Pietsch e Eggers (1999); Smith et al. (1999); Espinosa et al. (2000); Rudzinsky e Aminabhavi (2000); Fullana et al. (2000).

Tabela 1.2. Estudo da Modelagem do Equilíbrio entre Fases nos últimos anos.

Tipo de Equil.	Sistemas considerados	Modelos estudados	Referência
Líquido-Vapor	Inseticidas e Praguicidas Álcoois Superiores Órgânicos vários Ácidos Carboxílicos Ácidos Graxos Óleo de Girassol $\alpha$ -Pineno Alquenos, éteres e ácidos. $H_2S$ + Misturas de hidrocarbonetos	Soave-Redlich-Kwong + Huron-Vidal; Peng-Robinson e Patel-Teja + regras Panagiotopoulos-Reid; Peng-Robinson transl. + regras com $G^E$ ; Soave-Redlich-Kwong + regras de Van der Waals; Peng-Robinson + regras de Van der Waals e Panagiotopoulos-Reid; Soave-Redlich-Kwong com regras Van der Waals e $G^E$ ; Soave-Redlich-Kwong + regras de Kwak-Mansoori; Peng-Robinson + regra de LCVM (Linear Combination Vidal-Michelsen); Patel-Teja-Valderrama + regras de Van der Waals.	Kwak e Mansoori (1986); Yau et al. (1992); Pavlicek e Richter (1993); Weng et al. (1994); Yu et al. (1994); Brooks et al. (1996); Yakoumis et al. (1996); Chrischoov et al. (1997); Akgün et al. (1999); Valderrama e Rojas (1999); Valderrama et al. (1999a); Bamberger et al. (2000); Jaubert et al. (2000).
Líquido-Líquido-Vapor	Furfural + $H_2O$ + $CO_2$ n-alcanol + Tetradecano + $CO_2$ n-alcanol + n-alcano + $CO_2$	Peng-Robinson + regras de Van der Waals e Panagiotopoulos-Reid	Sako et al. (1995), Peters et al. (1995), Pöhler et al. (1996)
Sólido-Vapor	Microalgas Capsaicina $\beta$ -Caroteno Baunilha Ác. Fenilacético Ácidos Graxos Naftaleno Naftaleno+Fenantreno Penicilina V Quinina 2,6-2,7 Dimetilnaftaleno Antraceno+Fenantreno	Peng-Robinson + regras de Van der Waals; Peng-Robinson + regras de Van der Waals e Panagiotopoulos-Reid; Peng-Robinson + regras de Van der Waals; Virial e suas regras de mistura; Van der Waals, Virial, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson e regras Van der Waals.	Kosal e Holder (1987); Cygnowicz et al. (1990); Wells et al. (1990); Knez e Steiner (1992); Iwai et al. (1993); Vafai et al. (1993); Yao et al. (1994); Mendes et al. (1995); Iwai et al. (1996b); Liu e Nagahama (1996); Harvey (1997); Subra et al. (1997); Garnier et al. (1999).

líquido-líquido ou a absorção fazem uso de solventes líquidos. Nos processos de extração com fluidos supercríticos, o solvente é um componente supercrítico ou uma mistura de componentes supercríticos.

A extração se faz usando gases em condições de pressão e temperatura tais que apresentam características similares às dos líquidos, o que os confere propriedades extrativas especiais.

Existem duas características fundamentais da extração supercrítica que a diferenciam dos outros processos de extração:

- 1) Alta densidade do solvente gasoso (da ordem da do líquido) e
- 2) Alta compressibilidade (ou seja, a elevada variação da densidade do solvente com mudanças na pressão).

Esta particular variação da densidade do solvente oferece uma interessante alternativa à tradicional extração com líquidos (líquido-líquido ou sólido-líquido), já que mudando as condições de pressão e temperatura, pode-se realizar uma extração seletiva e eficiente de qualquer substância com o mesmo solvente supercrítico de extração. O processo de extração com fluidos supercríticos aumenta as possibilidades sobre os processos convencionais de separação (destilação, absorção e extração líquido-líquido) ao isolamento e purificação de componentes de baixa volatilidade. Além disso, permite a separação de componentes com propriedades similares se é usada a técnica em contracorrente. A temperatura é a chave num processo de extração com fluidos supercríticos e é determinada pela temperatura crítica do solvente e não, como é o caso na destilação, pela transição líquido-vapor da mistura de alimentação. Em comparação à extração líquido-líquido, a extração com fluidos supercríticos facilita grandemente a operação de uma coluna de separação do tipo de duas cascatas, aplicadas à zona de esgotamento e enriquecimento. Isto geralmente produz um problema na extração líquido-líquido, onde uma região de duas fases só pode-se conseguir com o uso de um segundo solvente. Todas estas possibilidades permitem que a extração com fluidos supercríticos possa operar a temperaturas muitas moderadas e como alternativa para separações dificeis (Brunner, 1998).

Neste trabalho, propõe-se estudar a flexibilidade na correlação dos dados experimentais de uma regra de mistura, Não Quadrática Generalizada (NQG) baseada nas regras de mistura clássicas de VDW (Van der Waals), com modificações nos parâmetros: “a” (constante de energia) e “b” (constante de volume). Um parâmetro de interação binário,  $k_{ij}$ , dependente da concentração, é usado para estimar o parâmetro “a”; outro parâmetro de interação binário,  $l_{ij}$ , independente da concentração e o com um efeito diferenciado sobre o

componente mais pesado quando comparado ao fluido supercrítico, é usado para estimar o parâmetro “b”. Este novo arranjo é geral e tem como casos particulares os modelos conhecidos de P-R (Panagiotopoulos e Reid, 1985), AS (Adachi e Sugie, 1986), SWV (Sandoval et al, 1989) e SR (Schwartzentruber e Renon, 1989) entre outros. A forma não quadrática generalizada proposta tem maior flexibilidade na correlação dos dados experimentais. Os desvios percentuais na pressão e na fração molar na fase gasosa para o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), e a fração molar na fase gasosa para o Equilíbrio Sólido-Vapor (ESV), calculados com esta regra de mistura, são comparados com os desvios percentuais gerados pelas regras de misturas baseadas na energia livre de Gibbs (regra de Kurihara-Tochigi-Kojima, KTK, Kurihara et al., 1987, e regra modificada de Wong-Sandler, WS, Wong e Sandler, 1992; Valderrama et al., 1999a), assim como a regra convencional de VDW (van der Waals, 1873). As regras de mistura apresentadas anteriormente, junto com as equações cúbicas de estado de Soave-Redlich-Kwong, SRK (Redlich e Kwong, 1949; Soave, 1972), Peng-Robinson, PR (Peng e Robinson, 1976), e a equação cúbica de estado generalizada de Patel-Teja-Valderrama, PTV (Patel e Teja, 1982; Valderrama, 1990), são usadas para descrever o ELV e o ESV em misturas assimétricas binárias ( $\text{CO}_2$  supercrítico + componente pesado ou produto natural). São apresentados aqui os parâmetros de interação binários para a modelagem dos sistemas binários no ELV (Tabela 1.3) e no ESV (Tabela 1.4).

A predição dos parâmetros realiza-se usando um método modificado de Marquardt (Reilly, 1972) com uma função objetivo que contem a pressão de saturação e a concentração na fase vapor no ELV e apenas a concentração na fase vapor no ESV. As subrotinas computacionais foram escritas considerando a possibilidade de múltiplas soluções e consequentemente, a busca dos parâmetros ótimos realiza-se sob um amplio intervalo de soluções possíveis.

O Capítulo II apresenta os fundamentos termodinâmicos que definem os critérios de equilíbrio entre as fases líquido-vapor (abordagem phi-phi) e sólido-vapor (abordagem gamma-phi).

O Capítulo III apresenta as relações matemáticas que relacionam os dados PVT, representadas pelas EDEs cúbicas. Apresentam-se as características da EDE generalizada proposta: a EDE PTV e sua relação com as EDEs SRK e PR. Neste capítulo apresentam-se

também as regras de mistura utilizadas neste trabalho: VDW, KTK, NQG e WS modificada.

Tabela 1.3. Sistemas binários estudados na modelagem do ELV.

CO <sub>2</sub> +	Temperatura (K)	Referência
Ácido Oleico	313,00 ; 333,00	Zou et al. (1990a)
Ácido Linoleico	313,00 ; 333,00	Zou et al. (1990a)
Limoneno	313,20; 323,20; 333,20	Iwai et al. (1996a)
Linalool	313,20 ; 323,20 ; 333,20	Iwai et al. (1994)
Ácido Laúrico	373,20 ; 423,20 ; 473,20	Yau et al. (1992)
Ácido Palmítico	373,20 ; 423,20 ; 473,20	Yau et al. (1992)
2-Metil-1-Pentanol	348,15 ; 403,15 ; 453,15	Weng et al. (1994)
1-Octanol	403,15 ; 453,15	Weng et al. (1994)
1-Decanol	348,15 ; 403,15 ; 453,15	Weng et al. (1994)
α-Pinene	313,15 ; 323,15 ; 328,15	Pavlicek e Richter (1993)

Tabela 1.4. Sistemas binários estudados na modelagem do ESV.

CO <sub>2</sub> +	Temperatura (K)	Referência
Naftaleno	308,15 ; 313,15 ; 318,15	Mendes et al. (1995)
2,3-DimetilNaftaleno	308,00 ; 318,00 ; 328,00	Kurnik et al (1981)
2,6-DimetilNaftaleno	308,00 ; 318,00 ; 328,00	Kurnik et al (1981)
Fenantreno	318,00 ; 328,00 ; 338,00	Kurnik et al (1981)
Antraceno	303,15 ; 323,15 ; 343,15	Johnston et al (1982)
Cafeína	313,00 ; 333,00 ; 353,00	Johannsen e Brunner (1994)
β-Colesterol	313,15 ; 323,15 ; 333,15	Yun et al. (1991)
Capsaicina	298,00 ; 313,00 ; 333,00	Knez e Steiner (1992)
β-Caroteno	320,00 ; 330,00 ; 340,00	Subra et al (1997)

O Capítulo IV apresenta as metodologias desenvolvidas para predizer o equilíbrio de fases a alta pressão entre as fases líquido-vapor e sólido-vapor. Este capítulo apresenta também a estratégia adotada para estimar os parâmetros de interação binários usando o método modificado de Marquardt na busca do ótimo global.

No Capítulo V, a partir dos dados experimentais, apresenta-se a modelagem do ELV e do ESV das misturas assimétricas binárias (CO<sub>2</sub> supercrítico + produto natural)

através das EDEs e as regras de misturas. Os resultados apresentados correspondem aos ótimos globais em cada caso.

O Capítulo VI apresenta as conclusões gerais e as sugestões feitas para futuros trabalhos.

O Apêndice A apresenta o cálculo do fator de compressibilidade a partir da EDE generalizada PTV.

O Apêndice B apresenta o desenvolvimento para obter o coeficiente de fugacidade do componente i a partir da EDE generalizada PTV. Este coeficiente de fugacidade é obtido em função da variação do produto do número de moles totais e dos parâmetros da EDE generalizada PTV ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) com a variação do número de moles do componente i.

No Apêndice C, segundo a regra de mistura especificada, calcula-se a variação do produto do número de moles totais e dos parâmetros da EDE generalizada PTV ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) com a variação do número de moles do componente i.

O Apêndice D apresenta os casos especiais da regra de mistura Não quadrática Generalizada.

O Apêndice E apresenta os fluxogramas projetados para a modelagem do ELV e ESV a altas pressões. Além disso, apresenta-se o algoritmo para calcular o ótimo global pelo método modificado de Marquardt.

As fórmulas estruturais dos compostos presentes em produtos naturais que foram usadas neste trabalho para a modelagem do ELV e ESV são apresentadas no Apêndice F.

No Apêndice G, apresentam-se os trabalhos que foram feitos com os resultados obtidos durante a realização desta tese, os quais são:

1. J.O. Valderrama, C. López y P.F. Arce. *Reglas de Mezcla en Ecuaciones de Estado aplicadas a mezclas que contienen un Fluido Supercrítico*. Información Tecnológica, v. 11, n. 2, p. 101-108, 2000.
2. P.F. Arce, M. Aznar and J.O. Valderrama. *Correlation of Supercritical Extraction of Natural Products with Equation-of- State + Mixing Rule Models*. 3rd Mercosur

Congress on Process System Engineering and 1st Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER 2001, Santa Fe, Argentina, September - 2001.

3. J.O. Valderrama, D. Vargas, P.F. Arce and M. Aznar. *A General Non Quadratic Mixing Rule and its Applications to Mixtures which contain a Supercritical Fluid*. 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, September - 2001.
4. J.O. Valderrama, P.F. Arce, M. Aznar y J. de la Fuente. *Solubility of Capsaicin in Supercritical Carbon Dioxide*. 5to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP 2001. Campos do Jordão, SP, Brasil, Octubre - 2001.
5. P.F. Arce, M. Aznar and J.O. Valderrama. *Prediction of the solubility of solids in supercritical CO<sub>2</sub> with a Non Quadratic Generalized mixing rule for cubic equations of state*. 5to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP 2001. Campos do Jordão, SP, Brasil, Octubre - 2001.
6. P.F. Arce, M. Aznar, M. Mori y J.O. Valderrama. *Simulación de una Planta de Extracción Supercrítica usando el Simulador de Procesos CHEMCAD*. 5to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP 2001. Campos do Jordão, SP, Brasil, Octubre – 2001.
7. J.O. Valderrama, A.A. Silva y P.F. Arce. *Reglas de Mezcla No-Cuadráticas en la Ecuación de Estado de Peng y Robinson Aplicadas a Mezclas contenido Dióxido de Carbono Supercrítico*. Información Tecnológica, v. 13, n. 2, p. 1-10, 2002.

Outros trabalhos estão submetidos para publicação:

8. J.O. Valderrama , Arce P.F. and Aznar M. *Mixing Rules in Cubic Equations of State for Mixtures containing Supercritical Carbon Dioxide*. enviado 03-Janeiro-2002 ao periódico: Journal of Supercritical of Fluids.
9. J.O. Valderrama, Arce P.F. and Aznar M. *Modelado del Equilibrio entre Fases para Procesos de Separación mediante Extracción Supercrítica*. enviado 03-Janeiro-2002 ao periódico: Ingeniería Química (España).

## CAPÍTULO - II

### FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

Modell e Reid (1983) definem equilíbrio como uma palavra que denota uma condição estática, a ausência de qualquer tendência à mudança num balanço macroscópico. Desta forma, o estado de equilíbrio termodinâmico é definido como uma condição limite, em direção à qual todos os sistemas tendem a evoluir. Neste estado, nenhuma propriedade do sistema varia com o tempo.

#### 2.1. CRITÉRIOS DE EQUILÍBRIO

Existem vários critérios que podem ser adotados para se determinar a condição de equilíbrio de um sistema, e estão baseados na condição de minimização da função termodinâmica característica do processo. Como os processos a temperatura e pressão são os de maior interesse nos sistemas termodinâmicos, o critério baseado na energia livre de Gibbs é o mais utilizado nos cálculos de equilíbrio de fase.

Assim, deduz-se a partir das relações termodinâmicas para sistemas fechados que todos os processos irreversíveis que ocorrem a temperatura e pressão constante, desenvolvem-se de modo a provocar a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema, ou seja,

$$(dG')_{T,P} \leq 0 \quad (2.1)$$

A condição de mínimo da energia livre de Gibbs é uma condição necessária e suficiente para garantir o estado de equilíbrio e estabilidade do sistema; entretanto, a igualdade da eq. (2.1) é uma condição necessária, mas não suficiente, pois não distingue entre um máximo, mínimo ou ponto de inflexão (Sørensen et al, 1979).

Da condição da eq. (2.1) e considerando apenas a igualdade (processo reversível), surgem expressões de equilíbrio térmico, mecânico e químico, utilizados nos cálculos de equilíbrio, ao longo do número total de fases  $\pi$  presentes no equilíbrio.

$$\text{Equilíbrio térmico} \rightarrow \rightarrow T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (2.2a)$$

$$\text{Equilíbrio mecânico} \rightarrow \rightarrow P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2.2b)$$

$$\text{Equilíbrio químico} \rightarrow \rightarrow \mu^I = \mu^{II} = \dots = \mu^\pi \quad (2.2c)$$

Como o potencial químico é uma quantidade eminentemente abstrata, pode-se relacionar a quantidades fisicamente mensuráveis, tais como temperatura, pressão e composição através do conceito de fugacidade introduzido por Lewis (Prausnitz et al., 1999). Desta forma, para um processo isotérmico, a variação de potencial químico de qualquer componente em qualquer sistema, sólido, líquido ou gasoso, puro ou mistura, ideal ou não, é definido como,

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (2.3)$$

Assim, a igualdade entre os potenciais químicos (eq. 2.2c) utilizados para o cálculo de equilíbrio pode-se expressar através da igualdade de fugacidades, logo:

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^\pi \quad (2.4)$$

## 2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Diversos procedimentos para predizer a modelagem do ELV a alta pressão foram propostos na literatura (McHugh e Krukonis, 1994). A designação de vapor será usada como sinônimo para o fluido supercrítico. A seguinte relação termodinâmica ou suas relações equivalentes em termos de potencial químico, deve ser satisfeita para as duas fases no equilíbrio:

$$f_i^V(T, P, y_i) = f_i^L(T, P, x_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_C \quad (2.5)$$

O método termodinâmico, mais direto em termos computacionais para calcular o comportamento de fases a alta pressão, é usar uma equação de estado (EDE) para modelar

tanto a fase líquida quanto a fase vapor (abordagem phi-phi). Com esta abordagem, a fugacidade em cada fase pode-se escrever como:

$$\begin{aligned} f_i^L(T, P, x_i) &= x_i \phi_i^L P \\ f_i^V(T, P, y_i) &= y_i \phi_i^V P \end{aligned} \quad (2.6)$$

Os coeficientes de fugacidade para a fase líquida e vapor são calculados da relação termodinâmica exata (Prausnitz, 1969):

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^L}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left( \frac{PV^V}{RT} \right) \quad (2.7a)$$

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left( \frac{PV^L}{RT} \right) \quad (2.7b)$$

Para calcular ambos coeficientes de fugacidade, emprega-se uma EDE, a qual determina a forma analítica de  $(\partial P / \partial n_i)_{T, V, n_{i \neq j}}$ . Se a lei de gás ideal é usada na eq. (2.7a ou 2.7b), deduz-se diretamente que o coeficiente de fugacidade será 1.0. É tentador usar uma equação virial fundamentalmente rigorosa para calcular os coeficientes de fugacidade; no entanto, na prática isto não se faz por que não é possível calcular com precisão o valor real para os coeficientes viriais de terceira ordem e de ordens mais elevadas necessários para obter uma adequada representação das propriedades Pressão-Volume-Temperatura (PVT) de uma substância a alta pressão. Por outro lado, em muitos casos, o comportamento de fases a alta pressão pode-se representar razoavelmente com uma EDE empírica, mesmo quando os componentes na mistura tenham uma diferença substancial em suas forças moleculares, tamanho, estrutura ou forma.

Outra abordagem é a abordagem gamma-phi para predizer o ELV, que calcula a fugacidade de cada componente na fase vapor com uma EDE e a fugacidade na fase líquida mediante a introdução de um coeficiente de atividade e um estado de referência (eq. 2.8).

$$\begin{aligned} f_i^L(T, P, x_i) &= x_i \gamma_i \phi_i^{SAT} P_i^{SAT} \exp \left[ \frac{V_i^L (P - P_i^{SAT})}{RT} \right] \\ f_i^V(T, P, y_i) &= y_i \phi_i^V P \end{aligned} \quad (2.8)$$

O cálculo dos coeficientes de atividade para a fase líquida está baseado nos diversos modelos propostos para o cálculo da energia livre de Gibbs excedente. Entre as mais importantes destacam-se os baseados na Teoria de Soluções Regulares (Hildebrand, 1929; Hildebrand, 1947, Scatchard, 1949) e aqueles baseados no conceito da composição local: Wilson (Wilson, 1964a), NRTL (Renon e Prausnitz, 1968) e UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975).

No entanto, a abordagem gamma-phi não é aplicável ao equilíbrio entre fases com fluidos supercríticos por ser modelos não homogêneos, ou seja, tratam em forma diferente cada fase. Por tanto, não podem representar em forma contínua as transformações na região crítica. Além disso, não trabalham bem a altas pressões.

### 2.3. EQUILÍBRIO SÓLIDO-VAPOR

Um dos efeitos mais dramáticos da extração supercrítica é o notável acréscimo de solubilidade num fluido que experimentam certos sólidos quando o fluido, que se encontra a temperatura algo superior à temperatura crítica, vai da região de pressões subcríticas a supercríticas. A condição de equilíbrio entre um componente sólido e um fluido supercrítico pode-se propor em base ao critério de isofugacidade (eq. 2.4):

$$f_i^{SC} = f_i^S \quad i = 1, 2, 3, \dots, n_C \quad (2.9)$$

Para o equilíbrio sólido-solvente FSC (Fluido Supercrítico), a fugacidade do componente *i* na fase do solvente FSC é calculada na forma da eq. (2.6), ou seja:

$$f_i^{SC}_{(T,P,y_i)} = y_i \phi_i^{SC} P \quad (2.10)$$

Para determinar a fugacidade na fase sólida, utiliza-se uma expressão diferente. Geralmente, a fase sólida é modelada como uma fase isolada, especialmente se o sólido é cristalino; assim, a fugacidade do componente *i* como uma fase sólida e isolada, é:

$$f_i^S_{(T,P)} = P_i^{sat}(T) \cdot \phi_i^{sat}(T) \cdot \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P \frac{V_i^S}{dP} dP\right) \quad (2.11)$$

onde o termo exponencial é o fator de correção de Poynting para a fugacidade do sólido puro. O volume molar do sólido cristalino usualmente fica constante às pressões de até 1000 bar; assim, o termo exponencial na eq. (2.11) se reduz ao seguinte termo:

$$\exp\left[\frac{V_i^S(P - P_i^{SAT})}{RT}\right] \quad (2.12)$$

O coeficiente de fugacidade  $\phi_i^{sat}$  é o termo para a correção de pressões altas de saturação, e pode-se assumir como 1.0, já que a pressão de saturação do sólido cristalino é normalmente menor que 1 bar. A expressão para a solubilidade de sólidos pesados não voláteis num solvente supercrítico, obtém-se das eqs. (2.9) e (2.10) e das simplificações anotadas anteriormente,

$$y_i = \frac{P_{i(T)}^{SAT} \exp\left[\left(P - P_{i(T)}^{SAT}\right)V_i^S\right]}{\phi_i^{SC} P} \quad (2.13)$$

O coeficiente de fugacidade do sólido pesado na fase SC é a variável chave que conduz ao aumento da solubilidade do sólido quando o gás é comprimido para a região crítica.

## CAPÍTULO - III

### EQUILÍBRIO FLUIDO – FLUIDO EM EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Existem dois aspectos dos fluidos supercríticos que os fazem particularmente difíceis de modelar: a proximidade ao ponto crítico e a grande assimetria dos componentes que participam no processo. Em consequência, os modelos devem ter a capacidade de prever propriedades PVT típicas de uma EDE e regras de mistura flexíveis para a descrição de interações polares e não polares.

#### 3.1. EQUAÇÃO DE ESTADO

O método mais usado na atualidade para a predição do equilíbrio entre fases em sistemas com fluidos supercríticos é a aplicação de uma EDE (Wei e Sadus, 2000). Entre as muitas EDEs disponíveis hoje em dia, tem-se as equações cúbicas, derivadas da equação de van der Waals, tais como a SRK (Redlich e Kwong, 1949; Soave, 1972), PR (Peng e Robinson, 1976) e a PTV (Patel e Teja, 1982; Valderrama, 1990), entre outras. Elas combinam a simplicidade e a precisão requeridas para a boa predição e correlação das propriedades dos fluidos, em particular de equilíbrio entre fases. Estas equações obedecem a uma forma geral que pode-se escrever como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)} \quad (3.1)$$

#### 3.2. EQUAÇÃO DE ESTADO DE PATEL-TEJA-VALDERRAMA (PTV)

Patel e Teja (1982) propuseram uma equação de estado, EDE PT, a qual fornece uma boa representação do ELV para várias misturas. Esta EDE contém dois parâmetros empíricos ajustáveis, os quais podem-se calcular usando dados de pressão de vapor de componentes puros. Patel e Teja reportaram valores para estes parâmetros para 34 substâncias. Mais adiante, Georgeton et al (1986) recalcularam estes parâmetros,

fornecendo os valores para mais de 29 substâncias. Patel e Teja correlacionaram os dois parâmetros empíricos em termos do fator acéntrico. No entanto, estas correlações são válidas somente para fluidos não polares. Valderrama e Cisternas (1986) correlacionaram os parâmetros na EDE PT em termos do fator de compressibilidade crítica. Por tanto, as correlações não são de aplicação geral (Valderrama, 1988). Outro problema com a EDE PT é a introdução de uma complexidade matemática adicional, a qual não está presente em outras EDEs comuns tal como a SRK (Soave, 1972) ou PR (Peng e Robinson, 1976). Este problema é a solução de uma equação cúbica adicional para um dos três parâmetros da EDE PT. A Tabela 3.1 apresenta algumas características da EDE PT.

Tabela 3.1. Equação de Estado : Patel e Teja

---

**Equação de Estado:**

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_{(T)}}{V(V+b)+c(V-b)}$$

$$a_{(T)} = a_c a_{(T_R)}, \quad a_c = \frac{\Omega_a R T_C^2}{P_C}, \quad b = \frac{\Omega_b R T_C}{P_C}, \quad c = \frac{\Omega_c R T_C}{P_C}$$

$$a_{(T_R)} = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2$$

$$\Omega_c = 1 - 3\gamma_c$$

$$\Omega_a = 3\gamma_c^3 + 3(1 - 2\gamma_c)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\gamma_c$$

$\Omega_b$  é a raiz positiva mais pequena da equação cúbica:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\gamma_c)\Omega_b^2 + 3\gamma_c^2 \Omega_b - \gamma_c^3 = 0$$

$\gamma_c$  e  $m$  são parâmetros empíricos ajustáveis.

Somente para fluidos não polares, podem-se usar as seguintes correlações em termos do Fator Acéntrico,  $\omega$  (Patel e Teja, 1982):

$$m = 0.45213 + 1.3098\omega - 0.295937\omega^2$$

$$\gamma_c = 0.329032 - 0.076799\omega + 0.0211947\omega^2$$


---

A EDE PTV é uma generalização (Valderrama, 1990) da equação proposta por Patel e Teja. As novas correlações generalizadas dos parâmetros resolvem os problemas

mencionados antes, transformando a EDE PT numa EDE generalizada, além de eliminar a necessidade de resolver qualquer equação adicional. Por conseguinte, a EDE PTV recupera a forma de uma equação de estado padrão (tais como a SRK ou PR), com a vantagem de ter um parâmetro generalizado adicional.

Várias propriedades do componente puro usaram-se para generalizar os coeficientes  $m$  e  $\Omega_s$ . As melhores correlações encontradas fazem uso do fator de compressibilidade crítica para calcular os coeficientes  $\Omega_s$  e o produto: *fator acéntrico \* fator de compressibilidade critico* para obter o coeficiente  $m$ . As correlações para os coeficientes  $m$  e  $\Omega_s$ , assim como outras propriedades da EDE PTV são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Equação de Estado Generalizada : Patel-Teja-Valderrama

---

#### Equação de Estado:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_{(T)}}{V(V+b)+c(V-b)}$$

$$a_{(T)} = a_c \alpha_{(T_R)} \quad , \quad a_c = \frac{\Omega_a R T_C^2}{P_C} \quad , \quad b = \frac{\Omega_b R T_C}{P_C} \quad , \quad c = \frac{\Omega_c R T_C}{P_C}$$

$$\alpha_{(T_R)} = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2$$

$$\Omega_a = 0.66121 - 0.76105 Z_C$$

$$\Omega_b = 0.02207 + 0.20868 Z_C$$

$$\Omega_c = 0.57765 - 1.87080 Z_C$$

$$m = 0.46283 + 3.58230(\omega Z_C) + 8.19417(\omega Z_C)^2$$


---

### 3.3. RELAÇÕES ENTRE AS EQUAÇÕES CÚBICAS DE ESTADO: PTV, SRK E PR

Os parâmetros  $a_c$  e  $b$  destas três EDEs calculam-se com as seguintes relações matemáticas:

$$a_c = \frac{\Omega_a R T_C^2}{P_C} \quad (3.2)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_C}{P_C} \quad (3.3)$$

O termo dependente da temperatura reduzida,  $\alpha_{(T_R)}$ , obtém-se da seguinte relação matemática (Soave, 1972):

$$\alpha_{(T_R)} = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (3.4)$$

Os parâmetros  $c$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ ,  $\Omega_c$  e  $m$  têm diferentes expressões para cada EDE. Assim, na eq. (3.1), para a EDE SRK:  $c = 0$ ; para a PR:  $c = b$ ; para a PTV as três constantes são diferentes e maiores que zero (Tabela 3.3). Para a EDE PTV, o parâmetro de energia  $\alpha$  é expresso em termos da temperatura reduzida, o fator acéntrico e o fator de compressibilidade crítica.

Tabela 3.3. Valores de  $c$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ ,  $\Omega_c$  e  $m$  na EDE generalizada

EDE	SRK	PR	PTV
$c$	0	$b$	$c$
$\Omega_a$	0.4275	0.4572	$0.6612 - 0.7611 (Z_C)$
$\Omega_b$	0.0866	0.0778	$0.0221 + 0.2087 (Z_C)$
$\Omega_c$	— (*)	— (*)	$0.5777 - 1.8708 (Z_C)$
$m$	$0.4890 + 1.5740\omega - 0.1760\omega^2$	$0.3746 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2$	$0.4628 + 3.5823(\omega Z_C) + 8.1942 (\omega Z_C)^2$
Referência	Soave (1972)	Peng e Robinson (1976)	Valderrama (1990)

(\*) Os espaços que contém linhas (---) indicam que aqueles parâmetros não existem para as equações associadas.

### 3.4. APLICAÇÕES A MISTURAS

Para misturas, a eq. (3.1) se transforma em:

$$P = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_{(T)m}}{V(V + b_m) + c_m(V - b_m)} \quad (3.5)$$

A eq. (3.5) pode-se expressar em termos de  $Z$  (de forma adimensional); assim:

$$Z^3 + (C - 1)Z^2 + [A - 2BC - B^2 - (B + C)]Z + (B^2C + BC - AB) = 0 \quad (3.6)$$

onde:

$$Z = \frac{PV}{RT} , \quad A = \frac{a_{(T)m}P}{R^2 T^2} , \quad B = \frac{b_m P}{RT} , \quad C = \frac{c_m P}{RT} \quad (3.7)$$

A dedução da eq. (3.6) pode-se observar no APÊNDICE A.

Os parâmetros de mistura  $a_m$ ,  $b_m$  e  $c_m$  são calculados com as Regras de Mistura (expressões que dependem das concentrações dos componentes presentes na mistura), as quais contém os parâmetros do componente puro e os parâmetros de interação binários. Em geral, os parâmetros do componente puro:  $a_i$ ,  $b_i$  e  $c_i$ , podem-se calcular através das propriedades críticas:  $T_C$ ,  $P_C$ ,  $Z_C$  e  $\omega$ , dependendo da EDE. Os parâmetros do componente puro (adimensionais) calculam-se como se apresenta na eq. (3.8).

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2} , \quad B_i = \frac{b_i P}{RT} , \quad C_i = \frac{c_i P}{RT} \quad (3.8)$$

O coeficiente de fugacidade para a fase líquida ou vapor é calculado através de relações termodinâmicas exatas (eqs. 2.7a e 2.7b) e da eq. (3.5):

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i &= -\ln(Z - B) + \frac{A/2}{\sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \left[ \frac{\bar{A}_i}{A_{(T)}} + 1 - \frac{\alpha''/4}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] * \\ &\quad \ln \left[ \frac{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) - \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}}{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) + \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \right] + \frac{1}{4} \left[ \frac{Z\alpha'' + \beta''}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] \left[ 1 - \frac{1}{Z - B} \right] + \frac{\bar{B}_i}{Z - B} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Os parâmetros da eq. (3.9) são definidos por:

$$\bar{A}_i = \left( \frac{\partial n A_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} , \quad \bar{B}_i = \left( \frac{\partial n B}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} , \quad \bar{C}_i = \left( \frac{\partial n C}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (3.10a)$$

$$\alpha'' = 3B\bar{C}_i + 3C\bar{B}_i + C\bar{C}_i + B\bar{B}_i \quad (3.11)$$

$$\beta'' = (-B + C)(C\bar{B}_i - B\bar{C}_i) \quad (3.12)$$

A dedução analítica da eq. (3.9) pode-se observar no APÊNDICE B. A equação (com dimensões) equivalente à eq. (3.10a), é:

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial n_i a(T)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}, \quad \bar{b}_i = \left( \frac{\partial n_i b}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}, \quad \bar{c}_i = \left( \frac{\partial n_i c}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad (3.10b)$$

### 3.5. REGRAS DE MISTURA

Para o cálculo de propriedades de misturas e de equilíbrio entre fases, as equações de estado consideram o uso de *regras de mistura*, isto é, expressões para as constantes da equação de estado (*a*, *b* e *c*), em função da concentração dos diversos componentes que conformam a mistura. Existem diversas aproximações para a representação da funcionalidade das constantes com a concentração, sendo a mais usada a incorporação dos chamados *parâmetros de interação binários* nas regras de mistura.

As equações de estado demonstraram por anos sua capacidade para predizer propriedades volumétricas e termodinâmicas de fluidos. Nas situações de interesse em extração supercrítica, as regras de mistura jogam um papel determinante nos resultados.

Até alguns anos atrás, a maioria das aplicações das equações de estado ao cálculo de propriedades de misturas e de equilíbrio entre fases consideravam o uso das clássicas regras de mistura de Van der Waals (van der Waals, 1873):  $a = \sum x_i x_j (a_i a_j)^{1/2}$  e  $b = \sum x_i b_i$ . Para melhorar as previsões de propriedades em misturas simples, introduz-se um *parâmetro de interação binário*,  $k_{ij}$  (usualmente dependente da temperatura), na constante de energia *a* em equações de estado (Zudkevitch e Joffe, 1970). Isto é,  $a = \sum \sum x_i x_j (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$ . Reconhece-se, não obstante, que ainda com o uso do parâmetro de interação binário, as clássicas regras de mistura de Van der Waals não dão bons resultados para sistemas complexos (Trebble e Bishnoi, 1988).

Outros enfoques modernos apresentados na literatura incluem o uso de múltiplos parâmetros de interação, a introdução do conceito de composição local, o nexo entre modelos para a energia livre de Gibbs e equações de estado e o uso de regras de mistura não quadráticas, entre outros. A Tabela 3.4 mostra alguns trabalhos selecionados sobre regras de mistura não-clássicas.

A grande assimetria que apresentam os componentes das misturas de interesse em

extração supercrítica deve ser adequadamente considerada, tanto no parâmetro de energia (*a*) quanto nos parâmetros de volume (*b*, *c*) nas equações de estado.

Tabela 3.4. Estudo das regras de misturas não-clássicas para EDE

Tipo de Regras	Referência
Soluções Conformais	Radosz et al. (1982); Mansoori (1986); Kwak e Mansoori (1986); Benmekki e Mansoori (1986), Sadus (1992, 1994)
Composição Local	Mollerup (1981); Whiting e Prausnitz (1982); Mathias e Copeman (1983).
Contribuição de Grupos	Skjøld-Jorgensen (1984); Tochigi et al. (1986).
Empíricas (não quadráticas)	Heyen (1981); Panagiotopoulos e Reid (1985); Stryjek e Vera (1986a).
EDE + modelo G <sup>E</sup>	Huron e Vidal (1979); Kurihara et al. (1987); Dahl e Michelsen (1990); Michelsen (1990a, 1990b); Wong e Sandler (1992).

Por exemplo, empregando o método “*equações de estado + energia livre de Gibbs*”, Wong e Sandler propuseram a seguinte regra de mistura para uma equação cúbica de dois parâmetros (Wong e Sandler, 1992):

$$b_m = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{A_\infty^E}{\Theta RT}} \quad (3.13)$$

$$a_m = b_m \left[ \sum_{i=1}^n x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{\Theta} \right] \quad (3.14)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right] (1 - k_{ij}) \quad (3.15a)$$

Orbey e Sandler (1995) modificaram levemente a eq. (3.15a) e propuseram a seguinte regra de combinação:

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (3.15b)$$

onde  $\Theta$  é um parâmetro característico de cada equação de estado,  $k_{ij}$  é um parâmetro de interação binário para o segundo coeficiente virial e  $x$  é um vetor de concentração. Uma boa aproximação demonstrada já na literatura é:  $A_\infty^E = G^E$  (Orbey e Sandler, 1998). Por outro lado, a altas pressões os efeitos de regras de mistura para  $b$  parecem ter alguma importância (Lermite e Vidal, 1988), pelo que parece ser de interesse explorar esta aproximação incluindo um parâmetro de interação  $l_{ij}$  nos parâmetros de volume das equações cúbicas. Assim, por exemplo, o termo  $(b-a/RT)_{ij}$  na regra de Wong e Sandler, pode-se expressar como  $b_{ij} - a_{ij}/RT$ , requerendo-se propor expressões para  $b_{ij}$  e para  $a_{ij}$ .

Mansoori e colaboradores (Mansoori e Savidge, 1986; Benmekki et al., 1986; Benmekki e Mansoori, 1986) mostraram que é incorreto usar as clássicas regras de mistura de Van der Waals sem considerar a forma algébrica da equação cúbica usada. Eles aplicaram a teoria de solução conformal (conformal solution theory) e propuseram regras de mistura “corretas” para as equações de van der Waals, Redlich-Kwong e Peng-Robinson. Kwak e Mansoori (1986) usaram as EDEs PR e RK com as novas regras para a predição da solubilidade de sólidos pesados em fluidos supercríticos. Os autores mostraram que as regras permitiram uma melhor representação do que quando se usaram as tradicionais regras de Van der Waals. Park et al. (1987) apresentaram uma descrição mecânico-estatística do processo de extração supercrítica usando as novas regras de mistura. Os autores mostraram que com a EDE PR pode-se predizer a solubilidade de líquidos pesados em fluidos supercríticos com aceitável precisão. Uma análise similar foi apresentado por Mansoori e Savidge (1986).

Também se propuseram regras de mistura dependentes da densidade (Mollerup, 1981; Whiting e Prausnitz, 1982). Nestas propostas usou-se o conceito de composição local de Wilson (1964b) e obteve se uma excelente representação de misturas altamente não-ideais. Mathias e Copeman (1983) introduziram algumas modificações às idéias originais

de Mollerup (1981) e Zheng et al. (1988) desenvolveram um modelo unificado de composição local + dependência da densidade e o aplicaram a misturas altamente polares e assimétricas. Os autores mostraram que o modelo é especialmente útil para sistemas polar - não polar, mas não obtiveram boas previsões na região crítica.

Sandler (1985) apresentou um estudo teórico da função de partição de Van der Waals e concluiu que vários dos modelos baseados no conceito de composição local (incluindo os de Mollerup e de Whiting-Prausnitz, mencionados mais acima), não satisfazem as condições de contorno mínimas requeridas por conceitos de mecânica estatística. No entanto, Sandler reconhece a importância dos trabalhos de Mollerup e de Whiting-Prausnitz para o desenvolvimento de melhores regras de mistura em equações de estado. A principal contribuição destes pesquisadores foi reconhecer que a aplicação de regras de mistura a equações de estado não está restrita ao uso de regras de mistura quadráticas.

### 3.6. DESCRIÇÃO DAS REGRAS DE MISTURA EMPREGADAS NESTE TRABALHO.

#### 3.6.1. Regra clássica de mistura de Van der Waals (VDW).

A formulação original da regra de mistura de VDW (van der Waals, 1873) (VDW0) considera o parâmetro de energia  $\alpha$  e o parâmetro de volume  $b$  como dependências quadrática e lineal com a concentração:

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad ; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i \cdot a_j} \quad (3.16)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.17)$$

Outra formulação (VDW1) introduz o parâmetro de interação binário,  $k_{ij}$  para o parâmetro de energia  $\alpha$ :

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad ; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.18)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.17)$$

Para a formulação VDW0 e VDW1, fazendo uso da EDE PTV, o parâmetro  $c$  também tem dependência lineal sobre a concentração:

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (3.19)$$

Uma terceira formulação (VDW2) usa a forma quadrática também para o parâmetro de volume,  $b$ :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} ; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} ; \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.20)$$

introduzindo um segundo parâmetro de interação binário,  $l_{ij}$ . Para o caso da EDE PTV, o parâmetro  $c$  calcula-se da seguinte maneira:

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} ; \quad c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) \quad (3.21)$$

Por último, a formulação VDW3 (usada somente com a EDE PTV), calcula o parâmetro  $c$  como na eq. (3.22) usando um terceiro parâmetro de interação binário,  $h_{ij}$ :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} ; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} ; \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.20)$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} ; \quad c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) (1 - h_{ij}) \quad (3.22)$$

Os parâmetros da eq. (3.10b) dependem da regra de mistura selecionada. Para o parâmetro de energia,  $a$ :

$$\text{Se: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \rightarrow \bar{a}_i = \left( \frac{\partial n a}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a \quad (3.23)$$

Para o parâmetro de volume,  $b$ :

$$\text{Se: } b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \rightarrow \bar{b}_i = \left( \frac{\partial n b}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = 2 \sum_j x_j b_{ij} - b \quad (3.24a)$$

$$\text{Se: } b = \sum_i x_i b_i \rightarrow \bar{b}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = b_i \quad (3.24b)$$

Para o parâmetro de volume,  $c$ :

$$\text{Se: } c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \rightarrow \bar{c}_i = \left( \frac{\partial nc}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_j x_j c_{ij} - c \quad (3.25a)$$

$$\text{Se: } c = \sum_i x_i c_i \rightarrow \bar{c}_i = \left( \frac{\partial nc}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = c_i \quad (3.25b)$$

As deduções destas diferenciais parciais mostram-se no APÊNDICE C.

### 3.6.2. Regra de mistura Não Quadrática Generalizada (NQG).

A regra de mistura NQG, baseada na clássica regra de mistura de um fluido de Van der Waals, expressa os parâmetros de energia e de volume da equação cúbica de estado,  $a$  e  $b$ , como funções da composição, respectivamente:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} ; \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} ; \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.20)$$

onde os parâmetros cruzados  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  dependem dos parâmetros dos componentes puros e dos parâmetros de interação binários ( $k_{ij}$  e  $l_{ij}$ ) e onde  $k_{ij}$  depende da concentração na seguinte forma:

$$k_{ij} = x_i \sigma_{ij} + x_j \sigma_{ji} \quad (3.26)$$

com  $x_i$  sendo a fração mol do componente i e  $\sigma_{ij}$  e  $\sigma_{ji}$  sendo *parâmetros empíricos ajustáveis*. O parâmetro de interação binário para o parâmetro de volume,  $l_{ij}$ , é um parâmetro ajustável adicional. Nesta regra, o parâmetro de energia  $a$ , pode-se considerar como um caso não quadrático generalizado, onde os modelos bem conhecidos de Panagiotopoulos e Reid (1986), Adachi e Sugie (1986), Sandoval et al (1989) e Schwartzentruber e Renon (1989) são casos especiais. Este modelo tem vantagens das boas características dos modelos mencionados acima, permitindo uma maior flexibilidade para

a correlação dos dados experimentais. O modelo proposto pode-se reduzir a qualquer dos modelos citados anteriormente por uma correta seleção de parâmetros (APÊNDICE D).

Para o cálculo do terceiro parâmetro da EDE PTV,  $c$ , é necessária outra regra de combinação (com seu respectivo parâmetro de interação binário):

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} ; \quad c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) (1 - h_{ij}) \quad (3.22)$$

Neste caso, de novo, o parâmetro de interação binário,  $h_{ij}$ , é um parâmetro empírico ajustável.

Os parâmetros da eq. (3.10b) dependem da regra de mistura selecionada; então, para a regra de mistura não quadrática generalizada:

para o parâmetro de energia,  $\alpha$ :

$$\text{Se: } \alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} ; \quad \alpha_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) ; \quad k_{ij} = x_i \sigma_{ij} + x_j \sigma_{ji}$$

então  $\bar{\alpha}_i = 2 \left\{ \sum_k x_k a_{ik} + \sum_{j \neq i} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [x_j \sigma_{ji} - (1 - x_i) \sigma_{ij}] \right\} - \alpha$  (3.27)

para o parâmetro de volume,  $b$ :

$$\text{Se: } b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \rightarrow \bar{b}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = 2 \sum_j x_j b_{ij} - b \quad (3.24a)$$

para o parâmetro de volume,  $c$ :

$$\text{Se: } c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \rightarrow \bar{c}_i = \left( \frac{\partial nc}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = 2 \sum_j x_j c_{ij} - c \quad (3.25a)$$

Uma forma generalizada para calcular  $\bar{\alpha}_i$  se apresenta no APÊNDICE C.

Para misturas que contém CO<sub>2</sub> supercrítico, as regras de mistura tradicionais não trabalham corretamente e aquelas EDEs cujos parâmetros dependem da concentração parecem ser as mais apropriadas. Para o parâmetro de interação binário,  $l_{ij}$ , na eq. (3.20) desta regra de mistura e sendo “i” o CO<sub>2</sub> supercrítico e “j” o soluto, pode-se considerar as seguintes opções:

1.  $l_{ij} = 0$  e  $l_{ji} = 0$ , o parâmetro  $l_{ij}$  conduz à clássica regra de mistura de Van der Waals.

2.  $l_{ij} = 0$  e  $l_{ji} \neq 0$ , o fator  $(1-l_{ji})$  só multiplica ao parâmetro do componente com peso molecular maior.
3.  $l_{ij} \neq 0$  e  $l_{ji} = 0$ , o fator  $(1-l_{ij})$  só multiplica ao parâmetro do componente com peso molecular menor.
4.  $l_{ij} \neq 0$  e  $l_{ji} = l_{ij}$ , o fator  $(1-l_{ij})$  multiplica aos parâmetros de ambos componentes.
5.  $l_{ij} \neq l_{ji} \neq 0$ .

O caso 1 será chamado *regra de mistura não quadrática generalizada normal com dois parâmetros (NQGN2)*. Estudos prévios (Valderrama e Arce, 1999; Valderrama et al, 1999a), indicam que para o caso 4, o efeito de  $l_{ij}$  não é importante (este caso será chamado *regra de mistura não quadrática generalizada normal com três parâmetros, NQGN3*), enquanto que o caso 2 mostra ser o mais apropriado. Este caso (com  $h_{ij} = 0$  para o parâmetro de volume,  $c$ ), será chamado *regra de mistura não quadrática generalizada modificada com três parâmetros (NQGM3)*. O efeito do parâmetro  $l_{ij}$  no caso 3 não parece apresentar vantagem sobre os outros casos (Valderama e Arce, 1999, Valderrama et al, 1999a) e o caso 5 é uma forma particular do caso 4.

### 3.6.3. Regra de mistura de Kurihara-Tochigi-Kojima (KTK).

Kurihara et al. (1987) propuseram uma regra de mistura para o parâmetro de energia consistente de uma parte geométrica dos parâmetros de energia puros e uma parte residual da energia livre excedente à pressão infinita. Eles mostraram que sua nova regra de mistura, acoplada à EDE SRK, mostrou boa correlação dos dados para o ELV a alta pressão de vários sistemas binários complexos formados por: dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e n-parafinas (compostos não polares) e acetona, água, amônia, metanol e etanol (compostos polares).

Para uma EDE geral da forma:

$$P = \frac{RT(\underline{V} + \mu)}{(\underline{V} - b)(\underline{V} - \tau)} - \frac{\lambda}{(\underline{V} - \tau)(\underline{V} - \xi)} \quad (3.28)$$

deduz-se a seguinte regra de mistura:

$$\lambda = \sum \sum x_i x_j (\lambda_{ii} \lambda_{jj})^{0.5} - \frac{(\tau - \xi)}{\ln\left(\frac{b - \xi}{b - \tau}\right)} G_{\infty}^{E(res)} \quad (3.29)$$

desenvolvendo a eq. (3.28):

$$P = \frac{RT(V + \mu)}{(V - b)(V - \tau)} - \frac{\lambda}{V^2 + (-\tau - \xi)V + \tau\xi} \quad (3.30)$$

desenvolvendo a eq. (3.1):

$$P = \frac{RT}{(V - b)} - \frac{a}{V^2 + (b + c)V - bc} \quad (3.31)$$

Comparando as eqs (3.30) e (3.31), consegue-se que:

$$\mu = -\tau \quad (3.32)$$

$$\lambda = a$$

$$-\tau - \xi = b + c \quad (3.33)$$

$$\tau\xi = -bc$$

resolvendo as equações simultâneas da eq. (3.33), obtém-se:

$$\xi = \frac{-(b + c) + \sqrt{(b + c)^2 + 4bc}}{2} \quad (3.34)$$

$$\tau = \frac{-(b + c) - \sqrt{(b + c)^2 + 4bc}}{2} \quad (3.35)$$

substituindo a eq. (3.32) na eq. (3.29), resulta:

$$a = \sum \sum x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{0.5} - \frac{(\tau - \xi)}{\ln\left(\frac{b - \xi}{b - \tau}\right)} G_{\infty}^{E(res)} \quad (3.36)$$

Para expressar  $G_{\infty}^{E(res)}$ , aplica-se a expansão de Redlich-Kister (Redlich e Kister, 1948):

$$G_{\infty}^{E(res)} = RT x_1 x_2 [\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2] \quad (3.37)$$

onde:  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $\eta_3$  são os parâmetros ajustáveis. Os parâmetros  $b$  e  $c$  para a mistura são expressos como:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad ; \quad b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) \quad (3.38)$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \quad ; \quad c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) \quad (3.39)$$

Já se anotou que os parâmetros da eq. (3.10b) dependem da regra de mistura selecionada, então, para a regra de mistura KTK, tem-se:

para o parâmetro de energia,  $\alpha$ :

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial n\alpha}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_{j=1} x_j a_{ji} - \sum_{j=1} \sum_{k=1} x_j x_k a_{jk} - \frac{\partial \left[ \frac{n(\tau - \xi)}{\ln \left( \frac{b-\xi}{b-\tau} \right)} G_\infty^{E(res)} \right]}{\partial n_i}_{T,V,n_j} \quad (3.40)$$

para os parâmetros de volume  $b$  e  $c$ :

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial n b}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_j x_j b_{ij} - b \quad (3.41)$$

$$\bar{c}_i = \left( \frac{\partial n c}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_j x_j c_{ij} - c \quad (3.42)$$

Uma derivação completa destes parâmetros pode-se encontrar no APÊNDICE C.

### 3.6.4. Regra de mistura modificada de Wong-Sandler (WS).

A regra de mistura de WS, baseada na energia livre de Helmholtz excedente, é dada pelas eqs. (3.13) e (3.14), o coeficiente virial cruzado é dado por Valderrama et al. (1999a):

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} [b_i + b_j(1 - l_{ij})] - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (3.43)$$

Os parâmetros da eq. (3.10b), que dependem da regra de mistura selecionada, são apresentados a continuação. Para o parâmetro de energia e de volume, tem-se:

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial n a}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = RT(d) \left( \frac{\partial n b}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} + RT(b) \left( \frac{\partial n d}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - a \quad (3.44)$$

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial n b}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{1}{1-d} \left( \frac{1}{n} \right) \left( \frac{\partial n^2 q}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{q^2}{(1-d)^2} \left[ 1 - \left( \frac{\partial n d}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right] \quad (3.45)$$

onde:

$$q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.46)$$

$$d = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G_{(T,x_i)}^E / RT}{\Theta} \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{n} \left( \frac{\partial n^2 q}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_j x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (3.48)$$

$$\left( \frac{\partial n d}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{\Theta} \quad (3.49)$$

Estas equações (adimensionais) ficam da seguinte maneira:

$$Q = \frac{q}{RT/P} = \sum_i \sum_j x_i x_j (B - A)_{ij} \quad (3.50)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{A_i}{B_i} + \frac{G_{(T,x_i)}^E / RT}{\Theta} \quad (3.51)$$

$$\left( \frac{1}{RT/P} \right) \left( \frac{1}{n} \right) \left( \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_j x_j (B - A)_{ij} \quad (3.52)$$

$$\left( \frac{\partial n D}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{A_i}{B_i} + \frac{\ln \gamma_i}{\Theta} \quad (3.53)$$

$$\bar{B}_i = \left( \frac{\partial nB}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{1}{1-D} \left( \frac{1}{RT/P} \right) \left( \frac{1}{n} \right) \left( \frac{\partial n^2 Q}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left( \frac{1}{RT/P} \right) \left[ 1 - \left( \frac{\partial nD}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right] \quad (3.54)$$

$$\bar{A}_i = \left( \frac{\partial nA}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = D \left( \frac{\partial nB}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} + B \left( \frac{\partial nD}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - A \quad (3.55)$$

$$B = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j (B - A)_{ij}}{1 - \left[ \sum_i x_i \frac{A_i}{B_i} + \frac{G^E / RT}{\Theta} \right]} \quad (3.56)$$

$$A = B \left[ \sum_i x_i \frac{A_i}{B_i} + \frac{G^E / RT}{\Theta} \right] \quad (3.57)$$

$$(B - A)_{ij} = \frac{1}{2} [B_i + B_j(1 - l_{ij})] - \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij}) \quad (3.58)$$

Yang et al. (1997) fizeram um estudo da regra de mistura de Wong-Sandler com a EDE cúbica PT e apresentaram uma relação matemática para calcular  $\Theta$ :

$$c = \psi \cdot b \quad (3.59)$$

$$\Theta = \frac{1}{\sqrt{1+6\psi+\psi^2}} \ln \frac{3+\psi+\sqrt{1+6\psi+\psi^2}}{3+\psi-\sqrt{1+6\psi+\psi^2}} \quad (3.60)$$

Então, para EDE SRK, se  $c = 0$  então  $\Theta = \ln 2$  e para a EDE PR, se  $c = b$  então  $\Theta = [\ln(\sqrt{2}-1)]/\sqrt{2}$ .  $G^E/RT$  e o coeficiente de atividade são calculados usando o modelo UNIQUAC. Os parâmetros de interação binários são ajustáveis junto com os parâmetros do modelo de UNIQUAC:  $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$ .

Para o parâmetro de volume,  $c$ , serão usadas as eqs. (3.39) e (3.42).

## CAPÍTULO - IV

### PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTA PRESSÃO

#### 4.1. CO<sub>2</sub> : FLUIDO SUPERCRÍTICO DE EXTRAÇÃO.

O processo de extração supercrítica é um método eficiente, realizado a altas pressões, para obter produtos naturais a partir de uma matriz sólida, e tem substituído recentemente aos métodos convencionais (Cesari et al., 1989). Os processos de extração supercrítica usam fluidos supercríticos. Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância mantida acima de sua temperatura e pressão críticas ou estado supercrítico (Figura 4.1). A temperatura crítica é a mais alta na qual o gás pode-se converter em líquido pelo aumento da pressão. Já a pressão crítica é a mais elevada na qual o líquido pode-se converter em gás pelo aumento da temperatura. Acima desta pressão, as propriedades do líquido e do gás tornam-se idênticas, e este gás, altamente denso, é denominado fluido supercrítico. Um gás, quando comprimido isotermicamente à pressão maior que a sua pressão crítica, aumenta o seu poder solvante na vizinhança de sua temperatura crítica. O fluido torna-se supercrítico quando é mantido a uma temperatura suficientemente alta, ou seja, acima da crítica, de forma que as forças de atração intermolecular sejam insuficientes para promover a condensação. Na região em questão, não importa o valor da pressão que é aplicada, o fluido nesta região não irá condensar; não importa se a temperatura é aumentada, o fluido nesta região não entrará em ebulição (Spang B.).

O poder de solvatação de um fluido supercrítico depende de sua densidade, a qual diferente à dos solventes líquidos, é altamente ajustável, modificando a pressão ou a temperatura. Especialmente nas vizinhanças do ponto crítico, uma pequena variação da pressão na curva isotérmica faz aumentar notavelmente a densidade do fluido, enquanto que este efeito diminui quando nos afastamos do ponto crítico (Figura 4.2). Assim, a força

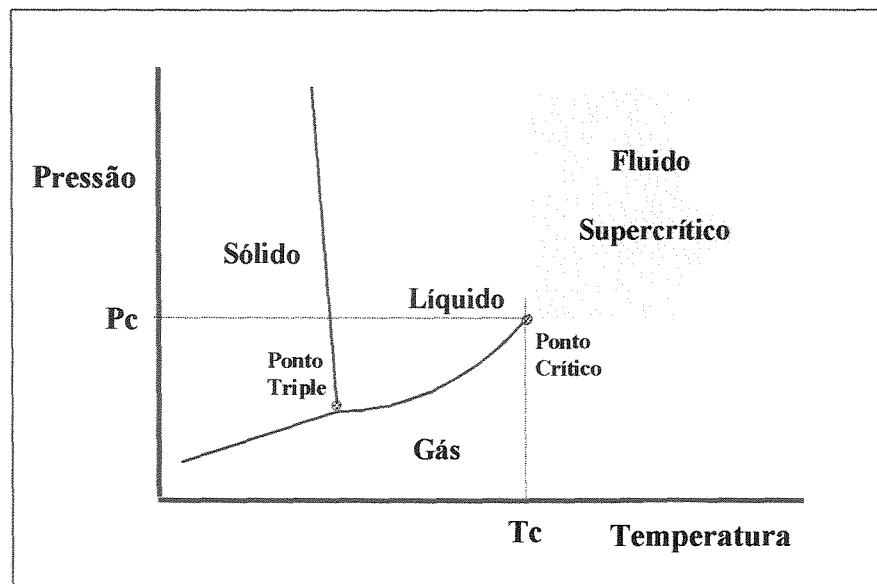


Figura 4.1. Ponto crítico e região supercrítica.

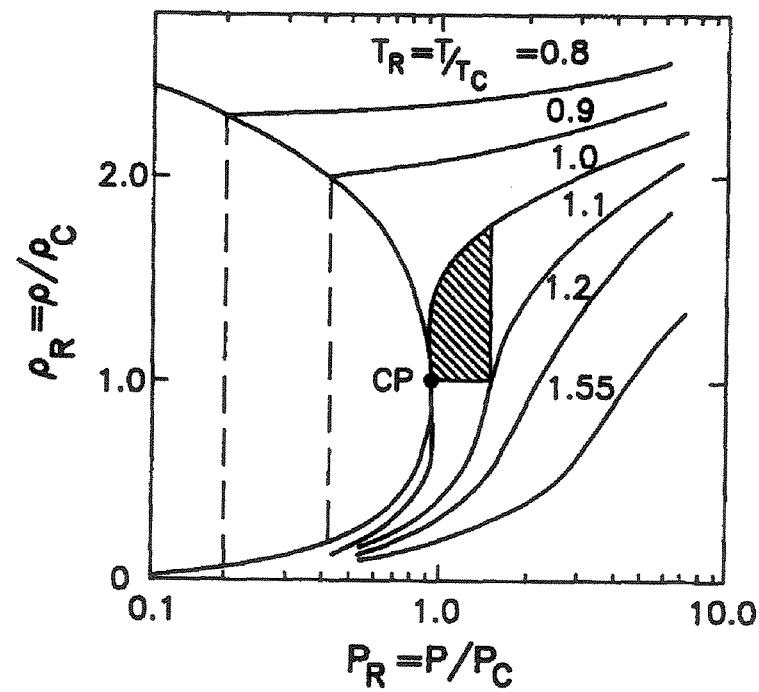


Figura 4.2. Diagrama de Fases para um componente puro nas vizinhanças de seu ponto crítico

(A área achurada indica onde acontece com mais freqüência a extração com fluidos supercríticos)

de solvatação de um fluido pode-se controlar mais facilmente que a de um solvente líquido. Por outro lado, um fluido supercrítico tem um maior coeficiente de difusão, uma viscosidade e uma tensão superficial mais baixa que um solvente líquido, as quais conduzem a uma transferência de massa mais favorável. A relação entre a densidade do fluido e as favoráveis propriedades de transferência de massa, fazem que os fluidos supercríticos sejam muito importantes nas técnicas de separação e extração (Sihnen et al., 1999).

Existe um grande número de componentes que podem ser usados como um fluido nos processos de separação a altas pressões, mas o mais usado é o dióxido de carbono (Luque de Castro et al, 1994). Para a extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, as variáveis de extração (polaridade, composição da mistura e temperatura) são ajustadas e conjuntamente com sua densidade, provocam um grande impacto no processo de extração. O CO<sub>2</sub> supercrítico é essencialmente um solvente não polar, e seu poder solvente varia consideravelmente com a densidade. Então, pode-se extrair grandes variedades de substâncias, dependendo da pressão aplicada.

Usando um agente de extração adequado (como o CO<sub>2</sub> para substâncias de uso alimentício ou farmacêutico), a substância a ser extraída não é contaminada por nenhum elemento estranho e não perde em absoluto suas boas qualidades. Além disto, o dióxido de carbono, produzido em quantidades controladas, é aceitável do ponto de vista ambiental e pode ser eliminado totalmente do extrato obtido. Há processos para os que outros agentes de extração podem ser igualmente interessantes (Mohamed, 1997). As características do CO<sub>2</sub> como agente de extração de produtos naturais foram estudadas por Stahl e Quirin (1983). Também Schmitt e Reid (1986) analisaram o efeito de cosolventes ou agentes de arraste para melhorar a extração usando fluidos supercríticos não-polares como o CO<sub>2</sub>. Mais recentemente, Robertson e Lester (1995), MacNaughton et al. (1996), Roy et al. (1996), Papilloud et al. (1996) e Brooks et al. (1996) apresentaram resultados experimentais sobre extração de óleos essenciais, de fármacos e de herbicidas, enquanto Black (1996) analisou os aspectos ambientais do CO<sub>2</sub> como agente de extração supercrítico.

Portanto, a solubilidade dos produtos naturais no dióxido de carbono é um parâmetro importante no estudo da viabilidade econômica e no projeto de processos de

extração supercrítica. Através da solubilidade calculada, pode-se obter o coeficiente de distribuição de equilíbrio, utilizado nos modelos de transferência de massa (Brunner, 1994).

Os produtos naturais são compostos complexos e as informações experimentais sobre suas propriedades são escassas na literatura, de modo que já é possível antever a necessidade de predizer algumas dessas propriedades ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$  e  $\omega$ ) para o cálculo da solubilidade dos mesmos em dióxido de carbono.

Neste trabalho, para a modelagem do equilíbrio de fases a altas pressões de uma mistura contendo um produto natural e dióxido de carbono, são utilizadas as abordagens phi-phi e gamma-phi para os cálculos do ELV e do ESV, respectivamente. Os coeficientes de fugacidade,  $\hat{\phi}_i$ , serão obtidos a partir da eq. (3.9) usando as EDEs: PTV (Valderrama, 1990), PR (Peng e Robinson, 1976) e SRK (Soave, 1972), além das regras de misturas apresentadas no Capítulo III.

## **4.2. METODOLOGIA.**

Heidemann (1983) fez uma revisão das metodologias desenvolvidas para o cálculo de equilíbrio de fases a altas pressões, a partir da qual observa-se que há várias formas de abordar o tema. Publicações posteriores (Michelsen, 1987 e 1993) não apresentam avanços significativos neste tema. Além disso, grande parte dos trabalhos encontrados na literatura se limita à solução de problemas da indústria petroquímica. Uma vantagem da metodologia desenvolvida por Asselineau et al. (1979) é permitir, num único algoritmo, a solução de qualquer um dos problemas básicos de equilíbrio de fases: ponto de bolha (bolha-T e bolha-P), ponto de orvalho (orvalho-T e orvalho-P) e flash.

### **4.2.1. Predição do ELV a altas pressões.**

A base termodinâmica para a solução do problema do ELV a altas pressões é dada por um critério de equilíbrio, baseado na igualdade dos potenciais químicos através das fases em equilíbrio. O mesmo critério pode ser expresso em termos das fugacidades, eq. (2.4). Além disso, da eq. (2.6) pode-se deduzir que a fugacidade da fase líquida é função da temperatura T, da pressão P e das  $(n_c - 1)$  frações molares independentes na fase líquida  $x_i$ ; do mesmo modo, a fugacidade da fase vapor é função da temperatura T, da pressão P, e das  $(n_c - 1)$  frações molares independentes na fase vapor  $y_i$ . Então, de acordo com a regra das

fases, as  $2(n_c)$  variáveis estão relacionadas pelas  $n_c$  equações representadas pela eq. (2.5). Por tanto,  $n_c$  variáveis devem ser especificadas na formulação de um problema de equilíbrio líquido-vapor, para poder calcular as outras  $n_c$  variáveis usando as  $n_c$  relações disponíveis (regra das fases de Gibbs). Normalmente, as  $n_c$  variáveis são especificadas fixando T ou P e as composições da fase líquida ou vapor. Por isto, a maior parte dos cálculos de equilíbrio líquido-vapor cai numa das seguintes categorias:

- a) Dados P e  $x_i$ , calcular T e  $y_i$  (bolha - T)
- b) Dados T e  $x_i$ , calcular P e  $y_i$  (bolha - P)
- c) Dados P e  $y_i$ , calcular T e  $x_i$  (orvalho - T)
- d) Dados T e  $y_i$ , calcular P e  $x_i$  (orvalho - P)

Neste trabalho, usou-se a técnica chamada BOLHA P. A sub-rotina PBURB() começa lendo os valores conhecidos de T,  $x_1$  (sistema binário). As constantes necessárias para o cálculo dos parâmetros da equação de estado e da regra de mistura selecionada são lidas no programa principal. A pressão e as composições da fase vapor são as variáveis a calcular, mas o coeficiente de fugacidade da fase líquida depende da pressão, e o coeficiente de fugacidade da fase vapor depende da pressão e das composições da fase vapor. Geralmente, na região de altas pressões, a solução dos sistemas de equações não-lineares geradas depende fortemente da estimativa inicial. Então, um modo de garantir a convergência é iniciar os cálculos assumindo como valores iniciais os valores experimentais (para a pressão e a composição na fase vapor). Uma descrição gráfica da técnica usada para predizer o ELV pode-se observar no APÊNDICE E.

#### **4.2.2. Predição do ESV a altas pressões.**

Por outro lado, a solução do problema do ESV a altas pressões é dada a partir da igualdade dos potenciais químicos através das fases em equilíbrio. O mesmo critério pode ser expresso em termos das fugacidades, eq. (2.8). Além disso, da eq. (2.11) pode-se deduzir que a fugacidade da fase sólida é função da temperatura T, da pressão P e das frações molares dos componentes mais pesados ( $n_c - 2$ ), mas não da fração molar do fluido supercrítico (considera-se que o fluido supercrítico não está presente na fase sólida, ou seja,  $x_1 = 0$ , se o fluido supercrítico é o componente 1). A fugacidade da fase vapor é função da temperatura T, da pressão P, e das  $(n_c - 1)$  frações molares independentes na fase vapor  $y_i$ . Então, de acordo com a regra das fases, as  $(2n_c - 1)$  variáveis estão relacionadas pelas  $n_c - 1$

equações representadas pela eq. (2.11). Por tanto,  $n_C$  variáveis devem ser especificadas na formulação de um problema de equilíbrio sólido-vapor, para poder calcular as outras  $n_C - 1$  variáveis. Normalmente, são especificadas T, P e as composições na fase sólida, então pode-se calcular as composições da fase vapor por uma técnica de convergência.

Neste trabalho, usou-se uma sub-rotina chamada SOLUB(), a qual começa calculando a pressão de saturação e o fator de Poynting do sólido, conhecendo a temperatura e a pressão. Como no ELV, no ESV as constantes necessárias para o cálculo dos parâmetros da equação de estado e da regra de mistura selecionada são lidas no programa principal. As composições da fase vapor são as variáveis do cálculo, e o coeficiente de fugacidade da fase vapor depende da pressão e das composições da fase vapor. Para garantir a convergência, inicia-se o cálculo assumindo como valores iniciais os valores experimentais das composições da fase vapor. Uma descrição gráfica da técnica usada para predizer o ESV pode-se observar no APÊNDICE E.

---

#### 4.3. ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS.

Na modelagem de processos de extração supercrítica de produtos naturais, a solubilidade destes em dióxido de carbono é um parâmetro importante na determinação das condições de operação de processos (temperatura e pressão). O cálculo da solubilidade através de EDEs é um problema típico de equilíbrio de fases a altas pressões.

A representação satisfatória de substâncias complexas através de EDEs exige o conhecimento de parâmetros de interação binária. Por sua vez, a determinação dos parâmetros ótimos se baseia usualmente em medidas de equilíbrio de fases, modelos para a representação do equilíbrio de fases e métodos de otimização.

Várias modificações têm sido propostas em relação às EDEs com o objetivo de calcular o equilíbrio de fases em sistemas específicos. Em geral, essas modificações são propostas para as regras de misturas ou, para o caso de sistemas fortemente polares (por ex. álcool/CO<sub>2</sub>), uma forma de dependência do parâmetro atrativo com o fator acêntrico. Na literatura foram publicados valores dos parâmetros de interação para uma grande quantidade de substâncias de interesse industrial. Também foram propostas correlações em função da temperatura e propriedades dos componentes da mistura, por exemplo.,  $k_{ij} = A - B/T$  (Valderrama, 1989), especialmente com o uso das populares EDEs PR e SRK. Alguns

autores obtiveram parâmetros de interação binários a partir de dados dos componentes puros. Chueh e Prausnitz (1967) relacionaram os parâmetros de interação na EDE RK com os volumes críticos dos componentes puros. Graboski e Daubert (1978) correlacionaram os parâmetros de interação binários na EDE SRK em função do parâmetro de solubilidade. Nishiumi e colaboradores (Nishiumi et al., 1988), desenvolveram uma correlação semiempírica para o parâmetro de interação na EDE PR, em função dos volumes críticos e do fator acéntrico dos componentes puros.

Os parâmetros de interação binários incorporados às regras de mistura são determinados usualmente mediante regressão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor ou sólido-vapor. A idéia básica na análise de regressão é aplicar a EDE ao cálculo de uma determinada propriedade de equilíbrio e minimizar a diferença entre os valores preditos pela EDE e dados experimentais. Os valores destes parâmetros de interação que minimizem esta diferença correspondem aos valores ótimos desses parâmetros. A diferença ou desvio entre os valores calculados e os dados experimentais expressa-se através de uma função objetivo, arbitrária, mas convenientemente definida. Na literatura apresentam-se vários critérios para definir a função objetivo. A Tabela 4.1 resume alguns dos critérios geralmente encontrados na literatura. O mais popular destes critérios é de “*ponto de bolha*” (critério I), embora o critério de fugacidade de Pauvonic et al. (1981) tenha sido muito usado nos últimos anos. Neste trabalho, para a regressão dos dados experimentais usou-se o critério do ponto de bolha utilizado por El-Twaty e Prausnitz (1980).

A proposta deste tópico é a aplicação do método modificado de otimização de Marquardt (Reilly, 1972) para a determinação de parâmetros de interação binária entre o CO<sub>2</sub> e o produto natural. O ELV e o ESV são modelados através das EDEs SRK, PR e PTV, utilizando a formulação descrita no tópico 4.2 e as regras de mistura apresentadas no CAPÍTULO III. A escolha do método modificado de Marquardt deve-se ao fato do mesmo permitir que as incertezas experimentais sejam consideradas no cálculo dos parâmetros.

#### 4.3.1. Aplicação do Método modificado de Marquardt.

A análise de regressão não linear foi efetuada sobre os dados experimentais usando a sub-rotina chamada “SOLVE”. Esta sub-rotina utiliza o método de Máxima Verossimilhança de Marquardt (Marquardt, 1963), o qual é uma interpolação ótima entre o método de Linearização Local e o método do Passo Descendente (STEEPEST DESCENT).

Tabela 4.1. Alguns critérios usados na regressão dos dados experimentais no ELV

Nº	Critério	Função Objetivo	Referência
I Bolha -P		$\sum_i  P_i^{\exp} - P_i^{calc} $	Kato et al. (1976)
		$\sum_i \left[ \frac{P_i^{\exp} - P_i^{calc}}{P_i^{\exp}} \right]^2$	Graboski e Daubert (1979)
		$\sum_i \frac{ P_i^{calc} - P_i^{\exp} }{P_i^{\exp}}$	El-Twatty e Prausnitz (1980)
II Concentração em fase vapor (y)		$\sum_i (y_i^{\exp} - y_i^{calc})^2$	Pauvonic et al. (1981)
		$\sum_i  y_i^{\exp} - y_i^{calc} $	Kato et al. (1976)
III Razão de equilíbrio (K <sub>i</sub> )		$\sum (\Delta K_1 + \Delta K_2)$	Zudkevitch e Joffe (1970)
		$\left( \frac{\Delta K_1}{K_1^{\exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta K_2}{K_2^{\exp}} \right)^2$	Chao et al. (1980)
		$\left( \frac{\Delta K_1}{K_1^{\exp}} + \frac{\Delta K_2}{K_2^{\exp}} \right)^2$	Lin (1980)
IV Fugacidade (f)		$\sum_i \left  \left( \frac{f_1^L - f_1^V}{f_1^2} \right) \right _i + \left  \left( \frac{f_2^L - f_2^V}{f_2^2} \right) \right _i$	Pauvonic et al. (1981)
V Concentração nas fases líquida (x) e vapor (y)		$(\Delta y^2 + \Delta x^2)$	Evelein e Moore (1979)
		$ \Delta x  +  \Delta y $	Nishiumi et al. (1988)
VI Frações de líquido (L) e vapor (V) em cálculos flash		$(\Delta L)^2 + (\Delta V)^2$	Graboski e Daubert (1978)

Esta sub-rotina requer de duas sub-rotinas: FUNC\_LVE (para o ELV) ou FUNC\_SVE (para o ESV) e DERIV. As sub-rotinas FUNC\_LVE e FUNC\_SVE avaliam as sub-rotinas PBURB (pressão e frações molares na fase vapor são as variáveis dependentes)

e SOLUB (as frações molares na fase vapor são as variáveis dependentes), respectivamente. Estas sub-rotinas utilizam as variáveis independentes conhecidas (a temperatura e as frações molares na fase líquida no ELV e a temperatura e pressão no ESV) e os valores estimados dos parâmetros (parâmetros de interação binários). A sub-rotina DERIV avalia P (matriz de derivadas parciais de PBURB ou SOLUB com respeito aos parâmetros).

As sub-rotinas PBURB (ELV) e SOLUB (ESV) fazem uso da sub-rotina COF\_FUG, a qual calcula o coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) na fase vapor ou na fase líquida. O coeficiente de fugacidade é determinado através das EDEs SRK, PR e PTV, com as regras de mistura apresentadas no CAPITULO III.

Com essas informações, a função objetivo é avaliada e um novo conjunto de parâmetros são estimados. Tal procedimento é repetido até a otimização dos parâmetros. O critério de finalização usado neste trabalho foi de  $10^{-5}$  para o ELV e  $10^{-8}$  para o ESV.

No processo de otimização, para a descrição do equilíbrio entre fases de sistemas que contêm fluidos supercríticos, a função objetivo é a que inclui a concentração do soluto na fase vapor e a pressão do sistema no ELV (eq. 4.1) e apenas a concentração do soluto na fase vapor no ESV (eq. 4.2), dependendo da aplicação em particular. Entre estas, considerou-se neste estudo as seguintes funções objetivos:

$$FO_{(y,P)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \frac{|y_{ij}^{calc} - y_{ij}^{exp}|}{y_{ij}^{exp}} + \sum_{i=1}^N \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{P_i^{exp}} \quad (4.1)$$

$$FO_{(y)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \frac{|y_{ij}^{calc} - y_{ij}^{exp}|}{y_{ij}^{exp}} \quad (4.2)$$

em que N é o número de dados experimentais (PTxy para o ELV e PTy para o ESV).

#### 4.3.2. Determinação do ótimo global.

A otimização dos parâmetros de interação pode-se fazer de duas formas diferentes (Pfohl et al, 1998; Ratkowsky, 1989) usando qualquer algoritmo que seja capaz de dar solução ao modelo de regressão não-linear gerado no equilíbrio de fases. O método modificado de Marquardt é usado para obter os parâmetros ótimos de interação. Quase

todos os modelos que resolvem problemas de regressão não-linear requerem de valores iniciais dos parâmetros a otimizar. Por tanto, o método modificado de Marquardt também requer de um valor inicial do parâmetro a otimizar (valor de inicio de iteração). Quando a convergência é alcançada, este valor é o chamado ótimo local. O segundo método, chamado “GRID”, procura vários ótimos locais dentro de um intervalo determinado, mas só um deles cumpre o requisito de ser o ótimo global. Isto faz que no segundo método, o tempo de computação (tempo de cálculo) seja maior que o primeiro método.

Neste trabalho, o procedimento principal foi implementado para procurar o parâmetro ótimo global (por cada parâmetro a otimizar). Isto é, usou-se um limite inferior, um limite superior e um incremento, e o processo de otimização começou pelo limite inferior e seu valor foi aumentando com a adição do incremento. Então, cada limite inferior foi o valor inicial que precisou o método modificado de Marquardt para começar a iteração de otimização. Quando o valor do limite inferior ficou igual ao valor do limite superior (simultaneamente para cada parâmetro), o programa organizou os ótimos locais (desvios porcentuais de menor a maior) e foi projetado para salvar somente os resultados correspondentes aos 20 primeiros ótimos locais, dos quais o primeiro deles é ótimo global (Figura 4.3).

---

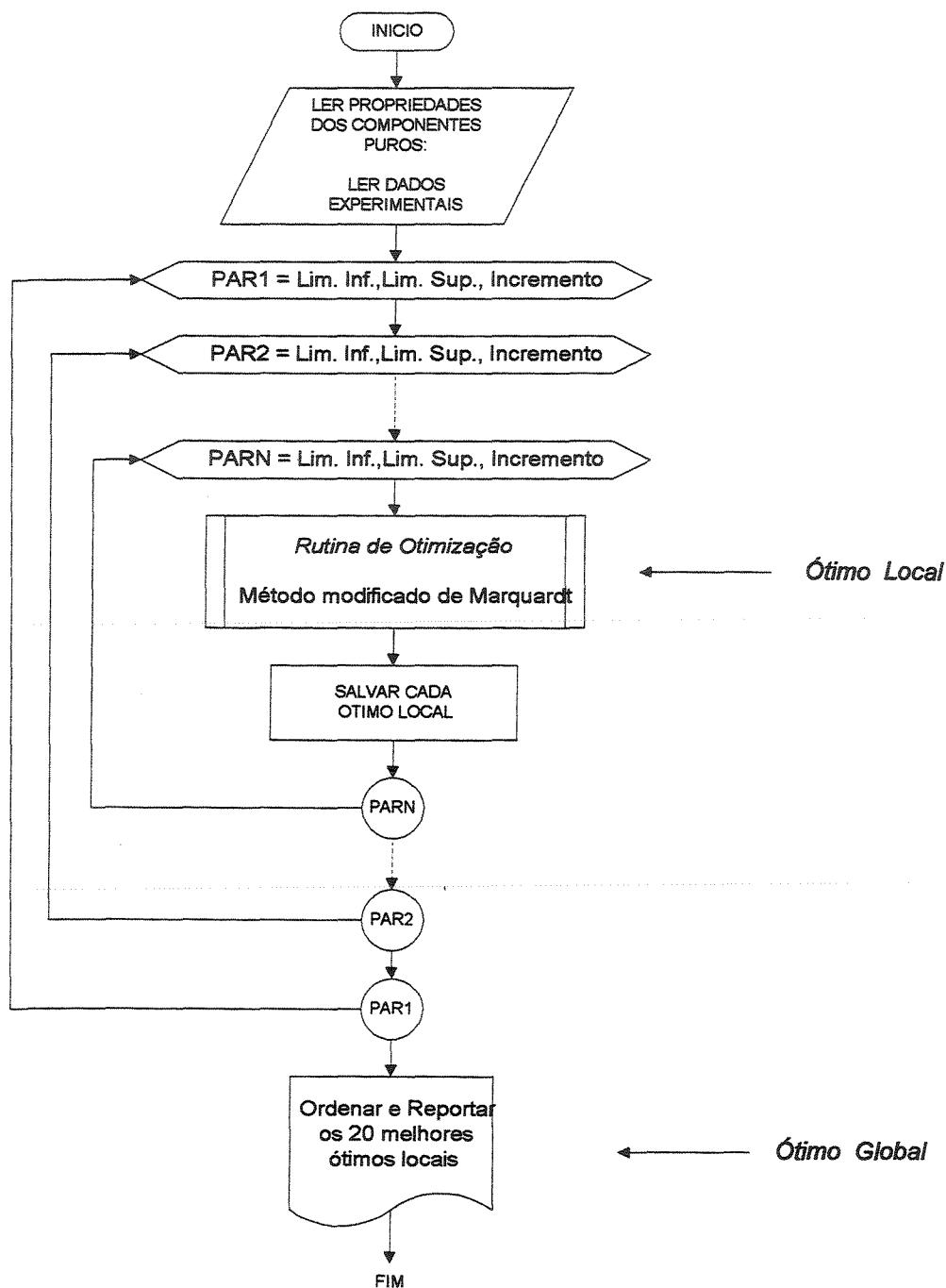


Figura 4.3. Algoritmo para a busca do Ótimo Global

## CAPÍTULO - V

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho são apresentados os resultados correspondentes à modelagem do equilíbrio de fases em misturas de CO<sub>2</sub> supercrítico e compostos presentes em produtos naturais. Estudou-se o desempenho de várias regras de misturas (VDW, KTK - Redlich-Kister, NQG (tipos: NQGN2, NQGN3 e NQGM3) e WS-UNIQUAC modificada) na predição do ELV e ESV em sistemas binários assimétricos (polares e não polares) usando três EDES cúbicas (SRK, PR, PTV).

As propriedades físicas e parâmetros dos componentes líquidos, do fluido supercrítico e dos componentes sólidos que foram utilizadas no cálculo dos parâmetros de interação são fornecidas nas Tabelas: 5.1, 5.2 e 5.3 respectivamente. A estimativa da temperatura de bolha (T<sub>b</sub>) e das propriedades críticas (T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>, V<sub>c</sub>) foi feita pelo método de Joback (Joback e Reid, 1987). O fator acéntrico foi calculado pelo método de Lee-Kessler (Reid et al., 1987). O fator de compressibilidade crítico foi calculado a partir da definição: Z<sub>c</sub> = P<sub>c</sub>.V<sub>c</sub> / (R.T<sub>c</sub>). Os parâmetros UNIQUAC (r e q) foram calculados pelo método de contribuição de grupos UNIFAC (Fredenslund et al, 1977). As propriedades físicas e parâmetros do fluido supercrítico utilizadas foram as fornecidas pelo simulador comercial ChemCAD V (ChemStations, 2001). O volume específico e a pressão de sublimação dos sólidos foram obtidos diretamente da literatura (ver referência dos dados experimentais). Algumas características dos dados experimentais dos sistemas binários (líquido-vapor e sólido-vapor) usados neste trabalho são apresentadas nas Tabelas 5.4 e 5.5.

Os parâmetros de interação que aparecem nas regras de misturas: VDW, KTK, NQG e WS modificada (CAPÍTULO III) foram determinadas mediante regressão dos dados experimentais do ELV dos sistemas binários assimétricos: CO<sub>2</sub> + produto natural (Tabela 1.3). Desenvolveu-se um programa de regressão não linear para melhorar a convergência e obter soluções ótimas. O programa de regressão usa o método modificado

Tabela 5.1. Propriedades dos produtos naturais líquidos usados

Produto Natural (líquido)	Fórmula	MW	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	$\omega$	Z <sub>c</sub>	r	q
Limoneno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.20	449,65	662,60	27,50	0,3100	0,2520	6,279	5,087
Linalool	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	155,20	510,39	685,90	25,60	0,7731	0,2540	6,834	6,060
Ác. Laúrico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200,30	571,85	743,00	19,40	0,8800	0,2210	8,946	7,472
Ác. Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256,40	624,15	776,00	15,10	1,0856	0,2050	11,644	9,632
Ác. Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282,46	632,85	780,85	13,90	1,1872	0,2140	12,761	10,499
Ác. Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280,46	765,07	950,98	13,20	1,0364	0,1716	12,529	10,286
2-Metil-1-Pentanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102,18	421,15	582,00	34,00	0,7262	0,2670	5,272	4,744
1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130,23	468,38	652,50	28,60	0,5950	0,2570	6,152	5,212
1-Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158,28	504,07	684,40	23,70	0,6612	0,2500	7,501	6,292
$\alpha$ -Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,24	429,00	630,00	28,90	0,3130	0,2673	6,054	4,756

Tabela 5.2. Propriedades do fluido supercrítico usado

Fluido Supercrítico	Fórmula	MW	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	$\omega$	Z <sub>c</sub>	r	q
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	44,01	192,52	304,20	73,80	0,2250	0,2710	1,300	1,130

Tabela 5.3. Propriedades dos produtos naturais sólidos usados

Produto Natural (sólido)	Fórmula	MW	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	$\omega$	Z <sub>c</sub>	Pressão de sublimação (*)			V <sub>sol</sub> $10^6 \text{m}^3/\text{mol}$	r	q
							A'	B'	C'			
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	748,35	40,50	0,3020	0,2650	16,143	3992,0	-71,290	109,67	4,920	3,368
2,3-Dimetilnaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156,23	785,00	31,80	0,4240	0,2530	14,044	4294,6	0,000	138,25	6,345	4,504
2,6-Dimetilnaftaleno	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156,23	777,00	31,80	0,4200	0,2560	14,413	4413,8	0,000	138,25	6,345	4,504
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	869,25	29,00	0,4949	0,2220	15,531	4397,2	-119,290	153,06	6,563	4,336
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	873,00	29,00	0,4892	0,2215	17,670	6492,4	-26,130	143,13	6,563	4,336
$\beta$ -Colesterol	C <sub>27</sub> H <sub>46</sub> O	386,66	778,70	12,20	1,0110	0,2550	14,434	5636,8	0,000	362,40	17,380	13,652
Cafeína	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194,19	855,62	41,50	0,5550	0,2900	15,031	5781,0	0,000	157,88	6,528	4,964
$\beta$ -Caroteno (**)	C <sub>40</sub> H <sub>56</sub>	538,88	1485,57	8,00	0,6927	0,1195	105,970	-25171,0	-10,393	536,80	23,955	19,729
Capsaicina (**)	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	305,42	1062,11	17,10	1,1851	0,1842	154,400	-25995,0	-16,683	305,42	12,263	10,376

(\*)  $\ln P_{\text{SAT}}^{\text{SAT}} = A' - B' / (C' + T)$ (\*\*)  $\ln P_{\text{SAT}}^{\text{SAT}} = A' + B' / T + C' * \ln(T)$

Tabela 5.4. Principais características dos sistemas binários usados no ELV

Sistema : CO <sub>2</sub> (1) +	NP	T (K)	P (bar)	y <sub>2</sub>	Ref.
Ácido Oleico	6	313,00	72,70 - 284,20	0,0045 - 0,0142	a
	6	333,00	71,00 - 288,20	0,0044 - 0,0125	
Ácido Linoleico	6	313,00	64,00 - 265,10	0,0045 - 0,0138	a
	6	333,00	63,40 - 271,50	0,0035 - 0,0120	
Limoneno	4	313,20	59,70 - 78,70	0,0011 - 0,0031	b
	5	323,20	39,40 - 92,70	0,0018 - 0,0078	
	5	333,20	49,90 - 102,60	0,0027 - 0,0078	
Linalool	4	313,20	60,00 - 79,90	0,0003 - 0,0015	c
	5	323,30	40,00 - 97,80	0,0003 - 0,0079	
	5	333,20	50,00 - 109,60	0,0005 - 0,0068	
Ácido Laúrico	5	373,20	10,10 - 50,70	0,0000 - 0,0000	d
	5	423,20	10,10 - 50,70	0,0001 - 0,0004	
	5	473,20	10,10 - 50,70	0,0018 - 0,0049	
Ácido Palmítico	5	373,20	10,10 - 50,70	0,0000 - 0,0000	d
	5	423,20	10,10 - 50,70	0,0001 - 0,0002	
	5	473,20	10,10 - 50,70	0,0002 - 0,0011	
2-Metil-1-Pentanol	5	348,15	65,00 - 120,00	0,0033 - 0,0166	e
	6	403,15	65,00 - 155,00	0,0195 - 0,0482	
	7	453,15	65,00 - 180,00	0,0802 - 0,1670	
1-Octanol	9	403,15	65,00 - 185,00	0,0055 - 0,0269	e
	7	453,15	65,00 - 190,00	0,0216 - 0,0526	
1-Decanol	8	348,15	70,00 - 190,00	0,00025 - 0,02980	e
	8	403,15	60,00 - 190,00	0,0018 - 0,0135	
	8	453,15	65,00 - 190,00	0,0087 - 0,0231	
$\alpha$ -Pineno	8	313,15	34,20 - 78,30	0,0024 - 0,0057	f
	16	323,15	45,50 - 95,40	0,0027 - 0,0166	
	10	328,15	48,60 - 95,00	0,0029 - 0,0108	

a Zou et al (1990)

b Iwai et al (1996a)

c Iwai et al (1994)

d Yau et al (1992)

e Weng et al (1994)

f Pavlicek e Richter (1993)

Tabela 5.5. Principais características dos sistemas binários usados no ESV

Sistema: CO <sub>2</sub> (1) +	NP	T (K)	P (bar)	y <sub>2</sub>	Ref.
Naftaleno	7	308,15	106,00 - 300,00	0,011000 - 0,018400	a
	8	313,15	100,00 - 350,00	0,009800 - 0,022600	
	7	328,15	102,00 - 350,00	0,007400 - 0,029900	
2,3-DimetilNaftaleno	5	308,00	99,00 - 280,10	0,002200 - 0,006430	b
	5	318,00	99,00 - 280,10	0,001280 - 0,007190	
	5	328,00	99,00 - 280,10	0,000340 - 0,009010	
2,6-DimetilNaftaleno	5	308,00	97,00 - 280,10	0,001900 - 0,004470	b
	5	318,00	98,00 - 280,10	0,000757 - 0,006770	
	5	328,00	96,00 - 280,10	0,000305 - 0,009210	
Fenantreno	5	318,00	120,00 - 280,10	0,000849 - 0,002280	b
	5	328,00	120,00 - 280,10	0,000465 - 0,003190	
	5	338,00	120,00 - 280,10	0,000328 - 0,003840	
Antraceno	4	303,15	104,30 - 414,50	0,0000290 - 0,0000795	c
	10	323,15	90,60 - 414,50	0,0000035 - 0,0001720	
	9	343,15	118,10 - 414,50	0,0000142 - 0,0003490	
Cafeína	8	313,00	199,00 - 349,00	0,0002950 - 0,0005440	d
	8	333,00	199,00 - 349,00	0,0003040 - 0,0007220	
	8	353,00	199,00 - 349,00	0,0002830 - 0,0011300	
$\beta$ -Colesterol	6	313,15	100,00 - 250,10	0,0000129 - 0,0000937	e
	6	323,15	100,00 - 250,10	0,0000023 - 0,0001240	
	5	333,15	130,00 - 250,10	0,0000106 - 0,0001450	
Capsaicina	6	298,00	76,90 - 317,40	0,0000572 - 0,0001260	f
	6	313,00	73,90 - 342,90	0,0000407 - 0,0002052	
	6	333,00	87,30 - 367,90	0,0000553 - 0,0002717	
$\beta$ -Caroteno	6	320,00	121,00 - 241,00	0,0000000410 - 0,000000401	g
	7	330,00	143,00 - 233,00	0,0000000912 - 0,000000510	
	7	340,00	143,00 - 260,00	0,0000001700 - 0,000001700	

- a Mendes et al (1995)
- b Kurnik et al (1981)
- c Johnston et al (1982)
- d Johannsen e Brunner (1994)
- e Yun et al (1991)
- f Knez e Steiner (1992)
- g Subra et al (1997)

de Marquardt para obter os parâmetros ótimos (Reilly, 1972) e uma função objetivo (eq. 4.1 e 4.2.) que inclui a concentração do soluto na fase vapor e a pressão (ELV) e somente a concentração do soluto na fase vapor (ESV), respectivamente.

Considerando que a análise de regressão fornece múltiplas soluções para os parâmetros de interação, a busca de tais parâmetros se faz sob um amplo intervalo (critérios utilizados em Valderrama et al, 1999b; Valderrama et al, 2000).

Como foi indicado anteriormente, foi demonstrado que da redução dos dados de equilíbrio entre fases de sistemas assimétricos resultam múltiplos parâmetros ótimos, dependendo do valor inicial dos parâmetros e do intervalo de busca de tais parâmetros ótimos. Para o caso do ELV, os sistemas binários referenciados na Tabela 1.3 apresentam situações similares, e que não é usualmente considerado na literatura, reportando-se simplesmente alguns “parâmetros ótimos”. Neste trabalho, desenvolveu-se um programa de cálculo, em Visual Fortran, que usa o método modificado de Marquardt e que procura todos os ótimos locais num intervalo predefinido de soluções aceitáveis. A busca se faz minimizando a concentração do soluto na fase vapor (aproximação que garante também um baixo desvio na concentração do solvente) e a pressão.

Usou-se a Tabela 5.6 para denominar os parâmetros de interação nas tabelas de resultados tanto no ELV quanto no ESV.

Tabela 5.6. Denominação dos parâmetros de interação nas tabelas de resultados

Regra de Mistura	Par 1	Par 2	Par 3	Par 4
van der Waals (VDW)	k <sub>ij</sub>	l <sub>ij</sub>	h <sub>ij</sub>	—
Kurihara-Toshigi-Kojima (KTK-Redlich-Kister)	η <sub>1</sub>	η <sub>2</sub>	η <sub>3</sub>	—
Não Quadrática Generalizada (NQG)	σ <sub>ij</sub>	σ <sub>ji</sub>	β <sub>ij</sub>	—
Wong-Sandler (modificada) (WS-UNIQUAC)	k <sub>ij</sub>	l <sub>ij</sub>	τ <sub>ij</sub>	τ <sub>ji</sub>

Os desvios relativos percentuais na pressão e na fração molar da fase vapor foram obtidos, respectivamente, pelas seguintes fórmulas:

$$\Delta_P = \left( \frac{100}{N} \right) \sum_{i=1}^N \left[ \frac{|P_{calc} - P_{exp}|}{P_{exp}} \right]_i \quad (5.1)$$

$$\Delta_y = \left( \frac{100}{N} \right) \sum_{i=1}^N \left[ \frac{|y_{\text{calc}} - y_{\text{exp}}|}{y_{\text{exp}}} \right]_i \quad (5.2)$$

Na modelagem do equilíbrio de fases a altas pressões, nota-se que como a fração molar do soluto (produto natural) na fase vapor é muito pequena (abaixo de 0.001) e a do solvente supercrítico é muito próxima a 1.0 (entre 0.999 a 1.000), um desvio médio de 0.001 para o solvente supercrítico (reportado frequentemente na literatura) pode significar erros de até 50.0 % na fração mol do produto natural (usualmente não reportados na literatura). Alguns desvios na concentração do soluto (não reportados na literatura) para vários sistemas binários para o equilíbrio de fases líquido-vapor e sólido-vapor são apresentados na Tabela 5.7.

### 5.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO - VAPOR.

A seguir, para cada um dos dez sistemas binários no ELV, a uma determinada temperatura, são apresentados somente os parâmetros ótimos globais obtidos para cada EDE e uma regra de mistura específica.

As Tabelas 5.8, 5.9, 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 apresentam os valores dos parâmetros ótimos globais de interação obtidos pelo ajuste dos modelos (EDEs + regras de mistura) aos dados experimentais (às temperaturas dadas na Tabela 5.4) dos sistemas binários formados pelo fluido supercrítico ( $\text{CO}_2$ , 1) e o soluto (2) (Limoneno, Linalool, Ác. Laúrico, Ác. Palmítico, Ác. Oleico, Ác. Linoleico, 2-Metil-1-pentano, 1-Octano, 1-Decanol e  $\alpha$ -Pineno), respectivamente. As mesmas tabelas contêm os desvios na pressão e nas composições da fase vapor calculadas em relação aos dados experimentais utilizados no cálculo dos parâmetros ótimos de interação.

As Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 mostram a comparação dos valores experimentais dos sistemas binários formados por:  $\text{CO}_2$  (1) e o soluto (2) (Limoneno, Linalool, Ác. Laúrico, Ác. Palmítico, Ác. Oleico, Ác. Linoleico, 2-Metil-1-pentano, 1-Octano, 1-Decanol e  $\alpha$ -Pineno), respectivamente, com os valores calculados pelos modelos termodinâmicos (EDEs: SRK, PR e PTV) que usam as regras de mistura: KTK - Redlich-Kister, NQG e WS modificada com parâmetros de interação ajustados aos valores experimentais às temperaturas respectivas de cada sistema binário (Tabela 5.4).

Tabela 5.7. Alguns resultados para a correlação do equilíbrio de fases apresentados na literatura por vários autores para sistemas no ELV e ESV usando CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico (solvente).

Soluto	Temp. (K)	Pressão (bar)	% ΔP	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	% Δy <sub>1</sub>	%Δy <sub>2</sub>	EDE	Regra de mistura	Referência
Ác. Oleico	313	64-265	----	0.9858-0.9955	0.0045-0.0142	0.46	61.0	RK	P-R	Zou et al (1990a)
Ac. Linoleico	313	64-265	----	0.9862-0.9955	0.0045-0.0138	0.32	42.7	RK	P-R	Zou et al. (1990a)
Oleato de Metilo	313	46-134	----	0.9813-0.9989	0.0011-0.0187	0.51	121.4	RK	P-R	Zou et al. (1990a)
Linoleato de Metilo	313	43-131	----	0.9808-0.9990	0.0010-0.0192	0.51	127.3	RK	P-R	Zou et al. (1990a)
α-Pineno	313	30-80	0.05	0.9958-0.9988	0.0012-0.0042	0.10	62.3	SRK	VDW	Pavlicek e Richter (1993)
Miristato de Metilo	313-343	10-190	14.1	0.9840-0.9990	0.0010-0.0130	0.23	138.2	PR	LCVM	Yakoumis et al. (1996)
Palmitato de Metilo	313-343	10-190	1.5	0.9800-0.9990	0.0010-0.0180	0.09	37.34	PR	LCVM	Yakoumis et al. (1996)
Carvone	300	25-70	5.78	0.9870-0.9910	0.0010-0.0090	0.64	230.0	PR	VDW	Gamse e Marr (2000)
Limoneno	300	40-70	6.46	0.9952-0.9991	0.0009-0.0048	0.27	142.5	PR	VDW	Gamse e Marr (2000)
Estearato de Etílo	313-333	20-190	21.1	0.9850-0.9990	0.0010-0.0150	0.46	213.2	SRK	HV modificada	Coniglio et al. (1995)
Tristearina	333	200-500	----	0.9992-0.9997	0.0003-0.0008	0.02	39.6	RK-Aspen	MKP	Weber et al. (1999)

(1) : Solvente

(2) : Sólido

Nestas figuras não foram projetados os resultados obtidos pela regra de mistura VDW por apresentar os maiores desvios na pressão.

#### *CO<sub>2</sub> (1) + Limoneno (2)*

Os valores dos desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Limoneno) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.10, 0.05 e 25.04 % (313.20 K), de 0.80, 0.08 e 28.36 % (323.20 K) e de 0.73, 0.07 e 18.51 % (333.20 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.03, 0.17 e 94.42 % (313.20 K), 0.31, 0.22 e 59.22 % (323.20 K) e 0.23, 0.33 e 71.52 % (333.20 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 1.14, 0.23 e 139.07 % (313.20 K), 0.01, 1.06 e 500.38 % (323.20 K) e 0.01, 0.30 e 81.86 % (333.20 K) respectivamente. As curvas calculadas para a fase vapor do solvente indicam uma boa reprodução qualitativa para os modelos de WS modificada e a NQGM3, ou seja, os valores calculados apresentam-se com a mesma ordem de grandeza dos pontos experimentais. Enquanto a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresenta desvios médios maiores na concentração do limoneno.

#### *CO<sub>2</sub> (1) + Linalool (2)*

Os valores dos desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do CO<sub>2</sub> e do Linalool foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.75, 0.18 e 242.49 % (313.20 K) de 1.73, 0.13 e 68.58 % (323.20 K) e de 0.84, 0.18 e 68.90 % (333.20 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.19, 0.08 e 116.76 % (313.20 K), 0.96, 0.42 e 700.25 % (323.20 K) e 0.32, 0.23 e 88.58 % (333.20 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 1.36, 0.05 e 84.88 % (313.20 K), 4.26, 0.17 e 78.65 % (323.20 K) e 2.67, 0.18 e 78.25 % (333.20 K) respectivamente. Tanto a regra de mistura WS modificada quanto a NQG apresentam os menores desvios na pressão e as composições na fase vapor e, portanto suas curvas calculadas indicam uma boa reprodução qualitativa. Entretanto com a regra de mistura de KTK - Redlich-Kister obtem-se desvios médios maiores na pressão que as que apresentam as outras regras de mistura.

Tabela 5.8. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Limoneno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
59.70 - 78.70	313.20	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	20.29	0.11	—
				VDW1	0.0815	—	—	—	1.20	0.03	—
				VDW2	0.0834	0.0024	—	—	1.16	0.03	—
			PR	VDW3	0.0484	0.1978	0.0487	—	0.17	0.02	11.62
				VDW0	—	—	—	—	22.56	0.12	—
				VDW1	0.0955	—	—	—	1.53	0.01	—
		KTK	PTV	VDW2	0.0894	-0.0206	—	—	0.51	0.04	—
				PR	-3.0015	3.5014	-1.3283	—	1.57	0.15	68.73
				SRK	4.0015	4.5036	-1.8731	—	1.58	0.17	80.94
		NQG	PTV	NQGN2	3.6621	0.6996	-4.9954	—	0.26	0.36	267.55
				NQGN3	0.0841	0.1242	—	—	0.46	0.03	15.63
				NQGM3	0.0828	0.0405	0.0126	—	1.90	0.01	8.68
			PR	NQGN2	0.0629	0.1276	0.0763	—	0.11	0.06	31.19
				NQGN3	0.0974	0.1450	—	—	0.36	0.03	15.99
				NQGM3	0.1005	0.1498	0.0007	—	0.92	0.04	21.39
		SRK	PTV	NQGN2	0.0825	0.1453	0.0529	—	0.06	0.04	19.60
				NQGN3	0.1031	0.1603	—	—	0.20	0.01	6.69
				NQGM3	0.1007	0.1508	0.0047	—	0.89	0.02	8.35
		WS	PR	NQGN2	0.0929	0.1624	0.0320	—	0.12	0.05	24.43
				PR	0.1952	-0.1993	-499.93	-1999.93	0.11	0.19	103.40
				SRK	-0.0501	0.0545	-500.00	-2467.85	0.01	0.18	81.47
		323.20	VDW	VDW0	—	—	—	—	117.22	0.26	—
				VDW1	0.0846	—	—	—	8.00	0.21	—
				VDW2	0.0902	0.0291	—	—	6.36	0.19	—
				VDW3	0.0918	0.0302	-0.0745	—	0.98	0.18	45.99
			PR	VDW0	—	—	—	—	121.25	0.26	—
				VDW1	0.0996	—	—	—	8.25	0.13	—
				VDW2	0.0862	-0.0441	—	—	1.04	0.15	—
		KTK	PTV	PR	-5.0012	-3.1301	-4.0965	—	0.01	0.99	452.36
				SRK	-5.0009	-1.9921	-2.9946	—	0.01	1.97	966.46
				NQGN2	-4.9945	-3.6110	-5.0014	—	0.01	0.23	82.31
		NQG	PTV	NQGN3	0.0914	0.1751	—	—	0.88	0.15	40.24
				NQGM3	0.0842	0.1824	-0.0390	—	0.78	0.25	58.79
				NQGN2	0.0653	0.1533	0.0756	—	0.73	0.08	30.50
			PR	NQGN3	0.1045	0.1920	—	—	0.85	0.14	37.45
				NQGM3	0.1058	0.2023	0.0012	—	1.36	0.15	39.23
				NQGN2	0.0936	0.1831	0.0336	—	0.77	0.07	26.31
		SRK	PTV	NQGN3	0.1107	0.2034	—	—	0.80	0.07	24.74
				NQGM3	0.1001	0.2190	-0.0512	—	1.05	0.20	47.50
				NQGN2	0.0970	0.1950	0.0358	—	0.90	0.08	28.26
		WS	PR	PR	-0.2719	0.1018	-941.89	-1105.88	0.40	0.19	34.36
				SRK	-0.1441	0.0306	-999.97	500.03	0.34	0.16	46.56
				NQGN2	-0.2990	0.1254	-500.02	-1000.03	0.19	0.31	96.75
		333.20	VDW	VDW0	—	—	—	—	153.16	0.30	—
				VDW1	0.0850	—	—	—	6.07	0.16	—
				VDW2	0.0953	0.0774	—	—	4.72	0.34	—
				VDW3	0.0750	0.0703	-0.0502	—	0.71	0.26	49.28
			PR	VDW0	—	—	—	—	110.99	0.28	—
				VDW1	0.0986	—	—	—	6.40	0.14	—
				VDW2	0.0820	-0.0504	—	—	1.31	0.25	—
		KTK	PTV	PR	-4.9912	-1.9131	-4.2182	—	0.01	0.26	81.97
				SRK	-5.0015	-0.5406	-1.1348	—	0.01	0.39	80.54
				NQGN2	-5.0009	-2.4792	-3.7218	—	0.01	0.26	83.06
		NQG	PTV	NQGN3	0.0867	0.1686	—	—	0.59	0.21	40.77
				NQGM3	0.0987	0.1502	0.1004	—	1.64	0.78	119.08
				NQGN2	0.0705	0.1523	0.0497	—	0.73	0.08	20.10
			PR	NQGN3	0.1003	0.1870	—	—	0.63	0.21	41.03
				NQGM3	0.0986	0.2004	-0.0080	—	1.07	0.24	47.69
				NQGN2	0.0845	0.1684	0.0469	—	0.72	0.07	18.97
		SRK	PTV	NQGN3	0.1068	0.1973	—	—	0.66	0.11	23.69
				NQGM3	0.1011	0.2050	-0.0427	—	0.69	0.25	48.73
				NQGN2	0.0952	0.1847	0.0297	—	0.73	0.05	16.47
		WS	PR	PR	0.1681	-0.0819	-999.98	1500.02	0.34	0.38	81.21
				SRK	-0.0293	-0.1293	2500.02	1500.02	0.34	0.17	33.45
				NQGN2	-0.0505	0.1491	-1110.12	-709.81	0.01	0.45	99.89

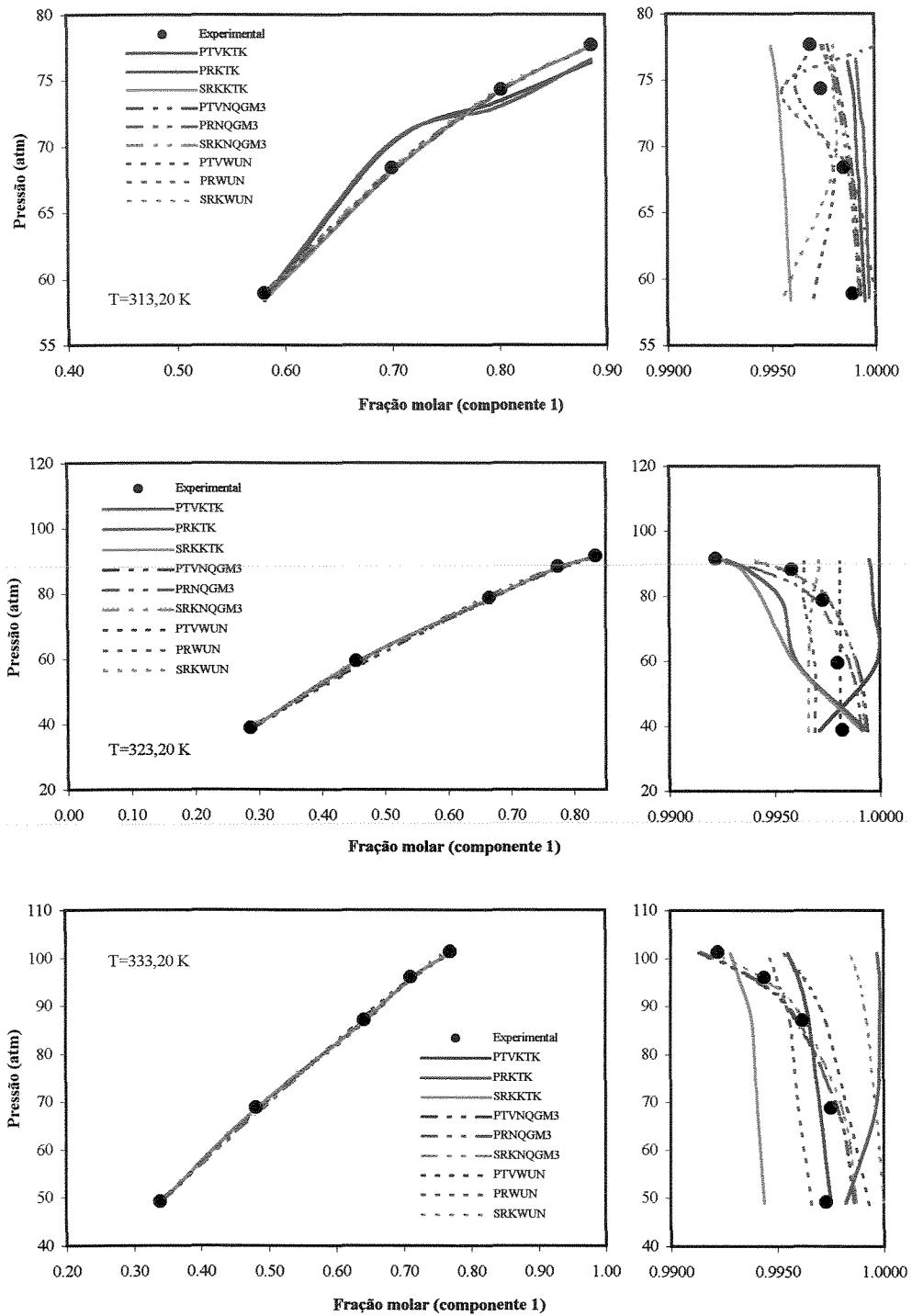


Figura 5.1. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO<sub>2</sub> (1) - Limoneno (2)

Tabela 5.9. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Linalool (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
60.00	313.20	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	9.86	0.07	----
				VDW1	0.0092	----	----	----	8.95	0.20	----
				VDW2	0.0197	0.0499	----	----	6.43	0.07	----
				VDW3	0.0396	0.1731	0.1555	----	1.88	0.05	73.75
			PR	VDW0	----	----	----	----	13.54	0.06	----
				VDW1	0.0274	----	----	----	7.38	0.06	----
				VDW2	0.0205	-0.0501	----	----	1.78	0.05	----
		KTK	PTV	5.0045	-3.2223	2.0158	----	----	1.63	0.05	96.10
				PR	4.5011	-2.5588	2.0011	----	0.90	0.05	98.55
				SRK	2.5010	-1.0853	0.9147	----	1.54	0.04	59.99
		NQG	PTV	NQGN2	0.0187	0.2026	----	----	3.11	0.06	82.60
				NQGN3	0.0055	0.2004	-0.0491	----	4.14	0.03	59.01
				NQGM3	0.1174	0.1876	-0.4975	----	0.41	0.22	288.07
			PR	NQGN2	0.0409	0.1836	----	----	2.16	0.05	71.13
				NQGN3	0.0570	0.0994	0.0502	----	1.13	1.34	937.10
				NQGM3	0.1357	0.1359	-0.4881	----	1.72	0.31	412.82
			SRK	NQGN2	0.0371	0.1968	----	----	2.52	0.06	80.04
				NQGN3	0.0502	0.1005	0.0507	----	2.43	0.07	93.25
				NQGM3	0.0994	0.2015	-0.2338	----	0.13	0.02	26.58
		WS	PTV	5.0045	-3.2223	2.0158	----	----	1.63	0.05	96.10
				PR	0.2489	-0.0508	-500.02	-2489.92	0.26	0.06	80.91
				SRK	0.2205	-0.1502	-328.55	-2499.87	0.20	0.04	60.68
40.00	323.20	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	15.04	0.21	----
				VDW1	0.0205	----	----	----	13.62	0.15	----
				VDW2	0.0192	0.0122	----	----	9.85	0.17	----
				VDW3	0.0795	0.1537	0.1022	----	3.94	0.24	310.83
			PR	VDW0	----	----	----	----	17.90	0.10	----
				VDW1	0.0160	----	----	----	14.42	0.22	----
				VDW2	0.0124	-0.0381	----	----	4.47	0.12	----
		KTK	PTV	3.4992	-1.9396	-5.0141	----	----	1.93	0.21	71.99
				PR	0.1391	0.8999	-0.5733	----	4.60	0.06	66.45
				SRK	0.9941	-0.2532	0.2468	----	6.25	0.23	97.52
		NQG	PTV	NQGN2	0.0086	0.1502	----	----	6.63	0.10	74.22
				NQGN3	0.0277	0.1007	0.0502	----	4.82	0.55	131.97
				NQGM3	0.0991	0.1503	-0.3613	----	2.01	0.15	98.02
			PR	NQGN2	0.0244	0.1422	----	----	5.35	0.08	68.09
				NQGN3	0.0488	0.1502	0.0484	----	4.78	0.33	101.40
				NQGM3	0.0998	0.2004	-0.2510	----	1.94	0.14	72.12
			SRK	NQGN2	0.0201	0.1517	----	----	6.12	0.08	71.77
				NQGN3	0.0357	0.1502	0.0357	----	4.50	0.13	81.46
				NQGM3	0.0993	0.1990	-0.2368	----	1.25	0.11	35.61
		WS	PTV	5.0045	-3.2223	2.0158	----	----	1.63	0.05	96.10
				PR	-0.0519	-0.1996	-1759.67	-2342.89	0.94	0.18	84.50
				SRK	-0.2989	-0.1005	-1367.76	1632.24	1.68	0.20	59.56
50.00	333.20	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	8.80	0.17	----
				VDW1	0.0036	----	----	----	8.50	0.16	----
				VDW2	0.0303	0.0759	----	----	6.56	0.21	----
				VDW3	0.0639	0.2002	0.0516	----	1.72	0.19	84.27
			PR	VDW0	----	----	----	----	13.97	0.20	----
				VDW1	0.0227	----	----	----	8.13	0.14	----
				VDW2	0.0133	-0.0365	----	----	1.84	0.15	----
		KTK	PTV	-0.0257	0.5006	-0.4951	----	----	2.63	0.17	80.54
				PR	-0.5604	1.4364	-1.0771	----	3.01	0.19	79.19
				SRK	0.2327	0.4988	-0.5015	----	2.37	0.17	75.02
		NQG	PTV	NQGN2	0.0016	0.0991	----	----	2.81	0.18	82.30
				NQGN3	-0.0309	0.1284	-0.4991	----	2.15	0.77	408.85
				NQGM3	0.0796	0.1541	-0.2664	----	0.40	0.11	38.00
			PR	NQGN2	0.0274	0.1247	----	----	1.97	0.16	72.42
				NQGN3	0.0501	0.0990	0.1004	----	1.96	0.14	80.73
				NQGM3	0.1092	0.1888	-0.2902	----	0.61	0.35	132.42
			SRK	NQGN2	0.0236	0.1273	----	----	2.22	0.18	80.45
				NQGN3	0.0503	0.0992	0.1002	----	2.57	0.14	82.75
				NQGM3	0.0993	0.2007	-0.2269	----	1.51	0.09	36.28
		WS	PTV	5.0045	-3.2223	2.0158	----	----	1.63	0.05	96.10
				PR	0.0648	-0.1852	-999.99	0.01	0.33	0.24	99.47
				SRK	-0.1921	-0.0925	-748.99	-499.99	0.33	0.24	99.89

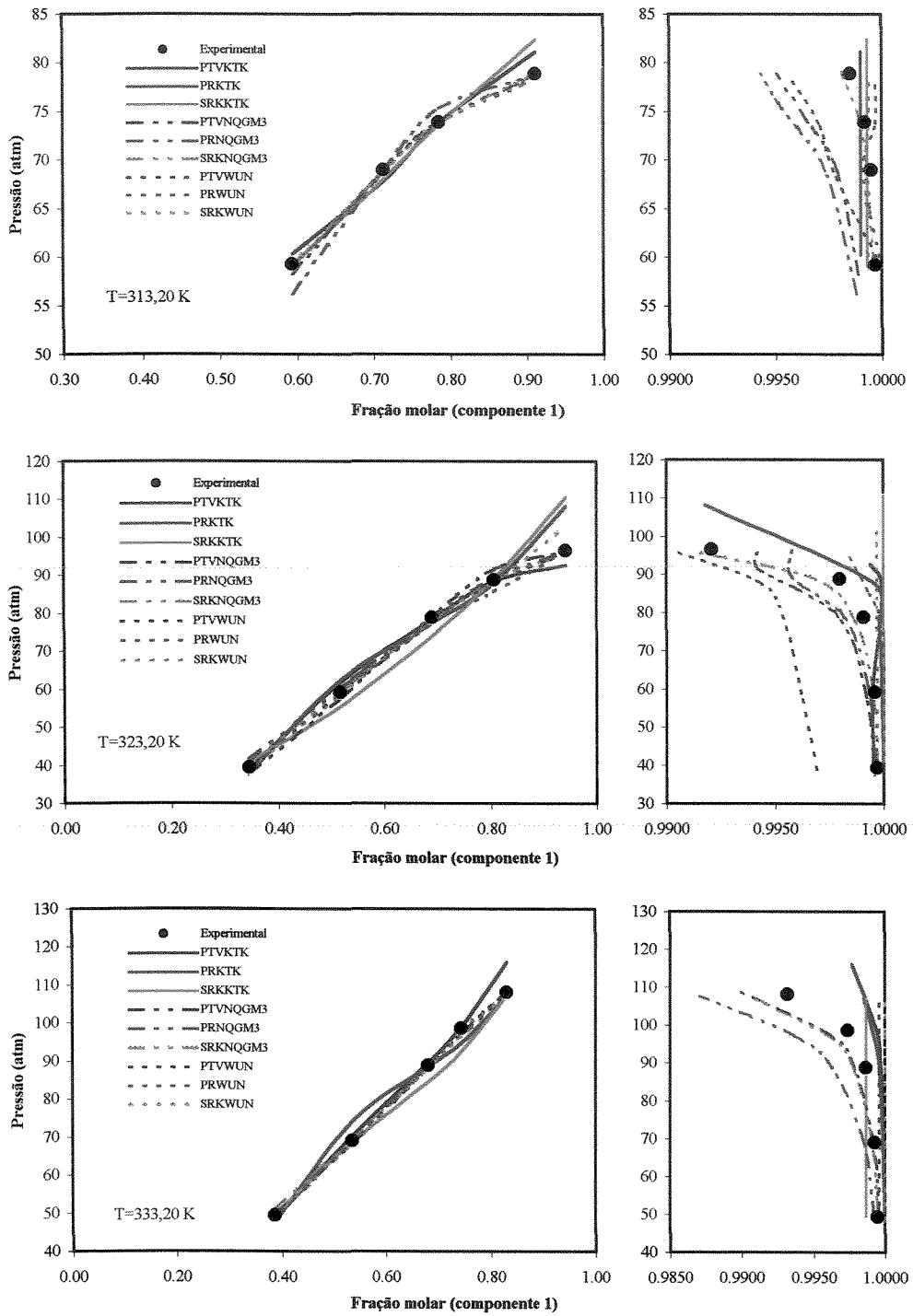


Figura 5.2. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  $\text{CO}_2$  (1) - Linalool (2)

### *CO<sub>2</sub> (1) + Ác. Laúrico (2)*

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Ac. Laúrico) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 2.53, 0.16 e (\*) % (373.20 K), de 2.90, 0.31 e 1895.52 % (423.20 K) e de 2.24, 0.48 e 210.10 % (473.20 K) respectivamente; para os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.02, 0.00 e (\*) % (373.20 K), 0.02, 0.02 e 75.89 % (423.20 K) e 0.03, 0.09 e 32.17 % (473.20 K) respectivamente; para os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 4.22, 0.01 e (\*) % (373.20 K), 3.51, 0.03 e 227.39 % (423.20 K) e 2.69, 0.11 e 50.42 % (473.20 K) respectivamente. A regra de mistura WS modificada permite a melhor representação dos dados experimentais deste sistema binário pelos modelos termodinâmicos.

### *CO<sub>2</sub> (1) + Ác. Palmítico (2)*

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Ac. Palmítico) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 3.80, 0.02 e (\*) % (373.20 K), de 1.89, 0.48 e 3860.11 % (423.20 K) e de 2.00, 0.19 e 529.81 % (473.20 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.02, 0.00 e (\*) % (373.20 K), 0.02, 0.04 e 325.23 % (423.20 K) e 0.02, 0.04 e 101.52 % (473.20 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 5.21, 0.00 e (\*) % (373.20 K), 2.27, 0.01 e 43.63 % (423.20 K) e 2.46, 0.03 e 90.72 % (473.20 K) respectivamente. A regra de mistura WS modificada tem os desvios mais baixos tanto na pressão quanto na composição na fase vapor e portanto, modela muito bem o que indica que reproduz qualitativamente melhor o ELV do sistema binário CO<sub>2</sub> - Ac. Palmítico, enquanto as regras de mistura NQG (tipo NQGM3) e a KTK - Redlich-Kister têm desvios maiores e muitos semelhantes.

O (\*) significa um desvio médio na concentração do soluto maior que 5000. Estes desvios médios produzem-se porque a fração molar experimental do soluto é muito pequena (menor a  $1 \times 10^{-4}$ ) e a calculada muito maior, então quando aplicada a eq. 5.2, geram-se esses grandes desvios médios. Nota-se que estes desvios médios obtêm-se quando a modelagem se faz à menor temperatura de cada sistema binário.

**CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Tabela 5.10. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Ác. Laúrico (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)			
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>	
10.10	373.20	373.20	373.20	VDW	VDW0	----	----	----	12.35	0.00	----	
					VDW1	-0.0294	----	----	5.16	0.00	----	
					VDW2	0.0051	0.2991	----	4.26	0.00	----	
					VDW3	0.4991	-0.2772	-0.3772	1.14	0.07	Infinito	
				PR	VDW0	----	----	----	13.38	0.00	----	
					VDW1	0.0332	----	----	5.50	0.01	----	
					VDW2	-0.0372	-0.0283	----	0.27	0.01	----	
				KTK	PTV	-0.3250	-0.5004	-0.4996	5.34	0.00	Infinito	
					PR	0.1573	-0.4990	-0.5001	3.60	0.01	Infinito	
					SRK	0.3137	0.3145	0.3133	3.73	0.02	Infinito	
				NQG	NQGN2	-0.0996	0.0007	----	3.63	0.01	Infinito	
					NQGN3	0.0005	0.0011	0.2991	4.65	0.00	Infinito	
					NQGM3	0.0031	0.1492	-0.4991	4.39	0.11	Infinito	
					NQGN2	0.0009	0.0502	----	2.93	0.02	Infinito	
					NQGN3	0.0002	0.1496	-0.4491	1.10	0.23	Infinito	
					NQGM3	0.1509	0.2991	-0.6003	1.45	0.34	Infinito	
				SRK	NQGN2	0.0011	0.0496	----	2.89	0.01	Infinito	
					NQGN3	0.0007	0.1506	-0.4504	0.91	0.21	Infinito	
					NQGM3	0.0061	0.1502	-0.1509	1.75	0.02	Infinito	
				WS	PTV	-0.3550	0.5003	-2598.15	-9597.92	0.02	0.00	Infinito
					PR	-0.5003	-0.4991	-10000.3	-9999.02	0.02	0.00	Infinito
					SRK	-0.1991	-0.2990	-6000.15	-5999.12	0.02	0.00	Infinito
50.70	423.20	423.20	423.20	VDW	VDW0	----	----	----	21.11	0.02	----	
					VDW1	-0.0647	----	----	3.58	0.02	----	
					VDW2	-0.0651	0.2991	----	3.40	0.02	----	
					VDW3	0.2604	-0.2396	-0.5001	2.40	0.02	158.09	
				PR	VDW0	----	----	----	6.36	0.04	----	
					VDW1	0.0144	----	----	4.01	0.04	----	
					VDW2	-0.0384	-0.0196	----	2.02	0.04	----	
				KTK	PTV	-0.5848	-1.0008	-0.4991	4.09	0.02	158.38	
					PR	0.1442	0.1449	0.1441	3.23	0.04	322.91	
					SRK	0.1415	0.1419	0.1411	3.22	0.02	200.87	
				NQG	NQGN2	-0.1014	-0.0491	----	2.26	0.06	461.16	
					NQGN3	0.0011	0.0021	-0.2991	3.42	0.25	1551.86	
					NQGM3	0.0015	0.0018	-0.1509	3.66	0.09	594.07	
					NQGN2	-0.0503	0.0493	----	2.56	0.13	881.18	
					NQGN3	0.0004	0.1506	-0.2991	2.84	0.44	2659.56	
					NQGM3	0.1502	0.3002	-0.4495	2.22	0.70	4256.14	
				SRK	NQGN2	-0.0506	0.0492	----	2.45	0.08	582.59	
					NQGN3	0.0006	0.1491	-0.3005	2.53	0.39	2361.86	
					NQGM3	0.0008	0.1509	-0.1507	2.81	0.13	836.35	
				WS	PTV	0.5007	-0.4950	-10000.0	-5981.26	0.02	0.02	99.96
					PR	-0.5001	-0.5009	-10000.0	-9999.25	0.02	0.01	72.53
					SRK	-0.5006	-0.4996	-9999.13	-10000.3	0.02	0.01	55.19
10.10	473.20	473.20	473.20	VDW	VDW0	----	----	----	21.67	0.05	----	
					VDW1	-0.0892	----	----	3.95	0.08	----	
					VDW2	-0.0796	-0.0156	----	3.81	0.11	----	
					VDW3	0.3218	-0.1282	0.2491	1.81	0.06	19.21	
				PR	VDW0	----	----	----	5.13	0.19	----	
					VDW1	0.0095	----	----	4.39	0.18	----	
					VDW2	-0.1246	-0.0492	----	0.99	0.20	----	
				KTK	PTV	-0.5017	-0.5001	-0.0017	2.86	0.05	25.68	
					PR	-0.4309	-1.5021	-1.0008	2.58	0.16	76.63	
					SRK	-0.4208	-1.5023	-0.9993	2.64	0.12	48.97	
				NQG	NQGN2	-0.2033	-0.0496	----	1.49	0.42	187.83	
					NQGN3	-0.1503	0.0003	-0.1482	1.70	0.42	193.35	
					NQGM3	0.0008	0.1506	-0.2990	0.98	0.87	383.22	
					NQGN2	-0.0503	0.0508	----	1.65	0.87	373.48	
					NQGN3	-0.1501	0.0045	0.1490	2.72	0.15	48.86	
					NQGM3	-0.2996	-0.1508	0.3002	1.49	0.24	88.74	
				SRK	NQGN2	-0.0496	0.0502	----	1.96	0.56	247.38	
					NQGN3	0.0021	0.1506	-0.1492	1.77	0.47	215.67	
					NQGM3	0.1532	0.1490	-0.1503	4.26	0.34	158.34	
				WS	PTV	0.4985	-0.4996	-6153.41	-4153.41	0.05	0.11	47.50
					PR	-0.5006	-0.5011	-10000.2	-9999.32	0.02	0.08	24.19
					SRK	-0.5001	-0.4991	-9999.00	-10000.4	0.02	0.08	24.82

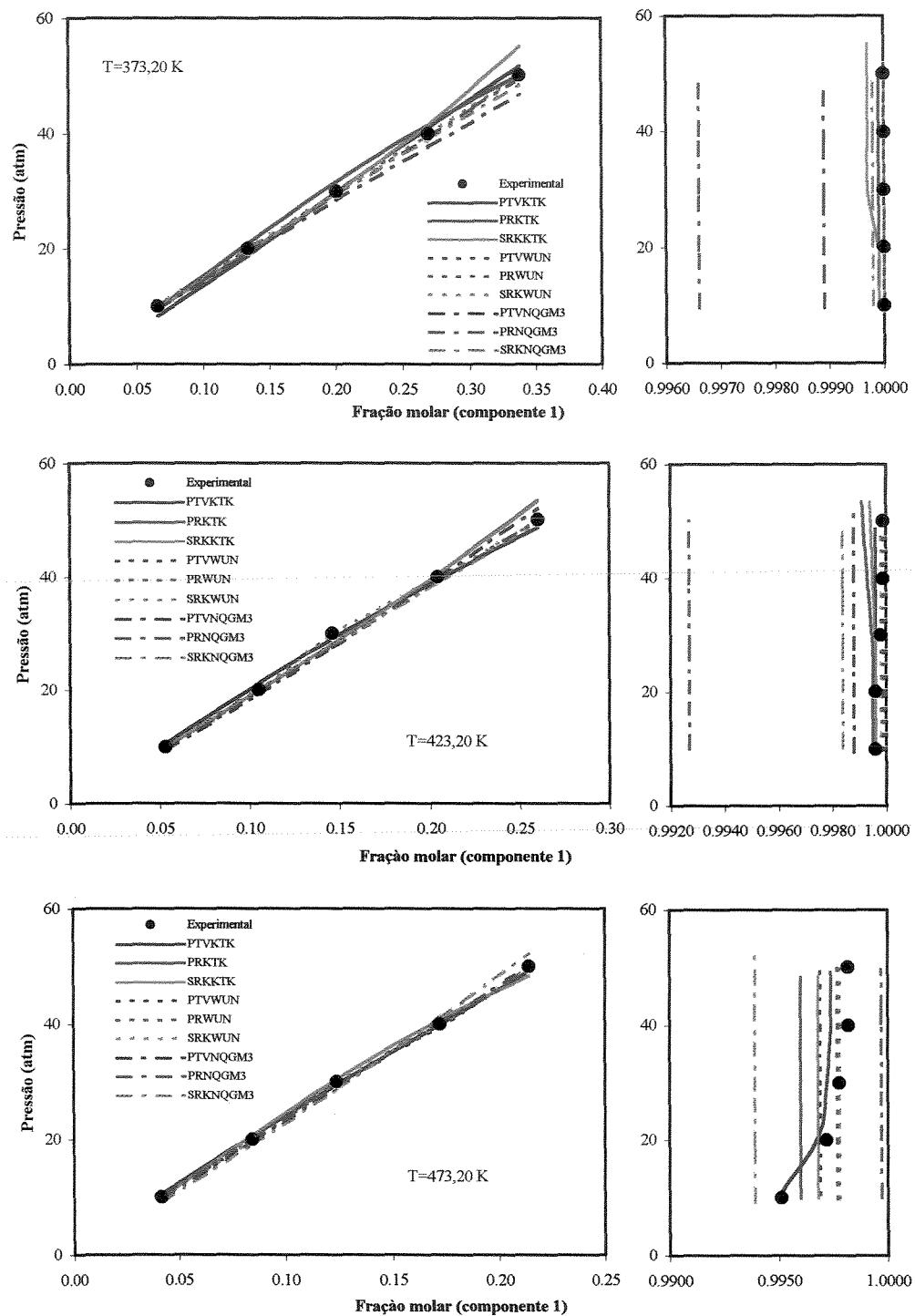


Figura 5.3. Isothermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  $\text{CO}_2$  (1) - Ác. Laurico (2)

**CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Tabela 5.11. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Ác. Palmítico (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
10.10 - 50.70	373.20	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	21.23	0.00	----
				VDW1	-0.0538	----	----	----	4.99	0.00	----
				VDW2	-0.0139	0.2991	----	----	3.82	0.00	----
				VDW3	0.4991	-0.3770	-0.2770	----	3.67	0.02	Infinito
			PR	VDW0	----	----	----	----	16.66	0.00	Infinito
				VDW1	0.0412	----	----	----	5.33	0.00	Infinito
				VDW2	-0.0285	-0.0244	----	----	2.59	0.00	Infinito
		KTK	PTV	-0.5783	-0.9918	-1.0047	----	----	6.25	0.00	Infinito
			PR	0.2098	-0.4991	-0.5002	----	----	4.67	0.00	Infinito
			SRK	0.2104	-0.4971	-0.5004	----	----	4.71	0.00	Infinito
		NQG	PTV	NQGN2	-0.1004	0.0014	----	----	4.01	0.00	Infinito
				NQGN3	-0.1502	0.0008	-0.1492	----	4.83	0.08	Infinito
				NQGM3	0.0023	0.1507	-0.4490	----	3.14	0.02	Infinito
			PR	NQGN2	-0.0491	0.1003	----	----	4.31	0.00	Infinito
				NQGN3	0.0009	0.1502	-0.4503	----	4.68	0.05	Infinito
				NQGM3	0.0011	0.1492	-0.1501	----	4.00	0.00	Infinito
			SRK	NQGN2	-0.0498	0.0991	----	----	4.24	0.00	Infinito
				NQGN3	0.0005	0.1502	-0.2991	----	4.07	0.33	Infinito
				NQGM3	0.1491	0.2991	-0.4481	----	4.25	0.03	Infinito
		WS	PTV	-0.3590	0.5002	-2999.91	0.09	0.02	0.00	Infinito	
			PR	-0.4996	-0.5001	-10035.2	-10014.3	0.02	0.00	Infinito	
			SRK	0.5002	0.4991	-2740.50	-6740.50	0.02	0.00	Infinito	
10.10 - 50.70	423.20	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	37.77	0.01	----
				VDW1	-0.1056	----	----	----	0.97	0.01	----
				VDW2	-0.1038	0.2991	----	----	0.92	0.01	----
				VDW3	-0.1993	0.4507	-0.0491	----	0.89	0.01	100.00
			PR	VDW0	----	----	----	----	4.66	0.01	----
				VDW1	0.0131	----	----	----	1.39	0.01	----
				VDW2	-0.0176	-0.0098	----	----	0.98	0.00	----
		KTK	PTV	-0.9358	-1.5004	-0.9997	----	----	2.81	0.01	57.00
			PR	-0.0878	-0.5002	-0.4991	----	----	2.03	0.00	23.27
			SRK	-0.0838	-0.4785	-0.1387	----	----	1.98	0.01	50.62
		NQG	PTV	NQGN2	-0.0991	-0.1007	----	----	1.73	0.01	45.14
				NQGN3	0.0005	0.1509	-0.7491	----	2.56	0.82	6578.93
				NQGM3	0.1502	0.1491	-0.5991	----	2.13	0.98	7861.70
			PR	NQGN2	-0.0493	0.0499	----	----	2.12	0.01	50.24
				NQGN3	0.0012	0.0009	0.1508	----	1.64	0.01	86.83
				NQGM3	0.1490	0.2992	-0.4506	----	1.84	0.19	1555.87
			SRK	NQGN2	-0.0502	0.0491	----	----	1.93	0.01	32.87
				NQGN3	0.0004	0.0011	0.1504	----	1.13	0.01	94.75
				NQGM3	0.3002	0.4458	-0.5942	----	1.70	0.27	2162.76
		WS	PTV	-0.4950	0.5008	-2999.99	-3000.00	0.02	0.11	930.37	
			PR	0.4996	0.5024	-2734.13	1265.87	0.02	0.00	20.44	
			SRK	0.4991	0.5008	-2723.67	5276.33	0.02	0.00	24.88	
10.10 - 50.70	473.20	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	34.78	0.03	----
				VDW1	-0.1294	----	----	----	1.52	0.02	----
				VDW2	-0.1370	0.0295	----	----	1.52	0.02	----
				VDW3	0.5004	-0.0640	0.3991	----	0.75	0.03	126.78
			PR	VDW0	----	----	----	----	5.85	0.04	----
				VDW1	0.0193	----	----	----	2.04	0.04	----
				VDW2	-0.0130	-0.0110	----	----	1.43	0.04	----
		KTK	PTV	0.0210	1.5210	1.4991	----	----	2.71	0.03	44.94
			PR	0.1435	0.1437	0.1431	----	----	2.29	0.04	137.60
			SRK	0.1647	0.1649	0.1641	----	----	2.40	0.03	89.63
		NQG	PTV	NQGN2	-0.2003	-0.0994	----	----	1.53	0.05	136.23
				NQGN3	0.1502	0.1509	-0.5991	----	2.11	0.65	1675.80
				NQGM3	-0.1507	0.0007	-0.1490	----	1.90	0.10	296.27
			PR	NQGN2	-0.0499	0.0509	----	----	1.45	0.14	360.37
				NQGN3	0.0005	0.1505	-0.1501	----	2.87	0.19	511.06
				NQGM3	0.1492	0.3004	-0.2994	----	1.67	0.39	1017.08
			SRK	NQGN2	-0.0496	0.0507	----	----	1.85	0.08	214.77
				NQGN3	0.0008	0.1491	-0.1509	----	1.49	0.13	373.43
				NQGM3	0.1506	0.1482	-0.1508	----	2.43	0.09	276.09
		WS	PTV	-0.4945	-0.1565	-7000.01	-9999.99	0.02	0.06	187.18	
			PR	-0.5001	-0.5089	-10000.1	-9999.41	0.02	0.03	59.63	
			SRK	-0.4991	-0.5007	-9999.49	-10000.2	0.02	0.03	57.75	

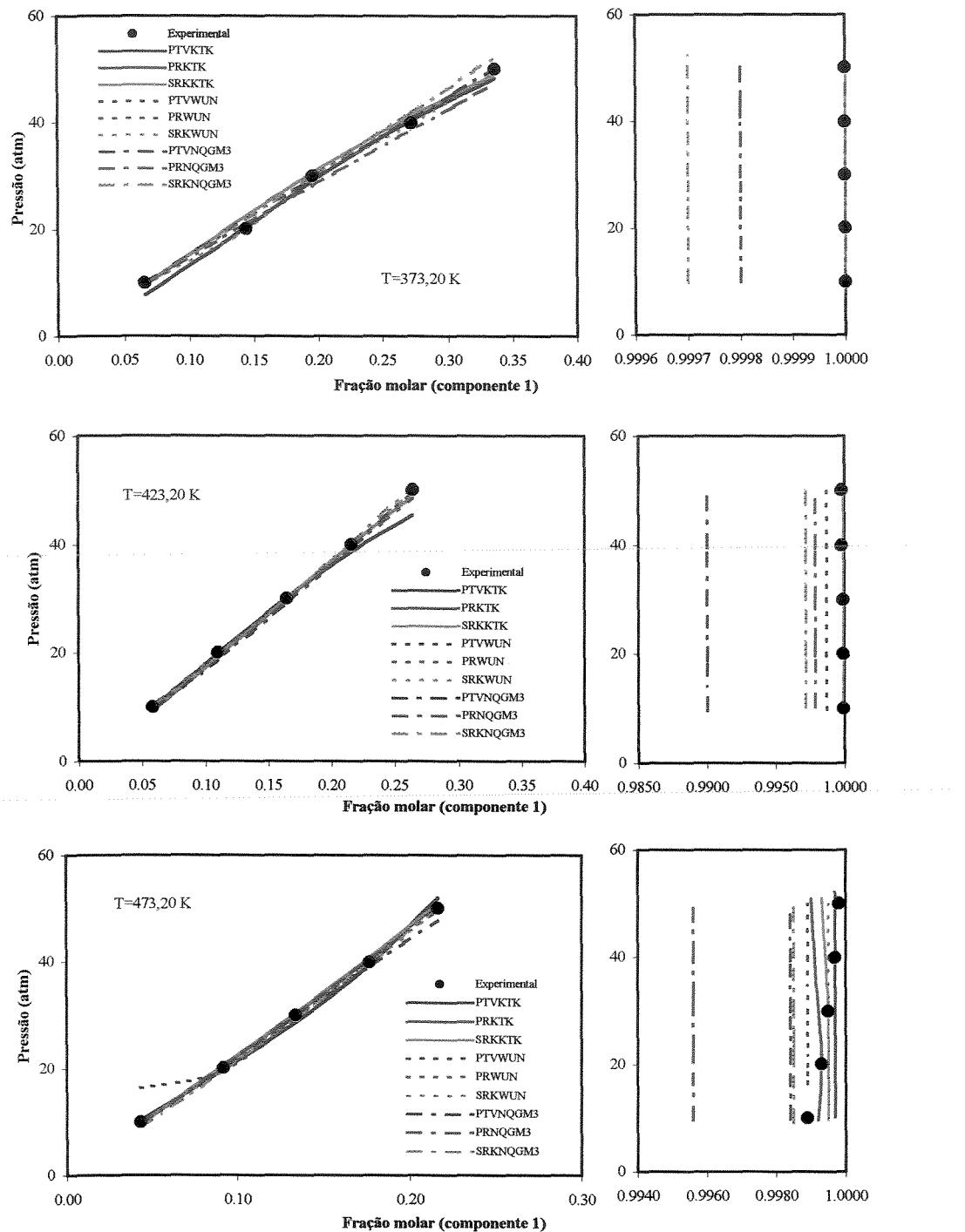


Figura 5.4. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário: CO<sub>2</sub> (1) - Ác. Palmítico (2)

***CO<sub>2</sub> (1) + Ác. Oleico (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Ac. Oleico) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.00, 0.90 e 99.87 % (313.00 K) e de 0.02, 0.92 e 110.49 % (333.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.02, 1.01 e 165.81 % (313.00 K) e 0.33, 1.23 e 178.60 % (333.00 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 2.21, 0.68 e 80.20 % (313.00 K) e 3.30, 0.63 e 84.94 % (333.00 K) respectivamente. Da Figura 6.5 pode-se observar que somente os dados obtidos com a EDE PTV e a regra de mistura KTK podem modelar de forma qualitativa o equilíbrio de fases entre o CO<sub>2</sub> e o Ác. Oleico, não acontecendo o mesmo para as outras regras de mistura. Apesar disso, a regra de mistura NQG (tipo NQGM3) descreve com melhor precisão quantitativa a modelagem do ELV deste sistema binário, pois apresenta os desvios mais baixos na pressão, mas os desvios na composição da fase vapor são grandes quando comparados aos desvios obtidos pela KTK. A regra de mistura WS modificada tem desvios levemente maiores, enquanto que a regra de mistura KTK apresenta os maiores desvios na modelagem no ELV deste sistema binário para a pressão.

***CO<sub>2</sub> (1) + Ác. Linoleico (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e os calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Ac. Linoleico) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 2.36, 0.88 e 99.33 % (313.00 K) e de 0.00, 2.17 e 492.75 % (333.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 2.65, 1.05 e 166.65 % (313.00 K) e 5.15, 0.63 e 88.15 % (333.00 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 5.23, 0.86 e 98.02 % (313.00 K) e 8.35, 0.60 e 81.64 % (333.00 K) respectivamente. A regra de mistura NQG (tipo NQGM3) descreve com melhor precisão a modelagem do ELV deste sistema binário por apresentar os desvios mais baixos, tanto na pressão quanto na composição na fase vapor. A regra de mistura WS modificada tem desvios levemente maiores e a regra de mistura KTK apresenta desvios ainda maiores. Nota-se que os desvios médios calculados

Tabela 5.12. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Ác. Oleico (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
72.70 - 284.20	313.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	71.00	0.90	—
				VDW1	0.0173	—	—	—	6.68	0.35	—
				VDW2	0.0159	0.0383	—	—	3.54	0.33	—
				VDW3	0.0751	-0.0249	0.0751	—	1.28	0.90	—
			PR	VDW0	—	—	—	—	103.66	0.90	—
				VDW1	0.0705	—	—	—	16.08	0.37	—
				VDW2	0.0237	-0.0527	—	—	7.16	0.90	—
			KTK	PTV	-1.2743	0.5004	0.4991	—	4.15	0.24	40.61
				PR	4.9951	-2.6395	2.5001	—	0.87	0.90	99.99
				SRK	2.5001	-0.6501	1.5006	—	1.62	0.90	100.00
			NQG	NQGN2	0.2604	0.1963	—	—	0.00	2.09	303.68
				NQGN3	0.3015	-0.2981	-0.3010	—	0.00	0.90	99.94
				NOGM30.	0.2058	0.1989	0.3048	—	0.01	0.90	99.96
71.00 - 288.20	333.00	VDW	PR	NQGN2	0.3021	0.5078	—	—	0.01	3.27	545.02
				NQGN3	0.2991	-0.0981	-0.3015	—	0.00	1.10	116.46
				NOGM3	0.3012	0.3001	0.1987	—	0.00	0.90	99.80
			SRK	NQGN2	0.3008	0.4991	—	—	0.00	3.38	419.44
				NQGN3	0.2996	-0.1978	-0.3015	—	0.00	5.28	1067.87
				NOGM3	0.3011	-0.3045	0.1045	—	0.00	0.90	99.86
			WS	PTV	-0.2991	-0.0993	-1030.33	4969.64	0.06	1.40	219.33
				PR	0.2352	-0.0495	4000.34	-1999.66	0.00	0.83	141.49
				SRK	0.0195	-0.0805	4999.21	-1999.98	0.00	0.81	136.60
			PTV	VDW0	—	—	—	—	41.82	0.66	—
				VDW1	0.0130	—	—	—	18.46	0.36	—
				VDW2	0.0088	0.1839	—	—	8.65	0.33	—
				VDW3	0.1070	0.0944	0.0856	—	1.66	0.67	—
			PR	VDW0	—	—	—	—	75.61	0.78	—
				VDW1	0.0770	—	—	—	13.10	0.36	—
				VDW2	0.1015	0.0591	—	—	10.02	0.61	—
			KTK	PTV	0.9728	-2.1104	2.1569	—	7.94	0.34	57.84
				PR	3.0010	0.6259	-4.0015	—	1.41	0.78	99.97
				SRK	2.9791	1.0021	-4.5006	—	0.56	0.76	97.02
			PTV	NQGN2	0.2515	0.3008	—	—	0.00	10.37	1615.06
				NQGN3	0.2981	0.5012	-0.1986	—	0.00	0.76	97.70
				NOGM3	0.2031	-0.1015	0.0989	—	0.00	0.78	99.99
			PR	NQGN2	0.3018	0.2991	—	—	0.00	9.12	1477.86
				NQGN3	0.2992	0.2013	-0.1994	—	0.00	0.76	97.12
				NOGM3	0.2007	-0.1994	0.2018	—	0.00	0.76	97.23
			SRK	NQGN2	-0.7981	0.1024	—	—	0.07	8.11	99.23
				NQGN3	-0.1548	0.2648	-0.3214	—	0.05	1.25	124.36
				NOGM3	-0.2845	-0.0458	0.1824	—	0.05	1.21	134.25
			WS	PTV	-0.2945	-0.0930	-625.32	-3999.99	0.00	1.70	221.32
				PR	-0.2991	-0.1003	-451.05	-2451.05	0.98	0.70	92.07
				SRK	-0.2976	-0.0976	-247.16	-3247.16	0.00	1.28	222.40

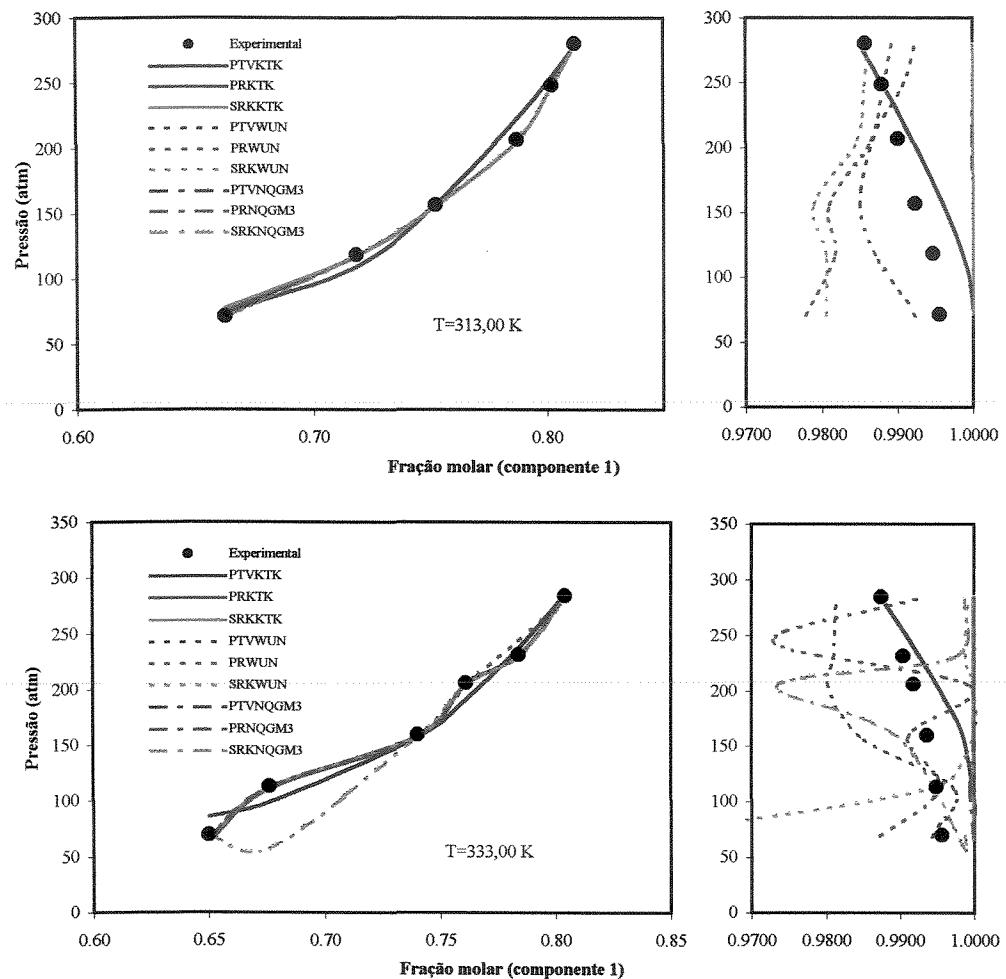


Figura 5.5. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  $\text{CO}_2$  (1) - Ác. Oleico (2)

Tabela 5.13. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Ác. Linoleico (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
64.00 - 265.10	313.00	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	212.57	0.48	----
				VDW1	-0.0337	----	----	----	25.30	0.58	----
				VDW2	-0.0406	0.1502	----	----	1.44	0.36	----
				VDW3	0.0869	0.2004	0.0819	----	1.44	0.88	----
			PR	VDW0	----	----	----	----	113.95	0.88	----
				VDW1	0.0577	----	----	----	12.86	0.66	----
				VDW2	0.0692	0.0301	----	----	7.61	0.76	----
		KTK	PTV	-4.9922	2.0012	-1.4922	----	5.36	0.81	94.07	
			PR	4.1235	1.4652	-4.9921	----	4.64	0.88	100.00	
			SRK	4.1418	1.4329	-5.0014	----	5.69	0.88	100.00	
		NQG	PTV	NQGN2	0.1760	-0.1507	----	----	3.59	1.29	189.31
				NQGN3	0.2014	-0.1989	-0.5020	----	0.00	0.87	98.99
				NQGM3	0.1969	0.5017	-0.2045	----	0.00	0.88	99.57
			PR	NQGN2	0.2516	0.5013	----	----	3.59	5.37	987.27
				NQGN3	0.2010	-0.1025	-0.3022	----	0.00	0.88	99.99
				NQGM3	0.1991	-0.3011	0.2021	----	3.60	0.88	100.00
			SRK	NQGN2	0.2489	0.2992	----	----	3.50	1.98	302.03
				NQGN3	0.2015	-0.4992	-0.5013	----	0.01	5.65	820.31
				NQGM3	0.3045	-0.5016	-0.2991	----	3.49	0.87	98.41
		WS	PTV	-0.2996	-0.0991	751.55	1751.55	4.41	0.87	99.45	
			PR	-0.2997	-0.0991	-999.99	3955.55	0.01	1.68	334.88	
			SRK	-0.2994	-0.0994	-1107.69	4993.43	3.52	0.60	65.63	
63.40 - 271.50	333.00	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	195.25	0.51	----
				VDW1	-0.0419	----	----	----	30.34	0.72	----
				VDW2	-0.0460	0.1798	----	----	7.88	0.41	----
				VDW3	0.1609	0.2003	0.1109	----	7.50	0.79	----
			PR	VDW0	----	----	----	----	62.94	0.79	----
				VDW1	0.0580	----	----	----	22.85	0.66	----
				VDW2	0.1002	0.0904	----	----	11.03	0.77	----
			KTK	PTV	-3.5066	-0.0066	-0.0066	----	9.44	0.75	96.70
				PR	-4.9958	1.8286	1.6650	----	8.00	0.37	60.69
				SRK	-4.9652	1.8166	1.8364	----	7.61	0.69	87.54
		NQG	PTV	NQGN2	0.2018	-0.2983	----	----	0.00	0.79	99.98
				NQGN3	0.1992	-0.3012	0.0047	----	0.00	0.79	99.97
				NQGM3	0.2013	0.3004	-0.3041	----	0.00	0.78	99.11
			PR	NQGN2	0.2514	-0.4561	----	----	0.03	19.19	3462.10
				NQGN3	0.2022	0.4985	-0.2968	----	0.00	0.79	99.97
				NQGM3	0.3042	0.5005	-0.3987	----	0.00	4.93	1279.46
			SRK	NQGN2	0.3018	0.0506	----	----	3.59	0.79	99.93
				NQGN3	0.2019	0.4992	-0.2969	----	0.00	8.62	1485.04
				NQGM3	0.3023	0.0989	-0.4992	----	0.00	0.79	99.68
		WS	PTV	0.0617	-0.0383	-1854.99	-4999.55	7.13	0.79	100.00	
			PR	-0.1809	-0.0309	999.97	-4000.21	5.80	0.78	98.68	
			SRK	-0.2941	-0.0958	2705.49	-3292.50	2.51	0.32	6578	

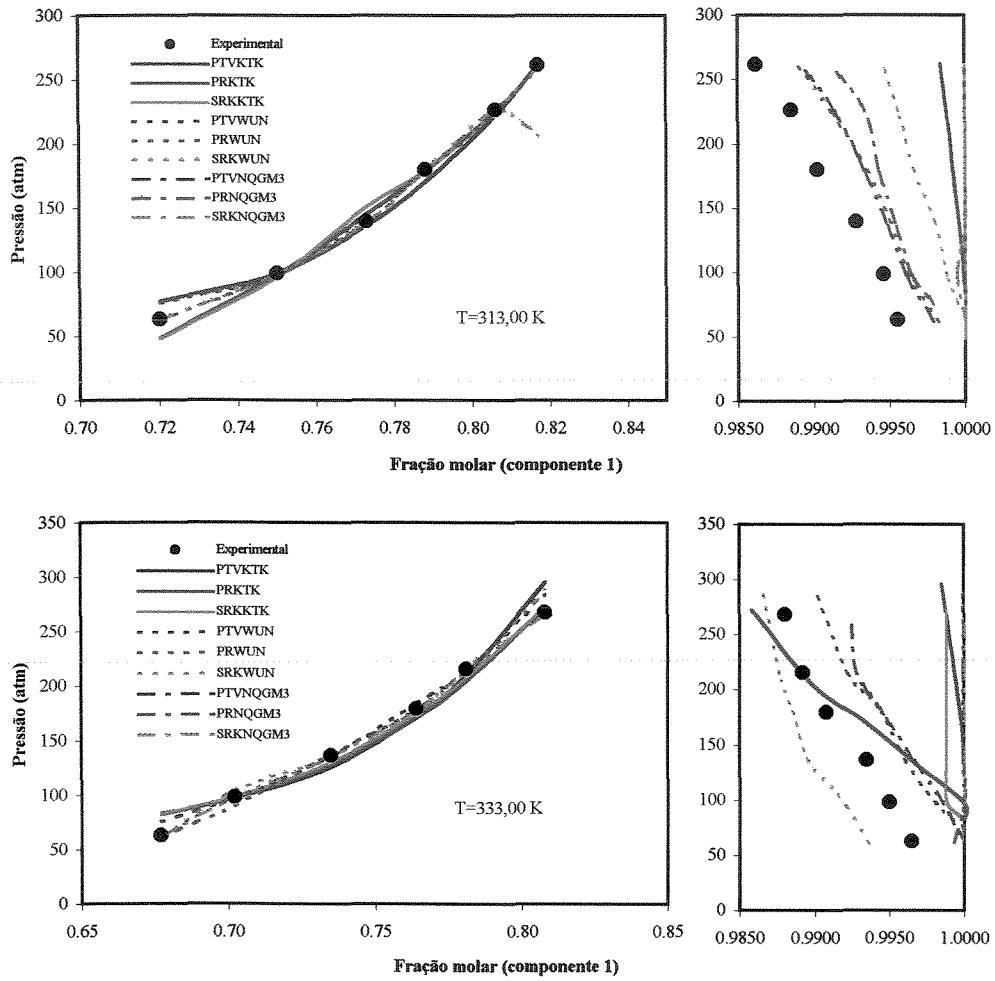


Figura 5.6. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  $\text{CO}_2$  (1) - Ác. Linoleico (2)

para a pressão à temperatura de 313.00 K são maiores do que a 333.00 K usando qualquer regra de mistura.

### ***CO<sub>2</sub> (1) + 2-Metil-1-Pentanol (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (2-Metil-1-Pentanol) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 2.81, 0.28 e 38.49 % (348.15 K), de 0.48, 0.37 e 10.91 % (403.15 K) e de 2.22, 0.22 e 1.94 % (453.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.30, 0.37 e 48.49 % (348.15 K), 0.26, 0.95 e 29.80 % (403.15 K) e 0.24, 3.64 e 28.64 % (453.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.01, 0.40 e 61.37 % (348.15 K), 1.70, 1.05 e 34.05 % (403.15 K) e 2.47, 0.48 e 4.30 % (453.15 K) respectivamente. A regra de mistura WS modificada, ao fornecer os desvios mais baixos tanto na pressão quanto na composição na fase vapor, modela muito bem a fase vapor, o que indica que reproduz qualitativamente melhor o ELV do sistema binário CO<sub>2</sub> - 2-Metil-1-Pentanol. Os desvios fornecidos pelas regras de mistura NQG (tipo NQGM3) e a KTK têm desvios maiores e muito semelhantes.

### ***CO<sub>2</sub> (1) + 1-Octanol (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (1-Octanol) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.51, 0.17 e 11.94 % (403.15 K) e de 1.03, 0.38 e 9.42 % (453.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.23, 0.60 e 52.87 % (403.15 K) e 0.23, 0.98 e 23.45 % (453.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.01, 0.65 e 57.23 % (403.15 K) e 0.87, 1.58 e 51.53 % (453.15 K) respectivamente.

A regra de mistura WS modificada modela com melhor precisão o ELV deste sistema binário, por apresentar os menores desvios tanto na pressão quanto na composição na fase vapor. Enquanto a regra de mistura NQG (tipo NQGM3) tem desvios levemente maiores, ao igual que a regra de mistura KTK. As regras clássicas de VDW produzem os maiores desvios para este sistema binário.

***CO<sub>2</sub> (1) + 1-Decanol (2)***

Os valores dos desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (1-Decanol) foram: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 1.62, 0.11 e 23.59 % (348.15 K), de 1.17, 0.26 e 48.20 % (403.15 K) e de 1.24, 0.14 e 10.54 % (453.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.21, 0.49 e 143.51 % (348.15 K), 0.25, 0.31 e 49.79 % (403.15 K) e 0.24, 0.59 e 41.20 % (453.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 1.50, 0.68 e 86.41 % (348.15 K), 0.02, 1.00 e 133.01 % (403.15 K) e 0.09, 1.67 e 156.08 % (453.15 K) respectivamente. As curvas calculadas para a fase vapor do solvente indicam uma boa reprodução qualitativa para os modelos de WS modificada, ou seja, os valores calculados apresentam-se com a mesma ordem de grandeza dos pontos experimentais. As regras de mistura NQG (tipo NQGM3) e KTK - Redlich-Kister têm desvios maiores na pressão e desvios levemente maiores na fração molar do solvente.

***CO<sub>2</sub> (1) + α-Pineno (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na pressão, na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (α-Pineno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.44, 0.16 e 49.46 % (313.15 K), de 0.49, 0.20 e 19.70 % (323.15 K) e de 0.46, 0.10 e 18.43 % (328.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.45, 0.30 e 89.40 % (313.15 K), 0.33, 0.82 e 75.53 % (323.15 K) e 0.25, 0.32 e 54.19 % (328.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 2.55, 0.12 e 35.19 % (313.15 K), 4.04, 0.77 e 74.08 % (323.15 K) e 0.02, 0.76 e 155.68 % (328.15 K) respectivamente. A regra de mistura WS modificada, ao fornecer os menores desvios tanto na pressão quanto na composição na fase vapor, permite reproduzir melhor a modelagem em forma qualitativa do ELV do sistema binário CO<sub>2</sub> - α-Pineno. Os desvios fornecidos pelas regras de mistura NQG (tipo NQGM3) são levemente maiores que os fornecidos pela regra de WS modificada e a regra de mistura KTK - Redlich-Kister tem desvios muitos maiores que as anteriores regras de mistura.

Tabela 5.14. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - 2-Metil-1-Pentanol (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)			
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>	
65.00 - 120.00	348.15	348.15	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	23.86	0.41	—	
					VDW1	0.0530	—	—	10.37	0.13	—	
					VDW2	0.0900	0.1900	—	5.67	0.61	—	
				PR	VDW3	0.2998	-0.1539	-0.2795	7.13	0.62	92.84	
					VDW0	—	—	—	27.02	0.32	—	
					VDW1	0.0654	—	—	9.80	0.04	—	
			KTK	PR	VDW2	0.0400	0.0600	—	1.26	0.15	—	
					PTV	-5.0007	-1.5796	-4.1556	0.01	0.39	59.03	
					PR	-4.9991	-0.7548	-2.2220	0.01	0.41	55.39	
				SRK	SRK	-5.0005	-2.0432	-3.4523	0.01	0.41	69.69	
			NQG	PTV	NQGN2	0.0370	0.2235	—	3.58	0.22	21.73	
					NQGN3	0.0512	0.1509	-0.0531	3.87	0.25	36.15	
					NQGM3	0.0997	0.1989	-0.1329	1.46	0.42	79.77	
				PR	NQGN2	0.0716	0.1539	—	3.88	0.22	21.73	
					NQGN3	0.1002	0.1507	0.2498	4.53	0.70	88.97	
					NQGM3	0.0527	0.1479	0.0401	3.49	0.17	12.30	
			WS	SRK	NQGN2	0.0704	0.1562	—	3.84	0.17	14.00	
					NQGN3	0.0498	0.2004	-0.0993	0.87	0.46	90.38	
					NQGM3	0.0502	0.1475	0.0369	3.48	0.24	23.40	
				PTV	PTV	-0.1767	0.0998	4999.99	5000.22	0.30	0.37	51.62
					PR	0.1285	-0.0796	1000.69	4998.25	0.30	0.37	47.98
					SRK	-0.0694	-0.0191	3000.03	1000.03	0.30	0.38	45.88
65.00 - 155.00	403.15	403.15	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	44.72	0.95	—	
					VDW1	0.0764	—	—	3.98	0.49	—	
					VDW2	0.1724	-0.2998	—	2.04	1.64	—	
				PR	VDW3	0.1936	0.1986	-0.3002	3.77	0.57	24.72	
					VDW0	—	—	—	69.07	0.92	—	
					VDW1	0.0901	—	—	3.74	0.25	—	
			KTK	PTV	VDW2	0.0798	-0.0200	—	1.40	0.23	—	
					PR	0.8558	0.0383	0.4210	2.51	0.23	7.25	
					SRK	0.9254	0.0587	0.3426	2.58	0.52	20.56	
				NQG	SRK	-4.9998	0.4508	-0.5003	0.01	2.41	74.33	
					PTV	0.0640	0.1273	—	0.41	0.29	8.01	
					NQGN3	0.0625	0.1270	0.0067	0.44	0.35	9.10	
			WS	PR	NQGM3	0.0529	0.1155	0.0192	0.50	0.51	14.40	
					NQGN2	0.0788	0.1383	—	0.36	0.28	12.39	
					NQGN3	0.0735	0.1335	0.0254	0.39	0.26	8.05	
				SRK	NQGM3	0.0673	0.1259	0.0197	0.50	0.23	7.84	
					NQGN2	0.0807	0.1439	—	0.41	0.31	9.24	
					NQGN3	0.0866	0.1430	-0.0178	0.59	0.26	10.20	
			453.15	PTV	NQGM3	0.0740	0.1356	0.0100	0.47	0.38	10.50	
					PR	-0.1607	0.0894	258.95	3000.14	0.26	0.92	27.34
					SRK	0.2915	0.0998	-1177.09	4999.88	0.26	0.98	36.11
				VDW	SRK	0.1026	0.0526	1000.03	0.03	0.26	0.96	25.96
				PTV	VDW0	—	—	—	14.33	1.53	—	
					VDW1	0.0509	—	—	7.03	1.26	—	
					VDW2	0.0849	-0.0231	—	4.62	0.25	—	
			KTK	PR	VDW3	0.2998	0.1503	0.2369	2.08	1.53	12.09	
					VDW0	—	—	—	53.88	1.39	—	
					VDW1	0.0660	—	—	6.48	0.41	—	
				SRK	VDW2	0.0537	-0.0426	—	1.87	0.89	—	
					PTV	0.5003	-0.0130	-0.0133	2.23	0.11	1.12	
					PR	0.5004	-0.0130	0.0262	2.53	1.01	9.46	
			NQG	PTV	SRK	0.4996	0.0018	0.0011	2.65	0.31	2.33	
					NQGN2	0.0299	0.1574	—	2.26	0.13	1.27	
					NQGN3	0.0269	0.1563	0.0003	2.22	0.11	1.09	
				PR	NQGM3	0.0239	0.1553	0.0057	2.35	0.14	1.42	
					NQGN2	0.0480	0.1662	—	2.09	1.22	11.05	
					NQGN3	0.0501	0.1504	0.0014	1.91	0.98	9.04	
			WS	SRK	NQGM3	0.0243	0.1402	0.0256	1.98	0.29	2.83	
					NQGN2	0.0450	0.1891	—	2.46	0.26	2.46	
					NQGN3	0.0444	0.1869	-0.0018	2.35	0.29	2.86	
				PTV	NQGM3	0.0394	0.1807	0.0041	2.32	0.23	1.57	
					PR	0.2062	0.0714	4999.97	-2696.53	0.24	2.30	14.65
					SRK	0.2996	0.0998	-870.37	5000.00	0.24	2.44	19.01

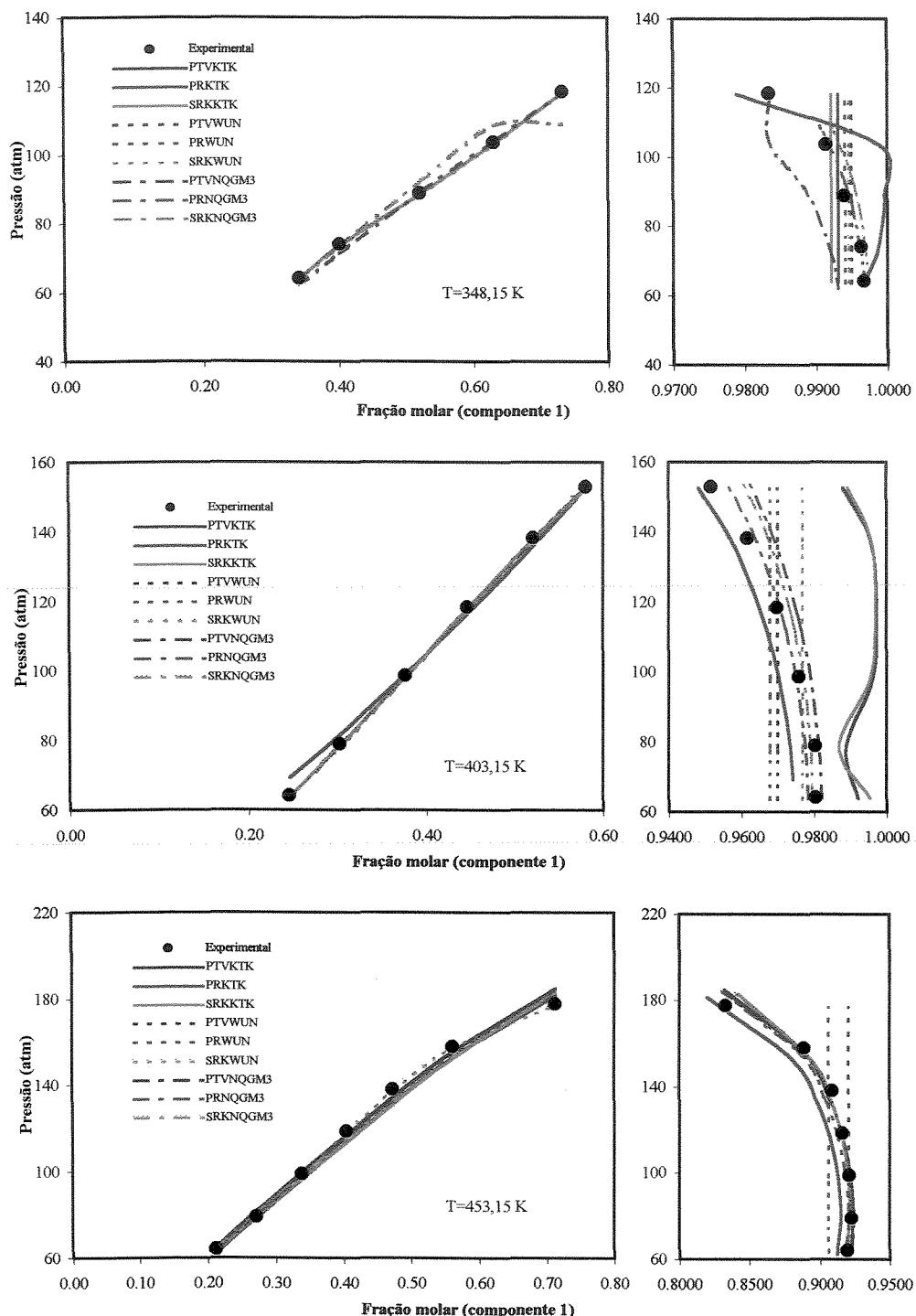


Figura 5.7. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  
 $\text{CO}_2$  (1) - 2-Metil-1-Pentanol (2)

Tabela 5.15. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)			
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>	
65.00 - 185.00	403.15	403.15	403.15	VDW	VDW0	----	----	----	47.53	0.43	----	
					VDW1	0.0759	----	----	2.60	0.06	----	
					VDW2	0.0816	-0.0146	----	2.38	0.19	----	
					VDW3	0.2701	0.1792	-0.3623	0.51	1.27	----	
				PR	VDW0	----	----	----	62.66	0.49	----	
					VDW1	0.0913	----	----	2.91	0.09	----	
					VDW2	0.0799	-0.0202	----	0.44	0.22	----	
				KTK	PTV	-4.9987	-0.5522	-2.0007	0.00	0.65	55.95	
					PR	-5.0002	-1.0927	-2.5004	0.01	0.64	56.58	
					SRK	-5.0018	-0.8433	-1.9997	0.03	0.66	59.15	
				NQG	NQGN2	0.0696	0.1146	----	0.41	0.13	14.00	
					NQGN3	0.0653	0.1112	0.0256	0.45	0.08	5.24	
					NQGM3	0.0554	0.1010	0.0268	0.45	0.07	5.40	
				PR	NQGN2	0.0853	0.1323	----	0.42	0.21	22.27	
					NQGN3	0.0793	0.1259	0.0316	0.46	0.09	6.22	
					NQGM3	0.0609	0.1155	0.0413	0.56	0.09	5.74	
				SRK	NQGN2	0.0899	0.1394	----	0.45	0.10	8.95	
					NQGN3	0.0793	0.1350	0.0524	0.67	0.37	26.16	
					NQGM3	0.0572	0.1040	0.0517	0.53	0.35	24.67	
				WS	PTV	0.2622	0.0998	4999.48	-999.92	0.23	0.59	43.51
					PR	-0.0872	0.0996	14.38	4000.01	0.23	0.62	67.16
					SRK	0.2998	0.0622	-1435.07	2000.11	0.23	0.58	47.94
65.00 - 190.00	453.15	453.15	453.15	VDW	VDW0	----	----	----	28.63	0.60	----	
					VDW1	0.0593	----	----	0.91	0.34	----	
					VDW2	0.0528	0.0219	----	0.83	0.33	----	
					VDW3	0.0158	0.1476	-0.7998	0.83	0.63	24.81	
				PR	VDW0	----	----	----	48.35	0.81	----	
					VDW1	0.0775	----	----	1.12	0.40	----	
					VDW2	0.0800	0.0005	----	0.85	0.39	----	
				KTK	PTV	0.5002	0.0187	0.4988	2.65	0.39	15.25	
					PR	-5.0048	-0.0068	-1.4937	0.00	2.14	68.66	
					SRK	-4.9998	-0.0261	-1.4956	0.01	2.23	70.69	
				NQG	NQGN2	0.0577	0.0674	----	0.87	0.34	11.90	
					NQGN3	0.0460	0.0644	0.0085	1.41	0.33	10.49	
					NQGM3	0.0367	0.0565	0.0252	1.06	0.31	8.08	
				PR	NQGN2	0.0742	0.0904	----	0.88	0.41	15.74	
					NQGN3	0.0456	0.0812	0.0599	1.25	0.61	16.26	
					NQGM3	0.0444	0.0729	0.0360	1.12	0.33	8.32	
				SRK	NQGN2	0.0789	0.1002	----	0.92	0.41	11.75	
					NQGN3	0.0998	0.1001	-0.0340	1.23	0.47	17.26	
					NQGM3	0.0564	0.0794	0.0255	0.92	0.51	11.87	
				WS	PTV	-0.0498	0.0505	1002.55	995.25	0.24	0.98	22.99
					PR	0.1042	-0.0500	166.02	4000.00	0.22	1.01	23.19
					SRK	0.2998	0.0137	-999.91	5004.02	0.24	0.95	24.17

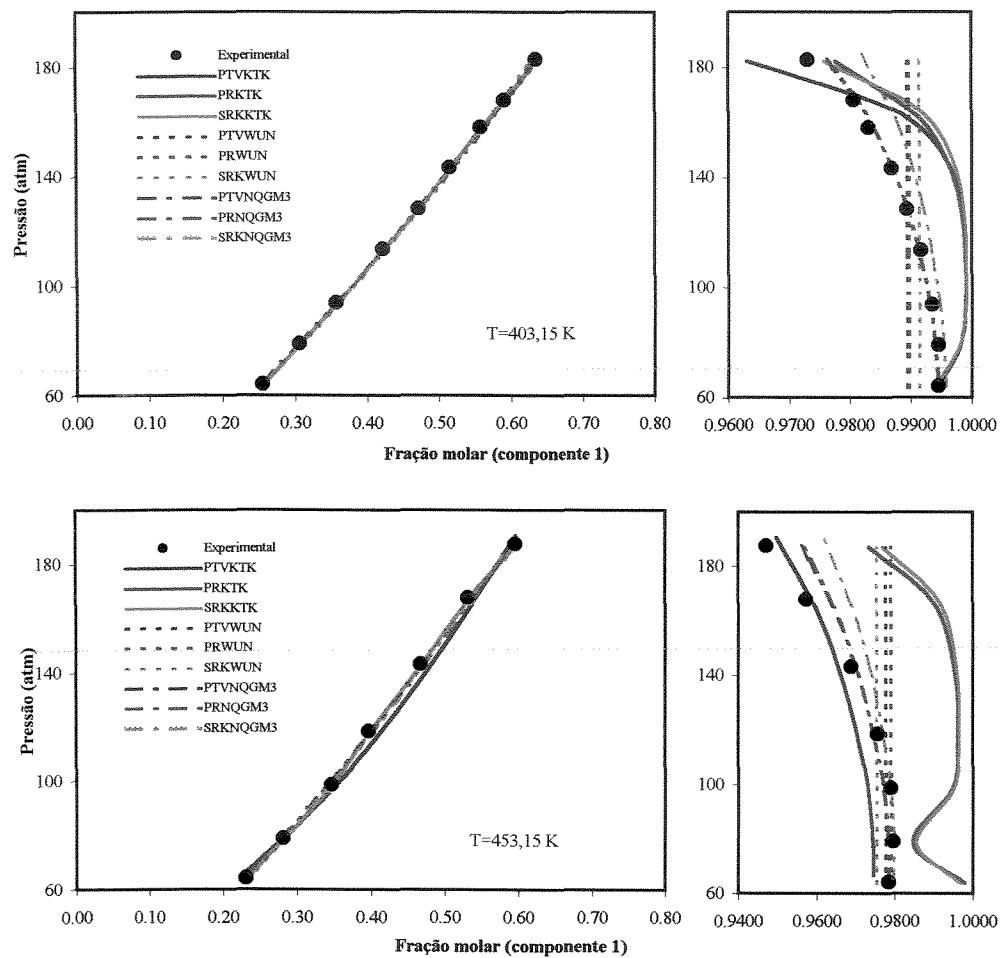


Figura 5.8. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  
 $\text{CO}_2$  (1) - 1-Octanol (2)

Tabela 5.16. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - 1-Decanol (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
70.00 - 190.00	348.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	88.73	0.69	----
				VDW1	0.0691	----	----	----	6.39	0.08	----
				VDW2	0.0790	-0.2124	----	----	4.94	0.59	----
				VDW3	0.3576	0.4829	0.0445	----	2.51	0.62	67.97
			PR	VDW0	----	----	----	----	91.53	0.69	----
				VDW1	0.0897	----	----	----	6.89	0.06	----
				VDW2	0.0801	-0.0405	----	----	3.87	0.51	----
		KTK	PTV	-4.9989	-2.4490	-4.0120	----	0.95	0.70	91.75	
			PR	-5.0045	-1.7350	1.9980	----	3.46	0.62	70.96	
			SRK	-5.0500	-1.9151	-2.9987	----	0.09	0.72	96.51	
		NQG	PTV	NQGN2	0.0719	0.1446	----	----	1.56	0.25	47.62
				NQGN3	0.0726	0.1542	0.0743	----	1.35	0.27	30.31
				NQGM3	0.0549	0.1251	0.0488	----	1.71	0.06	12.37
			PR	NQGN2	0.0933	0.1710	----	----	1.47	0.32	65.58
				NQGN3	0.0927	0.1766	0.0482	----	1.31	0.28	32.22
				NQGM3	0.0818	0.1571	0.0318	----	1.60	0.15	33.31
			SRK	NQGN2	0.0978	0.1785	----	----	1.41	0.13	31.53
				NQGN3	0.0974	0.1806	0.0304	----	1.30	0.11	15.52
				NQGM3	0.0948	0.1787	0.0074	----	1.55	0.12	25.10
		WS	PTV	0.0560	0.0062	-1999.99	-999.99	0.19	0.37	60.91	
			PR	0.1502	0.0304	-999.97	0.05	0.21	0.47	148.36	
			SRK	-0.0957	0.0996	-1999.80	2000.20	0.23	0.64	221.27	
60.00 - 190.00	403.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	10.41	0.10	----
				VDW1	0.0201	----	----	----	6.11	0.19	----
				VDW2	0.0922	0.2997	----	----	5.47	0.26	----
				VDW3	0.5935	0.7898	0.7994	----	2.89	0.51	100.00
			PR	VDW0	----	----	----	----	17.92	0.06	----
				VDW1	0.0454	----	----	----	6.48	0.22	----
				VDW2	0.0247	-0.0390	----	----	2.07	0.36	----
		KTK	PTV	-5.0452	-0.4927	2.0045	----	0.00	0.84	115.86	
			PR	-4.9995	-0.5112	1.5002	----	0.01	0.72	105.74	
			SRK	-4.5002	-0.8316	-2.0040	----	0.04	1.44	177.44	
		NQG	PTV	NQGN2	0.0132	0.1039	----	----	2.12	0.31	48.54
				NQGN3	0.0008	0.0997	0.1002	----	1.80	0.16	30.31
				NQGM3	-0.0719	0.0504	0.1502	----	1.15	0.23	43.75
			PR	NQGN2	0.0372	0.1418	----	----	2.01	0.37	62.78
				NQGN3	0.0269	0.1301	0.0885	----	1.79	0.09	16.83
				NQGM3	-0.0802	0.0497	0.1997	----	1.12	0.33	60.23
			SRK	NQGN2	0.0394	0.1522	----	----	1.89	0.21	35.13
				NQGN3	0.0338	0.1384	0.0482	----	1.80	0.10	18.69
				NQGM3	-0.0277	0.1010	0.1031	----	1.24	0.23	40.61
		WS	PTV	-0.0617	0.0980	-1999.96	2000.04	0.25	0.26	52.22	
			PR	0.2984	-0.0870	-999.55	4956.25	0.25	0.29	39.47	
			SRK	0.1536	-0.0461	-979.35	2020.63	0.25	0.37	57.68	
65.00 - 190.00	453.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	7.97	0.30	----
				VDW1	0.0178	----	----	----	6.10	0.34	----
				VDW2	0.0200	0.0243	----	----	5.71	0.18	----
				VDW3	0.4981	0.7991	0.8001	----	1.65	1.35	99.92
			PR	VDW0	----	----	----	----	14.86	0.31	----
				VDW1	0.0471	----	----	----	6.73	0.40	----
				VDW2	0.0200	-0.0398	----	----	1.60	0.68	----
		KTK	PTV	-4.9995	-0.1315	-0.9971	----	0.24	0.95	70.25	
			PR	-5.0000	-0.3113	-0.9880	----	0.01	1.87	169.61	
			SRK	-5.0000	-1.4621	-2.4816	----	0.01	2.20	228.39	
		NQG	PTV	NQGN2	-0.0028	0.1135	----	----	1.07	0.61	41.69
				NQGN3	-0.0209	0.0996	0.0504	----	1.07	0.19	10.88
				NQGM3	-0.0745	0.0497	0.1002	----	1.31	0.14	12.79
			PR	NQGN2	0.0258	0.1603	----	----	1.03	0.74	52.29
				NQGN3	-0.0014	0.1330	0.0741	----	1.15	0.09	5.62
				NQGM3	-0.0414	0.0926	0.0922	----	1.29	0.10	7.77
			SRK	NQGN2	0.0272	0.1794	----	----	1.08	0.39	27.78
				NQGN3	0.0125	0.1623	0.0366	----	1.15	0.06	3.40
				NQGM3	0.0052	0.1551	0.0270	----	1.13	0.17	11.06
		WS	PTV	-0.1732	0.0268	4000.10	0.10	0.24	0.44	36.49	
			PR	0.2966	-0.0222	2316.55	-683.45	0.24	0.57	35.92	
			SRK	-0.0467	-0.0964	0.00	4000.00	0.24	0.76	51.20	

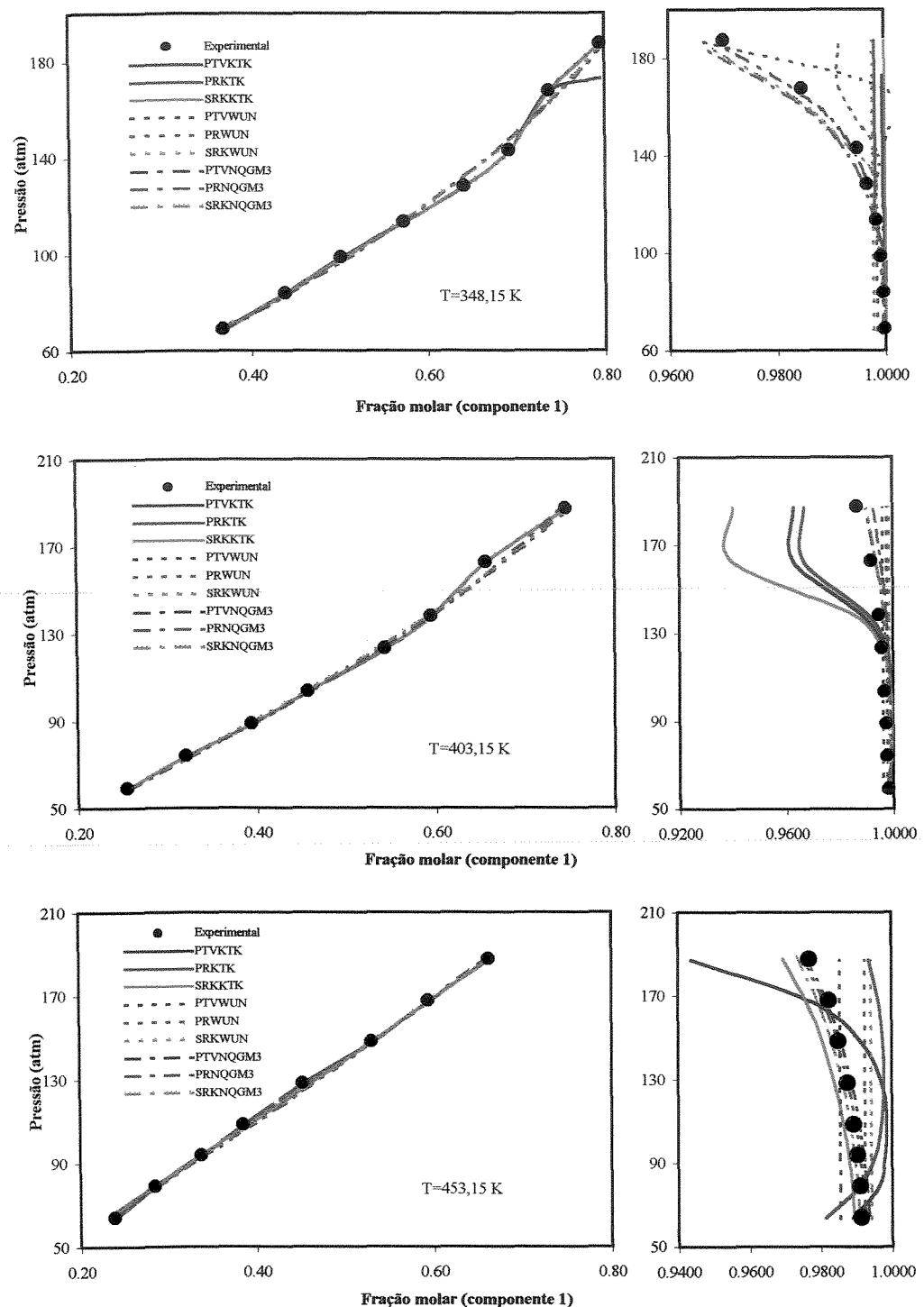


Figura 5.9. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  
 $\text{CO}_2$  (1) - 1-Decanol (2)

Tabela 5.17. Resultados para o ELV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - α-Pineno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
34.20 - 78.30	313.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	28.67	0.19	----
				VDW1	0.1069	----	----	----	2.94	0.05	----
				VDW2	0.1641	0.2368	----	----	0.98	0.33	----
			PR	VDW3	0.4904	0.7998	-0.6515	----	5.49	0.34	99.57
				VDW0	----	----	----	----	28.71	0.20	----
				VDW1	0.1081	----	----	----	3.19	0.06	----
		KTK	PTV	VDW2	0.0973	-0.0237	----	----	1.24	0.05	----
				1.4986	0.2307	0.9998	----	2.59	0.22	61.56	
				1.5057	0.3296	0.9107	----	2.51	0.05	15.16	
		NQG	PTV	SRK	1.4550	0.4544	0.7787	----	2.55	0.09	28.86
				NQGN2	0.1043	0.1514	----	----	1.07	0.05	15.86
				NQGN3	0.0871	0.1907	-0.0685	----	1.62	0.25	66.87
			PR	NQGM3	0.0739	0.1359	0.0960	----	0.43	0.17	54.10
				NQGN2	0.1055	0.1563	----	----	0.92	0.05	16.59
				NQGN3	0.0940	0.1922	-0.0595	----	2.01	0.21	54.42
			SRK	NQGM3	0.0863	0.1453	0.0639	----	0.46	0.14	43.64
				NQGN2	0.1104	0.1669	----	----	0.73	0.08	25.87
				NQGN3	0.0960	0.1844	-0.0579	----	1.22	0.14	35.38
				NQGM3	0.0919	0.1576	0.0513	----	0.42	0.16	50.63
		WS	PTV	1.1505	-0.0997	3000.00	0.00	0.45	0.22	68.65	
				PR	-0.0012	-0.0969	3917.89	-1085.76	0.45	0.34	99.88
				SRK	0.0003	-0.0997	4998.85	-998.12	0.45	0.34	99.68
45.50 - 95.40	323.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	159.72	0.75	----
				VDW1	0.1022	----	----	----	2.18	0.79	----
				VDW2	0.1061	0.0038	----	----	1.88	0.87	----
			PR	VDW3	0.4905	0.7998	-0.5567	----	5.34	0.97	99.73
				VDW0	----	----	----	----	149.02	0.74	----
				VDW1	0.1027	----	----	----	2.49	0.63	----
		NQG	PTV	VDW2	0.0980	-0.0221	----	----	0.70	0.90	----
				PTV	-4.9822	-2.0383	-4.9980	----	3.74	1.34	127.31
				PR	-1.4328	2.5083	-0.5852	----	4.28	0.44	42.78
			SRK	SRK	-1.4417	2.5095	-0.5781	----	4.11	0.52	52.14
				NQGN2	0.1060	0.1301	----	----	1.12	0.90	67.30
				NQGN3	0.0975	0.1830	-0.0319	----	0.82	0.78	70.02
			PR	NQGM3	0.0848	0.1456	0.0605	----	0.52	0.21	20.46
				NQGN2	0.1058	0.1553	----	----	0.42	0.89	64.35
				NQGN3	0.1019	0.1724	-0.0201	----	0.46	0.46	43.36
		SRK	PTV	NQGM3	0.0891	0.1617	0.0488	----	0.46	0.20	19.07
				NQGN2	0.1114	0.1732	----	----	0.40	0.72	51.17
				NQGN3	0.1039	0.2151	-0.0381	----	1.12	0.45	44.72
			PR	NQGM3	0.1028	0.1697	0.0220	----	0.49	0.20	19.56
				PTV	0.2033	0.0033	5000.25	-1000.00	0.33	0.86	81.66
				PR	0.2500	-0.0998	4243.72	-981.05	0.33	0.83	77.11
		WS	SRK	SRK	0.2156	-0.0870	4999.59	-1377.91	0.33	0.77	67.82
48.60 - 95.00	328.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	71.04	0.28	----
				VDW1	0.1043	----	----	----	3.51	0.17	----
				VDW2	0.1135	0.0632	----	----	1.79	0.12	----
			PR	VDW3	0.4459	0.7958	-0.7998	----	2.57	0.55	99.40
				VDW0	----	----	----	----	97.40	0.29	----
				VDW1	0.1043	----	----	----	3.87	0.09	----
		NQG	PTV	VDW2	0.0907	-0.0297	----	----	1.08	0.10	----
				PTV	-4.9985	-1.3850	-1.6610	----	0.01	0.42	80.74
				PR	-5.0014	-2.3152	-2.9989	----	0.02	1.35	298.71
			SRK	SRK	-4.9992	-1.1034	-1.4994	----	0.01	0.50	87.60
			PTV	NQGN2	0.1030	0.1528	----	----	0.23	0.13	23.63
				NQGN3	0.0993	0.1498	-0.0346	----	0.85	0.29	51.10
				NQGM3	0.0985	0.1547	0.0122	----	0.37	0.09	17.63
		SRK	PR	NQGN2	0.1039	0.1571	----	----	0.30	0.10	19.55
				NQGN3	0.0976	0.1718	-0.0497	----	0.71	0.34	64.37
				NQGM3	0.0988	0.1584	0.0138	----	0.42	0.08	15.22
			WS	NQGN2	0.1099	0.1662	----	----	0.39	0.05	10.36
				NQGN3	0.1197	0.1510	0.0510	----	0.50	0.19	36.64
				NQGM3	0.0966	0.1562	0.0334	----	0.58	0.12	22.43
		PTV	SRK	PTV	0.1298	0.0182	4000.07	0.07	0.34	0.22	36.19
				PR	-0.2995	-0.0994	-1457.71	-2135.90	0.03	0.51	93.48
				SRK	0.0333	-0.0061	-1000.07	-0.09	0.37	0.23	32.92

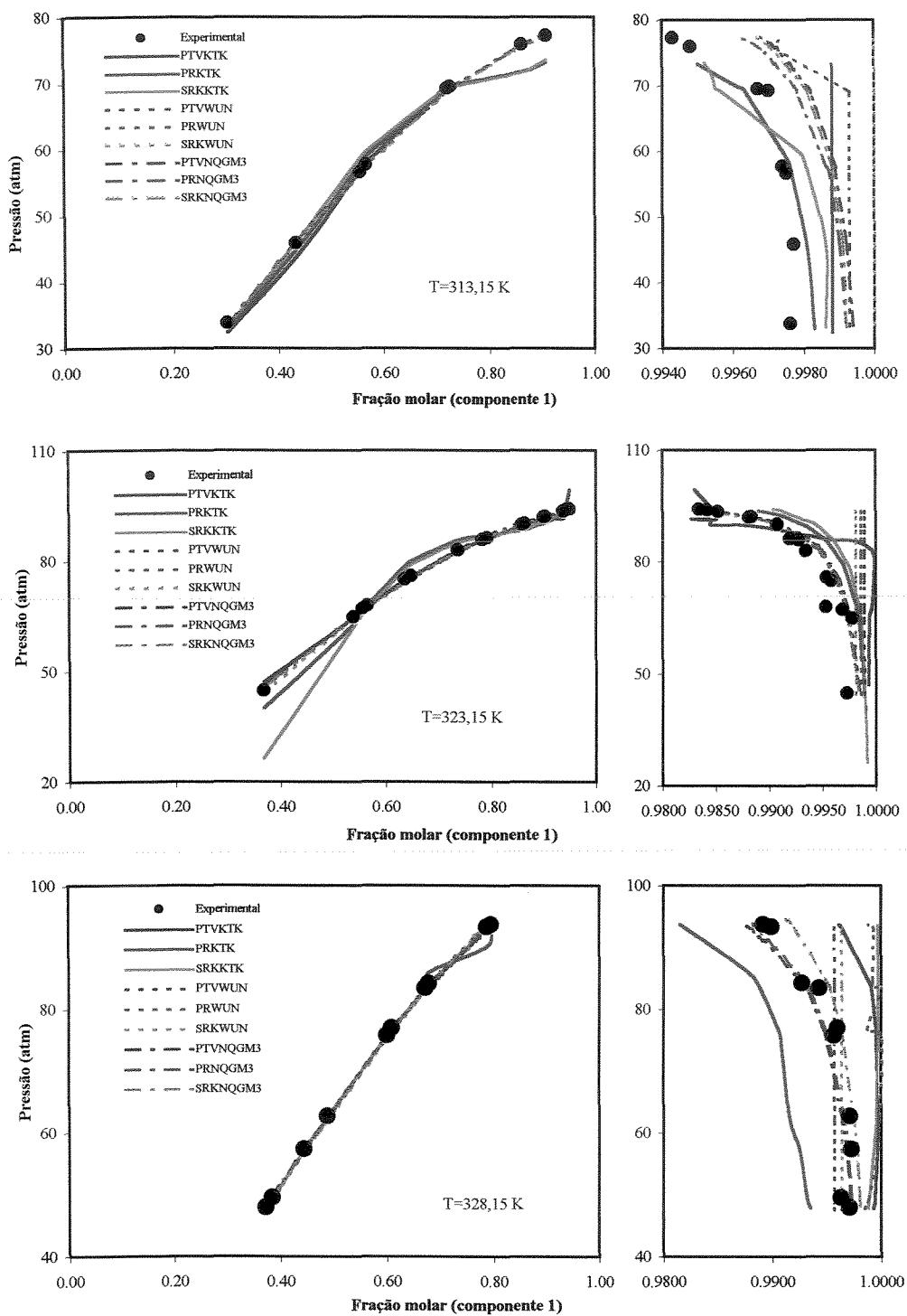


Figura 5.10. Isotermas de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário:  
 $\text{CO}_2$  (1) -  $\alpha$ -Pineno (2)

Observa-se que os desvios médios entre os valores experimentais e os obtidos pelos três modelos termodinâmicos não variam muito entre si, para uma mesma regra de mistura em particular.

Os resultados obtidos no ELV podem ser analizados em termos dos desvios médios (para os 10 sistemas binários assimétricos apresentados na Tabela 5.1) para a pressão e para a composição do CO<sub>2</sub> e do produto natural na fase vapor (Tabela 5.18). Para as regras de mistura clássicas de VDW, a forma VDW0 apresenta os maiores desvios na pressão (maior que 50.0 %), devido a que esta forma não utiliza parâmetros de interação binários. A forma VDW1 (com um parâmetro de interação binário) apresenta um melhor desempenho, com desvios médios menores de 10.0 %. Para a forma VDW2, com dois parâmetros de interação binários, já os desvios médios são menores que 5.0 %. Finalmente, a forma VDW3 (somente usada na EDE PTV generalizada) apresenta os menores desvios na pressão nesta classificação das regras de mistura clássicas de VDW. Uma das regras de mistura da energia livre de Gibbs excedente, KTK - Redlich-Kister em combinação com as três EDEs cúbicas, apresenta resultados semelhantes, com desvios médios entre 2.0 e 3.0 %. Para as regras de mistura NQG, a forma NQGN2, com o parâmetro de interação binário (energia) dependente da concentração, apresenta desvios médios entre 1.5 e 2.0 %, enquanto a forma NQGN3, com o parâmetro de interação binário (constante de energia) dependente da concentração e o parâmetro de interação binário (constante de volume), apresenta desvios médios levemente menores que o tipo NQGN2. A terceira forma, a NQGM3, com o parâmetro de interação binário (constante de energia) dependente da concentração e o parâmetro de interação binário da constante de volume (modificado), tem desvios médios menores a 1.5 %. A outra regra de mistura da energia livre de Gibbs excedente, WS-UNIQUAC, a qual foi implementada nas três EDEs, apresenta os menores desvios (desvios médios abaixo de 1.0% na pressão). Em todos os casos, os desvios médios na fração mol do CO<sub>2</sub> na fase vapor estão abaixo de 1.0%.

Deve-se perceber que, como a fração molar do soluto (produto natural) na fase vapor é muito próxima a 0.0 e a do solvente supercrítico e quase 1.0, um desvio absoluto de 0.001 (reportado freqüentemente na literatura) pode significar erros de até 500.0 0% na fração molar do produto natural, como são apresentados na Tabela 5.18.

Na modelagem do ELV e do ESV resultam soluções múltiplas na redução de dados de equilíbrio entre fases de sistemas assimétricos, dependendo do valor inicial dos parâmetros e do intervalo de busca de tais parâmetros ótimos. Para o caso do ELV, como 1-Octanol - CO<sub>2</sub>, apresenta-se uma situação deste tipo e que não é comumente manipulada na literatura, reportando-se simplesmente certos “parâmetros ótimos”. Neste trabalho, para

Tabela 5.18. Desvios médios na pressão e na fração molar da fase vapor dos 10 sistemas binários no ELV para as regras de mistura estudadas neste trabalho

Regras de Mistura	EDE	Tipo	Desvios médios (%)		
			ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
VDW	PTV	VDW0	56.28	0.37	---
		VDW1	7.38	0.26	---
		VDW2	4.11	0.30	---
		VDW3	2.47	0.49	85.74
	PR	VDW0	50.70	0.40	---
		VDW1	6.94	0.21	---
		VDW2	2.65	0.32	---
KTK	PTV		2.73	0.38	84.52
	PR		2.18	0.58	128.27
	SRK		2.00	0.60	95.49
NQG	PTV	NQGN2	1.76	0.71	147.03
		NQGN3	1.87	0.41	460.18
		NQGM3	1.18	0.32	412.40
	PR	NQGN2	1.62	1.61	352.54
		NQGN3	1.59	0.41	211.71
		NQGM3	1.30	0.46	375.71
	SRK	NQGN2	1.81	0.68	100.55
		NQGN3	1.37	0.96	288.26
		NQGM3	1.43	0.29	170.99
WS	PTV		0.61	0.54	194.08
	PR		0.44	0.50	78.32
	SRK		0.43	0.62	75.80

(1) : CO<sub>2</sub>

(2) : Produto natural

todos os sistemas no ELV, assim como também no ESV, foi desenvolvido um programa de cálculo (utilizando o linguagem de programação Visual Fortran) implementado com um método modificado de Marquardt (Reilly, 1972) e que procura todos os ótimos locais num intervalo definido de soluções aceitáveis.

A busca se faz minimizando a concentração do soluto (produto natural) na fase vapor (o que garante também um baixo desvio na concentração do solvente supercrítico) e a pressão. A seguir, as Tabelas 5.19, 5.20, 5.21, 5.22, 5.23, 5.24 e 5.25 apresentam os 10 melhores desvios calculados (ótimos locais) no ELV do sistema 1-Octanol – CO<sub>2</sub> usando as combinações regra de mistura + EDE: VDW – PR; VDW – PTV; KTK – SRK, PTV e PR; WS modificada - SRK, PTV e PR; NQG – SRK; NQG - PTV e NQG - PR respectivamente. O primeiro resultado de cada tabela corresponde ao ótimo global.

CAPÍTULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.19. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO<sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) (EDE: PR; Regra de mistura: VDW)

Temp. (K)		Desvios	PR								
			0 P		1 P		2 P				
			Parâmetro	Desvios (%)	Par 1	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Par 1	Par 2	ΔP	Δy <sub>1</sub>
403.15		62.66 0.4886	0.0913	2.91	0.09	0.0799	-0.0202	0.44	0.22		
			0.0913	2.91	0.09	0.0703	-0.0292	1.38	0.23		
			0.0913	2.91	0.09	0.1000	0.0000	3.11	0.14		
			0.0913	2.91	0.09	0.0886	-0.0246	5.39	0.33		
			0.0913	2.91	0.09	0.1000	0.0200	5.98	0.11		
			0.0913	2.91	0.09	0.0800	0.0000	6.09	0.11		
			0.0913	2.91	0.09	0.1200	0.0200	6.32	0.08		
			0.0913	2.91	0.09	0.0719	-0.0466	6.06	0.47		
			0.0913	2.91	0.09	0.0600	-0.0600	6.26	0.53		
			0.0913	2.91	0.09	0.1037	0.0283	7.18	0.17		
453.15		48.35 0.81	0.08	1.12	0.40	0.0800	0.0000	0.85	0.39		
			0.08	1.12	0.40	0.0657	-0.0125	1.15	0.42		
			0.08	1.12	0.40	0.0839	0.0092	1.73	0.39		
			0.08	1.12	0.40	0.1000	0.0200	2.45	0.37		
			0.08	1.12	0.40	0.0622	-0.0313	3.68	0.50		
			0.08	1.12	0.40	0.1200	0.0400	4.19	0.40		
			0.08	1.12	0.40	0.0800	0.0200	4.78	0.43		
			0.08	1.12	0.40	0.0600	0.0000	4.98	0.44		
			0.08	1.12	0.40	0.0622	-0.0363	4.89	0.57		
			0.08	1.12	0.40	0.0400	-0.0200	5.30	0.47		

Tabela 5.20. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO<sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) (EDE: PTV; Regra de mistura: VDW)

Temp. (K)		PTV								3 P							
		0 P		1 P		2 P		Parâmetros		Desvios (%)		Parâmetros			Desvios (%)		
		Desvios	Parâmetro	Desvios (%)	Par 1	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Par 1	Par 2	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Par 1	Par 2	Par 3	ΔP	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
403.15		47.53 0.43	0.0759	2.60	0.07	0.0800	-0.0146	2.42	0.14	0.3000	0.7000	-0.2000	0.37	1.27	99.58		
			0.0758	2.62	0.07	0.0816	-0.0219	2.38	0.19	0.2701	0.1792	-0.3623	0.51	1.27	99.69		
			0.0758	2.62	0.07	0.0800	-0.0153	2.43	0.14	0.1958	0.2000	-0.4000	1.37	0.77	81.06		
			0.0758	2.63	0.07	0.0800	-0.0158	2.44	0.14	0.1407	0.2186	-0.5565	1.92	0.25	30.63		
			0.0758	2.63	0.07	0.0766	0.0011	2.52	0.06	0.3483	0.1980	0.8000	1.84	0.35	42.82		
			0.0758	2.63	0.07	0.0800	-0.0164	2.45	0.15	0.1177	0.2196	-0.8000	1.75	0.43	46.64		
			0.0757	2.64	0.07	0.0773	-0.0041	2.52	0.08	0.2174	0.2000	-0.3000	1.35	0.85	89.63		
			0.0757	2.64	0.07	0.0800	-0.0169	2.46	0.15	0.1315	0.2113	-0.6703	1.80	0.41	45.33		
			0.0757	2.64	0.07	0.0814	-0.0228	2.41	0.19	0.1979	0.1965	-0.4051	1.36	0.85	88.66		
			0.0757	2.64	0.07	0.0755	0.0067	2.55	0.06	0.1749	0.2000	-0.5000	1.54	0.70	74.19		
453.15		28.63 0.60	0.0593	0.91	0.34	0.0528	0.0219	0.83	0.33	0.0158	0.1476	-0.8000	0.83	0.63	24.81		
			0.0593	0.91	0.34	0.0611	0.0037	0.87	0.32	0.1000	0.1381	-0.2000	1.14	0.52	20.42		
			0.0591	0.93	0.33	0.0620	-0.0044	0.86	0.35	0.2816	0.1328	0.8000	0.90	0.89	36.22		
			0.0591	0.93	0.33	0.0642	-0.0114	0.87	0.38	0.1000	0.1443	-0.4000	0.87	1.00	38.80		
			0.0591	0.94	0.33	0.0560	0.0086	0.93	0.32	0.2969	0.1310	0.8000	0.91	1.16	49.18		
			0.0590	0.94	0.33	0.0706	-0.0250	0.84	0.42	0.2584	0.1473	0.8000	1.44	0.65	19.54		
			0.0590	0.94	0.33	0.0634	-0.0105	0.89	0.37	-0.0065	0.1657	-0.8000	1.92	0.26	7.88		
			0.0590	0.95	0.33	0.0654	-0.0151	0.88	0.39	0.2418	0.1535	0.8000	1.66	0.67	16.09		
			0.0590	0.95	0.34	0.0600	-0.0023	0.93	0.34	-0.1005	0.1868	-0.8000	1.45	1.11	33.62		
			0.0590	0.95	0.34	0.0640	-0.0124	0.91	0.37	-0.0721	0.1772	-0.6723	1.24	1.37	42.26		



CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.23. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO<sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) (EDE: SRK; Regra de mistura: NQG)

Temp. (K)	Regra de mistura : Não Quadrática Generalizada (NQG) - EDE : SRK																
	NOGN2					NOGN3					NOGM3						
	Parâmetros		Desvios (%)			Parâmetros		Desvios (%)			Parâmetros		Desvios (%)				
403.15	0.0899	0.1394	0.45	0.10	8.95	0.0793	0.1350	0.0524	0.67	0.37	26.16	0.0572	0.1040	0.0517	0.53	0.35	24.67
	0.0899	0.1394	0.45	0.10	8.95	0.0767	0.1228	0.0815	0.53	0.53	39.85	0.0583	0.1111	0.0464	0.59	0.31	21.82
	0.0899	0.1394	0.45	0.10	8.95	0.0746	0.1419	0.0546	1.34	0.39	27.63	0.0690	0.1332	0.0298	0.95	0.21	12.18
	0.0899	0.1393	0.45	0.10	8.97	0.1151	0.1446	-0.0865	1.14	0.63	60.30	-0.0076	0.0534	0.1397	0.72	0.75	58.20
	0.0900	0.1393	0.45	0.10	8.98	0.0770	0.1516	0.0367	1.56	0.26	16.87	0.0473	0.0812	0.0695	1.05	0.45	32.95
	0.0899	0.1395	0.45	0.10	8.94	0.1000	0.1000	0.0013	2.61	0.14	8.57	-0.0568	0.0175	0.2000	0.99	0.94	74.07
	0.0899	0.1396	0.46	0.10	8.92	0.1000	0.1000	-0.0061	2.64	0.12	8.52	-0.1251	-0.0375	0.2784	1.30	1.13	88.93
	0.0899	0.1396	0.46	0.10	8.93	0.1050	0.0921	-0.0194	3.30	0.09	9.08	0.1000	0.1000	-0.0060	2.91	0.13	8.95
	0.0899	0.1397	0.46	0.10	8.92	0.1000	0.2000	-0.0724	2.70	0.71	67.59	0.2000	0.2998	-0.2005	1.38	1.76	162.59
	0.0899	0.1397	0.46	0.10	8.94	0.1000	0.2000	-0.0724	2.71	0.71	67.58	0.1000	0.2000	-0.0277	2.90	0.26	28.36
453.15	0.0789	0.1002	0.92	0.41	11.75	0.1000	0.1000	-0.0340	1.23	0.47	17.26	0.0564	0.0794	0.0255	0.92	0.51	11.87
	0.0788	0.1008	0.92	0.41	11.70	0.1000	0.1000	-0.0343	1.24	0.50	18.57	0.1000	0.1000	-0.0194	1.27	0.45	14.17
	0.0786	0.1020	0.95	0.41	11.60	0.0339	0.0754	0.0963	1.28	1.41	42.00	0.0375	0.0897	0.0398	1.59	0.65	16.96
	0.0785	0.1020	0.95	0.41	11.62	0.0298	0.0774	0.1047	1.43	1.50	45.33	-0.0132	0.0200	0.1000	0.99	1.32	39.61
	0.0785	0.1020	0.95	0.42	11.65	0.0229	0.0745	0.1000	1.63	1.44	43.10	0.2000	0.2000	-0.1309	1.07	1.61	62.46
	0.0785	0.1023	0.96	0.41	11.59	0.0544	0.1117	0.0048	2.74	0.44	12.26	0.2164	0.2242	-0.1520	0.98	1.98	75.25
	0.0784	0.1023	0.96	0.42	11.64	0.0306	0.0539	0.1000	1.87	1.49	44.72	0.0364	0.0629	0.0364	2.31	0.66	16.77
	0.0785	0.1024	0.96	0.41	11.58	0.0916	0.1657	-0.0453	2.65	0.71	28.79	0.2000	0.2000	-0.1381	1.63	1.36	53.06
	0.0785	0.1025	0.97	0.41	11.56	0.0394	0.0414	0.1000	1.88	1.52	45.78	-0.0092	0.0000	0.1000	1.68	1.37	41.15
	0.0785	0.1025	0.97	0.41	11.58	0.0056	0.0385	0.2000	1.13	2.35	73.53	0.0437	0.0338	0.0437	2.29	0.83	22.42

Tabela 5.24. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO<sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) (EDE: PTV; Regra de mistura: NQG)

Temp. (K)	Regra de mistura : Não Quadrática Generalizada (NQG) - EDE : PTV																
	NOGN2					NOGN3					NOGM3						
	Parâmetros		Desvios (%)			Parâmetros		Desvios (%)			Parâmetros		Desvios (%)				
403.15	0.0696	0.1146	0.41	0.13	13.98	0.0653	0.1112	0.0256	0.45	0.08	5.24	0.0554	0.1010	0.0268	0.45	0.07	5.40
	0.0699	0.1135	0.40	0.13	14.85	0.0562	0.0967	0.0946	0.63	0.48	37.51	0.0394	0.0792	0.0563	0.60	0.20	13.81
	0.0700	0.1128	0.41	0.13	14.83	0.0573	0.1085	0.0812	0.76	0.37	27.38	-0.0522	0.0200	0.2000	1.07	0.81	63.60
	0.0698	0.1141	0.41	0.13	14.66	0.0552	0.1107	0.0727	1.05	0.34	24.81	0.1000	0.1000	-0.0465	2.62	0.31	30.07
	0.0700	0.1127	0.41	0.13	14.81	0.0694	0.1335	-0.0170	1.34	0.30	29.30	0.1000	0.1000	-0.0466	2.62	0.31	30.13
	0.0700	0.1129	0.41	0.14	15.41	0.0527	0.1229	0.0592	1.99	0.25	16.81	-0.2102	-0.1000	0.4000	1.96	1.21	95.10
	0.0701	0.1128	0.41	0.14	14.48	0.0483	0.1200	0.1000	2.07	0.48	35.83	-0.2127	-0.1000	0.4000	2.09	1.19	94.13
	0.0700	0.1121	0.43	0.14	15.07	0.052	0.0914	0.1000	2.06	0.52	39.92	-0.2137	-0.1000	0.4000	2.22	1.18	93.69
	0.0699	0.1147	0.42	0.14	15.30	0.1000	0.1000	-0.1063	2.18	0.86	77.78	-0.1269	-0.0166	0.3000	2.37	1.05	83.52
	0.0702	0.1119	0.43	0.14	15.69	0.1000	0.1000	-0.1079	2.21	0.87	78.70	0.0021	0.1000	0.1000	3.22	0.38	27.79
453.15	0.0577	0.0674	0.87	0.34	11.90	0.0460	0.0644	0.0085	1.41	0.33	10.49	0.0367	0.0565	0.0252	1.06	0.31	8.08
	0.0567	0.0660	0.89	0.34	11.93	0.0009	0.5000	2.86	3.13	98.84	0.1000	0.1000	-0.0546	0.83	0.78	30.74	
	0.0559	0.0668	0.90	0.34	12.05	0.0009	0.5000	2.86	3.13	98.84	0.1000	0.1000	-0.0581	0.95	0.71	27.97	
	0.0563	0.0658	0.90	0.34	12.01	0.0009	0.5000	2.86	3.13	98.84	0.0094	0.0015	0.0704	1.35	0.77	21.83	
	0.0566	0.0652	0.90	0.34	11.99	0.0337	0.0619	0.0337	1.46	0.37	8.91	-0.0159	-0.0138	0.1000	1.37	1.05	31.19
	0.0564	0.0656	0.90	0.34	12.01	0.0217	0.0463	0.0899	1.05	1.02	29.89	-0.0152	-0.0152	0.1000	1.40	1.05	31.33
	0.0562	0.0683	0.89	0.34	12.08	0.1000	0.1000	-0.0920	0.82	1.44	52.39	0.0379	0.0058	0.0379	2.11	0.50	12.58
	0.0565	0.0654	0.90	0.34	11.99	0.1000	0.1000	-0.0925	0.83	1.44	52.64	0.0417	0.0022	0.0417	2.15	0.55	14.45
	0.0565	0.0652	0.90	0.34	11.99	0.0222	0.0240	0.1000	1.42	1.19	35.61	0.0337	0.0164	0.0337	2.31	0.42	10.19
	0.0573	0.0632	0.90	0.34	11.91	-0.0008	0.0319	0.1669	1.15	1.79	55.29	0.0439	0.0031	0.0403	2.22	0.54	14.00

Tabela 5.25. Apresentação dos 10 desvios ótimos para o sistema: CO<sub>2</sub> (1) - 1-Octanol (2) (EDE: PR; Regra de mistura: NQG)

Temp. (K)	Regra de mistura : Não Quadrática Generalizada (NQG) - EDE : PR																
	NQGN2					NQGN3					NQGM3						
	Parâmetros		Desvios (%)			Parâmetros		Desvios (%)			Parâmetros		Desvios (%)				
403.15	0.0853	0.1323	0.42	0.21	22.27	0.0793	0.1259	0.0316	0.46	0.09	6.22	0.0609	0.1155	0.0413	0.56	0.09	5.74
	0.0853	0.1322	0.42	0.21	22.36	0.0739	0.1186	0.0643	0.59	0.26	17.85	0.0718	0.1302	0.0213	0.76	0.11	12.00
	0.0853	0.1322	0.42	0.21	22.37	0.0721	0.1292	0.0648	0.74	0.27	18.62	-0.0372	0.0251	0.2000	0.86	0.80	63.23
	0.0853	0.1321	0.42	0.21	22.39	0.0714	0.1136	0.0836	0.68	0.38	28.71	0.0420	0.1161	0.0688	1.62	0.19	12.64
	0.0853	0.1321	0.42	0.21	22.40	0.0673	0.1157	0.1073	0.61	0.51	39.60	-0.1156	-0.0092	0.3000	1.95	1.07	84.42
	0.0853	0.1321	0.42	0.21	22.40	0.0646	0.1187	0.1222	0.78	0.59	46.17	0.1000	0.1000	-0.0160	2.89	0.18	19.73
	0.0853	0.1321	0.42	0.21	22.40	0.0656	0.1062	0.1335	0.82	0.65	50.59	-0.2008	-0.1000	0.4000	2.10	1.21	95.14
	0.0854	0.1320	0.43	0.21	22.45	0.0853	0.1511	-0.0145	1.21	0.36	35.04	-0.2027	-0.1000	0.4000	2.33	1.19	94.44
	0.0854	0.1319	0.43	0.21	22.40	0.0751	0.1475	0.0256	1.60	0.10	10.59	-0.2029	-0.1000	0.4000	2.35	1.19	94.36
	0.0854	0.1319	0.43	0.21	22.42	0.0914	0.1096	-0.0050	1.63	0.17	18.41	-0.0888	-0.0373	0.2731	2.79	1.02	81.12
453.15	0.0742	0.0900	0.88	0.41	15.74	0.0456	0.0812	0.0599	1.25	0.61	16.26	0.0444	0.0729	0.0360	1.12	0.33	8.32
	0.0742	0.0902	0.88	0.41	15.73	0.1000	0.1000	-0.0522	1.07	0.86	33.51	0.1000	0.1000	-0.0304	1.06	0.51	21.62
	0.0742	0.0900	0.88	0.41	15.61	0.1000	0.1000	-0.0512	1.02	0.93	35.92	0.0373	0.0642	0.0373	1.59	0.35	8.92
	0.0743	0.0897	0.88	0.41	15.79	0.0313	0.0667	0.1041	1.21	1.10	32.25	0.0449	0.0326	0.0449	1.90	0.44	10.55
	0.0744	0.0895	0.88	0.41	15.83	0.0305	0.0671	0.1038	1.21	1.11	32.77	0.0050	-0.0012	0.1000	1.53	1.01	29.60
	0.0742	0.0904	0.89	0.41	15.70	0.0317	0.0516	0.1000	1.43	1.10	32.29	0.0087	0.0033	0.1000	1.57	0.99	29.27
	0.0746	0.0890	0.88	0.41	15.95	0.0178	0.0595	0.1256	1.28	1.34	40.25	0.0009	0.0009	0.1000	1.69	1.00	29.27
	0.0742	0.0904	0.89	0.41	15.68	0.0413	0.0819	0.0413	2.40	0.39	9.28	0.0055	0.0004	0.0954	1.88	0.96	28.08
	0.0742	0.0905	0.89	0.41	15.69	0.0753	0.0512	0.0105	2.43	0.38	11.49	0.0108	-0.0128	0.1000	2.13	1.04	30.89
	0.0743	0.0905	0.89	0.41	15.75	0.0408	0.0341	0.1000	1.83	1.16	34.16	0.0746	0.0557	0.0008	2.81	0.40	13.67

## 5.2. EQUILÍBRIO SÓLIDO - VAPOR.

A seguir, estuda-se a modelagem de nove sistemas binários no ESV, e para cada um, a uma determinada temperatura, são apresentados os parâmetros ótimos globais obtidos para cada EDE e uma regra de mistura específica. A capacidade de extração do fluido supercrítico pode ser representada pela solubilidade do sólido (sóluto)  $y_2$ .

Nas Figuras 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam-se a solubilidade experimental (denotada por pontos) e as correspondentes isotermas calculadas usando os modelos termodinâmicos (EDEs: SRK, PTV e PR) em combinação com as regras de mistura (KTK - Redlich-Kister, NQGM3 e WS modificada) para as solubilidades de Naftaleno, 2,3-Dimetilnaftaleno, 2,6-Dimetilnaftaleno, Fenantreno, Antraceno, Cafeína,  $\beta$ -Colesterol, Capsaicina e  $\beta$ -Caroteno (2) em  $\text{CO}_2$  supercrítico (1), respectivamente, às temperaturas respectivas de cada sistema binário (Tabela 5.5). Nas Tabelas 5.26, 5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32, 5.33 e 5.34, às temperaturas mencionadas na Tabela 5.5, apresentam-se os parâmetros ótimos globais de interação obtidos pelo ajuste dos dados experimentais usando os modelos termodinâmicos (SRK, PTV e PR) e as regras de mistura (VDW, KTK - Redlich-Kister, NQG e WS modificada) para a modelagem do ESV dos sistemas binários formados pelo fluido supercrítico:  $\text{CO}_2$  (1) e os solutos: Naftaleno, 2,3-Dimetilnaftaleno, 2,6-Dimetilnaftaleno, Fenantreno, Antraceno, Cafeína,  $\beta$ -Colesterol, Capsaicina e  $\beta$ -Caroteno (2). Nas mesmas tabelas são mostrados os desvios (correspondentes a esses parâmetros) da fração molar na fase vapor do soluto (produto natural) e do solvente supercrítico ( $\text{CO}_2$ ).

Deve-se mencionar que nestas figuras não foram projetados os resultados obtidos pela regra de mistura VDW por apresentar os maiores desvios na fração mol do soluto.

### $\text{CO}_2$ (1) + Naftaleno (2)

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente ( $\text{CO}_2$ ) e do soluto (Naftaleno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.04 e 2.49 % (308.15 K), de 0.07 e 3.92 % (313.15 K) e de 0.10 e 5.10 % (318.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.00 e 5.98 % (308.15 K), 0.00 e 6.98 % (313.15 K) e 0.00 e 8.25 % (318.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que

foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.33 e 1.64 % (308.15 K), 0.05 e 3.00 % (313.15 K) e 0.09 e 4.47 % (318.15 K) respectivamente. As três regras de mistura têm uma leve diferença entre seus desvios tanto na fração mol do CO<sub>2</sub> quanto na de Naftaleno. Isso quer dizer que qualquer destas regras de mistura (com alguma EDE) pode predizer com uma grande aproximação qualitativa o comportamento do ESV deste sistema binário.

### *CO<sub>2</sub> (1) + 2,3-Dimetilnaftaleno (2)*

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (2,3-Dimetilnaftaleno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.02 e 3.59 % (308.00 K), de 0.02 e 4.72 % (318.00 K) e de 0.01 e 3.46 % (328.00 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.01 e 2.38 % (308.00 K), 0.01 e 5.58 % (318.00 K) e 0.02 e 3.56 % (328.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.01 e 3.15 % (308.00 K), 0.03 e 9.12 % (318.00 K) e 0.02 e 3.84 % (328.00 K) respectivamente. Como para o sistema binário anterior, as três regras de mistura possuem uma leve diferença entre os desvios nas frações mol do CO<sub>2</sub> e do 2,3-Dimetilnaftaleno. Daqui pode-se perceber que qualquer destas regras de mistura, juntada a uma EDE, pode predizer com uma grande aproximação qualitativa o comportamento do ESV deste sistema binário.

### *CO<sub>2</sub> (1) + 2,6-Dimetilnaftaleno (2)*

Devido à semelhança de estruturas químicas entre o 2,3-Dimetilnaftaleno e o 2,6-Dimetilnaftaleno, é razoável esperar que os comportamentos sejam similares. Este raciocínio é confirmado nos seguintes resultados. Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (2,6-Dimetilnaftaleno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.02 e 5.38 % (308.00 K), 0.02 e 4.10 % (318.00 K) e 0.03 e 5.86 % (328.00 K) respectivamente; entretanto, os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.02 e 5.80 % (308.00 K), 0.02 e 4.52 % (318.00 K) e 0.04 e 8.50 % (328.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.02 e 5.17 % (308.00 K), 0.01 e

**CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Tabela 5.26. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Naftaleno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
106.00 - 300.00	308.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	63.66	4345.68
				VDW1	0.1596	----	----	----	0.57	42.69
				VDW2	-0.0496	-0.2948	----	----	0.28	22.56
				VDW3	-0.2974	0.2701	0.2850	----	0.24	17.71
			PR	VDW0	----	----	----	----	66.99	4573.93
				VDW1	0.1650	----	----	----	0.59	43.89
		KTK		VDW2	-0.0398	-0.2948	----	----	0.29	23.22
		PTV	PTV	2.2867	1.1989	0.5025	----	0.02	1.11	
			PR	2.2080	1.2900	0.6805	----	0.02	1.18	
			SRK	0.5672	1.9328	1.9251	----	0.04	2.62	
		NQG	PTV	NQGN2	0.1250	0.0496	----	----	0.03	2.34
				NQGN3	0.1350	0.2850	0.0022	----	0.03	1.99
				NQGM3	0.1331	0.2844	0.0009	----	0.02	1.87
			PR	NQGN2	0.1405	-0.2965	----	----	0.13	8.38
				NQGN3	0.1498	0.2678	0.0150	----	0.02	1.41
				NQGM3	0.1350	0.2550	-0.0150	----	0.02	1.58
		WS	SRK	NQGN2	0.1402	-0.0998	----	----	0.08	4.90
				NQGN3	0.1509	0.1950	0.0004	----	0.04	2.68
				NQGM3	0.1497	0.2250	0.0048	----	0.07	4.03
			PTV	PTV	0.0689	-0.2993	-99.92	399.96	0.00	5.24
				PR	-0.3991	-0.3554	701.25	-689.91	0.00	5.94
				SRK	0.1455	-0.0684	500.09	400.22	0.00	6.76
100.00 - 350.00	313.15	VDW	PTV	VDW0	----	----	----	----	64.93	4099.30
				VDW1	0.1603	----	----	----	0.70	48.43
				VDW2	-0.0605	-0.2955	----	----	0.33	24.82
				VDW3	-0.0705	-0.2933	-0.1804	----	0.31	24.16
			PR	VDW0	----	----	----	----	68.15	4303.89
				VDW1	0.1598	----	----	----	0.72	49.13
		NQG	PTV	VDW2	-0.0496	-0.2955	----	----	0.32	25.32
				PTV	2.7798	0.4472	0.4472	----	0.04	2.27
				PR	2.9239	0.4473	0.4478	----	0.04	2.37
				SRK	4.6040	-4.6886	4.0941	----	0.08	4.37
			PR	NQGN2	0.1250	-0.2991	----	----	0.04	2.54
				NQGN3	0.1803	0.0150	0.0604	----	0.05	3.05
				NQGM3	0.1191	0.2250	-0.0302	----	0.05	3.31
		WS	SRK	NQGN2	0.1203	0.2991	----	----	0.07	3.27
				NQGN3	0.1801	0.1208	0.0606	----	0.04	3.38
				NQGM3	0.1191	0.2104	-0.0450	----	0.06	3.46
				NQGN2	0.1408	-0.2961	----	----	0.15	8.10
				NQGN3	0.1650	0.2966	0.0294	----	0.13	6.96
				NQGM3	0.1350	0.2702	-0.0150	----	0.09	4.99
		VDW	PTV	PTV	0.1621	-0.0064	699.21	600.62	0.00	9.15
				PR	0.1766	-0.1375	500.01	600.02	0.00	6.20
				SRK	0.1722	-0.2498	500.03	50.80	0.00	5.61
102.00 - 350.00	318.15	KTK	PTV	VDW0	----	----	----	----	65.50	3904.22
				VDW1	0.1502	----	----	----	0.64	41.41
				VDW2	-0.0750	-0.2983	----	----	0.25	18.27
				VDW3	-0.0891	-0.2963	-0.1650	----	0.23	17.90
			PR	VDW0	----	----	----	----	68.58	4089.54
				VDW1	0.1550	----	----	----	0.65	42.31
				VDW2	-0.0702	-0.2945	----	----	0.28	19.43
		NQG	PTV	PTV	1.9038	0.7887	0.7674	----	0.08	3.98
				PR	1.9412	0.8676	0.8505	----	0.06	4.11
				SRK	2.0167	0.5790	1.0468	----	0.12	5.31
			PR	NQGN2	0.0994	0.2993	----	----	0.16	9.91
				NQGN3	0.1350	0.2704	0.0150	----	0.05	3.64
				NQGM3	0.1050	0.1503	-0.0591	----	0.09	4.36
		WS	SRK	NQGN2	0.1195	-0.2969	----	----	0.08	3.88
				NQGN3	0.1202	0.2694	-0.0150	----	0.11	9.27
				NQGM3	0.1191	0.2962	-0.0150	----	0.09	4.50
			PTV	NQGN2	0.1202	0.0208	----	----	0.20	8.62
				NQGN3	0.1350	0.2704	0.0014	----	0.12	6.59
				NQGM3	0.1342	0.2694	0.0002	----	0.12	6.44
				PTV	0.1605	-0.2991	499.88	99.28	0.00	7.13
				PR	0.1760	-0.2822	482.35	521.54	0.00	8.38
				SRK	0.1587	0.0245	123.37	602.47	0.00	9.24

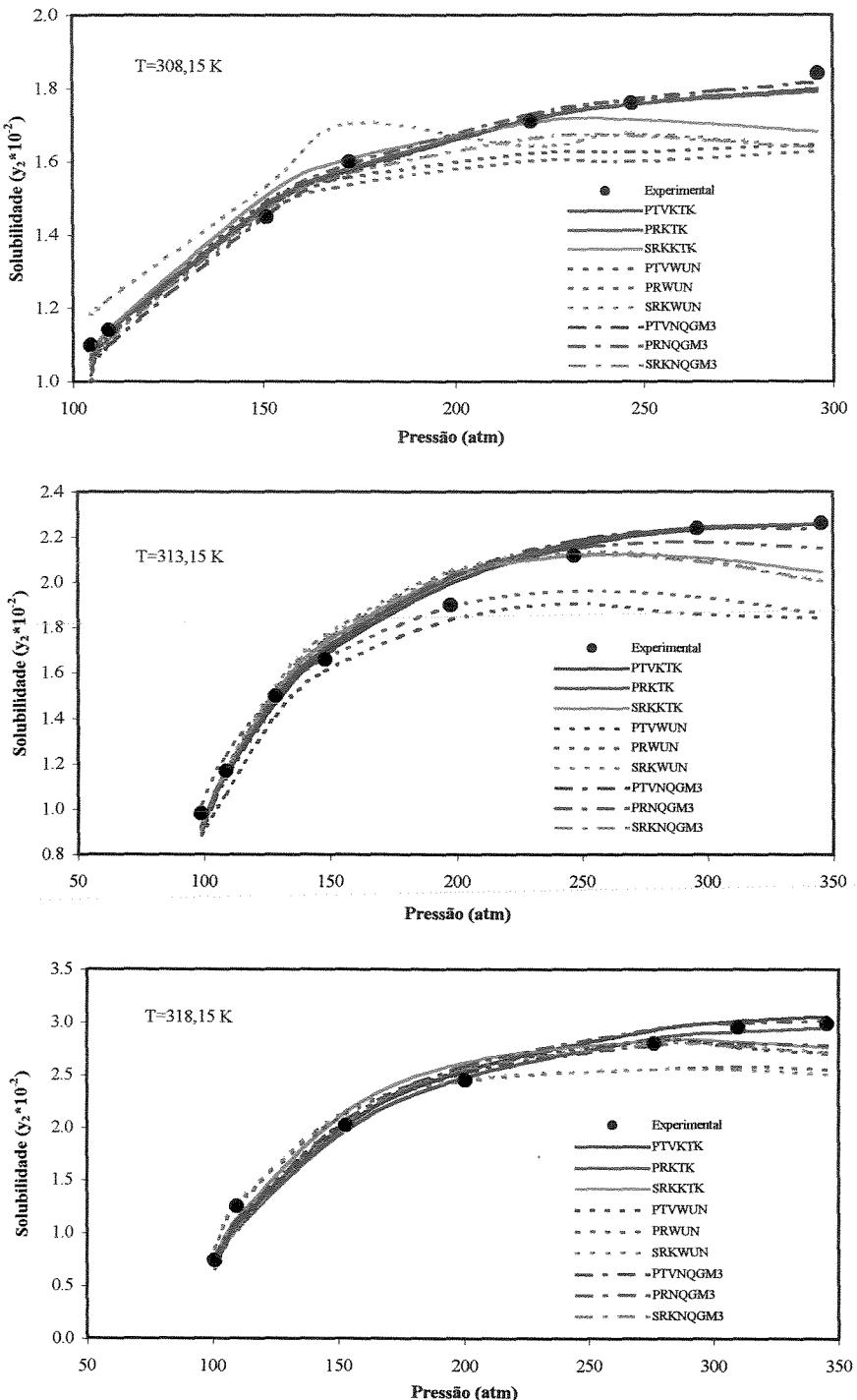


Figura 5.11. Solubilidade de Naftaleno (2) em CO<sub>2</sub> supercrítico (1)

**CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Tabela 5.27. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - 2,3-DimetilNaftaleno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
99.00	308.00	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	10.31	2456.67
				VDW1	0.1105	---	---	---	0.13	36.65
				VDW2	-0.1207	-0.2998	---	---	0.05	15.28
				VDW3	-0.1496	-0.2865	-0.2550	---	0.04	13.38
			PR	VDW0	---	---	---	---	12.50	3062.10
				VDW1	0.1096	---	---	---	0.15	38.65
				VDW2	-0.1008	-0.2779	---	---	0.05	15.78
		KTK	PTV		-0.2455	-1.5665	5.1046	---	0.01	2.52
			PR		-4.9193	5.1330	3.4785	---	0.01	2.63
			SRK		-1.8164	1.0753	4.5640	---	0.02	4.29
		NQG	PTV	NQGN2	0.0750	.2991	---	---	0.04	10.45
				NQGN3	0.0798	0.0391	0.0048	---	0.01	3.59
				NQGM3	0.1007	0.2965	0.0607	---	0.02	3.02
			PR	NQGN2	0.0994	-0.2990	---	---	0.10	19.61
				NQGN3	0.0803	-0.2997	-0.0207	---	0.03	6.90
				NQGM3	0.0994	-0.2993	0.0194	---	0.03	4.80
			SRK	NQGN2	0.0998	-0.2991	---	---	0.03	6.94
				NQGN3	0.0750	0.0894	-0.0296	---	0.02	5.81
				NQGM3	0.1185	0.2996	0.0604	---	0.01	2.94
		WS	PTV		0.1561	-0.1946	499.97	399.93	0.01	2.35
			PR		0.1627	-0.2994	399.85	399.95	0.01	2.26
			SRK		0.1762	-0.2360	400.02	400.03	0.01	2.53
99.00	318.00	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	15.68	4667.66
				VDW1	0.1087	---	---	---	0.16	42.08
				VDW2	-0.1108	-0.2892	---	---	0.07	19.59
				VDW3	-0.1492	-0.2994	-0.2694	---	0.06	16.55
			PR	VDW0	---	---	---	---	17.29	5261.09
				VDW1	0.1108	---	---	---	0.17	43.91
				VDW2	-0.1104	-0.2996	---	---	0.06	17.77
		KTK	PTV		2.9017	0.0894	0.0894	---	0.04	11.88
			PR		5.4216	3.2055	-5.4824	---	0.03	8.81
			SRK		5.2149	3.2386	-5.1853	---	0.01	6.68
		NQG	PTV	NQGN2	0.0804	0.2864	---	---	0.04	10.49
				NQGN3	0.1004	-0.2647	0.0204	---	0.03	6.99
				NQGM3	0.0407	0.0196	-0.1187	---	0.01	3.25
			PR	NQGN2	0.0907	0.2994	---	---	0.03	10.42
				NQGN3	0.1050	-0.2914	0.0150	---	0.03	8.65
				NQGM3	0.0450	0.2250	-0.1204	---	0.02	4.62
			SRK	NQGN2	0.1004	-0.2608	---	---	0.02	9.52
				NQGN3	0.1050	0.2994	0.0150	---	0.02	4.22
				NQGM3	0.0450	0.1206	-0.1185	---	0.03	6.28
		WS	PTV		0.1191	-0.1831	599.98	599.95	0.01	4.33
			PR		0.1201	-0.2352	500.01	700.00	0.01	5.34
			SRK		0.1353	-0.2842	499.98	350.01	0.02	7.07
99.00	328.00	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	22.90	17837.9
				VDW1	0.0984	---	---	---	0.16	35.77
				VDW2	-0.0304	-0.1904	---	---	0.08	14.03
				VDW3	-0.0223	-0.2104	0.1897	---	0.08	13.47
			PR	VDW0	---	---	---	---	23.54	18702.5
				VDW1	0.1102	---	---	---	0.16	36.47
				VDW2	-0.0408	-0.2096	---	---	0.07	13.75
		KTK	PTV		2.8300	0.0894	0.0894	---	0.03	5.27
			PR		3.0850	0.0894	0.0896	---	0.02	4.47
			SRK		4.8223	3.4785	-5.2447	---	0.01	1.77
		NQG	PTV	NQGN2	0.0798	0.2997	---	---	0.04	7.27
				NQGN3	0.0995	-0.2008	0.0209	---	0.02	4.71
				NQGM3	0.0804	-0.1805	-0.0191	---	0.02	4.90
			PR	NQGN2	0.0906	0.2974	---	---	0.02	3.94
				NQGN3	0.1050	-0.2250	0.0150	---	0.02	3.57
				NQGM3	0.0750	0.1650	-0.0450	---	0.01	3.25
			SRK	NQGN2	0.1008	-0.1892	---	---	0.02	4.88
				NQGN3	0.1184	0.1050	0.0297	---	0.01	2.22
				NQGM3	0.0750	-0.2993	-0.0594	---	0.01	2.24
		WS	PTV		0.1433	-0.2952	599.77	98.46	0.03	3.67
			PR		0.1378	-0.2875	399.99	599.99	0.02	4.32
			SRK		0.1381	-0.2499	398.13	499.81	0.02	2.69

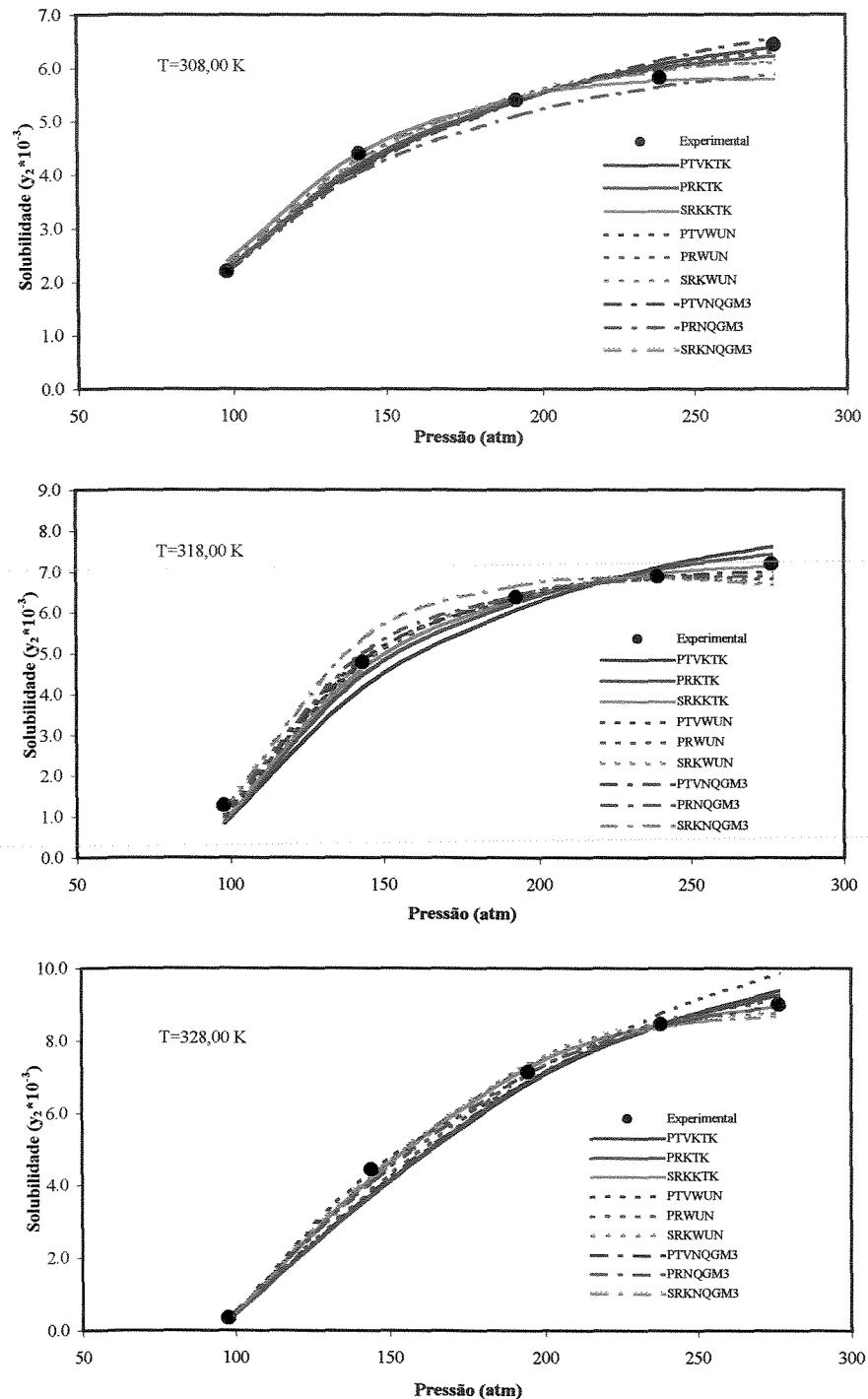


Figura 5.12. Solubilidade de 2,3-Dimetilnaftaleno (2) em CO<sub>2</sub> supercrítico (1)

**CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Tabela 5.28. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - 2,6-DimetilNaftaleno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
97.00 - 280.10	308.00		VDW	PTV	VDW0	---	---	---	4.96	1449.48
				VDW1	0.1098	---	---	---	0.10	36.91
				VDW2	-0.1108	-0.2996	---	---	0.04	18.49
				VDW3	-0.1492	-0.2875	-0.3004	---	0.04	16.21
			PR	VDW0	---	---	---	---	6.92	2162.66
				VDW1	0.1196	---	---	---	0.10	37.34
				VDW2	-0.0991	-0.2907	---	---	0.04	16.74
			KTK	PTV	4.1321	3.9345	-4.9193	---	0.01	4.85
				PR	5.2979	0.2617	-2.0944	---	0.02	5.13
				SRK	2.4361	4.1237	-2.8906	---	0.02	5.53
			NQG	PTV	NQGN2	0.0791	0.2847	---	0.04	10.03
				PTV	NQGN3	0.0978	-0.2457	0.0205	0.02	4.30
				PTV	NQGM3	0.0804	-0.2990	-0.0198	0.02	5.25
				PR	NQGN2	0.0991	-0.2971	---	0.05	14.75
				PR	NQGN3	0.1050	-0.2945	0.0150	0.02	5.44
				PR	NQGM3	0.0750	0.2981	-0.0450	0.02	4.93
			SRK	NQGN2	0.1008	0.1204	---	---	0.02	5.62
				NQGN3	0.0907	0.0150	-0.0150	---	0.02	7.84
				NQGM3	0.1050	0.2994	0.0150	---	0.02	5.96
			WS	PTV	0.1403	-0.2438	499.84	399.64	0.02	5.38
				PR	0.1357	-0.2994	399.87	599.77	0.02	5.46
				SRK	0.1775	-0.1770	499.97	450.04	0.02	6.57
98.00 - 280.10	318.00		VDW	PTV	VDW0	---	---	---	6.75	1312.38
				PTV	VDW1	0.0989	---	---	0.10	35.65
				PTV	VDW2	-0.1198	-0.2964	---	0.02	8.55
				PTV	VDW3	-0.1504	-0.2997	-0.2409	0.02	6.76
			PR	PTV	VDW0	---	---	---	10.40	4359.9
				PTV	VDW1	0.1050	---	---	0.11	37.45
				PTV	VDW2	-0.1187	-0.2921	---	0.04	9.39
			KTK	PTV	5.1027	2.7055	-5.1031	---	0.01	2.43
				PR	4.6027	3.6842	-5.2884	---	0.01	3.45
				SRK	0.6391	2.0359	0.6481	---	0.02	5.18
			NQG	PTV	NQGN2	0.0798	0.0589	---	0.01	3.65
				PTV	NQGN3	0.0905	-0.1187	0.0150	0.01	5.44
				PTV	NQGM3	0.0750	-0.0450	-0.0150	0.01	3.10
				PR	NQGN2	0.0806	0.2994	---	0.06	10.67
				PR	NQGN3	0.0897	-0.2911	0.0011	0.02	6.05
				PR	NQGM3	0.0750	0.1350	-0.0298	0.02	3.70
			SRK	NQGN2	0.0991	-0.2971	---	---	0.05	11.74
				NQGN3	0.0904	0.2910	0.0043	---	0.02	5.75
				NQGM3	0.0894	0.2967	0.0028	---	0.03	5.50
			WS	PTV	0.1366	-0.1843	599.99	400.03	0.02	3.13
				PR	0.1314	-0.2964	599.91	199.65	0.02	4.01
				SRK	0.1472	-0.1987	499.87	399.76	0.03	6.43
96.00 - 280.10	328.00		VDW	PTV	VDW0	---	---	---	13.81	10914.4
				PTV	VDW1	0.1007	---	---	0.11	32.00
				PTV	VDW2	-0.0397	-0.1908	---	0.05	10.51
				PTV	VDW3	-0.0297	-0.2250	0.2974	0.05	9.39
			PR	PTV	VDW0	---	---	---	15.89	13626.6
				PTV	VDW1	0.1050	---	---	0.11	33.09
				PTV	VDW2	-0.0498	-0.2107	---	0.04	9.96
			KTK	PTV	5.1916	2.4666	-5.1903	---	0.03	6.39
				PR	5.1000	2.9000	-5.3000	---	0.03	7.18
				SRK	5.0394	2.5826	-4.9193	---	0.04	8.82
			NQG	PTV	NQGN2	0.0786	0.1605	---	0.03	7.61
				PTV	NQGN3	0.1189	-0.2250	0.0597	0.03	4.69
				PTV	NQGM3	0.0450	0.2994	-0.0894	0.03	5.08
				PR	NQGN2	0.0807	0.2798	---	0.05	9.99
				PR	NQGN3	0.1050	0.2708	0.0294	0.03	5.79
				PR	NQGM3	0.0450	0.2997	-0.1050	0.03	5.15
			SRK	NQGN2	0.0785	0.2841	---	---	0.10	16.19
				NQGN3	0.1350	0.2105	0.0596	---	0.05	8.31
				NQGM3	0.0604	-0.0750	-0.0748	---	0.04	7.34
			WS	PTV	0.1356	-0.2487	599.85	202.51	0.02	4.21
				PR	0.1173	-0.2652	499.95	499.89	0.04	5.61
				SRK	0.1704	-0.1274	499.96	499.93	0.07	15.69

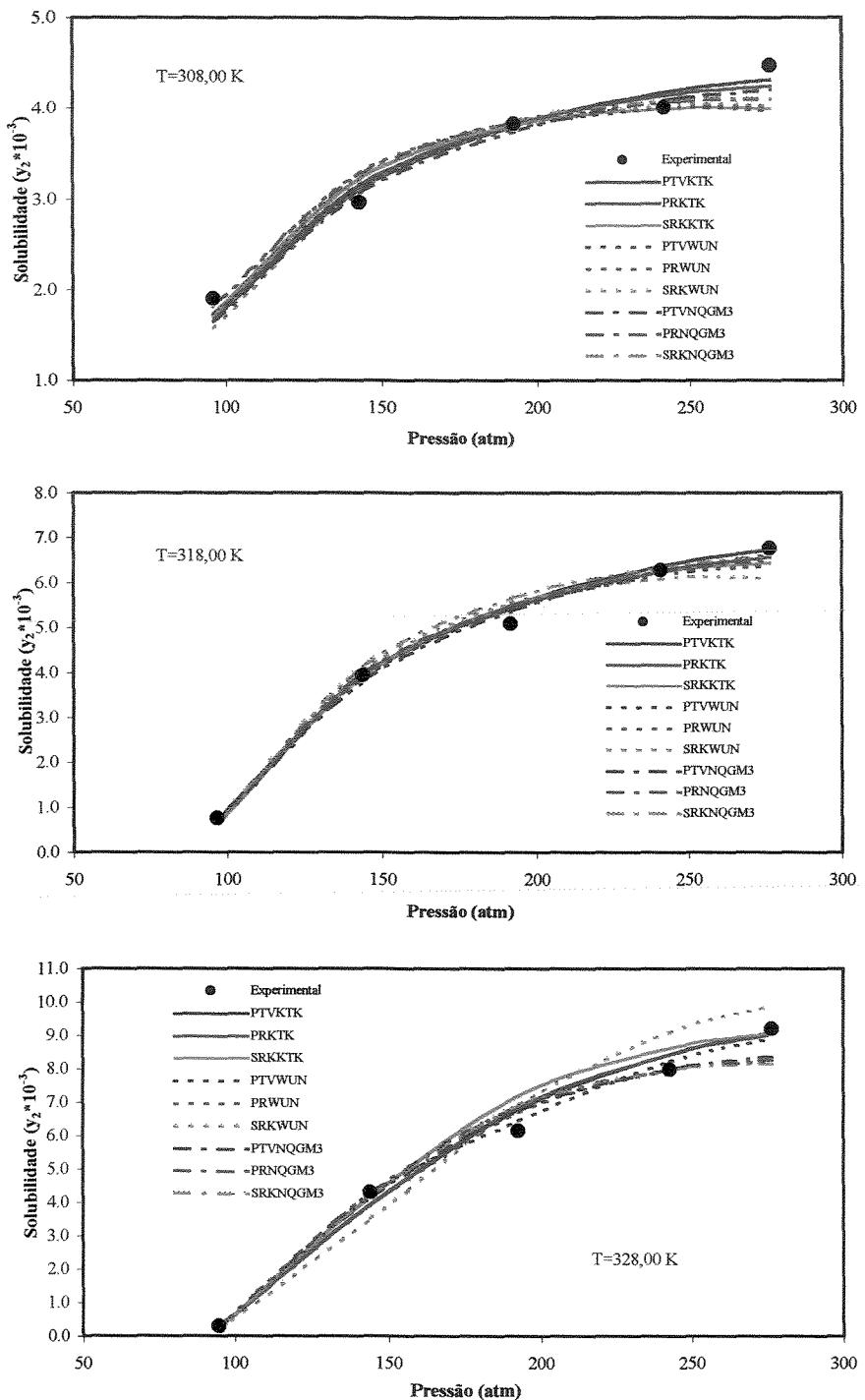


Figura 5.13. Solubilidade de 2,6-Dimetilnaftaleno (2) em CO<sub>2</sub> supercrítico (1)

3.69 % (318.00 K) e 0.03 e 7.46 % (328.00 K) respectivamente. Como se diz anteriormente, o comportamento do 2,6-Dimetilnaftaleno é bem parecido ao 2,3-Dimetilnaftaleno; então, para o sistema binário em estudo, as três regras de mistura também possuem uma leve diferença entre os desvios nas frações molares do CO<sub>2</sub> e do 2,6-Dimetilnaftaleno. Portanto, quaisquer destas regras de mistura, acopladas a uma EDE, podem predizer com uma grande aproximação qualitativa o comportamento do ESV deste sistema binário.

#### ***CO<sub>2</sub> (1) + Fenantreno (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Fenantreno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.01 e 7.33 % (318.00 K), 0.01 e 5.65 % (328.00 K) e 0.00 e 7.90 % (338.00 K) respectivamente; entretanto, os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.01 e 7.17 % (318.00 K), 0.01 e 5.24 % (328.00 K) e 0.00 e 7.25 % (338.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.01 e 7.75 % (318.00 K), 0.01 e 6.40 % (328.00 K) e 0.00 e 7.76 % (338.00 K) respectivamente. Os desvios médios indicam que qualquer EDE (com qualquer regra de mistura, com exceção da VDW) usada neste estudo é capaz de fazer a modelagem deste sistema binário, já que todos eles apresentam desvios médios semelhantes às temperaturas mencionadas acima.

#### ***CO<sub>2</sub> (1) + Antraceno (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Antraceno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.00 e 6.80 % (303.15 K), 0.00 e 17.41 % (323.15 K) e 0.00 e 8.97 % (343.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.00 e 5.98 % (303.15 K), 0.00 e 6.99 % (323.15 K) e 0.00 e 8.25 % (343.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.00 e 9.28 % (303.15 K), 0.00 e 19.73 % (323.15 K) e 0.00 e 9.60 % (343.15 K) respectivamente. Os desvios médios indicam que a regra de mistura de WS modificada faz a modelagem da solubilidade do Antraceno em CO<sub>2</sub> supercrítico melhor que as outras regras de mistura

Tabela 5.29. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Fenanreno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
120.00	318.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	42.10	29076.5
				VDW1	0.1196	—	—	—	0.05	39.39
				VDW2	-0.0704	-0.2903	—	—	0.03	22.60
				VDW3	-0.1209	-0.2994	-0.2701	—	0.02	18.52
			PR	VDW0	—	—	—	—	36.00	25360.3
				VDW1	0.1350	—	—	—	0.06	43.18
				VDW2	-0.0694	-0.2991	—	—	0.02	20.46
		KTK	PTV	5.3042	4.3051	-5.3040	—	—	0.01	7.62
				PR	-0.3867	1.2513	4.5372	—	0.01	7.27
			SRK	5.5000	-5.5100	5.5000	—	—	0.01	8.37
		NQG	PTV	NQGN2	0.10008	0.2969	—	—	0.01	8.59
				NQGN3	0.1203	0.0596	0.0405	—	0.01	4.52
				NOGM3	0.0809	0.3005	-0.0606	—	0.01	6.40
			PR	NQGN2	0.1207	0.0997	—	—	0.01	7.29
				NQGN3	0.1191	0.1050	0.0004	—	0.01	7.29
				NOGM3	0.1206	0.1058	0.0015	—	0.01	7.24
			SRK	NQGN2	0.1203	0.2996	—	—	0.04	23.26
				NQGN3	0.1191	-0.2964	-0.0150	—	0.01	9.85
				NOGM3	0.1350	-0.2991	0.0150	—	0.01	8.35
		WS	PTV	0.1328	-0.2885	599.97	99.81	0.01	6.27	
				PR	0.1689	-0.2971	499.84	499.65	0.01	7.34
			SRK	0.1832	-0.2805	399.80	499.65	0.01	7.91	
120.00	328.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	53.41	44207.7
				VDW1	0.1150	—	—	—	0.06	39.94
				VDW2	-0.0801	-0.2996	—	—	0.02	17.53
				VDW3	-0.1207	-0.2919	-0.2683	—	0.02	12.13
			PR	VDW0	—	—	—	—	44.30	38106.3
				VDW1	0.1305	—	—	—	0.06	42.60
				VDW2	-0.0795	-0.2996	—	—	0.02	13.26
			KTK	PTV	5.5419	3.7819	-5.2771	—	0.01	5.67
				PR	1.7041	0.1706	3.1023	—	0.01	7.04
				SRK	5.4991	4.9992	-5.4994	—	0.01	6.48
		NQG	PTV	NQGN2	0.1009	-0.2969	—	—	0.01	8.97
				NQGN3	0.1050	0.2991	0.0150	—	0.00	3.40
				NOGM3	0.0596	0.1491	-0.1203	—	0.01	3.56
			PR	NQGN2	0.1201	-0.2994	—	—	0.01	9.13
				NQGN3	0.1350	0.2960	0.0297	—	0.01	4.40
				NOGM3	0.1050	0.3045	-0.0308	—	0.01	5.93
			SRK	NQGN2	0.1206	0.2992	—	—	0.02	11.58
				NQGN3	0.1350	0.2550	0.0150	—	0.01	5.44
				NOGM3	0.1201	-0.2094	-0.0150	—	0.01	7.47
		WS	PTV	0.1206	-0.2992	399.67	399.40	0.01	3.35	
				PR	0.1461	-0.2629	599.90	499.75	0.01	5.55
			SRK	0.1534	-0.2996	498.91	306.30	0.00	6.83	
120.00	338.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	63.66	65644.5
				VDW1	0.1050	—	—	—	0.06	36.38
				VDW2	-0.0904	-0.2994	—	—	0.03	8.74
				VDW3	-0.1248	-0.2976	-0.2683	—	0.01	2.52
			PR	VDW0	—	—	—	—	52.04	56246.4
				VDW1	0.1194	—	—	—	0.06	39.59
				VDW2	-0.0791	-0.2904	—	—	0.02	7.08
			KTK	PTV	5.4059	4.1374	-5.7742	—	0.01	7.13
				PR	1.7148	0.1935	2.7727	—	0.00	7.78
				SRK	0.3378	0.3349	4.1107	—	0.00	8.36
		NQG	PTV	NQGN2	0.0996	-0.2996	—	—	0.01	10.81
				NQGN3	0.1050	0.0291	0.0150	—	0.01	7.39
				NOGM3	0.0750	-0.2250	-0.0750	—	0.00	6.67
			PR	NQGN2	0.1205	-0.2993	—	—	0.02	14.01
				NQGN3	0.1350	-0.0450	0.0304	—	0.01	8.53
				NOGM3	0.1050	0.0451	-0.0302	—	0.00	7.58
			SRK	NQGN2	0.1203	0.2996	—	—	0.01	9.46
				NQGN3	0.1191	0.2990	0.0003	—	0.01	9.46
				NOGM3	0.1203	0.2981	0.0015	—	0.01	9.46
		WS	PTV	0.1251	-0.2934	599.86	98.98	0.00	6.33	
				PR	0.1495	-0.2957	600.08	300.25	0.00	7.11
			SRK	0.1563	-0.2954	399.86	399.75	0.00	8.31	

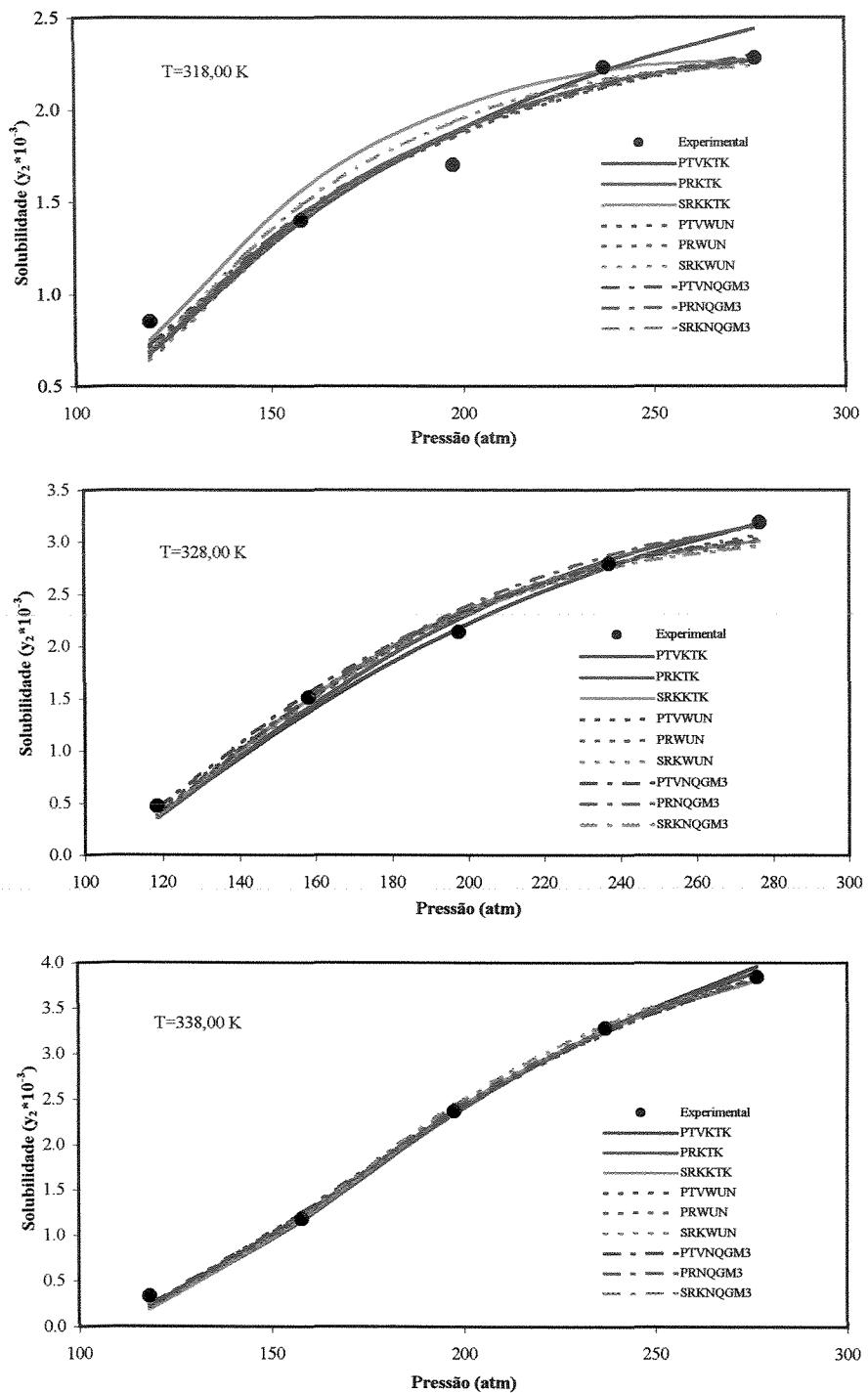


Figura 5.14. Solubilidade de Fenantreno (2) em  $\text{CO}_2$  supercrítico

Tabela 5.30. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Antraceno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
104.30 - 414.50	303.15	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	0.01	162.45
				VDW1	0.0498	---	---	---	0.00	31.97
				VDW2	-0.1879	-0.2976	---	---	0.00	7.77
				VDW3	-0.1765	-0.2185	-0.2683	---	0.00	6.14
			PR	VDW0	---	---	---	---	0.02	388.74
				VDW1	0.0750	---	---	---	0.00	35.40
				VDW2	-0.1689	-0.2897	---	---	0.00	9.23
		KTK	PTV	4.5444	1.9636	-4.7962	---	0.00	10.71	
			PR	-2.8815	1.6684	3.8862	---	0.00	7.18	
			SRK	-2.4721	3.9825	1.4535	---	0.00	9.95	
		NQG	PTV	NQGN2	0.0397	-0.2966	---	---	0.00	21.81
				NQGN3	0.0605	-0.2974	0.0391	---	0.00	13.15
				NQGM3	0.0204	0.2935	-0.0406	---	0.00	7.12
			PR	NQGN2	0.0608	-0.2947	---	---	0.00	19.07
				NQGN3	0.0450	-0.3004	-0.0150	---	0.00	10.33
				NQGM3	0.0597	-0.2961	0.0150	---	0.00	7.14
			SRK	NQGN2	0.0597	0.2986	---	---	0.00	12.50
				NQGN3	0.0604	0.3004	0.0048	---	0.00	12.50
				NQGM3	0.0897	-0.2965	0.0750	---	0.00	6.15
		WS	PTV	0.0689	-0.2993	-99.92	399.96	0.00	5.24	
			PR	-0.3991	-0.3554	701.25	-689.91	0.00	5.94	
			SRK	0.1455	-0.0684	500.09	400.22	0.00	6.76	
90.60 - 414.50	323.15	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	0.05	419.31
				VDW1	0.0950	---	---	---	0.00	45.93
				VDW2	-0.1091	-0.2804	---	---	0.00	18.85
				VDW3	-0.1155	-0.2250	-0.2683	---	0.00	18.54
			PR	VDW0	---	---	---	---	0.08	699.86
				VDW1	0.1150	---	---	---	0.00	47.28
		KTK	PTV	-2.4013	3.2684	2.1758	---	0.00	19.28	
			PR	-4.3769	4.7707	3.4403	---	0.00	18.64	
			SRK	-1.9737	0.9474	4.9895	---	0.00	21.28	
			PTV	NQGN2	0.0809	-0.2941	---	---	0.00	29.35
				NQGN3	0.0608	-0.2911	-0.0196	---	0.00	16.90
				NQGM3	0.0750	0.1502	0.0150	---	0.00	19.22
		NQG	PR	NQGN2	0.0795	0.2995	---	---	0.00	30.59
				NQGN3	0.0594	-0.2963	-0.0450	---	0.00	16.15
				NQGM3	0.1208	0.2965	0.0906	---	0.00	17.04
			SRK	NQGN2	0.1004	-0.2845	---	---	0.00	26.84
				NQGN3	0.0604	0.2959	-0.0450	---	0.00	15.89
				NQGM3	0.1350	0.2250	0.1050	---	0.00	15.97
		WS	PTV	0.1621	-0.0064	699.21	600.62	0.00	9.15	
			PR	0.1766	-0.1375	500.01	600.02	0.00	6.20	
			SRK	0.1722	-0.2498	500.03	50.80	0.00	5.61	
118.10 - 414.50	343.15	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	0.16	761.29
				VDW1	0.1250	---	---	---	0.00	40.17
				VDW2	-0.0204	-0.2397	---	---	0.00	8.42
				VDW3	-0.0150	-0.2687	0.1650	---	0.00	8.30
			PR	VDW0	---	---	---	---	0.24	1106.00
				VDW1	0.1350	---	---	---	0.01	43.11
		KTK	PTV	-4.1981	4.2008	4.3472	---	0.00	8.15	
			PR	-4.3955	4.9858	4.4070	---	0.00	9.46	
			SRK	0.4530	2.2812	2.2812	---	0.00	11.20	
			PTV	NQGN2	0.1195	-0.2996	---	---	0.00	16.20
				NQGN3	0.0750	0.2991	-0.0596	---	0.00	9.46
				NQGM3	0.1208	-0.2847	0.0304	---	0.00	7.76
		NQG	PR	NQGN2	0.1204	0.2991	---	---	0.00	14.48
				NQGN3	0.1050	0.2995	-0.0297	---	0.00	8.65
				NQGM3	0.1350	0.2941	0.0286	---	0.00	8.28
			SRK	NQGN2	0.1402	-0.2965	---	---	0.00	20.01
				NQGN3	0.1050	0.2108	-0.0304	---	0.00	10.41
				NQGM3	0.1350	-0.2997	0.0150	---	0.00	10.86
		WS	PTV	0.1605	-0.2991	499.88	99.28	0.00	7.13	
			PR	0.1760	-0.2822	482.35	521.54	0.00	8.38	
			SRK	0.1587	0.0245	123.37	602.47	0.00	9.24	

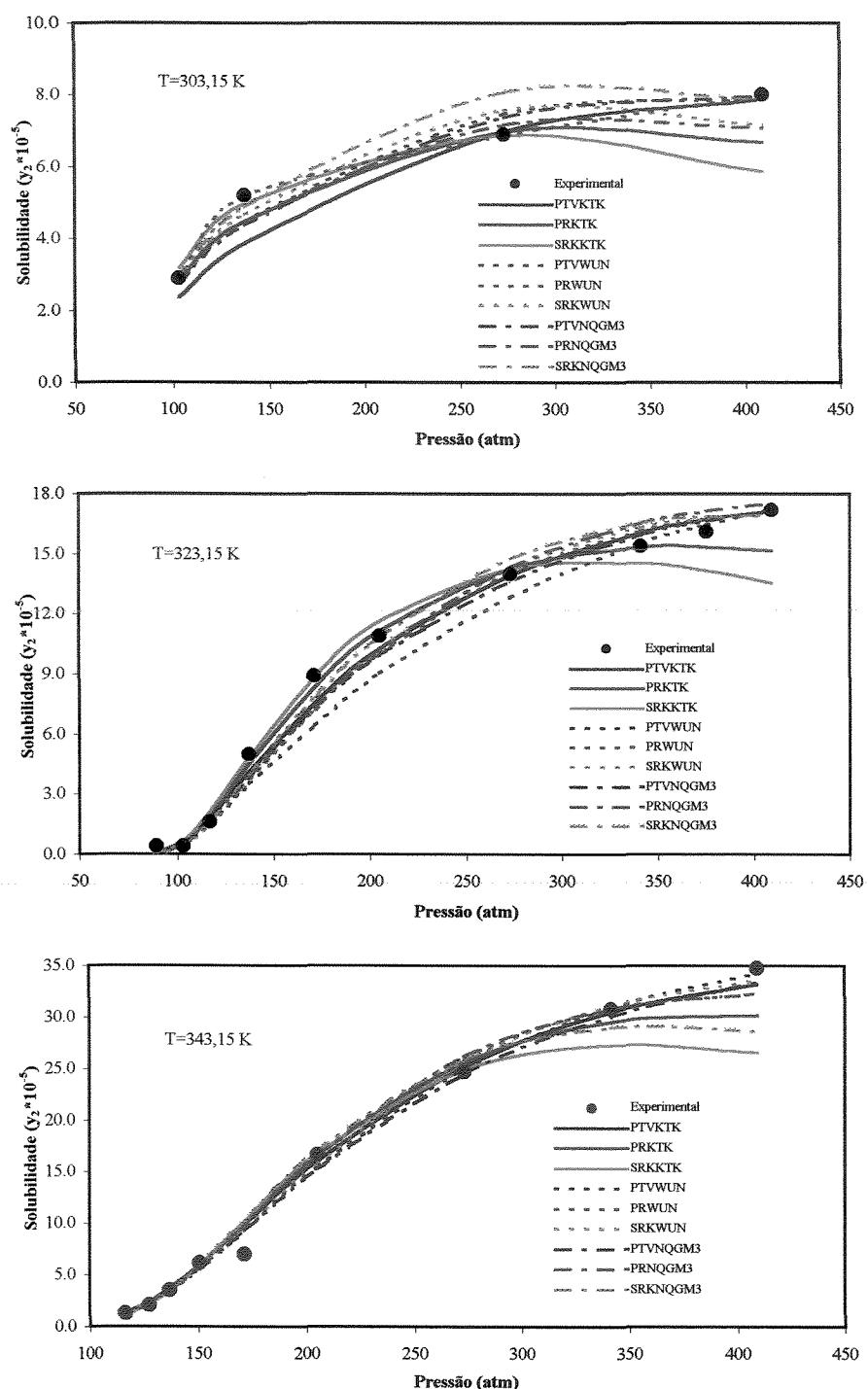


Figura 5.15. Solubilidade de Antraceno (2) em  $\text{CO}_2$  supercrítico (1)

(seus desvios são levemente maiores). Além disso, as regras clássicas de VDW (PTV com três parâmetros e a PR com dois parâmetros) também permitem modelar com grande precisão o ESV deste sistema binário.

### *CO<sub>2</sub> (1) + β-Colesterol (2)*

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (β-Colesterol) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.00 e 16.12 % (313.15 K), 0.00 e 18.10 % (323.15 K) e 0.00 e 20.15 % (333.15 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.00 e 5.30 % (313.15 K), 0.00 e 5.73 % (323.15 K) e 0.00 e 8.01 % (333.15 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.00 e 54.22 % (313.15 K), 0.00 e 61.22 % (323.15 K) e 0.00 e 56.03 % (333.15 K) respectivamente. Pode-se perceber que os desvios indicam a pouca eficiência da regra de mistura KTK - Redlich-Kister para a modelagem deste sistema binário, assim como as regras de mistura clássicas de VDW, enquanto os desvios apresentados pelas outras regras de mistura, a NQG (tipo NQGM3) e a WS modificada, indicam que podem predizer de forma qualitativa mais satisfatória a modelagem deste sistema binário, principalmente a regra de mistura de WS modificada.

### *CO<sub>2</sub> (1) + Cafeína (2)*

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Cafeína) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.00 e 6.12 % (313.00 K), 0.01 e 13.00 % (333.00 K) e 0.00 e 12.34 % (353.00 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.04 e 2.86 % (313.00 K), 0.05 e 3.21 % (333.00 K) e 0.07 e 4.87 % (353.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.01 e 15.46 % (313.00 K), 0.01 e 23.31 % (333.00 K) e 0.01 e 20.34 % (353.00 K) respectivamente. A regra de mistura NQG (tipo NQGM3) originou os menores desvios da fração molar com respeito ao fluido supercrítico (CO<sub>2</sub>), enquanto a regra de mistura WS modificada originou os desvios mais baixos com respeito à fração mol do soluto (Cafeína). Os desvios gerados pela regra de mistura KTK - Redlich-Kister são maiores que as duas regras de misturas

CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 5.31. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - β-Colesterol (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
100.00 - 250.10	313.15		VDW	PTV	VDW0	----	----	----	79.89	2361457
					VDW1	0.2450	----	----	0.00	53.99
					VDW2	0.0498	-0.2937	----	0.00	27.66
				PR	VDW3	0.0156	-0.2999	-0.2997	0.00	25.07
			KTK	PTV	VDW0	----	----	----	1.02	20825.9
				PR	VDW1	0.1850	----	----	0.00	43.13
				SRK	VDW2	-0.0394	-0.2991	----	0.00	19.84
			NQG	PTV	NQGN2	4.2639	5.0994	5.0994	0.00	53.38
				PR	NQGN3	4.5863	1.5971	4.0001	0.00	53.32
				SRK	NQGM3	4.0157	4.0155	4.0154	0.00	55.95
			WS	PTV	NQGN2	0.1910	0.2945	----	0.00	53.38
				PR	NQGN3	0.1050	-0.2961	-0.1650	0.00	20.65
				SRK	NQGM3	0.2850	0.1650	0.2701	0.00	14.18
			PTV	PTV	NQGN2	0.1352	0.2985	----	0.00	56.96
				PR	NQGN3	0.0304	-0.2814	-0.1952	0.00	21.54
				SRK	NQGM3	0.0155	-0.2251	0.2681	0.00	17.21
			PR	PTV	NOGN2	0.1708	0.2990	----	0.00	57.11
				PR	NOGN3	0.0504	0.4951	-0.1751	0.00	23.16
				SRK	NOGM3	0.1587	0.2478	-0.2172	0.00	16.97
			SRK	PTV	NOGN2	0.2754	-0.1416	496.89	149.99	0.00
				PR	NOGN3	-0.1981	0.1523	489.25	500.15	0.00
				SRK	NOGM3	0.1257	0.0258	499.87	485.83	0.00
100.00 - 250.10	323.15		VDW	PTV	VDW0	----	----	----	70.75	7062465
					VDW1	0.2350	----	----	0.00	48.62
					VDW2	0.0497	-0.2891	----	0.00	13.23
				PR	VDW3	0.0390	-0.2986	-0.0629	0.00	12.14
			PR	PTV	VDW0	----	----	----	0.84	13423.8
				PR	VDW1	0.1750	----	----	0.00	38.72
				PR	VDW2	0.0402	-0.1908	----	0.00	10.46
			KTK	PTV	PTV	4.1000	4.9000	5.7000	0.00	63.31
				PR	PR	4.1397	4.1833	2.2965	0.00	60.13
				SRK	SRK	3.8814	3.8813	3.8811	0.00	60.22
			NQG	PTV	NQGN2	0.2052	-0.0110	----	0.00	64.34
				PTV	NQGN3	0.0608	-0.2981	-0.2550	0.00	15.38
				PTV	NQGM3	0.3008	0.0450	0.2982	0.00	17.15
			PR	PR	NQGN2	0.1502	-0.0750	----	0.00	62.41
				PR	NQGN3	-0.0304	0.3004	-0.2941	0.00	15.38
				PR	NQGM3	0.0607	-0.2687	0.2851	0.00	15.13
			SRK	SRK	NQGN2	0.1809	-0.0605	----	0.00	58.97
				SRK	NQGN3	0.1921	-0.0245	-0.1587	0.00	22.36
				SRK	NQGM3	0.2254	-0.0365	0.0254	0.00	22.03
			WS	PTV	PTV	0.1985	-0.1488	499.24	469.36	0.00
				PR	PR	-0.1754	-0.0487	500.49	505.21	0.00
				SRK	SRK	0.2841	-0.1081	496.95	489.34	0.00
130.00 - 250.10	333.15		VDW	PTV	VDW0	----	----	----	62.03	1959857
					VDW1	0.2250	----	----	0.00	35.62
					VDW2	0.0798	-0.2387	----	0.00	6.26
				PR	VDW3	0.0941	-0.2683	0.2938	0.00	5.77
			PR	PTV	VDW0	----	----	----	0.81	10763.3
				PR	VDW1	0.1702	----	----	0.00	25.57
				PR	VDW2	0.0804	-0.1308	----	0.00	5.50
			KTK	PTV	PTV	4.4124	4.6241	4.6241	0.00	57.11
				PR	PR	5.9000	1.5000	2.5000	0.00	55.57
				SRK	SRK	3.3390	3.9124	3.9123	0.00	55.40
			NQG	PTV	NQGN2	0.2098	0.0015	----	0.00	60.34
				PTV	NQGN3	0.0450	-0.2996	-0.2850	0.00	19.48
				PTV	NQGM3	0.2980	0.1502	0.3015	0.00	21.46
			PR	PR	NQGN2	0.1601	-0.2798	----	0.00	57.62
				PR	NQGN3	-0.0315	-0.2848	-0.2961	0.00	20.42
				PR	NQGM3	0.0908	0.2969	-0.2852	0.01	18.22
			SRK	SRK	NQGN2	0.1785	-0.2990	----	0.00	55.73
				SRK	NQGN3	0.1895	-0.0254	-0.2548	0.00	35.48
				SRK	NQGM3	0.2054	0.0315	-0.1541	0.00	20.78
			WS	PTV	PTV	0.1259	-0.1437	-151.22	402.33	0.00
				PR	PR	0.2018	-0.0507	254.12	-102.25	0.00
				SRK	SRK	0.2927	-0.0753	499.99	442.17	0.00

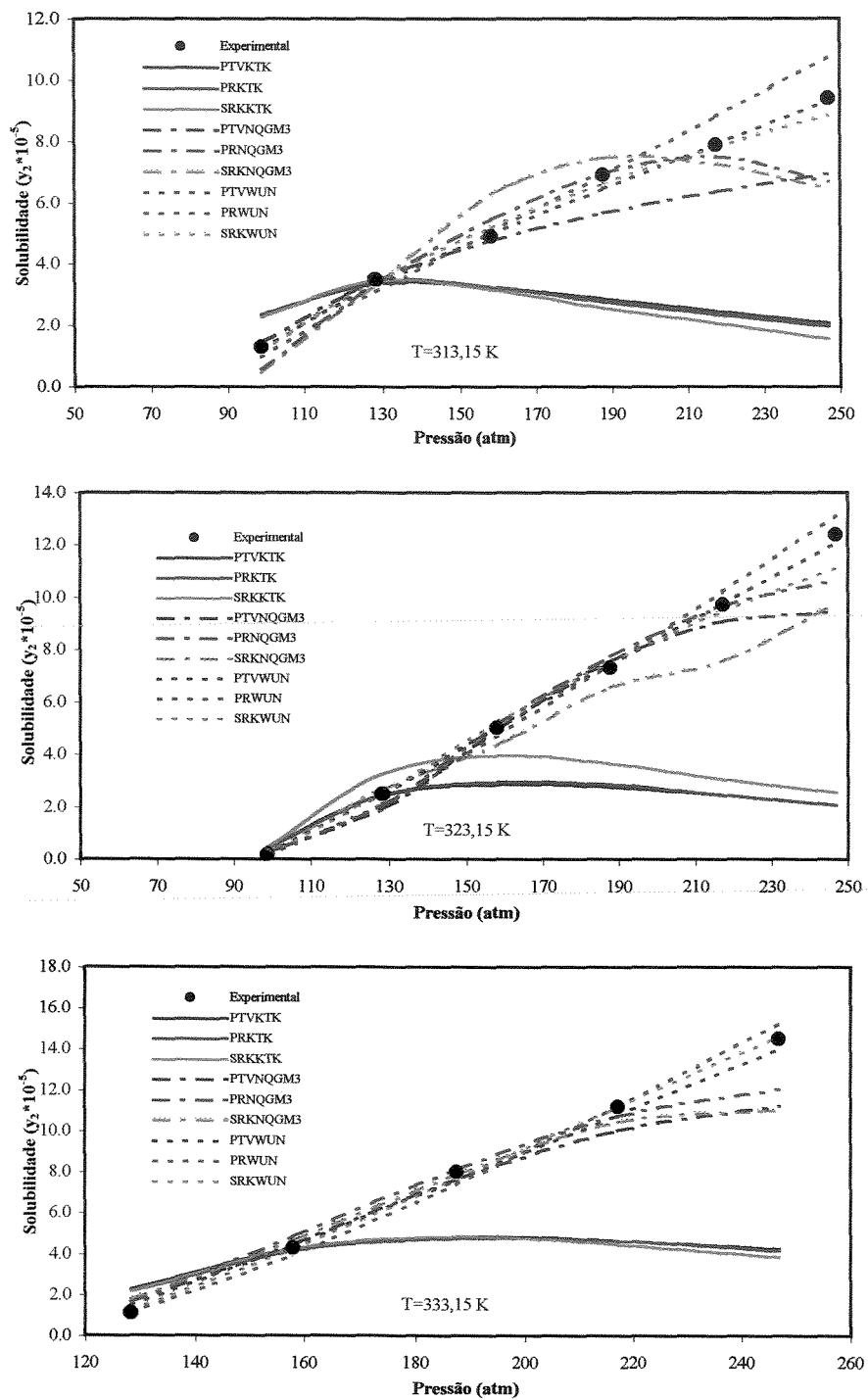


Figura 5.16. Solubilidade de  $\beta$ -Colesterol (2) em CO<sub>2</sub> supercrítico (1)

**CAPITULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Tabela 5.32. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Cafeína (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)		
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>	
199.00	313.00	VDW		PTV	VDW0	----	----	----	0.03	68.87	
				PTV	VDW1	-0.0498	----	----	0.00	9.58	
				PTV	VDW2	-0.2097	-0.1708	----	0.00	3.91	
				PTV	VDW3	-0.2543	-0.2348	0.1897	0.00	1.49	
		PR		VDW0	----	----	----	0.03	78.14		
				VDW1	-0.0650	----	----	0.00	9.32		
				VDW2	-0.2405	-0.1891	----	0.00	3.34		
		KTK		PTV	4.9195	-4.9190	-4.9712	----	0.01	15.48	
				PR	4.9193	-4.9198	-4.9195	----	0.01	15.58	
				SRK	4.1682	-1.4070	-4.9193	----	0.01	15.31	
		NQG		PTV	NQGN2	-0.2683	-0.2688	----	0.01	17.01	
				PTV	NQGN3	0.1203	-0.2961	0.2004	0.00	1.93	
				PTV	NQGM3	-0.1350	0.2944	-0.2697	0.00	5.92	
		PR		NQGN2	-0.0596	0.2964	----	0.01	16.95		
				NQGN3	0.1050	0.2994	0.2097	0.00	2.21		
				NQGM3	0.1495	0.2996	-0.2850	0.00	7.48		
		SRK		NQGN2	-0.0604	0.2963	----	0.01	15.76		
				NQGN3	0.1050	-0.2948	0.1804	0.00	1.79		
				NQGM3	-0.1650	0.2966	-0.2981	0.00	4.95		
		WS		PTV	0.2478	-0.0650	458.15	158.65	0.04	2.04	
				PR	-0.1875	0.0540	698.11	-365.41	0.04	2.19	
				SRK	-0.1542	0.0635	-748.66	635.45	0.04	4.36	
199.00	333.00	VDW		PTV	VDW0	----	----	----	0.04	71.46	
				PTV	VDW1	-0.0604	----	----	0.01	12.83	
				PTV	VDW2	-0.2996	-0.2705	----	0.00	3.85	
				PTV	VDW3	-0.2850	-0.2550	0.0331	0.00	2.67	
		PR		VDW0	----	----	----	0.04	78.44		
				VDW1	-0.0705	----	----	0.01	11.86		
				VDW2	-0.2985	-0.2608	----	0.00	3.04		
		KTK		PTV	4.9137	-1.3416	-5.5113	----	0.01	22.92	
				PR	3.9318	-1.4273	-4.9193	----	0.01	24.23	
				SRK	3.8364	-0.8147	-5.3799	----	0.01	22.77	
		NQG		PTV	NQGN2	-0.0596	0.2955	----	0.01	22.90	
				PTV	NQGN3	0.0905	0.2965	0.1650	0.00	5.21	
				PTV	NQGM3	-0.1501	0.2935	-0.2850	0.01	12.59	
		PR		NQGN2	-0.0805	0.2997	----	0.01	25.81		
				NQGN3	0.1198	0.0150	0.2250	0.00	4.75		
				NQGM3	-0.1654	0.2987	-0.2989	0.01	13.94		
		SRK		NQGN2	-0.0798	0.2934	----	0.01	23.99		
				NQGN3	0.0906	0.1502	0.1650	0.00	3.97		
				NQGM3	-0.1804	0.2996	-0.2957	0.01	12.46		
		WS		PTV	0.1542	0.0845	458.48	-368.45	0.05	2.77	
				PR	0.1695	-0.0658	145.65	478.60	0.05	2.54	
				SRK	-0.3154	0.0250	-521.36	-632.54	0.05	4.33	
199.00	353.00	VDW		PTV	VDW0	----	----	----	0.05	73.98	
				PTV	VDW1	-0.0650	----	----	0.00	10.39	
				PTV	VDW2	-0.2402	-0.1994	----	0.00	4.06	
				PTV	VDW3	-0.1953	-0.1650	0.1723	0.00	3.58	
		PR		VDW0	----	----	----	0.05	79.01		
				VDW1	-0.0798	----	----	0.00	9.24		
				VDW2	-0.2397	-0.1906	----	0.00	3.46		
		KTK		PTV	4.3268	-1.0659	-5.5620	----	0.01	19.94	
				PR	4.1207	-1.3416	-5.5145	----	0.01	20.93	
				SRK	3.7195	-1.5511	-4.9193	----	0.01	20.15	
		NQG		PTV	NQGN2	-0.0801	0.2996	----	0.01	22.22	
				PTV	NQGN3	0.1350	0.2990	0.2250	0.01	11.07	
				PTV	NQGM3	-0.1650	0.2991	-0.2974	0.00	11.44	
		PR		NQGN2	-0.0798	0.2998	----	0.01	24.30		
				NQGN3	0.0892	-0.2945	0.1950	0.00	4.56		
				NQGM3	-0.1650	0.2991	-0.2697	0.01	13.50		
		SRK		NQGN2	-0.0998	0.2975	----	0.02	23.81		
				NQGN3	0.0596	0.2933	0.1504	0.01	11.36		
				NQGM3	-0.1804	0.2993	-0.2697	0.00	12.08		
		WS		PTV	0.1487	0.0365	-632.54	-403.21	0.07	4.13	
				PR	0.1123	0.0478	650.05	-490.21	0.07	4.14	
				SRK	0.2541	-0.0254	563.21	-684.25	0.07	6.34	

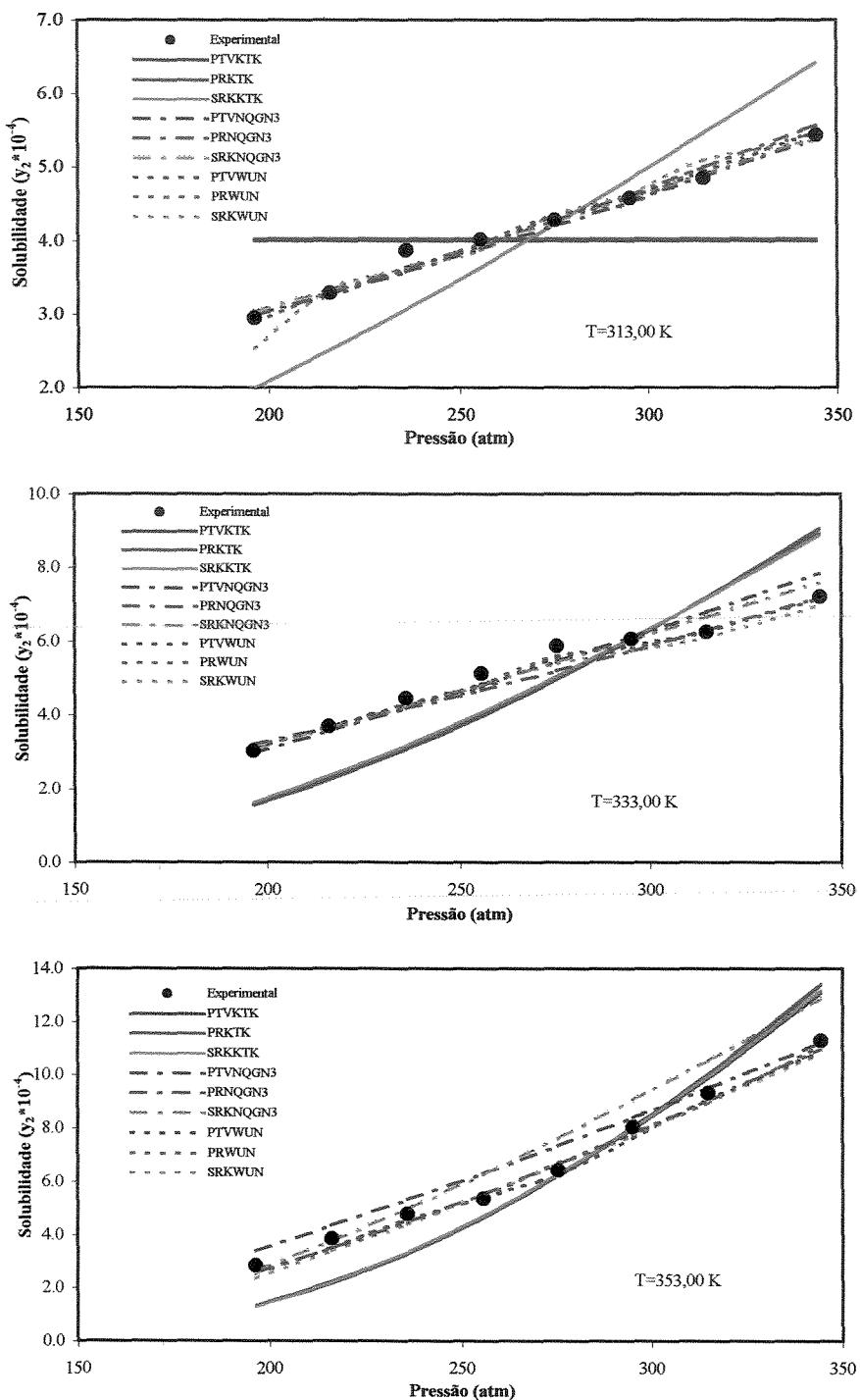


Figura 5.17. Solubilidade de Cafeína (2) em CO<sub>2</sub> supercrítico (1)

anteriores. Deve-se comentar que as regras clássicas de VDW (PTV-VDW3 e PR-VDW2) geram desvios muitos baixos, principalmente a PTV (tipo VDW3), levemente mais baixos que a WS modificada.

#### ***CO<sub>2</sub> (1) + β-Caroteno (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (β-Caroteno) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.00 e 29.30 % (320.00 K), 0.00 e 13.94 % (330.00 K) e 0.00 e 21.43 % (340.00 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.00 e 6.46 % (320.00 K), 0.00 e 6.32 % (330.00 K) e 0.00 e 23.27 % (340.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.00 e 74.06 % (320.00 K), 0.00 e 58.95 % (330.00 K) e 0.00 e 41.38 % (340.00 K) respectivamente. Nota-se que a temperaturas próximas à temperatura crítica do fluido supercrítico, a modelagem deste sistema torna-se muito inestável. As regras de mistura de NQG (tipo NQGM3) e WS modificada permitem predizer melhor o comportamento deste sistema binário em relação às outras regras de mistura, enquanto a regra de mistura KTK - Redlich-Kister apresenta desvios muitos mais grandes em relação à fração molar do soluto usando as EDEs PTV e PR, com a EDE SRK não se pode alcançar a convergência.

#### ***CO<sub>2</sub> (1) + Capsaicina (2)***

Os desvios médios obtidos entre os valores experimentais e calculados na fração molar da fase vapor do solvente (CO<sub>2</sub>) e do soluto (Capsaicina) foram os seguintes: para os modelos que usam a regra de mistura NQGM3 de 0.01 e 85.35 % (298.00 K), 0.00 e 37.81 % (313.00 K) e 0.01 e 51.83 % (333.00 K) respectivamente; entretanto os modelos que usam a regra de mistura de WS modificada apresentaram 0.00 e 21.43 % (298.00 K), 0.01 e 15.41 % (313.00 K) e 0.01 e 7.78 % (333.00 K) respectivamente; enquanto os modelos que foram implementados com as regras de mistura KTK - Redlich-Kister apresentaram 0.00 e 45.59 % (298.00 K), 0.00 e 38.83 % (313.00 K) e 0.00 e 38.50 % (333.00 K) respectivamente. Ao igual que para a modelagem do sistema β-Caroteno - CO<sub>2</sub>, nota-se que a temperaturas próximas à temperatura crítica do fluido supercrítico, a modelagem deste sistema torna-se muito inestável. A regra de mistura WS modificada é a que permite predizer melhor o comportamento do ESV deste sistema binário em relação às outras

Tabela 5.33. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - β-Caroteno (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
121.00	320.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	0.00	99.96
				VDW1	-0.4985	—	—	—	0.00	99.74
				VDW2	-0.4990	-0.3402	—	—	0.00	59.86
			PR	VDW3	0.2494	0.2511	0.4816	—	0.00	28.57
				VDW0	—	—	—	—	0.00	39.44
				VDW1	0.0850	—	—	—	0.00	28.76
				VDW2	0.1806	0.1750	—	—	0.00	26.57
			KTK	PTV	-9.6780	-7.5975	3.1880	—	0.00	73.56
				PR	9.7864	9.7565	-7.1359	—	0.00	74.56
				SRK	(*)	(*)	(*)	—	(*)	(*)
		NQG	PTV	NQGN2	0.0851	-0.4472	—	—	0.00	39.44
				NQGN3	-0.1608	-0.2990	-0.1809	—	0.00	29.28
				NQGM3	0.0395	-0.4950	0.4902	—	0.00	30.17
			PR	NQGN2	0.0752	-0.4872	—	—	0.00	39.94
				NQGN3	-0.1802	0.4982	-0.3904	—	0.00	28.62
				NQGM3	0.2789	0.4928	0.4304	—	0.00	29.07
			SRK	NQGN2	0.0682	-0.4489	—	—	0.00	48.41
				NQGN3	-0.1804	0.4990	-0.3705	—	0.00	28.73
				NQGM3	0.3209	0.4995	0.4005	—	0.00	28.66
		WS	PTV	PTV	0.1526	-0.1458	758.65	352.12	0.00	4.24
				PR	0.1976	-0.2837	781.31	150.20	0.00	7.43
				SRK	0.2382	-0.1027	996.25	55.30	0.00	7.71
143.00	330.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	0.00	99.94
				VDW1	-0.4865	—	—	—	0.00	98.46
				VDW2	-0.4967	-0.1105	—	—	0.00	81.75
				VDW3	-0.0819	-0.3830	0.4888	—	0.00	14.25
			PR	VDW0	—	—	—	—	0.00	390.72
				VDW1	0.1050	—	—	—	0.00	25.65
				VDW2	0.1308	0.0301	—	—	0.00	23.40
			KTK	PTV	-2.1096	-7.6113	-5.4757	—	0.00	57.60
				PR	3.0306	1.7075	9.5997	—	0.00	60.30
				SRK	(*)	(*)	(*)	—	(*)	(*)
		NQG	PTV	NQGN2	-0.1005	0.4984	—	—	0.00	58.88
				NQGN3	-0.1609	0.4955	-0.2108	—	0.00	15.10
				NQGM3	0.0398	0.4995	0.4802	—	0.00	6.69
			PR	NQGN2	0.0850	0.4950	—	—	0.00	62.52
				NQGN3	-0.1804	0.4905	-0.4208	—	0.00	21.28
				NQGM3	0.2315	-0.4955	0.3202	—	0.00	19.39
			SRK	NQGN2	0.1150	0.4950	—	—	0.00	64.41
				NQGN3	-0.2501	0.4958	-0.4907	—	0.00	22.43
				NQGM3	0.3303	-0.4988	0.4215	—	0.00	15.73
		WS	PTV	PTV	0.2564	0.0845	-478.91	-156.32	0.00	5.81
				PR	0.1248	-0.0124	369.25	461.32	0.00	6.26
				SRK	0.1524	-0.0548	-523.68	452.48	0.00	6.89
143.00	340.00	VDW	PTV	VDW0	—	—	—	—	0.00	99.91
				VDW1	-0.4951	—	—	—	0.00	89.71
				VDW2	-0.4705	-0.4950	—	—	0.00	87.65
				VDW3	-0.1499	-0.4472	0.4886	—	0.00	16.23
			PR	VDW0	—	—	—	—	0.00	1233.15
				VDW1	0.0804	—	—	—	0.00	33.99
				VDW2	0.0550	-0.0304	—	—	0.00	30.96
			KTK	PTV	-1.5782	-4.4844	-9.7341	—	0.00	41.58
				PR	2.6856	3.7642	3.7625	—	0.00	41.17
				SRK	(*)	(*)	(*)	—	(*)	(*)
		NQG	PTV	NQGN2	-0.1050	-0.4960	—	—	0.00	43.39
				NQGN3	-0.1608	0.4950	-0.1591	—	0.00	18.54
				NQGM3	0.0815	0.4918	0.3802	—	0.00	13.67
			PR	NQGN2	0.0650	0.4950	—	—	0.00	41.17
				NQGN3	-0.2495	0.4988	-0.4801	—	0.00	26.42
				NQGM3	0.2025	0.4950	0.2991	—	0.00	24.96
			SRK	NQGN2	0.0950	0.4950	—	—	0.00	43.90
				NQGN3	-0.2803	0.4955	-0.4808	—	0.00	26.94
				NQGM3	0.2450	-0.4980	0.3015	—	0.00	25.65
		WS	PTV	PTV	0.1578	-0.1524	912.32	652.35	0.00	21.97
				PR	0.1378	-0.2198	998.79	26.80	0.00	23.10
				SRK	0.2093	0.0751	946.61	493.62	0.00	24.74

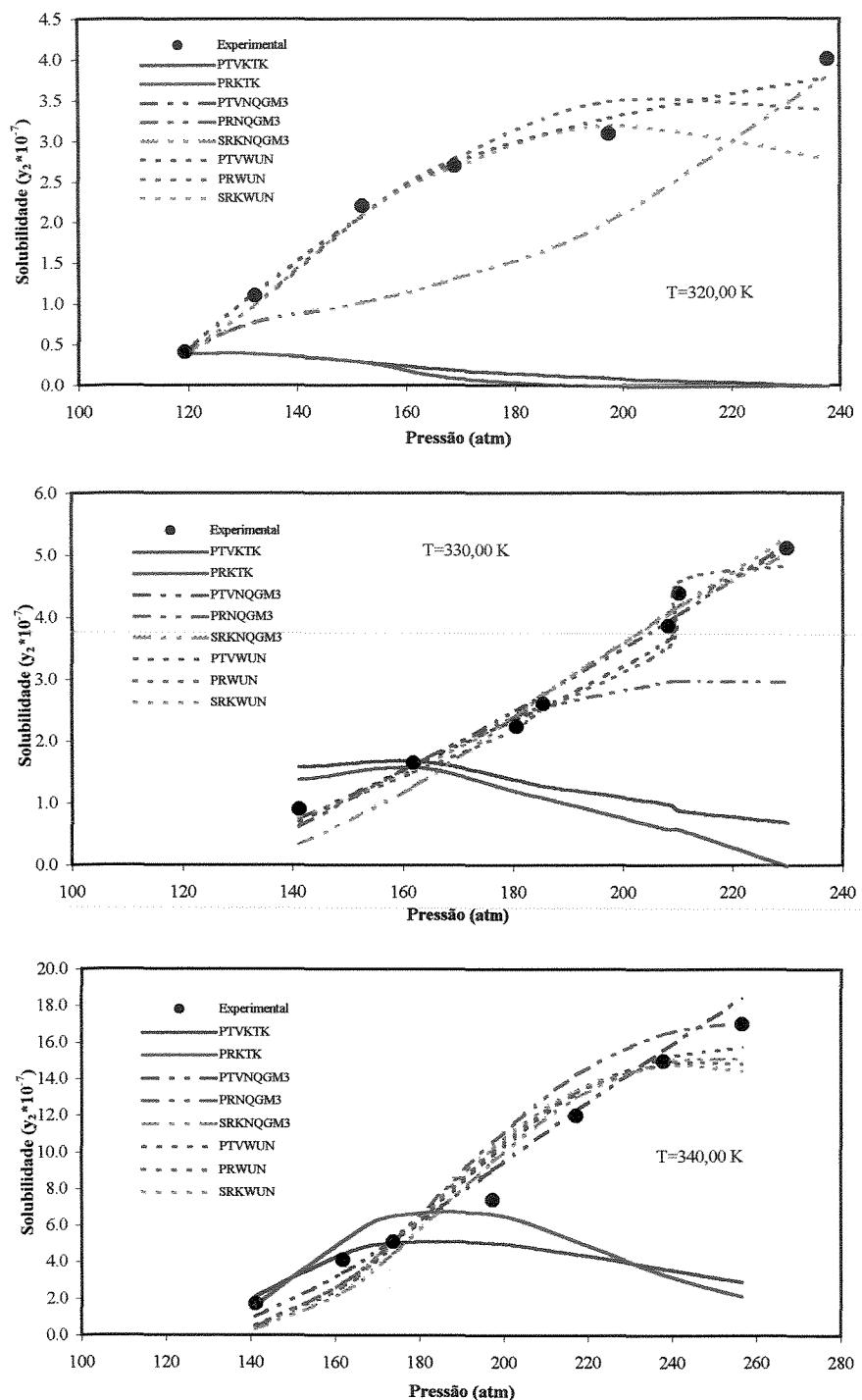


Figura 5.18. Solubilidade de  $\beta$ -Caroteno (2) em  $\text{CO}_2$  supercrítico (1)

Tabela 5.34. Resultados para o ESV para o sistema binário CO<sub>2</sub> (1) - Capsaicina (2) a altas pressões

Pressão (bar)	Temp. (K)	Regra Mistura	EDE	Tipo	Parâmetros Ótimos Globais				Desvios (%)	
					Par 1	Par 2	Par 3	Par 4	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
76.90 - 317.40	298.00	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	0.01	93.97
				VDW1	-0.4472	---	---	---	0.01	93.91
				VDW2	0.2301	0.2715	---	---	0.01	90.95
				VDW3	0.2102	0.2311	0.0401	---	0.01	90.95
			PR	VDW0	---	---	---	---	0.01	94.80
				VDW1	-0.4850	---	---	---	0.01	93.90
				VDW2	0.1850	0.2050	---	---	0.01	90.95
		KTK	PTV	NQGN2	6.5176	1.8745	-2.3760	---	0.00	52.72
				NQGN3	3.6717	2.5622	-0.3133	---	0.00	38.46
				SRK	(*)	(*)	(*)	---	(*)	(*)
		NQG	PTV	NQGM2	-0.0118	-0.4472	---	---	0.01	93.97
				NQGM3	-0.4905	-0.4150	-0.1795	---	0.01	83.95
				NQGM3	-0.4860	-0.4475	-0.1800	---	0.01	70.86
			PR	NQGN2	-0.0285	-0.4675	---	---	0.01	95.98
				NQGN3	-0.4751	-0.2749	-0.1752	---	0.01	93.87
				NQGM3	-0.4472	-0.4175	-0.4455	---	0.01	93.11
			SRK	NQGN2	-0.0358	-0.4311	---	---	0.01	90.05
				NQGN3	-0.5008	-0.0250	-0.1751	---	0.01	93.98
				NQGM3	-0.4478	-0.4988	-0.4470	---	0.01	92.09
		WS	PTV	NOGN2	-0.0108	-0.0684	600.15	1000.48	0.00	19.50
				NOGN3	0.0112	-0.1407	401.62	445.74	0.00	21.57
				NOGM3	0.0649	-0.1481	254.93	997.56	0.00	23.21
73.90 - 342.90	313.00	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	0.01	72.16
				VDW1	-0.0750	---	---	---	0.01	32.26
				VDW2	-0.4550	-0.4950	---	---	0.00	27.66
				VDW3	-0.1298	-0.0754	0.0431	---	0.00	27.54
			PR	VDW0	---	---	---	---	0.01	58.15
				VDW1	-0.0650	---	---	---	0.01	30.90
		KTK	PTV	VDW2	-0.4250	-0.4650	---	---	0.00	27.55
				NOGN2	-3.6002	-3.6003	0.9097	---	0.00	38.84
				NOGN3	9.9508	-5.5048	-9.9006	---	0.00	38.81
			SRK	SRK	(*)	(*)	(*)	---	(*)	(*)
		NQG	PTV	NOGN2	-0.4985	-0.4950	---	---	0.01	44.15
				NOGN3	0.1105	0.4995	0.2250	---	0.00	20.77
				NOGM3	-0.4951	-0.4851	0.5005	---	0.01	44.03
			PR	NOGN2	-0.4990	-0.4950	---	---	0.01	44.15
				NOGN3	0.1251	0.4991	0.1505	---	0.00	15.91
				NOGM3	-0.1508	0.5082	-0.4511	---	0.00	41.84
		WS	SRK	NOGN2	-0.4981	-0.5008	---	---	0.01	44.13
				NOGN3	0.1508	0.4988	0.1250	---	0.00	15.60
				NOGM3	-0.4458	0.5082	0.4451	---	0.00	27.56
			PTV	NOGN2	0.0985	-0.0654	765.98	254.10	0.01	12.05
				NOGN3	0.2154	0.0047	453.62	56.98	0.00	18.12
				NOGM3	0.1504	0.0365	-536.36	487.03	0.01	16.07
87.30 - 367.90	333.00	VDW	PTV	VDW0	---	---	---	---	0.02	195.96
				VDW1	0.0050	---	---	---	0.01	71.15
				VDW2	-0.3508	-0.4801	---	---	0.01	57.12
				VDW3	0.1458	0.3791	-0.4088	---	0.00	37.92
			PR	VDW0	---	---	---	---	0.03	146.00
				VDW1	0.0300	---	---	---	0.01	67.73
		KTK	PTV	VDW2	-0.3708	-0.4450	---	---	0.00	43.15
				NOGN2	3.0015	-8.2714	1.6883	---	0.00	36.23
				NOGN3	4.5258	-7.8454	0.0556	---	0.00	40.76
			SRK	SRK	(*)	(*)	(*)	---	(*)	(*)
		NQG	PTV	NOGN2	0.0095	0.4955	---	---	0.01	68.83
				NOGN3	0.1405	0.4951	0.3108	---	0.00	22.77
				NOGM3	-0.1250	0.4005	-0.4481	---	0.01	59.39
			PR	NOGN2	0.0198	0.4969	---	---	0.01	64.14
				NOGN3	0.2015	-0.1250	0.2751	---	0.00	14.20
				NOGM3	-0.1509	0.4752	-0.4508	---	0.01	47.77
		WS	SRK	NOGN2	0.0491	0.5015	---	---	0.01	61.93
				NOGN3	0.2081	-0.5081	0.2015	---	0.00	32.48
				NOGM3	-0.0991	0.5005	-0.3511	---	0.01	48.34
			PTV	NOGN2	0.1155	0.0658	582.14	-365.48	0.02	7.21
				NOGN3	0.2158	0.1148	478.95	-663.58	0.00	7.64
				NOGM3	0.0859	-0.0315	-603.65	562.36	0.02	8.48

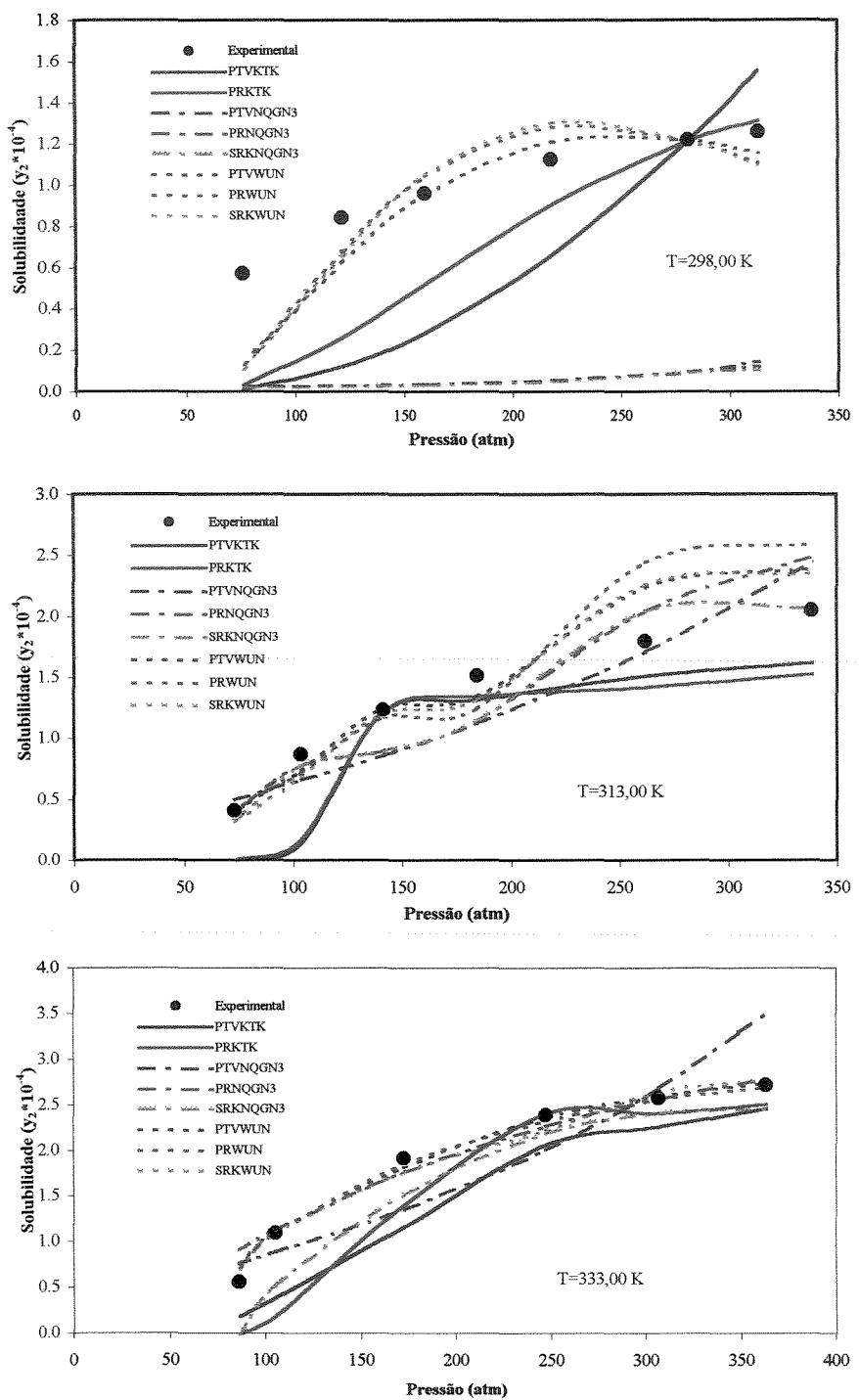


Figura 5.19. Solubilidade de Capsaicina (2) em  $\text{CO}_2$  supercrítico (1)

regras de mistura, enquanto a regras de mistura KTK - Redlich-Kister e NGQ (tipo NQGM3) apresentam desvios muitos mais grandes em relação à fração molar do soluto. Deve-se mencionar que a convergência não pode ser alcançada quando é utilizada a EDE SRK e a regra de mistura KTK - Redlich-Kister a temperaturas próximas à temperatura crítica do CO<sub>2</sub>.

Nota-se a relação entre a solubilidade dos solutos (produto natural) em CO<sub>2</sub> supercrítico e a pressão do sistema. A solubilidade varia diretamente proporcional à pressão, ou seja, quando aumenta a pressão a solubilidade tende a aumentar também. Isto é válido até certos valores de pressão, de alí para frente, a solubilidade tende a ficar constante.

No ESV, os resultados obtidos podem ser discutidos em termos dos desvios médios (Tabela 5.35) para a composição na fase vapor dos 9 sistemas binários assimétricos (Tabela 5.3). Estes resultados são analizados em termos dos desvios médios da composição na fase vapor do soluto porque os desvios médios para o CO<sub>2</sub> estão sempre por abaixo de 0.11 %, exceto para a forma VDW0 das regras de misturas de VDW clássicas. Como aconteceu no ELV, a regra de mistura da energia livre de Gibbs excedente, WS-UNIQUAC (implementada nas três EDEs) apresenta os menores desvios, com desvios médios abaixo de 8.5% na fração mol do soluto (produto natural) na fase vapor. Para as regras clássicas de VDW, o modelo VDW0 apresenta os desvios mais grandes na fração molar para o soluto para a fase vapor (maior que 1000.0 %), devido a que esta forma não utiliza parâmetros de interação binários. O modelo VDW1, com um parâmetro de interação binário, apresenta um melhor desempenho com desvios médios menores a 46.0 %. Para o modelo VDW2, com dois parâmetros de interação binários, os desvios médios são menores que 26.0 %. Finalmente, para o modelo VDW3 (somente usada na EDE PTV generalizada) apresenta os desvios mais baixos na fração mol do soluto na fase vapor (menor a 18.0 %). A outra das regras de misturas da energia livre de Gibbs excedente, KTK- Redlich-Kister, a qual em combinação com as três EDEs cúbicas apresentam resultados similares, com desvios médios entre 16.0 e 24.0 % na fração mol do soluto na fase vapor. Para as regras de misturas NQG, o modelo NQGN2 (com o parâmetro de interação binário da constante de energia e dependente da concentração), apresenta desvios médios entre 27.0 e 29.0 %, enquanto o modelo NQGN3 (com o parâmetro de interação binário da constante de energia e dependente da concentração e o parâmetro de interação binário da constante do volume),

**CAPÍTULO V. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

apresenta desvios médios menores à forma NQGN2 (entre 13.0 e 16.0 %). O terceiro modelo, a NQGM3 (com o parâmetro de interação binário da constante de energia e dependente da concentração e a modificação feita para calcular o parâmetro de volume), tem desvios médios menores a 16.0 % na fração mol do soluto na fase vapor. Deve-se perceber que a forma VDW0 (sem parâmetros de interação binários) da regra de mistura

Tabela 5.35. Desvios médios na fração molar da fase vapor dos 9 sistemas binários no ESV para as regras de mistura estudadas neste trabalho

Regra de Mistura	EDE	Tipo	Desvios médios (%)	
			$\Delta y_1$	$\Delta y_2$
VDW	PTV	VDW0	23.73	428737.66
		VDW1	0.11	45.99
		VDW2	0.05	25.92
		VDW3	0.04	17.68
	PR	VDW0	15.77	8941.15
		VDW1	0.11	38.23
		VDW2	0.05	19.10
KTK	PTV		0.01	23.41
	PR		0.01	22.98
	SRK		0.02	16.19
NQG	PTV	NQGN2	0.02	27.74
		NQGN3	0.01	13.24
		NQGM3	0.01	14.53
	PR	NQGN2	0.03	28.57
		NQGN3	0.01	13.89
		NQGM3	0.01	15.96
	SRK	NQGN2	0.03	28.46
		NQGN3	0.02	16.01
		NQGM3	0.02	15.97
WS	PTV		0.01	6.70
	PR		0.01	7.64
	SRK		0.01	8.23

(1) : CO<sub>2</sub>

(2) : Produto natural

clássica VDW, apresenta um desvio médio muito maior usando qualquer modelo termodinâmico (PR ou PTV).

Como foi dito anteriormente, os desvios na concentração do soluto não são reportados na literatura (Tabela 5.7). De alli que, quando comparados com os desvios obtidos com os modelos termodinâmicos (as regras de misturas mais as EDEs) dos sistemas binários estudados neste trabalho, eles resultam ser maiores, tanto para o ELV quanto no ESV.

Foi desenvolvido um programa computacional de regressão não-linear (Método modificado de Marquardt) para melhorar a convergência e obter soluções ótimas. A análise de regressão que o programa faz é fornecer multiplas soluções ótimas dos parâmetros de interação. Mas, para fazer isto, o programa necessita conhecer os valores iniciais dos parâmetros a otimizar. Estes valores iniciais são fornecidos pelo usuário (através dos limites superior, inferior e intervalo de cada parâmetro). A Tabela 5.36 apresenta os valores ótimos obtidos para vários valores iniciais dos parâmetros de interação. Estes resultados correspondem à modelagem da solubilidade de Capsaicina (2) em CO<sub>2</sub> supercrítico (1) usando modelos termodinâmicos (EDEs: PTV, PR e SRK) com a regra de mistura NQG (tipos: NQGN2, NQGN3 e NQGM3) às temperaturas de 313.00 e 333.00 K. Na Figura 5.20, apresentam-se os parâmetros ótimos de interação obtidos com diferentes valores iniciais dos parâmetros de interação para a EDE PTV e a regra de mistura NQG (tipo: NQGM3). Esta figura permite visualizar melhor o aspecto dos múltiplos ótimos. Como se pode observar na Tabela 5.36 e na Figura 5.20, os valores ótimos que dão semelhantes desvios na concentração do soluto na fase vapor, podem ter diferenças até por fatores de 10.

Tabela 5.36. Seleção de valores ótimos dos parâmetros de interação para a regra de mistura NQG para o sistema CO<sub>2</sub>(1) - capsaicina (2)

Tipo Regra Mistura	EDE	TEMPERATURA															
		313.00 K						333.00 K									
		Parâmetros iniciais			Parâmetros finais			Desvios (%)		Parâmetros iniciais			Parâmetros finais			Desvios (%)	
		Par 1	Par 2	Par 3	Par 1	Par 2	Par 3	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>	Par 1	Par 2	Par 3	Par 1	Par 2	Par 3	Δy <sub>1</sub>	Δy <sub>2</sub>
NQGN2	PTV	-0.5000	-0.5000	----	-0.4985	-0.4950	----	0.01	44.15	0.0100	0.5000	----	0.0095	0.4955	----	0.01	68.83
		-0.4750	-0.5000	----	-0.4988	-0.4947	----	0.01	44.18	0.0100	0.4950	----	0.0094	0.4947	----	0.01	68.83
		-0.4500	-0.5000	----	-0.4980	-0.4955	----	0.01	44.20	0.0100	0.4900	----	0.0096	0.4897	----	0.01	68.84
	PR	-0.5000	-0.4500	----	-0.4990	-0.4950	----	0.01	44.15	0.0200	0.5000	----	0.0198	0.4969	----	0.01	64.14
		-0.4500	-0.4000	----	-0.4781	-0.4215	----	0.01	44.82	0.0200	0.4950	----	0.0193	0.4941	----	0.01	64.14
		-0.4750	-0.4500	----	-0.4815	-0.4551	----	0.01	44.85	0.0200	0.4900	----	0.0194	0.4913	----	0.01	64.15
	SRK	-0.5000	-0.5000	----	-0.4981	-0.5008	----	0.01	44.13	0.0500	0.5000	----	0.0491	0.5015	----	0.01	61.93
		-0.4750	-0.4750	----	-0.4621	-0.4751	----	0.01	45.32	0.0500	0.4950	----	0.0493	0.4965	----	0.01	61.93
		-0.4250	-0.4750	----	-0.4121	-0.4621	----	0.01	47.21	0.0500	0.4900	----	0.0488	0.4891	----	0.01	61.93
NQGN3	PTV	0.1250	0.5000	0.2250	0.1105	0.4995	0.2250	0.00	20.77	0.1400	0.5000	0.3000	0.1405	0.4951	0.3108	0.00	22.77
		0.1250	0.5000	0.2500	0.1125	0.4921	0.2241	0.00	20.78	0.1400	0.4900	0.3000	0.1412	0.4897	0.2145	0.00	22.79
		0.1250	0.4750	0.2250	0.1121	0.4532	0.2202	0.00	20.78	0.1400	0.4900	0.3100	0.1424	0.4904	0.3112	0.00	22.80
	PR	0.1250	0.5000	0.1500	0.1251	0.4991	0.1505	0.00	15.91	0.2000	-0.1250	0.2700	0.2015	-0.1250	0.2751	0.00	14.20
		0.1250	0.4750	0.1500	0.1253	0.4684	0.1541	0.00	15.93	0.2000	-0.1000	0.2500	0.1981	-0.0869	0.2471	0.00	14.20
		0.1250	0.4500	0.1500	0.1215	0.4518	0.1524	0.00	15.94	0.2000	-0.0750	0.2750	0.1452	-0.0612	0.2614	0.00	14.21
	SRK	0.1500	0.5000	0.1250	0.1508	0.4988	0.1250	0.00	15.60	0.2000	-0.5000	0.2000	0.2081	-0.5081	0.2015	0.00	32.48
		0.1500	0.4750	0.1250	0.1481	0.4215	0.1047	0.00	15.68	0.2000	-0.4750	0.2000	0.1981	-0.4321	0.2011	0.00	32.53
		0.1500	0.4500	0.1250	0.1480	0.4421	0.1121	0.00	15.72	0.2000	-0.4500	0.2000	0.1975	-0.4287	0.1125	0.00	32.58
NQGM3	PTV	-0.5000	-0.5000	0.5000	-0.4951	-0.4851	0.5005	0.01	44.03	-0.1250	0.4000	-0.4500	-0.1250	0.4005	-0.4481	0.01	59.39
		-0.4750	-0.4500	-0.2500	-0.4768	-0.4121	-0.2145	0.01	44.21	-0.1250	0.4250	-0.4500	-0.1225	0.4213	-0.4465	0.01	59.41
		-0.4750	-0.4500	-0.3500	-0.4532	-0.4428	-0.3250	0.01	44.87	-0.1250	0.4500	-0.4500	-0.1242	0.4425	-0.4480	0.01	59.43
	PR	-0.1500	0.5000	-0.4500	-0.1508	0.5082	-0.4511	0.00	41.84	-0.1500	0.4750	-0.4500	-0.1509	0.4752	-0.4508	0.01	47.77
		-0.1500	0.4750	-0.4500	-0.1516	0.4689	-0.4507	0.00	41.85	-0.1500	0.4500	-0.4500	-0.1481	0.4125	-0.4412	0.01	47.78
		-0.1500	0.4500	-0.4500	-0.1511	0.4425	-0.4457	0.00	41.89	-0.1500	0.4250	-0.4500	-0.1124	0.4128	-0.4318	0.01	47.79
	SRK	-0.4500	0.5000	0.4500	-0.4458	0.5082	0.4451	0.00	27.56	-0.1000	0.5000	-0.3500	-0.0991	0.5005	-0.3511	0.01	48.34
		-0.4000	0.4750	0.4500	-0.3841	0.4421	0.4125	0.00	27.81	-0.1000	0.4750	-0.3500	-0.1015	0.4611	-0.2845	0.01	48.35
		-0.4000	0.4500	0.4500	-0.3841	0.4321	0.4128	0.00	27.82	-0.1000	0.4500	-0.3500	-0.0990	0.4231	-0.2914	0.01	48.36

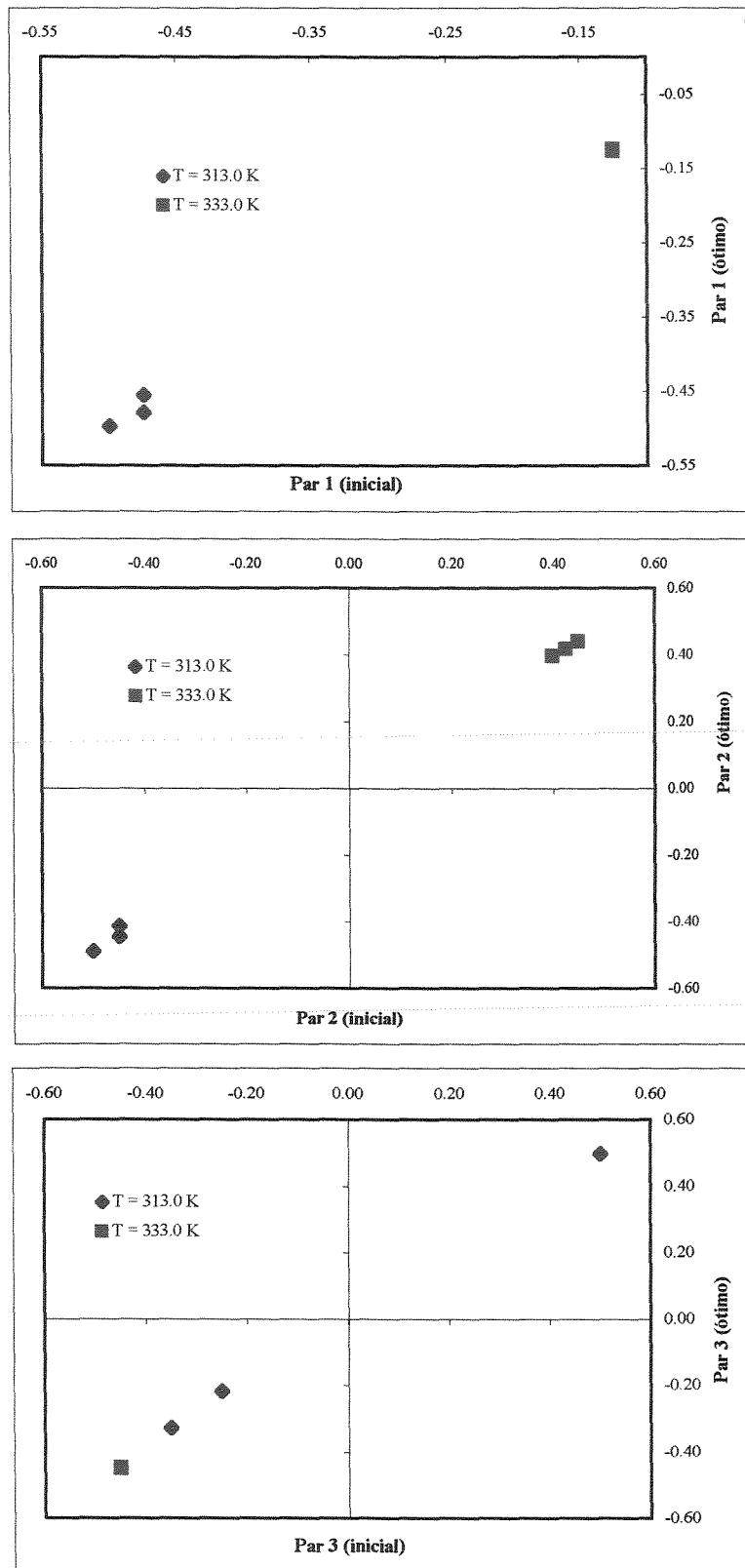


Figura 5.20. Par 1, Par 2 e Par 3 ótimos obtidos com diferentes valores iniciais de Par1, Par 2 e Par 3 (EDE: PTV, Regra de mistura: NQGM3)

## CAPÍTULO - VI

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 6.1. CONCLUSÕES.

Considera-se que os objetivos fixados neste trabalho foram amplamente atingidos.

Considerando que a variável de maior interesse em processos de extração supercrítica é a concentração do soluto na fase gás, ela é a variável que deve ser considerada na análise da precisão de uma EDE e suas respectivas regras de mistura.

Na base dos resultados obtidos pode-se concluir que a concentração do soluto na fase gás na extração com fluidos supercríticos pode ser modelada de forma aceitável usando as diferentes EDEs conhecidas, mas com grande influência das regras de mistura.

Na primeira parte foi abordada a modelagem do comportamento de fases a alta pressão no ELV envolvendo o CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico e os produtos naturais (solutos), utilizando as EDEs: SRK, PR e PTV em combinação com as regras de mistura de VDW, KTK - Redlich Kister, NQG (tipos: NQGN2, NQGN3 e NQGM3) e WS-UNIQUAC modificada. No ELV foram estudadas 10 misturas binárias complexas e assimétricas de CO<sub>2</sub> + produto natural, incluindo alcoóis, ácidos carboxílicos e terpenos.

Na segunda parte, para a modelagem do ESV foram estudadas 9 misturas complexas binárias e assimétricas de CO<sub>2</sub> + produto natural, incluindo substâncias tais como a capsaicina, caroteno, cafeína e colesterol, assim como os derivados de compostos do naftaleno. Estudou-se o comportamento das isotermas de solubilidade (ESV) dos produtos naturais em CO<sub>2</sub> supercrítico, sempre utilizando os modelos termodinâmicos mencionados acima em combinação às regras de mistura.

Levando-se conta a complexidade existente em uma mistura soluto-fluido supercrítico, onde o alto grau de não idealidade é decorrência da forte assimetria entre as moléculas e das suas interações num fluido denso, pode-se afirmar que os resultados

obtidos foram bastante satisfatórios, mas deve-se mencionar a boa precisão apresentada pelas regras de mistura NQG, onde o parâmetro de interação binário,  $k_{ij}$ , é dependente da composição, e WS modificada, usadas nas EDEs: PTV, PR e SRK. Enquanto as regras de mistura KTK - Redlich-Kister e as clássicas VDW apresentaram os maiores desvios. Deve-se mencionar que as regras de mistura particulares da VDW (PR-VDW2 e a PTV-VDW3) fizeram uma boa modelagem de alguns sistemas binários. A EDE PTV apresentou uma leve melhor precisão que a EDE PR e esta foi mais precisa que a EDE SRK, quando comparadas com as mesmas regras de mistura.

A busca dos parâmetros ótimos conduz a múltiplas soluções num intervalo de soluções aceitáveis, daqui que foi adotada uma estratégia para a estimacão dos parâmetros de interação em um intervalo de várias soluções possíveis. O algoritmo foi projetado para procurar nesse intervalo os 20 melhores ótimos ou ótimos locais (desvios mais baixos na pressão e na composição na fase vapor no ELV e somente na composição na fase vapor no ESV). Para determinar um ótimo absoluto é necessária uma busca a partir de vários valores iniciais. O melhor ótimo dos 20 ótimos locais é chamado o ótimo global. O método desenvolvido e utilizado neste trabalho mostra ser adequado para procurar um ótimo global.

## **6.2. SUGESTÕES.**

Conhece-se que os parâmetros de interação binários dependem da temperatura do sistema (Valderrama, 1989), direta ou inversamente. Para confirmar esta dependência entre os parâmetros de interação binários em relação à temperatura, em futuros trabalhos, o algoritmo deverá ser modificado incluindo um modelo matemático tal como  $k_{ij} = f(T)$ , de tal forma de fazer a modelagem simultâneamente com várias temperaturas, mas sempre considerando o critério utilizado para a estimação dos parâmetros de interação.

Como consequênciia da preferênciia do fluido supercrítico por um soluto 1 ou por um soluto 2, deve se calcular a seletividade a partir da modelagem do ELV e ESV para sistemas: CO<sub>2</sub> + soluto 1 + soluto 2 com base em dados ternários (para o ELV: CO<sub>2</sub> + Limoneno + Linalool, Morotomi et al (1999); CO<sub>2</sub> + Ác. Oleico + Ác. Linoleico, Zou et al. (1990b); e para o ESV: CO<sub>2</sub> + Naftaleno + Fenantreno, Kurnik e Reid (1982) e CO<sub>2</sub> + β-Caroteno + Capsaicina, Skerget e Knez (1997), Hansen et al. (2001)) e predizer o comportamento de fases destes sistemas ternários com os parâmetros estimados (neste

**CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

trabalho) dos sistemas binários, utilizando o método da procura de múltiplas soluções aceitáveis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS D.S. e PRAUSNITZ J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, v. 21, p. 116-128, 1975.
- ADACHI, Y. e SUGIE, H. A new mixing rule. Modified conventional mixing rule. *Fluid Phase Equil.*, v. 23, p. 103-118, 1986.
- AKGÜN, M., AKGÜN, N.A. e DINÇER, S. Phase behaviour of essential oil component in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 15, p. 117-125, 1999.
- ANITESCU, G. e TAVLARIDES L.L. Solubility of individual polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in supercritical fluids: CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> / MeOH and CO<sub>2</sub> / n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. *J. Supercritical Fluids*, v. 14, p. 197-211, 1999.
- ARAI, K. e ADSCHIRI, T. Importance of phase equilibria for understanding supercritical fluid environments. *Fluid Phase Equil.*, v. 158-160, p. 673-684, 1999.
- ASSELINEAU, L., BOGDANIC, G. e VIDAL, J. A versatile algorithm for calculating vapour-liquid equilibria. *Fluid Phase Equil.*, v. 3, p. 273-290, 1979.
- BAMBERGER, A., SIEDER, G. e MAURER, G. High-pressure (vapor-liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercritical Fluids*, v. 17, p. 97-110, 2000.
- BARNA, L., BLANCHARD, J.M., RAUZY, E., BERRO C. e MOSZKOWICZ, P. Thermodynamic and kinetic parameters for the supercritical extraction of biphenyl from a contaminated soil. *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, n. 15, p. 3861-3873, 1997.
- BENMEKKI, E.H., e MANSOORI, G.A. Accurate vaporizing gas-drive minimum miscibility pressure prediction. Society of Petroleum Engineers, Paper No. 15677 p. 1-9, 1986.
- BENMEKKI, E.H., KWAK, T.Y. e MANSOORI, G.A. "Van der Waals mixing rules for cubic equation of state" In *Equations of State. Theories and Applications* by Chao and Robinson (editors), *Amer. Chem. Soc.*, 1986, Chapter 9.
- BLACK H., Supercritical carbon dioxide: The greener solvent. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, n. 3, p. 124a-127a, 1996.
- BRENNECKE, J.F. e ECKERT, C.A. Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AIChE J.*, v.35, n. 9, p. 1409-1427, 1989.
- BROOKS M.W., ROY, S., UDEN, P.C. e VITUM, P. The extraction and determination of azadirachtin from soil and insects by supercritical fluid extraction. *J. Test. Eval.*, v. 24, p.149-153, 1996.

---

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- BRUNNER, G. Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation process. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.
- BRUNNER, G. Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) process. *J. Supercritical Fluids*, v. 13, p. 283-301, 1998.
- CANSELL F., CHEVALIER, B., DEMOURGUES, A., ETOURNEAU, J., EVEN, C., GARRABOS, Y., PESSEY, V., PETIT, S., TRESSAUD, A. e WEILL, F. Supercritical fluid processing: A new route for material synthesis. *J. Mater. Chem.*, v. 9, p. 67-75, 1999.
- CESARI G., FERMEGLIA, M., KIKIC, I. e POLICASTRO, M. A computer program for the dynamic simulation of a semi-batch supercritical fluid extraction process, *Comp. Chem. Eng.*, v.13, p. 1175-1181, 1989.
- CHAO, K.C., LIN, H.M., NAGESHWAR, G.D., KIM, H.Y., OLIPHANT, J.L., SEBASTIAN, H.M. e SIMNICK, J.J. Phase equilibrium in coal liquefaction processes. EPRI, Palo Alto, California, 1980.
- CHEMCAD V. User Guide. Chemstations Inc., Houston, TX-USA, 2001.
- CHUEH, P.L. e PRAUSNITZ, J.M. Vapor-liquid equilibria at high pressures, vapor phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 6, n. 4, p. 492-498, 1967.
- CHRISOCHOOV, A.A., SCHABER, K. e STEPHAN, K. Phase equilibria with supercritical carbon dioxide for the enzymatic production of an enantiopure pyrethroid component, Part 1. Binary systems. *J. Chem. Eng. Data*, v. 42, p. 551-557, 1997.
- CLERCQ, M. Ceramic reactor for use with corrosive supercritical fluids. *AIChE J.*, v. 42, n. 6, p. 1798-1799, 1996.
- COELHO, G.L.V. Modelagem do processo de extração com fluido supercrítico. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.14 (Supl), p. 186-196, 1994.
- COLUSSI, I.E., FERMEGLIA, M., GALLO, V. e KIKIC, I. Supercritical multistaged multicomponent separation: Process simulation. *Comp. Chem. Eng.*, v. 16, n. 1, p. 211-224, 1992.
- CONIGLIO, L., KNUDSEN, K. e GANI, R. Model prediction of supercritical fluid-liquid equilibria for carbon dioxide and fish oil related compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n. 7, p. 2473-2484, 1995.
- CYGNAROWICZ, M. e SEIDER, W.D. Effect of retrograde solubility on the design optimization of supercritical extraction processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, p. 1497-1503, 1989.

---

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- BRUNNER, G. Gas extraction: An introduction to fundamentals of supercritical fluids and the applications to separation process. Darmstadt, Alemanha: Steinkopff, 1994.
- BRUNNER, G. Industrial process development countercurrent multistage gas extraction (SFE) process. *J. Supercritical Fluids*, v. 13, p. 283-301, 1998.
- CANSELL F., CHEVALIER, B., DEMOURGUES, A., ETOURNEAU, J., EVEN, C., GARRABOS, Y., PESSEY, V., PETIT, S., TRESSAUD, A. e WEILL, F. Supercritical fluid processing: A new route for material synthesis. *J. Mater. Chem.*, v. 9, p. 67-75, 1999.
- CESARI G., FERMEGLIA, M., KIKIC, I. e POLICASTRO, M. A computer program for the dynamic simulation of a semi-batch supercritical fluid extraction process, *Comp. Chem. Eng.*, v.13, p. 1175-1181, 1989.
- CHAO, K.C., LIN, H.M., NAGESHWAR, G.D., KIM, H.Y., OLIPHANT, J.L., SEBASTIAN, H.M. e SIMNICK, J.J. Phase equilibrium in coal liquefaction processes. EPRI, Palo Alto, California, 1980.
- CHEMCAD V. User Guide. Chemstations Inc., Houston, TX-USA, 2001.
- CHUEH, P.L. e PRAUSNITZ, J.M. Vapor-liquid equilibria at high pressures, vapor phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 6, n. 4, p. 492-498, 1967.
- CHRISOCHOOV, A.A., SCHABER, K. e STEPHAN, K. Phase equilibria with supercritical carbon dioxide for the enzymatic production of an enantiopure pyrethroid component, Part 1. Binary systems. *J. Chem. Eng. Data*, v. 42, p. 551-557, 1997.
- CLERCQ, M. Ceramic reactor for use with corrosive supercritical fluids. *AICHE J.*, v. 42, n. 6, p. 1798-1799, 1996.
- COELHO, G.L.V. Modelagem do processo de extração com fluido supercrítico. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v.14 (Supl), p. 186-196, 1994.
- COLUSSI, I.E., FERMEGLIA, M., GALLO, V. e KIKIC, I. Supercritical multistaged multicomponent separation: Process simulation. *Comp. Chem. Eng.*, v. 16, n. 1, p. 211-224, 1992.
- CONIGLIO, L., KNUDSEN, K. e GANI, R. Model prediction of supercritical fluid-liquid equilibria for carbon dioxide and fish oil related compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, n. 7, p. 2473-2484, 1995.
- CYGNAROWICZ, M. e SEIDER, W.D. Effect of retrograde solubility on the design optimization of supercritical extraction processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, p. 1497-1503, 1989.

- CYGNAROWICZ, M. e SEIDER, W.D. Design and control of a process to extract  $\beta$ -carotene with supercritical carbon dioxide. *Biotechnol. Prog.*, v. 6, n. 1, p. 82-91, 1990.
- CYGNAROWICZ, M.L., MAXWELL, R.J. e SEIDER, W.D. Equilibrium solubilities of  $\beta$ -carotene in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equil.*, v. 59, p. 57-71, 1990.
- DAHL, S. e MICHELSSEN, M.L., High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state. *AIChe J.*, v. 36, n. 12, p. 1829-1836, 1990.
- DE LA FUENTE., J.C., MABE, G.D., BRIGNOLE, E.A. e BOTTINI, S.B. Phase equilibria in binary mixtures of ethane and propane with sunflower oil. *Fluid Phase Equil.*, v. 101, p. 247-257, 1994.
- DILLOW, A.K., YUN, S.L.J., SULEIMAN, D., BOATRIGHT, D.L., LIOTTA, C.L. e ECKERT, C.A.. Kinetics of a phase-transfer catalysis reaction in supercritical fluid carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n. 6, p. 1801-1806, 1996.
- EL-TWATY, A.I. e PRAUSNITZ, J.M. Correlation of k-factors for mixtures of hydrogen and heavy hydrocarbons. *Chem. Eng. Sci.*, v. 35, p. 1765-1768, 1980.
- ESPINOSA, S., DIAZ, S. e BRIGNOLE, E.A. Optimal design of supercritical fluid processes. *Comp. Chem. Eng.*, v. 24, p. 1301-1307, 2000.
- EVELEIN, K.A. e MOORE, R.G. Prediction of phase equilibria in sour natural gas systems using the Soave-Redlich-Kwong equation of state. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 18, n. 4, p. 618-624, 1979.
- EWALD, A.H., JEPSON, W.B. e ROWLINSON, J.S. The solubility of solids in gases. *Disc. Farad. Soc.*, v. 15, p. 238, 1953.
- FERMEGLIA, M. e PRICL, S. Equation of state parameters for pure polymers by molecular dynamic simulations. *AIChe J.*, v. 45, n. 12, p. 2619-2627, 1999.
- FREDENSLUND, A., GMEHLING, J. e RASMUSSEN, P. Vapour-liquid equilibria using UNIFAC. A group contribution method. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- FULLANA, M., TRABELSI, F. e RECASENS, F. Use of neural net computing for statistical and kinetic modelling and simulation of supercritical fluid extractor. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 79-95, 2000.
- GAMSE, T. e MARR, R. High-pressure phase equilibria of the binary systems carvone - carbon dioxide and limonene - carbon dioxide at 30, 40 and 50°C. *Fluid Phase Equil.*, v. 171, p. 165-174, 2000.
- GANGADHARA, V.S. e MULKHOPADHYAY, M. Solid solubilities in supercritical fluids form group contributions. *J. Supercritical Fluids*, v. 3, p. 66-70, 1990.
- GANI, R., HYTOFT, G. e JAKSLAND, C. Design and analysis of supercritical extraction processes. *Applied Thermal Eng.*, v. 17, n. 8-10, p. 889-899, 1997.

- GARNIER, S., NEAU, E., ALESSI, P., CORTEU, A. e KIKIC, I. Modelling solubility of solids in supercritical fluids using fusion properties. *Fluid Phase Equil.*, v. 158-160, p. 491-500, 1999.
- GEORGETON, G.K., SMITH, R.L. e TEJA, A.S. p 434-451, Equations of state. Theories and applications. American Chemical Society Symposium Series No 300, Washington D.C., 1986.
- GRABOSKI, M.S. e DAUBERT, T.E. A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 17, n. 4, p. 443-448, 1978.
- GRABOSKI, M.S. e DAUBERT, T.E. A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 3. Systems containing Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 18, n. 2, p. 300-306, 1979.
- HAAN DE, A.B., DE GRAAUW, J., SCHAAP, J.E. e BADINGS, H.T. Extraction of flavors from milk fat with supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 3, p. 15-19, 1990.
- HANSEN, B.N., HARVEY, A.H., COELHO, J.A.P., PALABRA, A.M.F. e BRUNO, T.J. Solubility of capsaicin and b-carotene in supercritical carbon dioxide and in halocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, v. 46, p. 1054-1058, 2001.
- HARVEY, A.H., On the suitability of the virial equation for modelling the solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equil.* v. 130, p. 87-100, 1997.
- HEYEN, G. A cubic equation of state with extended range of application. Second World Congress of Chemical Engineering, Montreal - Canada, Oct. 4-9, 1981.
- HEIDEMANN, R.A. Computation of high phase equilibria. *Fluid Phase Equil.*, v. 14, p. 55-78, 1983.
- HILDEBRAND, J.H. Solubility. XII. Regular solutions. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 51, p. 66-80, 1929.
- HILDEBRAND, J.H. The entropy of solution of molecules of different sizes. *J. Chem. Phys.*, v. 15, n. 5, p. 225-228, 1947.
- HIGASHI, H., IWAI, Y., NAKAMURA, Y., YAMAMOTO, S. e ARAI, Y. Correlation of diffusion coefficients for naphtalene and dimethylnaphthalene isomers in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equil.*, v. 166, p. 101-110, 1999.
- HURON, M.J. e VIDAL, J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non-ideal solutions. *Fluid Phase Equil.*, v. 3, p. 255-271, 1979.
- IWAI, Y., MORI, Y., HOSOTANI, N., HAGASHI, H., FURUYA, T. e ARAI, Y. Solubilities of 2,6 – and 2,7-Dimethylnaphthalenes in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, v. 38, p. 509-511, 1993.

- IWAI, Y., HOSOTANI, N., MOROTOMI, T., KOGA, Y. e ARAI, Y. High pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + linalool. *J. Chem. Eng. Data*, v. 39, p. 900-902, 1994.
- IWAI, Y., MOROTOMI, T., SAKAMOTO, K., KOGA, Y. e ARAI, Y. High pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, p. 951-952, 1996a.
- IWAI, Y., YAMAMOTO, M., HATA, Y., KOGA, Y. e ARAI, Y. Correlation of solubilities of fatty acids and higher alcohols in supercritical carbon dioxide with cosolvent using virial equation of state. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 29, n. 4, p. 728-731, 1996b.
- JAUBERT, J.N., CONIGLIO, L. e CRAMPON, C. Use of a predictive cubic equation of state to model new equilibrium data of binary systems involving fatty acid esters and supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 39, p. 2623-2626, 2000.
- JIANG, H.D., KAM, V., KAMOTANI, Y. e OSTRACH, S.. Transport phenomena in supercritical fluid extraction. *Chem. Eng. Comm.*, v. 132, p. 35-50, 1995.
- JOBACK, K.G. e REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group contributions. *Chem. Eng. Comm.*, v. 57, p. 233-243, 1987.
- JOHANNSEN, M. e BRUNNER, G. Solubilities of the xantines, caffeine, theophylline and theobromine in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equi.*, v. 95, p. 215-226, 1994.
- JOHNSTON, K.P., ZIGER, D.H. e ECKERT, C.E. Solubilities of hydrocarbon solids in supercritical fluids. The augmented van der Waals treatment. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 21, n. 3, p. 191-197, 1982.
- KATO, M., CHUNG, W.K. e LU, B.C.Y. Modified parameters for the Redlich-Kwong equation of state. *Canadian J. Chem. Eng.*, v. 54, p. 441-445, 1976.
- KE, J., HAN, B., GEORGE, M.W., YAN, H. e POLIAKOFF, M. How does the critical point change during a chemical reaction in supercritical fluids?. A study of the hydroformylation of propane in supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, p. 3661-3670, 2001.
- KOSAL, E. e HOLDER, G.D. Solubility of anthracene and phenanthrene mixtures in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, v. 32, p. 148-150, 1987.
- KNEZ, Z. e STEINER, R. Solubility of capsaicin in dense CO<sub>2</sub>. *J. Supercritical Fluids*, v. 5, p. 251-255, 1992.
- KURIHARA, K., TOCHIGI, K. e KOJIMA, K. Mixing rule containing regular solution and residual excess free energy. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 20, n. 3, p. 227-231, 1987.
- KURNIK, R.T., HOLLA, S.J. e REID, R.C. Solubility of solids in supercritical carbon dioxide and ethylene. *J. Chem. Eng. Data*, v. 26, p. 47-51, 1981.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- KURNIK, R.T. e REID, R.C. Solubility of solid mixtures in supercritical fluids. *Fluid Phase Equil.*, v. 8, p. 93-105, 1982.
- KWAK, T.Y. e MANSOORI, G.A. Van der Waals mixing rules for cubic equations of state. Applications for supercritical fluid extraction modelling. *Chem. Eng. Sci.*, v. 41, n. 5, p. 1303-1309, 1986.
- LERMITE, C.H. e VIDAL, J. High pressure polar compounds phase equilibria calculations. mixing rules and excess properties. *Fluid Phase Equil.*, v. 42, p. 1-19 , 1988.
- LIN, H.M. Modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 19, n. 3, p. 501-505, 1980.
- LIU, H. e RUCKENSTEIN, E. Predicting the diffusion coefficients in supercritical fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 36, n. 3, p. 888-895, 1997.
- LIU, G.T. e NAGAHAMA, K. Solubility of organic solid mixture in supercritical fluids. *J. Supercritical Fluids*, v. 9, p. 152-160, 1996.
- LOCKEMANN, C.A. e SCHLUENDER, E.U. Liquid-phase mass transfer in high-pressure systems with a supercritical and a liquid phase. *Int. J. Thermophysics*, v. 16, n. 3, p. 611-618, 1995.
- LUQUE DE CASTRO, M.L., VALCÁRCEL, M. e TENA, M.T. Analytical supercritical fluid extraction. Springer-Verlag, New York, 1994.
- MACNAUGHTON, S.J., KIKIC, I., FOSTER, N.R., ALESSI, P., CORTESI, A. e COLOMBO, I. Solubility of anti-inflammatory drugs in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, v. 41, p.1083-1086, 1996.
- MANSOORI, G.A. "Mixing rules for cubic equations of state" in Equations of State . Theories and Applications by Chao and Robinson (editors). *Amer. Chem. Soc.*, p. 314-330, 1986.
- MANSOORI, G.A. e SAVIDGE, J.L. Predicting retrograde phenomena and miscibility using equations of state. SPE-19809, 64<sup>th</sup> Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, San Antonio, Texas, p. 1-13, 1986.
- MARQUARDT, D.W. Estimation of nonlinear parameters. *J. Society for Industrial and Applied Mathematics*, v. 11, p. 431-441, 1963.
- MATHIAS, P.M. e COPEMAN, T.W. Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept. *Fluid Phase Equil.*, v. 13, p. 91-108, 1983.
- McHUGH, M.A. e KRUKONIS, V.J. Supercritical Fluid Extraction : Principles and practice. 2da edición, Butterworth-Heinemann, USA, 1994.
- MEIRELES, M.A.A. Extração supercritica de óleos essenciais de condimentos usando dióxido de carbono. Boletim SBCTA, v. 31, n. 1, p. 9-14, 1997.

- MENDES, R.L., COELHO, J.P., FERNANDES, H.L., MARRUCHO, I.J., CABRAL, J.M.S., NOVAIS, J.M. e PALABRA, A.F. Applications of supercritical CO<sub>2</sub> extraction to microalgae and plants. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 62, p. 53-59, 1995.
- MENDES, R.L., NOBRE, B.P., COELHO, J.P. e PALAVRA, A.F. Solubility of β-carotene in supercritical carbon dioxide and ethane, *J. Supercritical Fluids*, v. 16, p. 99-106, 1999.
- MICHELSEN, M.L. Multiphase isenthalpic and isentropic flash algorithms. *Fluid Phase Equil.*, v. 33, p. 13-27, 1987.
- MICHELSEN, M.L. A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state. *Fluid Phase Equil.*, v. 60, n. 1-2, p. 47-58, 1990a.
- MICHELSEN, M.L. A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state. *Fluid Phase Equil.*, v. 60, n. 1-2, p. 213-219, 1990b.
- MICHELSEN, M.L. Phase equilibrium calculations. What is easy and what is difficult?. *Comp. Chem. Eng.*, v. 17, n. 5-6, p. 431-439, 1993.
- MINGOTAUD, A.F., DARGELAS, F. e CANSELL, F. Cationic and anionic ring-opening polymerization in supercritical CO<sub>2</sub>. *Macromol. Symp.*, v. 153, p. 77-86, 2000.
- 
- MIRA, B., BLASCO, M., SUBIRATS, S. e BERNA, A. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oils from orange peels. *J. Supercritical Fluids*, v. 9, p. 238-243, 1996.
- MODELL, M. e REID, R. Thermodynamic and its applications. Englewood Cliffs-Hall, Second Edition, 1983.
- MOHAMED, R.S. Extração e fracionamento de produtos de ocorrência natural com fluidos supercríticos. *Ciênc. Tecnol. Alimen.*, v. 17, n. 4, p. 344-353, 1997.
- MOLLERUP, J. A note on the excess Gibbs energy models, equations of state and local composition concept. *Fluid Phase Equil.*, v. 7, p. 121-138, 1981.
- MOROTOMI, T., IWAI, Y., YAMAGUCHI, H. e ARAI, Y. High pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + limonene + linalool. *J. Chem. Eng. Data*, v. 44, p. 1370-1372, 1999.
- MÜHLBAUER A.L. e RAAL, J.D. Computation and thermodynamic interpretation of high-pressure vapor-liquid equilibrium. A review, *Chem. Eng. J.*, v. 60, p. 1-29, 1995.
- NISHIUMI, H., ARAI, T. e TAKEUCHI, K. Group generalization of a binary interaction parameter for the Peng-Robinson equation of state. Personal Communication, 1988.
- NITTA, T. e YONEYA, J. Computer simulations for adsorption of benzene diluted in supercritical carbon dioxide, *J. Chem. Eng.*, v. 28, n. 1, p. 31-37, 1995.
- OKAYAMA, T., YONEYA, J. e NITTA, T. Monte Carlo simulations of adsorption in a slitlike pore for binary mixtures of butane and carbon dioxide at supercritical conditions. *Fluid Phase Equil.*, v. 104, p. 305-316, 1995.

**REFERÉNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- ORBEY, H. e SANDLER, S.I. Reformulation of the Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state. *AICHE J.*, v. 41, p. 683-690, 1995.
- ORBEY, H. e SANDLER, S.I. Modelling vapor-liquid equilibria. cubic equations of state and their mixing rules. Cambridge University Press, USA, 1998.
- PANAGIOTOPoulos, A.Z. e REID, R.C. High pressure phase equilibria in ternary fluid mixtures with a supercritical component. ACS Symposium Series 329 "Supercritical Fluids". *Amer. Chem. Soc.*, Chicago, Illinois, Sep. 8-13 (1985).
- PAPILLOUD, S., HAERDI, W., CHIRON, S. e BARCELO, D. Supercritical fluid extraction of atrazine and polar metabolites from sediments followed by confirmation with LC-MS. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 1822-1826, 1996.
- PARK, S.J., KWAK, T.Y. e MANSOORI, G.A. Statistical mechanical description of supercritical fluid extraction and retrograde condensation. *Int. J. Thermophysics*, v. 8, n. 4, p. 449-471, 1987.
- PATEL, N.C. e TEJA, A.S. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 37, n. 3, p. 463-473, 1982.
- PAUVONIC, R., JOVANOVIC, S. e MIHAJLOV, A. Rapid computation of binary interaction coefficients of an equation of state for vapor-liquid equilibrium calculations. applications of the RKS equation of state. *Fluid Phase Equil.*, v. 6, p. 141-148, 1981.
- PAVLÍČEK, J. e RICHTER, M. High pressure vapour-liquid equilibrium in the carbon dioxide -  $\alpha$ -pinene system. *Fluid Phase Equil.*, v. 90, p. 125-133, 1993.
- PENG, D.Y. e ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.
- PETERS C.J., FLORUSSE, L.J., HÄHRE, S. e DE SWAAN ARONS, J.. Fluid multiphase equilibria and critical phenomena in binary and ternary mixtures of carbon dioxide, certain n-alkanols and tetradecane. *Fluid Phase Equil.*, v. 110, p. 157-173, 1995.
- PIETSCH, A. e EGGLERS, R. The mixer-settler principle as a separation unit in supercritical fluid processes. *J. Supercritical Fluids*, v. 14, p. 163-171, 1999.
- PFOHL, O., PETKOV, S. e BRUNNER, G. Usage of PE. A program to calculate phase equilibria. Ed. Herbert Utz Verlag - Wissenschaft, Munich, Germany, 1998.
- PÖHLER H., SCHEIDGEN, A.L. e SCHNEIDER, G.M.. Fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures of supercritical carbon dioxide with 1-alkanol and an n-alkane up to 100 Mpa and 393 K: cosolvency effect and miscibility windows (Part II). *Fluid Phase Equil.*, v. 115, p. 165-177, 1996.
- PRAUSNITZ, J.M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Ch. 5, Englewood Cliffs, NJ, Prentice-Hall Inc., 1969.

- PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N. e DE AZEVEDO, E.G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. Third Edition, Ed. Prentice Hall, 1999.
- RADOSZ, M., LIN, H.M. e CHAO, K.C. High-pressure vapor-liquid equilibria in asymmetric mixtures using new mixing rules. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 21, p. 653-658, 1982.
- RAMCHANDRAN, B., RIGGS, J.B. e HEICHELLEIM, H.R. Dynamic simulation of a supercritical fluid extraction process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 31, p. 281-290, 1992.
- RATKOWSKY, D.A. Handbook of nonlinear regression models. Ed. Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 1989.
- RECASENS, F., MCCOY, B.J. e SMITH, J.M. Desorption processes: supercritical fluid regeneration of activated carbon. *AIChE J.*, v. 35, n. 6, p. 951-958, 1989.
- REDLICH, O. e KISTER, A.T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v. 40, n. 2, p. 345, 1948.
- REDLICH, O. e KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities. *Chem. Rev.*, v. 44, n. 2, p. 233-244, 1949.
- REID, C.R., PRAUSNITZ, J.M. e POLING, B.E. The properties of gases & liquids. Fourth Edition, Edit. Mc Graw-Hill, 1987.
- REILLY, M. Computer programs for chemical engineering education. v. 2. Sterling Swift, Texas, p. 276-295, 1972.
- RENON, H. e PRAUSNITZ, J.M.. Local composition in thermodynamics excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, v. 14, p. 135-144, 1968.
- REVERCHON, E. Supercritical desorption of limonene and linalool from silica gel: experiments and modelling. *Chem. Eng. Sci.*, v. 52, n. 6, p. 1019-1027, 1997a.
- REVERCHON, E. Supercritical fluid extraction and fractionation of essential oils and related products. *J. Supercritical Fluids*, v. 10, p. 1-37, 1997b.
- REY, S. e CANSELL, F. Universal supercritical binary mixture for polymer fractionation. *Polymer J.*, v. 30, n. 11, p. 863-867, 1998.
- ROBERTSON, A.M. e LESTER, J.N. Recovery of s-triazine herbicides and associated breakdown products from granular activated carbon using supercritical fluid extraction. *Water Environ. Res.*, v. 67, 1995.
- ROY, B.C., GOTO, M., KODOMA, A. e HIROSE, T. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of essential oils and cuticular waxes from peppermint leaves. *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, v. 67, 21-26, 1996.
- RUDZINSKI, W.E. e AMINABHAVI, T.M. A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology. *Energy & Fuels*, v. 14, p. 464-475, 2000.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SADUS, R.J. High pressure phase behaviour of multicomponent fluid mixtures. Elsevier, Amsterdam, 1992.
- SADUS, R.J. Calculating critical transitions of fluid mixtures: Theory vs Experiment. *AICHE J.*, v. 40, p. 1376, 1994.
- SADUS, R.J. MonteCarlo simulation of vapour-liquid equilibria in "Lennard-Jones + three-body potential" binary fluid mixtures. *Fluid Phase Equil.*, v. 116, p. 289-295, 1996.
- SAKO, T., SUGETA, T., NAKAZAWA, N., OTAKE, K., SATO, M., ISHIHARA, K. e KATO, M. High pressure vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibria for systems containing supercritical carbon dioxide, water and furfural. *Fluid Phase Equil.*, v. 108, p. 293-303, 1995.
- SANDLER, S.I. A basis for equation of state mixing rules. 2nd CODATA Symposium. Paris, Sept. 11-13, 1985.
- SANDOVAL, R, WILCZEK-VERA, G. e VERA, J.H. Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state. *Fluid Phase Equil.*, v. 52, p. 119-126, 1989.
- SAMYUDIA, Y., LEE, P.L., CAMERON, I.T. e GREEN, M. Control strategies for a supercritical fluid extraction process. *Chem. Eng. Sci.*, v. 51, n. 5, p. 769-787, 1996.
- SANZ, A.I. e COCERO-ALONSO, M.J. Cristalización supercrítica, ¿Cristalizaciones de diseño?. *Ing. Química*, p. 183-190, octubre 1997.
- SATO, M., GOTO, M. e HIROSE, T. Supercritical fluid extraction on semibatch mode for the removal of terpene in citrus oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, n. 6, p. 1906-1911, 1996.
- SCATCHARD, G. Equilibrium in non-electrolyte mixtures. *Chem. Rev.*, v. 44, p. 7-35, 1949.
- SCHMITT, W.J. e REID, R.C. Solubility of monofunctional organic solids in chemically diverse supercritical fluids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 31, p. 204-208, 1986.
- SCHNEIDER, G. M., KAUTZ, C.B. e TUMA, D. High-pressure investigations on the solubility of synthetic and natural dyestuffs in supercritical gases by vis-spectroscopy up to 180 Mpa. *High Pressure chem. Eng. Ph. Rudolf von Rohr and Ch. Trepp (Editors)*, 1996, p. 259-264.
- SCHWARTZENTRUBER, J. e RENON, H. Extension of UNIFAC to high pressures and temperatures by the use of a cubic equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, 1049-1055, 1989.
- SHIGETA, T. e NITTA, T. MonteCarlo simulation for distribution behavior of Benzene between slit pores and supercritical CO<sub>2</sub> at infinite dilution. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 29, n. 3, p. 516-522, 1996.

- SHIGETA, T., YONEYA, J. e NITTA, T. MonteCarlo simulation study of adsorption characteristics in slit-like micropores under supercritical conditions. *Molecular Simulation*, v. 16, p. 291-305, 1996.
- SIHNOVEN, M., JÄRVENPÄÄ, E., HIETANIEMI, V. e HUOPALAHTI, R. Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food science and Technology*, v. 10, p. 217-222, 1999.
- SKERGET, M. e KNEZ, Z. Solubility of binary solid mixture β-Carotene - Capsaicina in dense CO<sub>2</sub>. *J. Agric. Food Chem.*, v. 45, p. 2066-2069, 1997.
- SKJØLD-JORGENSEN, S. Gas solubility calculations. II. Application of a new group contribution equation of state. *Fluid Phase Equil.*, v. 16, p. 317-351, 1984.
- SMIT, B., Molecular simulations of fluid phase equilibria. *Fluid Phase Equil.*, v. 116, p. 249-256, 1996.
- SMITH, R.L., INOMATA, H., KANNO, M. e ARAI, K. Energy analysis of supercritical carbon dioxide extraction processes. *J. Supercritical Fluids*, v. 15, p. 145-156, 1999.
- SOAVE, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, p. 1197-1203, 1972.
- SOVOVÁ, H., JEZ, J., BÁRTLOVÁ, M. e STÁSTOVÁ, J.. Supercritical carbon dioxide extraction of black pepper. *J. Supercritical Fluids*, v. 8 , p. 295-301, 1995.
- SPANG B. Chemical Engineering – Supercritical Fluid Extraction. Disponível em : <http://chemengineer.about.com/science/chemengineer/library/weekly/aa121399.htm>. Acesso em : 20 fevereiro 2001.
- STAHL, E. e QUIRIN, K.W. Dense gas extraction on a laboratory scale. A survey of recent results. *Fluid Phase Equil.*, v. 8 , p. 93-103, 1983.
- STOLDT, J. e BRUNNER, G. Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equil.*, v. 146, p. 269-295, 1998.
- STRYJEK, R. e VERA, J.H. PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state with new mixing rules for strongly nonideal mixtures. *Canadian J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 334-340, 1986a.
- STRYJEK, R. e VERA, J.H. PRSV2: A cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibria calculations. *Canadian J. Chem. Eng.*, v. 64, p. 820-826, 1986b.
- SUBRA, P., CASTELLANI, S. e JESTIN, P. Extraction of β-carotene with supercritical fluids experiments and modelling. *J. Supercritical Fluids*, v. 12, p. 261-269, 1997.
- SØRENSEN, J.M., MAGNUSSSEN, T., RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, A.A. Liquid-liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction. Part I - Retrieval. *Fluid Phase Equil.*, v. 2, p. 297-309, 1979.

**REFERÉNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- TANIDA, K., SATO, Y. e MASUOKA, H. Measurement and correlation of supercritical carbon dioxide adsorption on activated carbon. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, v. 22, n. 2, p. 385-391, 1996.
- TOCHIGI, K., OCHI, K. e KOJIMA, K. Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria for systems containing polar substances using cubic-perturbed equation of state and ASOG. Proceedings of the World Congress III of Chemical Engineering, Tokyo - Japan, 1986, v. 2, p. 160-163.
- TREBBLE, M.A. e BISHNOI, P.R. Extension of the Trebble-Bishnoi equation of state to fluid mixtures. *Fluid Phase Equil.*, v. 40, p. 1-21, 1988.
- TSAO, C. C., ZHOU, Y., LIU, X. e HOUSER, T.J. Reactions of supercritical water with benzaldehyde, benzylidenebenzylamine, benzyl alcohol, and benzoic acid. *J. Supercritical Fluids*, v. 5, p. 107-113, 1992.
- VAFAI, S., DRAKE, B. e SMITH, R. Solid molar volumes of interest to supercritical extraction at 298 K: Atropine, Berberine Hydrochloride Hydrate, Brucine Dihydrate, Capsaicin, Ergotamine Tartrate Dihydrate, Naphtalene, Penicillin V, Piperine, Quinine, Strychnine, Theobromine, Theophylline and Yohimbine Hydrochloride. *J. of Chem. and Eng. Data*, v. 38, n. 1, p. 125, 1993.
- VALDERRAMA, J.O. e CISTERNAS, L.A. A cubic equation of state for polar and other complex mixtures. *Fluid Phase Equil.*, v. 29, p. 431-438, 1986.
- VALDERRAMA, J.O., 10th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Prague, Czechoslovakia, Aug. 28 – Sep. 2., 1988.
- VALDERRAMA, J.O., Correlaciones para el parámetro de interacción en ecuaciones de estado para cálculos de equilibrio líquido-vapor. IX Congreso Chileno de Ingeniería Química, Pucón-Chile , Octubre, 1989.
- VALDERRAMA, J.O. A generalized Patel-Teja equation of state for polar and nonpolar fluids and mixtures. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 23, n. 1, p. 87-91, 1990.
- VALDERRAMA, J.O., CUADROS, F. e MULERO, A. Dinámica molecular y ecuaciones de estado, *Ing. Química*, p. 161-165, julio/agosto 1994.
- VALDERRAMA, J.O. e ROJAS, A. Simulación de procesos de obtención de aceites esenciales mediante extracción supercrítica, II Encontro de extração supercrítica de produtos naturais, Campinas-SP, 1997.
- VALDERRAMA, J.O. e ARCE, P.F. El criterio de isofugacidad para determinar parámetros de interacción en ecuaciones de estado: mezclas  $H_2S +$  hidrocarburos. Congreso EQUIFASE'99, Vigo - España, 1999.
- VALDERRAMA, J.O. e ROJAS, A. Equilibrio entre fases en sistemas que contienen fluidos supercríticos usando el simulador comercial ChemCAD III. *Información Tecnológica*, v. 10, n. 1, p. 101-108, 1999.

- VALDERRAMA, J.O., ARCE, P.F. e IBRAHIM, A.A. Vapour-liquid equilibrium of H<sub>2</sub>S-hydrocarbon mixtures using a generalized cubic equations of state, *Canadian J. Chem. Eng.*, v. 77, p. 1239-1243, 1999a.
- VALDERRAMA, J.O. ARCE, P.F. e IGLESIAS, M. Modelado riguroso del equilibrio entre fases para procesos de extracción supercrítica. 4to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP - 1999, San José de Costa Rica, Noviembre, 1999b.
- VALDERRAMA, J.O., LÓPEZ, C. e ARCE, P.F. Reglas de mezcla en ecuaciones de estado aplicadas a mezclas que contienen un fluido supercrítico. *Información Tecnológica*, v. 11, n. 2, p. 101-108, 2000.
- VAN DER WAALS, J.D. On the continuity of the gaseous and liquid state. English translation by Threlfall and Adan. Dissertation, Leiden University, Leiden, Niederlande, 1873.
- WALLEN, S. L., PFUND, D.M., FULTON, J.L., YONKER, C.R., NEWVILLE, M. e MA, Y. High-pressure, capillary x-ray absorption fine structure cell for studies of liquid and supercritical fluid solutions. *Amer. Inst. Phys.*, v. 67, n. 8, p. 2843-2845, 1996.
- WEBER, W., PETKOV, S. e BRUNNER, G. Vapour-liquid equilibria and calculations using the Redlich-Kwong-Aspen equation of state for tristearin, tripalmitin and triolein in CO<sub>2</sub> and propane. *Fluid Phase Equil.*, v. 158-160, p. 695-706, 1999.
- WEI, Y.S. e SADUS, R.J. Equations of state for the calculations of fluid-phase equilibria, *AICHE J.*, v. 46, n. 1, p. 169-196, 2000.
- WELLS, P. A., CHAPLIN, R.P. e FOSTER, N.R. Solubility of phenylacetic acid and vanillin in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 3, p. 8-14, 1990.
- WENG, W.L., CHEN, J.T. e LEE, M.J. High-pressure vapor-liquid equilibria for mixtures containing a supercritical fluid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 33, p. 1955-1961, 1994.
- WILSON, G.M., Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p. 127-130, 1964a.
- WILSON, G.M., Vapor-liquid equilibria, correlation by means of a modified Redlich-Kwong equation of state. *Int. Adv. Cryog. Eng.*, v. 9, p. 168-176, 1964b.
- WHITING, W.B. e PRAUSNITZ, J.M. Equations of state for strongly non-ideal fluid mixtures: application of local compositions towards density dependent mixing rules. *Fluid Phase Equil.*, v. 9, p. 119-147, 1982.
- WONG, D.S. e SANDLER, S.I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AICHE J.*, v. 38, p. 671-680, 1992.
- YAKOUMIS, I.V., VLACHOS, K., KONTOGEOORGIS, G.M., COUTSIKOS, P., KALOSPIROS, N.S., TASSIOS, D. e KOLISIS, F.N. Application of the LCVM

**REFERÉNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

- model to systems containing organic compounds and supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 9, p. 88-98, 1996.
- YANG, T., CHEN, G.J., YAN, W. e GUO T.M.. Extension of the Wong-Sandler mixing rule to the three-parameter Patel-Teja equation of state: Applications up to the near-critical region. *Chem. Eng. J.*, v. 67, p. 27-36, 1997.
- YAO, J., NAIR, M.G. e CHANDRA, A. Supercritical carbon dioxide extraction of Scotch Bonnet (*Capsicum annuum*) and quantification of capsaicin and dihydrocapsaicin. *J. Agric. Food Chem.*, v. 42, p. 1303, 1994.
- YAU, J.S., CHIANG, Y.Y., SHY, D.S. e TSAI, F.N. Solubilities of carbon dioxide in carboxylic acids under high pressures. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 25, n. 5, p. 544-548, 1992.
- YU, Z.R., SINGH, B. e RIZVI, S.S.H. Solubilities of fatty acids, fatty acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 7, p. 51-59, 1994.
- YUN, S.L.J., LIONG, K.K., GURDIAL, G.S. e FOSTER, N.R. Solubility of cholesterol in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 2476-2482, 1991.
- ZHENG, X.Y., WU, G.W. e ZHANG, N.W. An unified model for strongly polar and unsymmetric mixtures. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 21, n. 2, p. 147-157, 1988.
- ZHONG, M., HAN, B., KE, J., YAN, H. e PENG, D.Y. A model for correlating the solubility of solids in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equil.*, v. 146, p. 93-102, 1998.
- ZOU, M., YU, Z.R., KASHULINES, P., RIZVI, S.S.H. e ZOLLWEG, J.A. Fluid-liquid equilibria of fatty acids and fatty acids methyl esters in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 3, p. 23-28, 1990a.
- ZOU, M., YU, Z.R., RIZVI, S.S.H. e ZOLLWEG, J.A. Fluid-liquid equilibria of ternary systems of fatty acids and fatty acid esters in supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, v. 3, p. 85-90, 1990b.
- ZUDKEVITCH, D., e JOFFE, J. Correlation and prediction of vapor-liquid equilibria with the Redlich-Kwong equation of state. *AICHE J.*, v. 16, n. 1, p. 112-119, 1970.

## A PÊNDICES

## APÊNDICE A

### CÁLCULO DO FATOR DE COMPRESSIBILIDADE (Z)

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_{(T)}}{V(V-b)+c(V-b)} \quad (3.1)$$

$$P(V-b)[V(V+b)+c(V-b)] = RT[V(V+b)+c(V-b)] - a_{(T)}(V-b)$$

$$(PV-Pb)[V^2+bV+cV-bc] = RT[V^2+bV+cV-bc] - a_{(T)}V + a_{(T)}b$$

$$PV^3 + P(b+c)V^2 - bcPV - PbV^2 - Pb(b+c)V + Pb^2c = RTV^2 + RT(b+c)V - RTbc - a_{(T)}V + a_{(T)}b$$

$$[P]V^3 + [P(b+c) - Pb - RT]V^2 + [-Pbc - Pb(b+c) - RT(b+c) + a_{(T)}]V + [Pb^2c + RTbc - a_{(T)}b] = 0$$

$$[P]V^3 + [Pb - RT]V^2 + [-2Pbc - Pb^2 - RT(b+c) + a_{(T)}]V + [Pb^2c + RTbc - a_{(T)}b] = 0 \quad (A.1)$$

Se:

$$Z = \frac{PV}{RT} \Rightarrow V = \frac{ZRT}{P} \quad (A.2)$$

substituindo a eq. (A.2) na eq. (A.1), têm-se:

$$[P]\left(\frac{ZRT}{P}\right)^3 + [Pb - RT]\left(\frac{ZRT}{P}\right)^2 + [-2Pbc - Pb^2 - RT(b+c) + a_{(T)}]\left(\frac{ZRT}{P}\right) + [Pb^2c + RTbc - a_{(T)}b] = 0$$

$$\left[\frac{R^3T^3}{P^2}\right]Z^3 + [Pc - RT]\left(\frac{RT}{P}\right)^2 Z^2 + [-2Pbc - Pb^2 - RT(b+c) + a_{(T)}]\left(\frac{RT}{P}\right)Z + [Pb^2c + RTbc - a_{(T)}b] = 0$$

$$Z^3 + [Pc - RT]\left(\frac{1}{RT}\right)Z^2 + [-2Pbc - Pb^2 - RT(b+c) + a_{(T)}]\left(\frac{P}{R^2T^2}\right)Z + [Pb^2c + RTbc - a_{(T)}b]\left(\frac{P^2}{R^3T^3}\right) = 0$$

$$Z^3 + \left[ \frac{cP}{RT} - 1 \right] Z^2 + \left[ -2 \left( \frac{cP}{RT} \right) \left( \frac{bP}{RT} \right) - \left( \frac{bP}{RT} \right)^2 - \left\{ \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} \right\} + \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \right] Z + \left[ \left( \frac{cP}{RT} \right) \left( \frac{bP}{RT} \right)^2 + \left( \frac{cP}{RT} \right) \left( \frac{bP}{RT} \right) - \left( \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \right) \left( \frac{bP}{RT} \right) \right] = 0 \quad (\text{A.3})$$

fazendo:

$$\begin{aligned} A &= \frac{a(T)}{R^2 T^2 / P} \\ B &= \frac{b}{RT / P} \\ C &= \frac{c}{RT / P} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

substituindo a eq. (A.4) na eq. (A.3), têm-se:

$$Z^3 + (C - 1)Z^2 + [A - 2BC - B^2 - (B + C)]Z + (B^2C + BC - AB) = 0 \quad (3.6)$$

## APÊNDICE B

### CÁLCULO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln \left( \frac{PV^V}{RT} \right) \quad (2.7a \text{ ou } 2.7b)$$

conhecendo que:  $\underline{V} = \frac{V}{n}$  e substituindo na eq. (3.1), têm-se:

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a_{(T)}}{V(V+nb)+nc(V-nb)} \quad (B.1)$$

modificando o denominador da eq. (B.1):

$$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a_{(T)}}{V^2 + (nb+nc)V + (-nb, nc)} \quad (B.2)$$

substituindo eq. (B.2) na eq. (2.7a ou 2.7b), têm-se:

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \int_V^\infty \frac{n}{RT} \left[ \left( \frac{\partial \left( \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a_{(T)}}{V^2 + (nb+nc)V + (-nb, nc)} \right)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln Z \quad (B.3)$$

decompondo a eq. (B.3), tem-se:

$$\ln \phi_i = \frac{n}{RT} \underbrace{\int_{V}^{\infty} \left( \frac{\partial \left[ \frac{nRT}{V-nb} \right]}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} d\underline{V}}_{I_1} + \frac{n}{RT} \underbrace{\int_{V}^{\infty} \left( \frac{\partial \left[ \frac{-n^2 a_{(T)}}{V^2 + (nb+nc)V + (-nbnc)} \right]}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} d\underline{V}}_{I_2} - \frac{1}{RT} \int_{V}^{\infty} \frac{RT}{V} d\underline{V} - \ln Z \quad (B.4)$$

I<sub>1</sub>:

$$I_1 = \frac{n}{RT} \int_{V}^{\infty} \left( \frac{\partial \left[ \frac{nRT}{V-nb} \right]}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} d\underline{V} \quad (B.5)$$

$$I_1 = \frac{n}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[ \frac{RT(V-nb) \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - nRT \left( \frac{\partial(V-nb)}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}}{(V-nb)^2} \right] d\underline{V}$$

$$I_1 = \frac{nRT}{RT} \int_{V}^{\infty} \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \frac{d\underline{V}}{(V-nb)} - n^2 \frac{RT}{RT} \int_{V}^{\infty} \left[ \frac{\partial(V-nb)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \frac{d\underline{V}}{(V-nb)^2}$$

$$I_1 = \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \int_{V}^{\infty} \frac{d\underline{V}}{(V-b)} + \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \int_{V}^{\infty} \frac{d\underline{V}}{(V-b)^2} \quad (B.6)$$

mas:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots + n_{nc-1} + n_{nc} \rightarrow \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 1$$

logo:

$$I_1 = \ln(V - b)|_{\underline{V}}^{\infty} - \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \cdot \frac{1}{(V - b)}|_{\underline{V}}$$

$$I_1 = [\ln \infty - \ln(V - b)] - \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \left[ \frac{1}{\infty} - \frac{1}{V - b} \right]$$

mas:

$$\frac{1}{\infty} \approx 0$$

então:

$$I_1 = \ln \infty - \ln(V - b) + \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \cdot \frac{1}{(V - b)} \quad (\text{B.7})$$

I<sub>2</sub>:

$$I_2 = -\frac{n}{RT} \int_{\underline{V}}^{\infty} \left\{ \frac{\partial \left[ \frac{-n^2 a(T)}{V^2 + (nb + nc)V + (-nb.nc)} \right]}{\partial n_i} \right\}_{T, V, n_j} dV$$

$$I_2 = -\frac{n}{RT} \int_{\underline{V}}^{\infty} \left\{ \frac{\left[ V^2 + (nb + nc)V + (-nb.nc) \right] \left( \frac{\partial n^2 a(T)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - n^2 a(T) \left( \frac{\partial [V^2 + (nb + nc)V + (-nb.nc)]}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}}{\left[ V^2 + (nb + nc)V + (-nb.nc) \right]^2} \right\} dV$$

decompondo a integral I<sub>2</sub>, tem-se:

$$I_2 = -\frac{n}{RT} \underbrace{\int_{V}^{\infty} \frac{\left[ \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}}{V^2 + (nb+nc)V + (-nbnc)} dV}_{I_3} + \frac{n}{RT} \underbrace{\int_{V}^{\infty} \frac{n^2 a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}}{\left[ V^2 + (nb+nc)V + (-nbnc) \right]^2} V dV}_{I_4} + \underbrace{\frac{n}{RT} \int_{V}^{\infty} \frac{n^2 a_{(T)} \left[ \frac{\partial(-nbnc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}}{\left[ V^2 + (nb+nc)V + (-nbnc) \right]^2} dV}_{I_5} \quad (B.8)$$

I<sub>3</sub>:

$$I_3 = -\frac{n}{RT} \left( \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \int_{V}^{\infty} \frac{dV}{V^2 + (nb+nc)V + (-nbnc)} \quad (B.9)$$

$$I_3 = -\frac{1}{nRT} \left( \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \int_{V}^{\infty} \frac{dV}{V^2 + (b+c)V + (-b.c)} \quad (B.9)$$

I<sub>4</sub>:

$$I_4 = n^3 \left( \frac{1}{RT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \int_{V}^{\infty} \frac{V}{\left[ V^2 + (nb+nc)V + (-nbnc) \right]^2} dV \quad (B.10)$$

$$I_4 = \left( \frac{1}{RT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \int_{V}^{\infty} \frac{V}{\left[ V^2 + (b+c)V + (-b.c) \right]^2} dV$$

$$\begin{aligned}
 I_4 &= \left( \frac{1}{RT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb + nc)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{(b+c)V - 2(b.c)}{4(b.c) + (b+c)^2} \right]_{V'}^{\infty} + \\ \frac{(b+c)}{4(b.c) + (b+c)^2} \int_V^{\infty} \frac{dV}{V^2 + (b+c)V + (-b.c)} \end{array} \right\} \\
 I_4 &= - \left( \frac{1}{RT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb + nc)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \left[ \frac{(b+c)V - 2(b.c)}{4(b.c) + (b+c)^2} \right]_{V'}^{\infty} + \\
 &\quad \left( \frac{1}{RT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb + nc)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \frac{(b+c)}{4(b.c) + (b+c)^2} \int_V^{\infty} \frac{dV}{V^2 + (nb + nc)V + (-nb.nc)} \tag{B.11}
 \end{aligned}$$

I<sub>5</sub>:

$$I_5 = \frac{n}{RT} \int_V^{\infty} \frac{n^2 a_{(T)} \left[ \frac{\partial(-nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j}}{[V^2 + (nb + nc)V + (-nb.nc)]^2} dV \tag{B.12}$$

$$\begin{aligned}
 I_5 &= \left( \frac{1}{nRT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(-nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \int_V^{\infty} \frac{1}{[V^2 + (b+c)V + (-b.c)]^2} dV \\
 I_5 &= - \left( \frac{1}{nRT} \right) a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T, V, n_j} \left\{ \begin{array}{l} \left[ \frac{2V + (b+c)}{4(b.c) + (b+c)^2} \right]_{V'}^{\infty} - \\ \frac{2}{4(b.c) + (b+c)^2} \int_V^{\infty} \frac{dV}{V^2 + (b+c)V + (-b.c)} \end{array} \right\}
 \end{aligned}$$

$$I_5 = -\left(\frac{1}{nRT}\right)a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \frac{[2\underline{V} + (b+c)]}{[4(b.c) + (b+c)^2][\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-b.c)]} + \\ \left(\frac{1}{nRT}\right)a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \frac{2}{[4(b.c) + (b+c)^2]} \int_{\underline{V}}^{\infty} \frac{d\underline{V}}{\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-b.c)} \quad (\text{B.13})$$

substituindo as eqs. (B.9, B.11 e B.13) na eq. (B.8), têm-se:

$$I_2 = -\left[\frac{1}{RT}\right] \frac{a_{(T)} \left\{ \frac{1}{n} [2\underline{V} + (b+c)] \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + [\underline{V}(b+c) - 2(b.c)] \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right\}}{[4(b.c) + (b+c)^2][\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-b.c)]} + \\ \frac{1}{RT} \left\{ -\frac{1}{n} \left[ \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \cdot \frac{(b+c)}{[4(b.c) + (b+c)^2]} + \frac{1}{n} \frac{2a_{(T)} \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}}{4(b.c) + (b+c)^2} \right\} * \\ \int_{\underline{V}}^{\infty} \frac{d\underline{V}}{\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-b.c)}$$

desenvolvendo a integral:

$$I_2 = -\left[\frac{1}{RT}\right] \frac{a_{(T)} \left\{ \frac{1}{n} [2\underline{V} + (b+c)] \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + [\underline{V}(b+c) - 2(b.c)] \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right\}}{[4(b.c) + (b+c)^2][\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-b.c)]} + \\ \frac{1}{RT} \left\{ -\frac{1}{n} \left[ \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + \frac{a_{(T)}}{[4(b.c) + (b+c)^2]} \left[ (b+c) \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n} + \frac{2}{n} \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right] \right\} * \\ \frac{1}{\sqrt{(b+c)^2 - 4(-b.c)}} \ln \left[ \frac{2\underline{V} + (b+c) - \sqrt{(b+c)^2 - 4(-b.c)}}{2\underline{V} + (b+c) + \sqrt{(b+c)^2 - 4(-b.c)}} \right]_{\underline{V}}^{\infty}$$

fazendo uns arranjos, chega-se a:

**APÊNDICE B. CÁLCULO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE**

$$I_2 = \frac{1}{RT} \frac{a_{(T)}}{\sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}} \left\{ \frac{1}{na_{(T)}} \left[ \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} - \frac{(b+c) \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + 2 \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}}{[4(b.c)+(b+c)^2]} * \right. \\ * \ln \left[ \frac{2\underline{V} + (b+c) - \sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}}{2\underline{V} + (b+c) + \sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}} \right] - \\ \left. \frac{1}{RT} \frac{a_{(T)}}{[4(b.c)+(b+c)^2]} \left\{ \frac{\frac{1}{n} [2\underline{V} + (b+c)] \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + [\underline{V}(b+c) - 2(b.c)] \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}}{\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-b.c)} \right\} \right\} \quad (B.14)$$

se:

$$\alpha = (b+c) \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + \frac{2}{n} \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}$$

$$\alpha = (b+c) \left( \left[ \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + \left[ \frac{\partial(nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right) + \frac{2}{n} \left\{ nb \left[ \frac{\partial(nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + nc \left[ \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right\}$$

$$\alpha = (b+c)(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + \{ b.\bar{c}_i + c.\bar{b}_i \}$$

$$\alpha = (3b\bar{c}_i + 3c\bar{b}_i + b\bar{b}_i + c\bar{c}_i) \quad (B.15)$$

se:

$$\beta = \frac{1}{n} [2\underline{V} + (b+c)] \left[ \frac{\partial(nb.nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + [\underline{V}(b+c) - 2(b.c)] \left[ \frac{\partial(nb+nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j}$$

desenvolvendo esta equação, obtém-se:

$$\beta = [\underline{V}(b+c) - 2(b.c)] \left( \left[ \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + \left[ \frac{\partial(nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right) + \frac{1}{n} [2\underline{V} + (b+c)] \left\{ nb \left[ \frac{\partial(nc)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} + nc \left[ \frac{\partial(nb)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} \right\}$$

$$\beta = [\underline{V}(b+c) - 2(b.c)](\bar{b}_i + \bar{c}_i) + [2\underline{V} + (b+c)]\{ b.\bar{c}_i + c.\bar{b}_i \}$$

$$\beta = \{ Vb + Vc - 2bc \} (\bar{b}_i + \bar{c}_i) + (2\underline{V} + b + c)(b\bar{c}_i + c\bar{b}_i) \}$$

desenvolvendo e reagrupando termos, têm-se:

$$\begin{aligned}\beta &= \left\{ V [ 3(c\bar{b}_i + b\bar{c}_i) + b\bar{b}_i + c\bar{c}_i ] - bc(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + (b^2\bar{c}_i + c^2\bar{b}_i) \right\} \\ \beta &= \alpha V + [-bc(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + (b^2\bar{c}_i + c^2\bar{b}_i)]\end{aligned}\quad (\text{B.16})$$

substituindo as eqs. (B.15 e B.16) na eq. (B.14), têm-se:

$$\begin{aligned}I_2 &= \frac{1}{RT} \frac{a_{(T)}}{\sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}} \left\{ \frac{1}{na_{(T)}} \left[ \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} - \frac{\alpha}{4(b.c) + (b+c)^2} \right\} * \ln \left[ \frac{2V + (b+c) - \sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}}{2V + (b+c) + \sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}} \right] \\ &\quad - \frac{1}{RT} \frac{a_{(T)}}{[4(b.c) + (b+c)^2]} \left\{ \frac{\beta}{V^2 + (b+c)V + (-b.c)} \right\}\end{aligned}\quad (\text{B.17})$$

substituindo as eqs. (B.7, B17) na eq. (B.4), têm-se:

$$\begin{aligned}\ln \hat{\phi}_i &= \ln \infty - \ln(V-b) + \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \frac{1}{(V-b)} + \frac{1}{RT} \frac{a_{(T)}}{\sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}} \left\{ \frac{1}{na_{(T)}} \left[ \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j} - \frac{\alpha}{4(b.c) + (b+c)^2} \right\} \\ &\quad * \ln \left[ \frac{2V + (b+c) - \sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}}{2V + (b+c) + \sqrt{(b+c)^2 + 4(b.c)}} \right] - \frac{1}{RT} \frac{a_{(T)}}{[4(b.c) + (b+c)^2]} \left\{ \frac{\beta}{V^2 + (b+c)V + (-b.c)} \right\} - \ln \infty + \ln V - \ln Z\end{aligned}\quad (\text{B.18})$$

Reduzindo os termos da eq. (B.18), têm-se:

$$\begin{aligned}\text{a)} \quad \frac{1}{na_{(T)}} \left( \frac{\partial n^2 a_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} &= \frac{1}{na_{(T)}} \left( \frac{\partial n.(na_{(T)})}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \frac{1}{na_{(T)}} \left[ n \left( \frac{\partial na_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} + na_{(T)} \left( \frac{\partial n}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right] \\ &= \frac{1}{a_{(T)}} \left( \frac{\partial na_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} + 1 \\ &= \frac{1}{A_{(T)}} \left( \frac{\partial nA_{(T)}}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} + 1 \\ &= \frac{\bar{A}_i}{A_{(T)}} + 1\end{aligned}\quad (\text{B.19})$$

$$b) \ln \left[ \frac{2\underline{V} + b + c - \sqrt{(b+c)^2 + 4bc}}{2\underline{V} + b + c + \sqrt{(b+c)^2 + 4bc}} \right] = \ln \left[ \frac{2 \frac{PV}{RT} + \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} - \sqrt{\left( \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} \right)^2 + 4 \left( \frac{bP}{RT} \right) \left( \frac{cP}{RT} \right)}}{2 \frac{PV}{RT} + \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} + \sqrt{\left( \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} \right)^2 + 4 \left( \frac{bP}{RT} \right) \left( \frac{cP}{RT} \right)}} \right] \\ = \ln \left[ \frac{2Z + B + C - \sqrt{(B+C)^2 + 4BC}}{2Z + B + C + \sqrt{(B+C)^2 + 4BC}} \right] \quad (B.20)$$

$$c) -\ln(\underline{V} - b) + \ln \underline{V} - \ln Z = -\ln \left[ \frac{\underline{V} - b}{\underline{V}} \right] - \ln Z \\ -\ln \left[ \frac{\frac{PV}{RT} - \frac{bP}{RT}}{\frac{PV}{RT}} \right] - \ln Z = -\ln \left[ \frac{Z - B}{Z} \right] - \ln Z = -\ln(Z - B) + \ln Z - \ln Z \\ = -\ln(Z - B) \quad (B.21)$$

$$d) \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \frac{1}{(\underline{V} - b)} = \frac{\bar{b}_i}{(\underline{V} - b)} = \frac{\frac{\bar{b}_i P}{RT}}{\left( \frac{PV}{RT} - \frac{bP}{RT} \right)} = \frac{\bar{B}_i}{(Z - B)} \quad (B.22)$$

$$e) \frac{\frac{a_{(T)} P}{(RT)^2}}{RT \sqrt{(b+c)^2 + 4bc}} = \frac{\frac{a_{(T)} P}{(RT)^2}}{\sqrt{\left( \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} \right)^2 + 4 \frac{bP}{RT} \frac{cP}{RT}}} = \frac{A_{(T)}}{\sqrt{(B+C)^2 + 4BC}} \quad (B.23)$$

$$f) \frac{\alpha}{(b+c)^2 + 4bc} = \frac{3b\bar{c}_i + 3c\bar{b}_i + b\bar{b}_i + c\bar{c}_i}{(b+c)^2 + 4bc} \\ = \frac{3 \frac{bP}{RT} \frac{\bar{c}_i P}{RT} + 3 \frac{cP}{RT} \frac{\bar{b}_i P}{RT} + \frac{bP}{RT} \frac{\bar{b}_i P}{RT} + \frac{cP}{RT} \frac{\bar{c}_i P}{RT}}{\left( \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} \right)^2 + 4 \frac{bP}{RT} \frac{cP}{RT}} = \frac{3B\bar{C}_i + 3C\bar{B}_i + B\bar{B}_i + C\bar{C}_i}{(B+C)^2 + 4BC}$$

$$= \frac{\alpha^*}{(B+C)^2 + 4BC} \quad (B.24)$$

$$g) \frac{a_{(T)}}{RT[(b+c)^2 + 4bc]} \left[ \frac{\beta}{\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-bc)} \right]$$

$$\frac{a_{(T)}}{RT \left[ \underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-bc) \right]} \left[ \frac{\underline{V}(3b\bar{c}_i + 3c\bar{b}_i + b\bar{b}_i + c\bar{c}_i) - bc(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + (b^2\bar{c}_i + c^2\bar{b}_i)}{(b+c)^2 + 4bc} \right] \quad (B.25)$$

mas da eq. (3.1):

$$\frac{a_{(T)}}{\underline{V}^2 + (b+c)\underline{V} + (-bc)} = \frac{RT}{\underline{V}-b} - P \quad (B.26)$$

substituindo a eq. (B.26) na eq. (B.25), têm-se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{RT} \left[ \frac{\underline{V}(3b\bar{c}_i + 3c\bar{b}_i + b\bar{b}_i + c\bar{c}_i) - bc(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + (b^2\bar{c}_i + c^2\bar{b}_i)}{(b+c)^2 + 4bc} \right] \left[ \frac{RT}{\underline{V}-b} - P \right] \\ & \left[ \frac{PV \left( 3 \frac{bP}{RT} \frac{\bar{c}_i P}{RT} + 3 \frac{cP}{RT} \frac{\bar{b}_i}{RT} + \frac{bP}{RT} \frac{\bar{b}_i}{RT} + \frac{cP}{RT} \frac{\bar{c}_i P}{RT} \right) - \frac{bP}{RT} \frac{cP}{RT} \left( \frac{\bar{b}_i P}{RT} + \frac{\bar{c}_i P}{RT} \right) + \left[ \left( \frac{bP}{RT} \right)^2 \frac{\bar{c}_i P}{RT} + \left( \frac{cP}{RT} \right)^2 \frac{\bar{b}_i P}{RT} \right]}{\left( \frac{bP}{RT} + \frac{cP}{RT} \right)^2 + 4 \frac{bP}{RT} \frac{cP}{RT}} \right] \left[ \frac{1}{\frac{PV}{RT} - \frac{bP}{RT}} - \right] \\ & \left[ \frac{Z(3B\bar{C}_i + 3C\bar{B}_i + B\bar{B}_i + C\bar{C}_i) - BC(\bar{B}_i + \bar{C}_i) + (B^2\bar{C}_i + C^2\bar{B}_i)}{(B+C)^2 + 4BC} \right] \left[ \frac{1}{Z-B} - 1 \right] \\ & \left[ \frac{Z\alpha^* - BC(\bar{B}_i + \bar{C}_i) + (B^2\bar{C}_i + C^2\bar{B}_i)}{(B+C)^2 + 4BC} \right] \left[ \frac{1}{Z-B} - 1 \right] = \left[ \frac{\beta^*}{(B+C)^2 + 4BC} \right] \left[ \frac{1}{Z-B} - 1 \right] \end{aligned} \quad (B.27)$$

onde:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad , \quad \bar{a}_{i(T)} = \left( \frac{\partial a_{(T)}}{\partial n} \right)_{T,V,n_j} \quad , \quad \bar{b}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \quad , \quad \bar{c}_i = \left( \frac{\partial nc}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j}$$

$$A_{(T)} = \frac{a_{(T)} P}{(RT)^2} \quad , \quad B = \frac{bP}{RT} \quad , \quad C = \frac{cP}{RT}$$

$$\bar{A}_i = \frac{\bar{a}_{i(T)} P}{(RT)^2} \quad , \quad \bar{B}_i = \frac{\bar{b}_i P}{RT} \quad , \quad \bar{C}_i = \frac{\bar{c}_i P}{RT}$$

$$\alpha^* = 3B\bar{C}_i + 3C\bar{B}_i + B\bar{B}_i + C\bar{C}_i$$

$$\beta^* = Z\alpha^* - BC(\bar{B}_i + \bar{C}_i) + (B^2\bar{C}_i + C^2\bar{B}_i)$$

substituindo as eqs. (B.19, B.20, B.21, B.22, B.23, B.24 e B.27) na eq. (B.18), têm-se:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln(Z-B) + \frac{\bar{B}_i}{(Z-B)} + \frac{A_{(T)}}{\sqrt{(B+C)^2 + 4(BC)}} \left\{ \frac{\bar{A}_i}{A_{(T)}} + 1 - \frac{\alpha^*}{4(B.C) + (B+C)^2} \right\}$$

$$* \ln \left[ \frac{2Z + (B+C) - \sqrt{(B+C)^2 + 4(BC)}}{2Z + (B+C) + \sqrt{(B+C)^2 + 4(BC)}} \right] - \left\{ \frac{\beta^*}{(B+C)^2 + 4BC} \right\} \left[ \frac{1}{Z-B} - 1 \right]$$
(B.28)

## APÊNDICE C

### CÁLCULO DOS PARÂMETROS GERADOS PELAS REGRAS DE MISTURAS

**Caso 1. Parâmetro com dependência lineal com a concentração.**

Para o parâmetro de volume  $b$ , têm-se:

$$b = \sum_{i=1}^{nc} x_i b_i \quad (3.17)$$

$$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 + \dots + x_i b_i + \dots + x_{nc-1} b_{nc-1} + x_{nc} b_{nc}$$

$$b = \frac{n_1}{n} b_1 + \frac{n_2}{n} b_2 + \dots + \frac{n_i}{n} b_i + \dots + \frac{n_{nc-1}}{n} b_{nc-1} + \frac{n_{nc}}{n} b_{nc}$$

$$nb = n_1 b_1 + n_2 b_2 + \dots + n_i b_i + \dots + n_{nc-1} b_{nc-1} + n_{nc} b_{nc}$$

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} = b_i \quad (3.24 \text{ b})$$

da mesma forma, para o parâmetro de volume  $c$ , têm-se:

$$c = \sum_{i=1}^{nc} x_i c_i \quad (3.19)$$

$$\bar{c}_i = \left( \frac{\partial nc}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq i} = c_i \quad (3.25 \text{ b})$$

**Caso 2. Parâmetro com dependência quadrática com a concentração.**

Para o parâmetro de energia  $a$ , têm-se:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.18)$$

em que  $a_{jk} = a_{kj}$ . Das regras de mistura, têm-se:

da eq. (3.18):

$$na = \sum_j \sum_k \frac{n_j}{n} n_k a_{jk} \quad (C.1)$$

Conhece-se que:

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial na}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j \neq k} \quad (C.2)$$

substituindo a eq. (C.1) na eq. (C.2), têm-se:

$$\bar{a}_i = \left[ \frac{\partial \left( \sum_j \sum_k \frac{n_j}{n} n_k a_{jk} \right)}{\partial n_i} \right]_{T,V,n_j \neq k} \quad (C.3)$$

desenvolvendo a eq. (C.3):

$$\bar{a}_i = \sum_j \sum_k \left( \delta_{ij} \frac{n_k}{n} a_{jk} + \delta_{ik} \frac{n_j}{n} a_{jk} - \frac{n_j n_k}{n^2} a_{jk} \right)$$

$$\bar{a}_i = \sum_k x_k a_{ik} + \sum_j x_j a_{ji} - \sum_j \sum_k x_j x_k a_{jk}$$

em que:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & , \text{ se } i = j \\ 0 & , \text{ se } i \neq j \end{cases}$$

então,  $\bar{a}_i$  fica como:

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial n a}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} = 2 \sum_j x_j a_{ij} - a \quad (3.23)$$

onde:  $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$

Para os parâmetros de volume,  $b$  e  $c$ , nas eqs (3.20 e 3.22), respectivamente, têm-se:

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial n b}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} = 2 \sum_j x_j b_{ij} - b \quad (3.24)$$

$$\bar{c}_i = \left( \frac{\partial n c}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq i} = 2 \sum_j x_j c_{ij} - c \quad (3.25a)$$

onde:  $b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j)(1 - l_{ij})$  e  $c_{ij} = \frac{1}{2}(c_i + c_j)(1 - h_{ij})$

**Caso 3. Parâmetro de energia com dependência quadrática com a concentração e com parâmetro cruzado dependente da concentração (Regra de Mistura Não Quadrática Generalizada).**

Se o parâmetro de cruze  $a_{ij}$  é do tipo Margulles de dois parâmetros, tal como:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} [1 - k_{ij}] \quad ; \quad k_{ij} = x_i \sigma_{ij} + x_j \sigma_{ji}$$

então  $a_{ij}$  fica como:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} [1 - (x_i \sigma_{ij} + x_j \sigma_{ji})]$$

logo a expressão para  $\bar{a}_i$  é (Stryjek e Vera, 1986b):

$$\bar{a}_i = 2 \left\{ \sum_k x_k a_{ik} + \sum_{j \neq i} x_i x_j \left[ n \left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right)_{j \neq i} \right] + \sum_{j \neq i} \sum_{\substack{m > j \\ m \neq i}} x_j x_m \left[ n \left( \frac{\partial a_{jm}}{\partial n_i} \right)_{\substack{j \neq i \\ m > j \\ m \neq i}} \right] \right\} - a \quad (C.4)$$

onde:

$$\left[ n \left( \frac{\partial a_{ij}}{\partial n_i} \right)_{j \neq i} \right] = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} [x_j \sigma_{ji} - (1-x_i) \sigma_{ij}] \quad (C.5)$$

$$\left[ n \left( \frac{\partial a_{jm}}{\partial n_i} \right)_{\substack{j \neq i \\ m > j \\ m \neq i}} \right] = (a_{jj} a_{mm})^{0.5} (x_j \sigma_{jm} + x_m \sigma_{mj}) \quad (C.6)$$

$\sigma_{ij}, \sigma_{ji}$  : Parâmetros empíricos

**Caso 4. Parâmetro de energia com dependência quadrática com a concentração e com dependência da parte residual da energia livre excedente a pressão infinita (Regra de mistura de Kurihara-Tochigi-Kojima)**

Conhece-se que:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{ii} a_{jj})^{1/2} - \frac{(\tau - \xi)}{\ln \left( \frac{b - \xi}{b - \tau} \right)} G_{\infty}^{E(res)} \quad (3.36)$$

onde:

$$\xi = \frac{-(b+c) + \sqrt{(b+c)^2 + 4bc}}{2} \quad (3.34)$$

$$\tau = \frac{-(b+c) - \sqrt{(b+c)^2 + 4bc}}{2} \quad (3.35)$$

Para expressar  $G_{\infty}^{E(res)}$ , aplica-se a expansão de Redlich-Kister:

$$G_{\infty}^{E(res)} = RT x_1 x_2 \left[ \eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2 \right] \quad (3.36)$$

onde:  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  são os parâmetros ajustáveis.

então para o parâmetro de energia da eq. (3.36), têm-se:

$$\bar{a}_i = \left( \frac{\partial n a}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = 2 \sum_{j=1} x_j a_{ji} - \sum_{j=1} \sum_{k=1} x_j x_k a_{jk} - \frac{\partial \left[ \frac{n(\tau - \xi)}{\ln \left( \frac{b - \xi}{b - \tau} \right)} G_{\infty}^{E(exc)} \right]}{\partial n_i}_{T, V, n_j} \quad (3.40)$$

onde:

$$b - \xi = \frac{(3b + c) - \sqrt{(b + c)^2 + 4bc}}{2} \quad (C.7)$$

$$b - \tau = \frac{(3b + c) + \sqrt{(b + c)^2 + 4bc}}{2} \quad (C.8)$$

$$\frac{\partial(n\xi)}{\partial n_i} = \frac{-(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + \frac{1}{2\sqrt{(b+c)^2 + 4bc}} \{ 2(b+c)(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + 4(b\bar{c}_i + c\bar{b}_i) \}}{2} \quad (C.9)$$

$$\frac{\partial(n\tau)}{\partial n_i} = \frac{-(\bar{b}_i + \bar{c}_i) - \frac{1}{2\sqrt{(b+c)^2 + 4bc}} \{ 2(b+c)(\bar{b}_i + \bar{c}_i) + 4(b\bar{c}_i + c\bar{b}_i) \}}{2} \quad (C.10)$$

$$\frac{\partial \left[ \frac{n(\tau - \xi)}{\ln \left( \frac{b - \xi}{b - \tau} \right)} . G_{\infty}^{E(res)} \right]}{\partial n_i} = \frac{G_{\infty}^{E(res)}}{\ln^2 \left( \frac{b - \xi}{b - \tau} \right)} \left[ \left( \frac{\partial(n\tau)}{\partial n_i} - \frac{\partial(n\xi)}{\partial n_i} \right) \ln \left( \frac{b - \xi}{b - \tau} \right) - \frac{(\tau - \xi)}{(b - \xi)(b - \tau)} \left\{ (b - \tau)(\bar{b}_i - \frac{\partial(n\xi)}{\partial n_i}) - (b - \xi)(\bar{b}_i - \frac{\partial(n\tau)}{\partial n_i}) \right\} \right] +$$

$$\frac{(\tau - \xi)}{\ln \left( \frac{b - \xi}{b - \tau} \right)} \cdot \frac{\partial(nG_{\infty}^{E(res)})}{\partial n_i} \quad (C.11)$$

$$\frac{\partial nG_{\infty}^{E(exc)}}{\partial n_1} = G_{\infty}^{E(exc)} \left[ \frac{1}{x_1} - 3 \right] + RTx_1x_2[(2\eta_1 + \eta_2) + (\eta_2 + 2\eta_3)(x_1 - x_2)] \quad (C.12a)$$

$$\frac{\partial nG_{\infty}^{E(exc)}}{\partial n_2} = G_{\infty}^{E(exc)} \left[ \frac{1}{x_2} - 3 \right] + RTx_1x_2[(2\eta_1 - \eta_2) + (\eta_2 - 2\eta_3)(x_1 - x_2)] \quad (C.12b)$$

Para os parâmetros de volume,  $b$  e  $c$ , têm-se:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad ; \quad b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j) \quad (3.38)$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \quad ; \quad c_{ij} = \frac{1}{2}(c_i + c_j) \quad (3.39)$$

então os parâmetros de mistura para o componente  $i$  são:

$$\bar{b}_i = \left( \frac{\partial nb}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_{j=1} x_j b_{ji} - b \quad (3.41)$$

$$\bar{c}_i = \left( \frac{\partial nc}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = 2 \sum_{j=1} x_j c_{ji} - c \quad (3.42)$$

os parâmetros apresentados nas eqs. (3.41) e (3.42) obtêm-se de acordo ao cálculo do Caso 2 neste APÊNDICE C.

## APÊNDICE D

### CASOS ESPECIAIS DA REGRA DE MISTURA NÃO QUADRÁTICA GENERALIZADA

#### D.1. Regra de Mistura Quadrática (Q).

A regra de mistura quadrática é a regra de mistura que oferece dois parâmetros de interação binários por sistema binário, dos quais um ajusta ao parâmetro  $\alpha$  e o outro ajusta ao parâmetro  $b$ :

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.19)$$

As seguintes regras de combinação são geralmente usadas para obter os parâmetros cruzados  $a_{ij}$  e  $b_{ij}$  dos correspondentes parâmetros do componente puro::

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{com} \quad k_{ij} = k_{ji} \quad (3.18a)$$

$$b_{ij} = \sqrt{b_i b_j} (1 - l_{ij}) \quad \text{com} \quad l_{ij} = l_{ji} \quad (3.19a)$$

onde  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  são os parâmetros de interação binários.

#### D.2. Regra de Mistura de Panagiotopoulos-Reid (P-R).

Panagiotopoulos e Reid (1985) foram os primeiros que usaram dois parâmetros de interação binários por sistema binário para ajustar o parâmetro  $\alpha$ .

$$k_{ij} = K_{ij}^{P-R} - (K_{ij}^{P-R} - K_{ji}^{P-R})x_i \quad \text{com:} \quad K_{ij}^{P-R} \neq K_{ji}^{P-R} \quad (D.1)$$

Em muitos casos, o parâmetro  $l_{ij}$  (eq. 3.19a) é zero, porque os parâmetros  $K_{ij}^{P-R}$  e  $K_{ji}^{P-R}$  já permitem uma excelente representação dos sistemas binários altamente não ideais. O uso dos dois parâmetros  $K_{ij}^{P-R}$  e  $K_{ji}^{P-R}$  dão melhores resultados que usar os dois

parâmetros  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  da regra de mistura quadrática. Se todos os  $K_{ji}^{P-R}$  são semelhantes a zero, a regra de mistura quadrática é obtida.

### D.3. Regra de Mistura de Adachi-Sugie (AS).

Adachi e Sugie (1986) propuseram sua regra de mistura um tempo depois que a de Panagiotopoulos-Reid (1985) e sustentaram que esta regra de mistura é idêntica com a regra de mistura de Panagiotopoulos-Reid (1985) para sistemas binários, mas não para misturas de multicomponentes. Porém, Pfohl et al (1998) mostraram que ambas regras de mistura são totalmente idênticas.

$$k_{ij} = K_{ij}^{AS} + \lambda_{ij}^{AS}(x_i - x_j) \quad \text{com: } K_{ij}^{AS} = K_{ji}^{AS}, \quad \lambda_{ij}^{AS} = -\lambda_{ij}^{AS} \quad (\text{D.2})$$

### D.4. Regra de Mistura de Sandoval, Wilseck-Vera e Vera (SWV).

Estes pesquisadores (1989) propuseram sua regra de mistura para o cálculo do parâmetro  $\alpha$  do seguinte modo:

$$k_{ij} = K_{ij}^{SW} x_i + K_{ji}^{SW} x_j + 0.5.(K_{ij}^{SW} + K_{ji}^{SW})(1 - x_i - x_j) \quad \text{com: } K_{ij}^{SW} \neq K_{ji}^{SW} \quad (\text{D.3})$$

### D.5. Regra de Mistura de Schwartzentruber e Renon (SR).

Schwartzentruber e Renon (1989) propuseram a seguinte regra de mistura para o cálculo do parâmetro  $\alpha$ :

$$k_{ij} = K_{ij}^{SR} + \lambda_{ij}^{SR} \left[ \frac{m_{ij}^{SR} x_i - m_{ji}^{SR} x_j}{m_{ij}^{SR} x_i + m_{ji}^{SR} x_j} \right] (x_i + x_j)$$

com:  $K_{ij}^{SR} = K_{ji}^{SR}$ ,  $\lambda_{ij}^{SR} = -\lambda_{ij}^{SR}$ ,  $m_{ji}^{SR} = 1 - m_{ij}^{SR}$  (D.4)

### D.6. Regra de Mistura Não Quadrática Generalizada (NQG).

Uma aproximação empírica para superar as limitações do modelo de um fluido de van der Waals para uma EDE cúbica, é somar a dependência na composição e parâmetros à regra de combinação para o parâmetro  $\alpha$  (geralmente partindo sem mudanças a regra de mistura para o parâmetro  $b$ ), de tal modo que o parâmetro de interação binário da regra de mistura quadrática  $k_{ij}$  fica como:

$$k_{ij} = \sigma_{ij} x_i + \sigma_{ji} x_j \quad (3.26)$$

onde  $\sigma_{ij}$  e  $\sigma_{ji}$  são os parâmetros empíricos da regra de mistura não quadrática generalizada.

Por meio de um arranjo apropriado, todas as regras de combinação expostas aqui e para sistemas binários, reduzem-se à eq. 3.26. A relação entre os parâmetros das diferentes regras de mistura é apresentada na Tabela D.1.

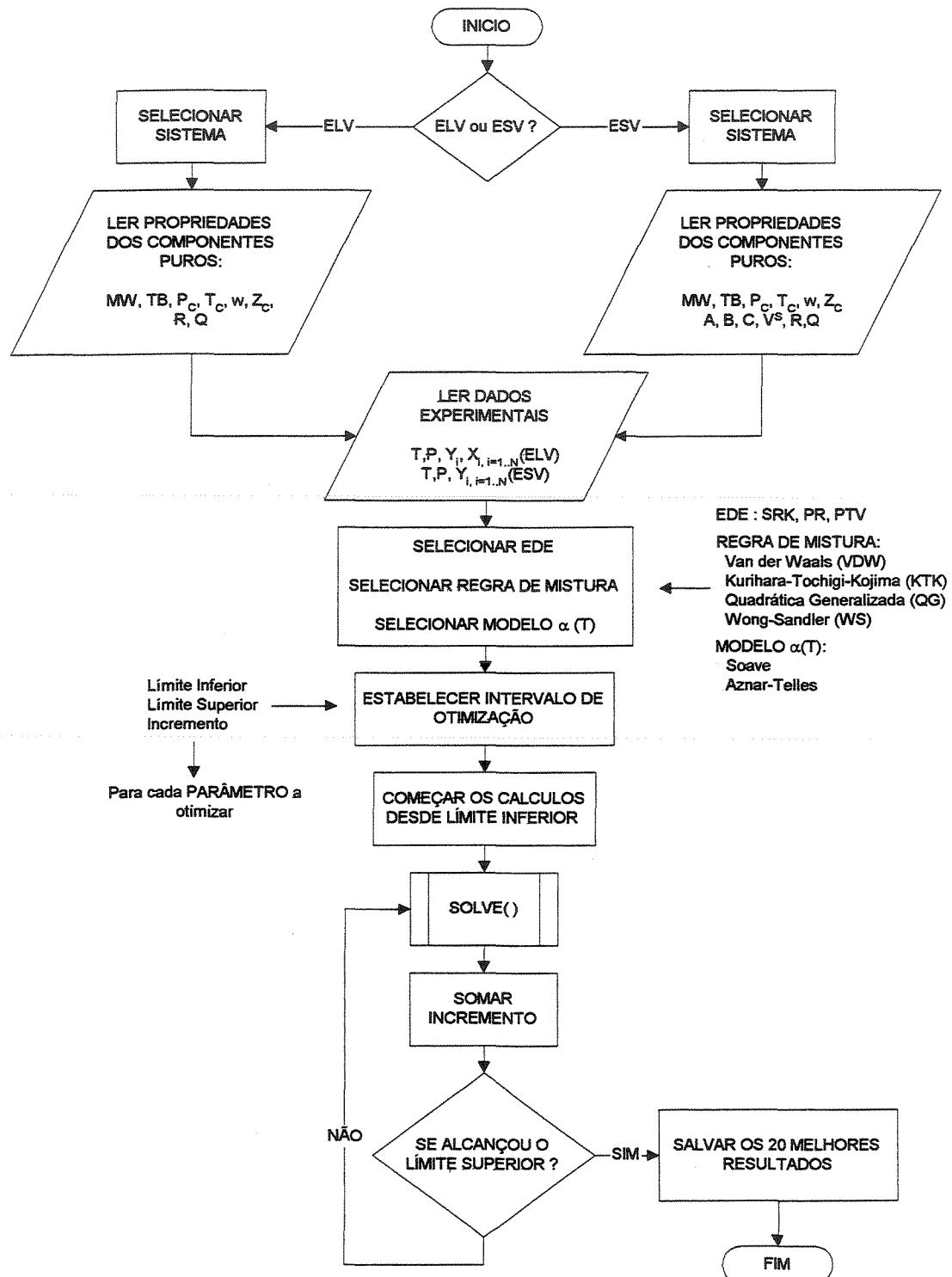
Todas estas regras de mistura são idênticas se são aplicadas a sistemas binários, mas diferem quando são aplicadas a sistemas com mais de dois componentes. Quando determinados os parâmetros ótimos de interação binária da regra de mistura não quadrática generalizada, automaticamente estes são os parâmetros ótimos das outras regras de mistura, com a devida equivalência que existe entre os parâmetros delas.

Tabela D.1: Relações dos parâmetros das regras de mistura para sistemas binários

Regras de Mistura					
NQG	Q	P-R	AS	SWV	SR
$\sigma_{ij}$	$k_{ij}$	$K_{ji}^{P-R}$	$K_{ij}^{AS} + \lambda_{ij}^{AS}$	$K_{ij}^{SWV}$	$K_{ij}^{SR}$
$\sigma_{ji}$	$k_{ji}$	$K_{ij}^{P-R}$	$K_{ij}^{AS} - \lambda_{ij}^{AS}$	$K_{ji}^{SWV}$	$2\lambda_{ij}^{SR}[2m_{ij}^{SR} - 1] + K_{ij}^{SR}$
	$k_{ij} = k_{ji}$	$K_{ij}^{P-R} \neq K_{ji}^{P-R}$	$K_{ij}^{AS} = K_{ji}^{AS}$ $\lambda_{ij}^{AS} = \lambda_{ji}^{AS}$	$K_{ij}^{SWV} \neq K_{ji}^{SWV}$	$K_{ij}^{SR} = K_{ji}^{SR}$ $\lambda_{ji}^{SR} = -\lambda_{ij}^{SR}$ $m_{ji}^{SR} = 1 - m_{ij}^{SR}$

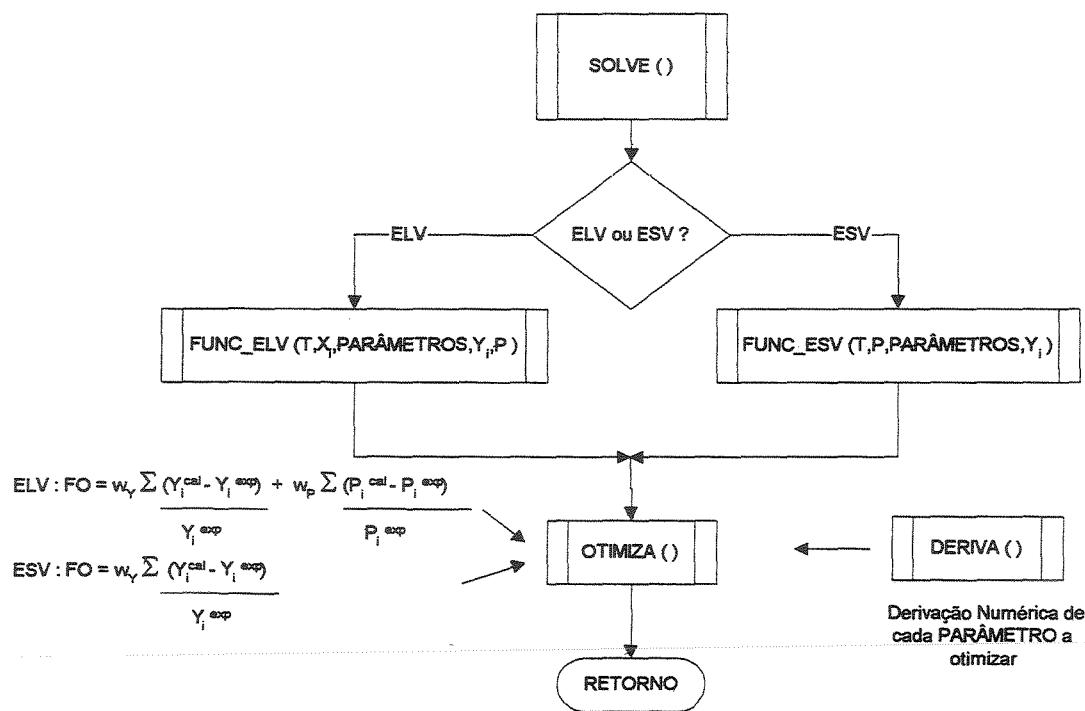
## APÊNDICE E.1

### FLUXOGRAMA GERAL DO ELV E DO ESV A ALTAS PRESSÕES



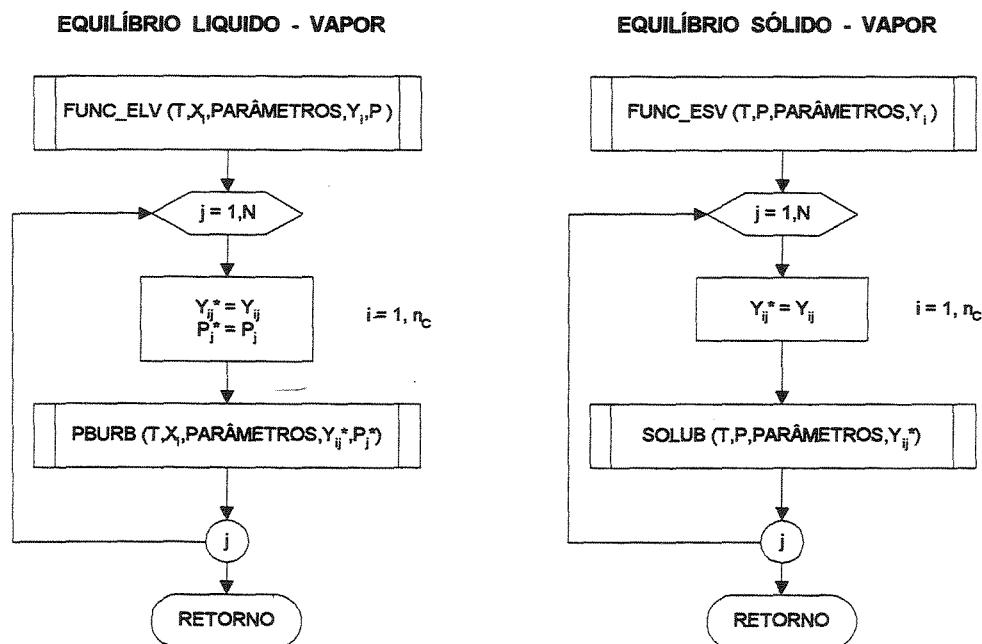
## APÉNDICE E.2.

### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE OTIMIZAÇÃO



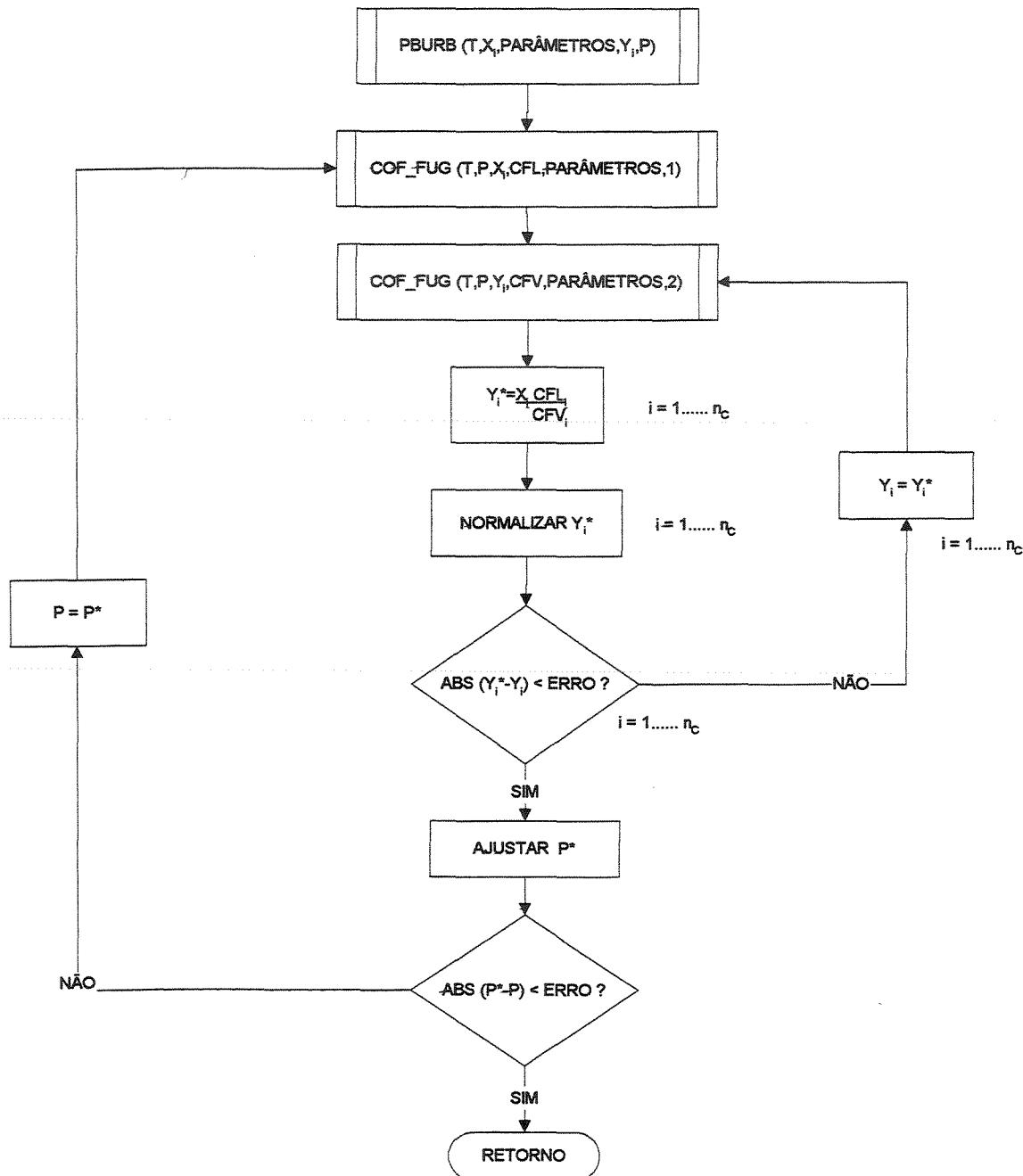
## APÉNDICE E.3.

### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DAS FUNÇÕES A OTIMIZAR



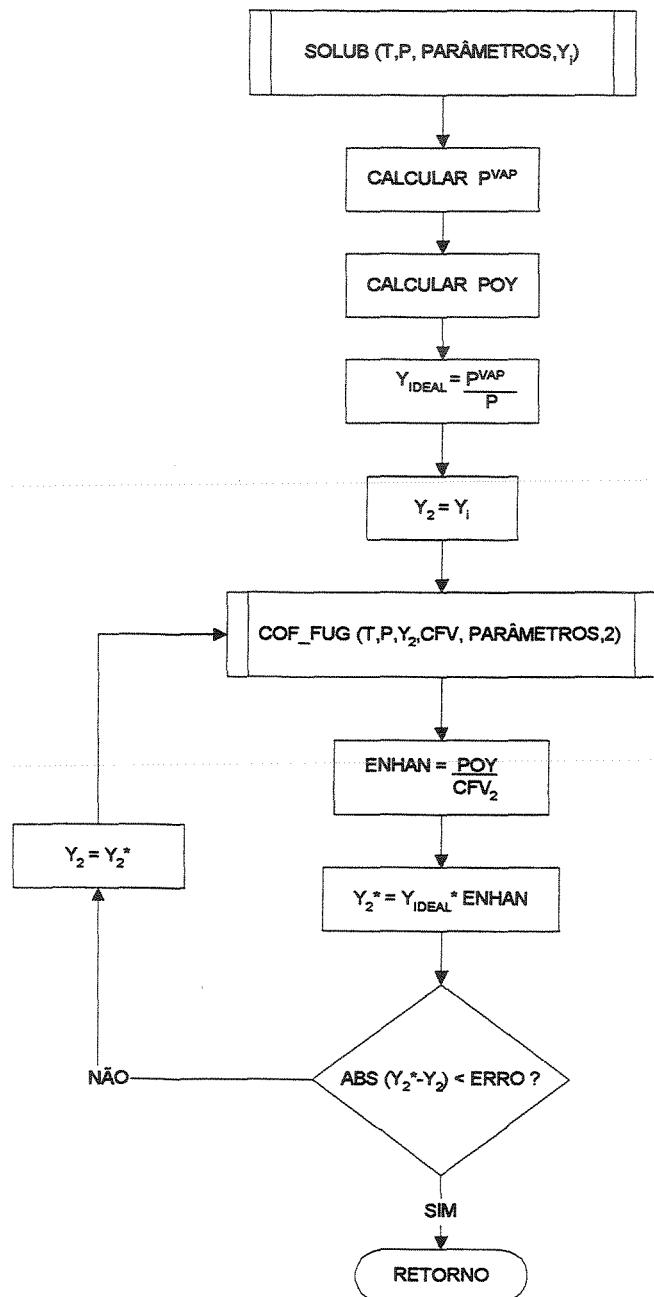
## APÊNDICE E.4.

### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA CALCULAR O ELV (BOLHA-P) COM A ABORDAGEM phi-phi ( $\Phi-\Phi$ )



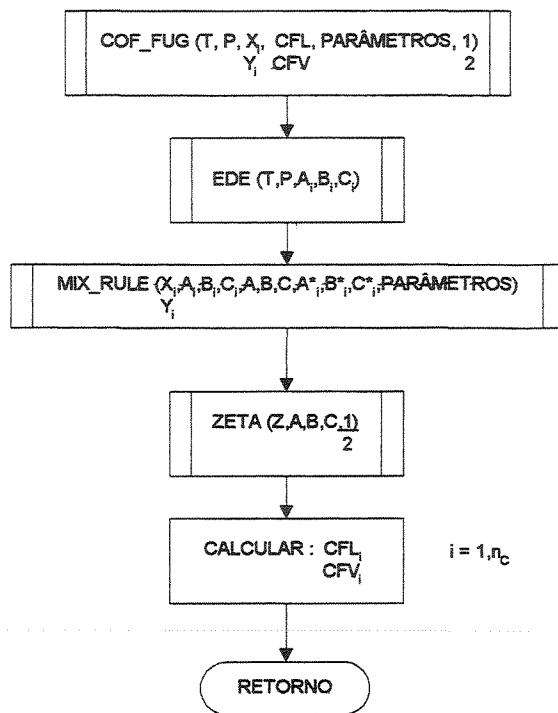
## APÉNDICE E.5.

### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA CALCULAR O ESV COM A ABORDAGEM gamma-phi ( $\gamma$ - $\Phi$ )



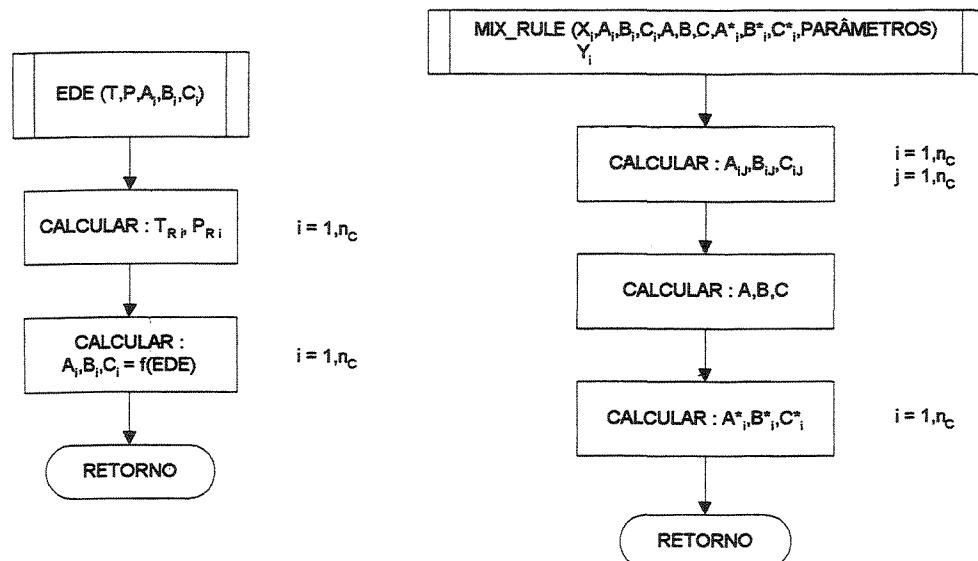
## APÉNDICE E.6.

### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE FUGACIDADE



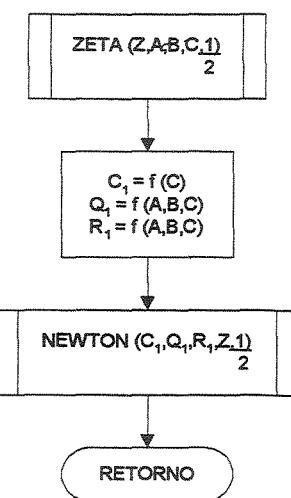
## APÉNDICE E.7.

### FLUXOGRAMAS DOS PROCEDIMENTOS PARA CALCULAR OS PARÂMETROS DA EDE, DOS COMPONENTES PUROS E DE MISTURA



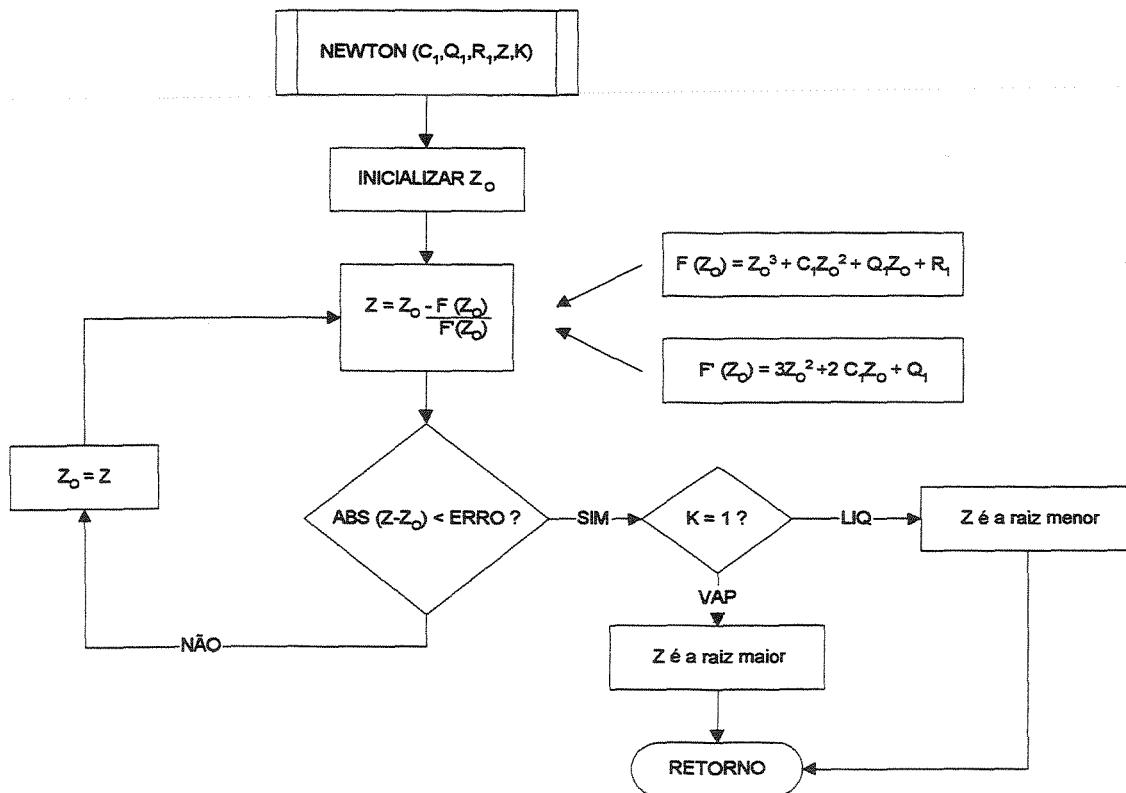
## APÉNDICE E.8.

### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO PARA CALCULAR O FATOR DE COMPRESSIBILIDADE



## APÉNDICE E.9.

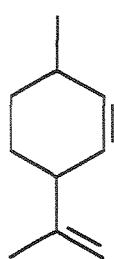
### FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO DO MÉTODO NUMÉRICO: NEWTON-RAPHSON



## **APÊNDICE F**

### **FÓRMULAS ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS USADOS NA MODELAGEM DO ELV E ESV**

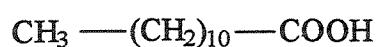
**ELV.**



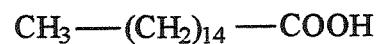
LIMONENO



LINALOOL



ÁCIDO LAURICO



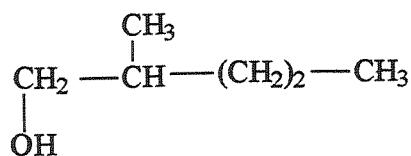
ÁCIDO PALMÍTICO



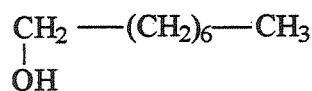
ÁCIDO OLEICO



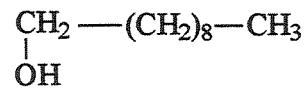
ÁCIDO LINOLEICO



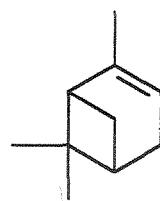
2-METIL-1-PENTANOL



1-OCTANOL



1-DECANOL

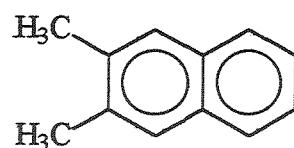


$\alpha$ -PINENO

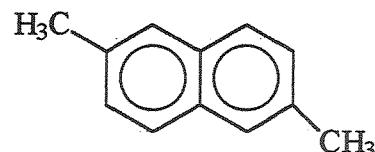
ESV.



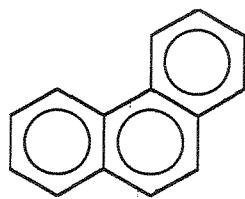
NAFTALENO



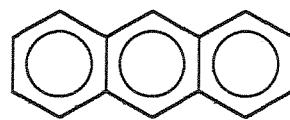
2,3 DIMETILNAFTALENO



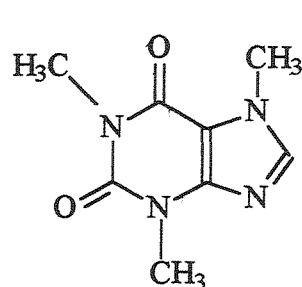
2,6 DIMETILNAFTALENO



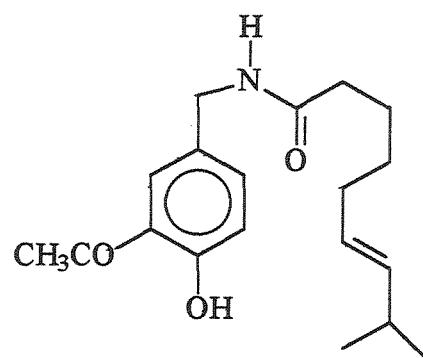
FENANTRENO



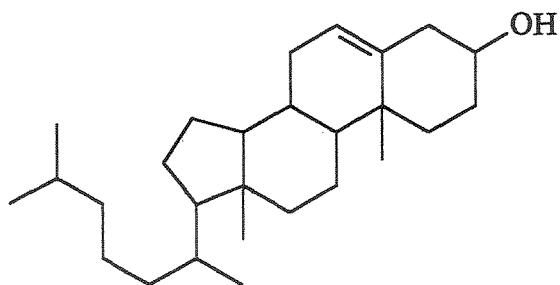
ANTRACENO



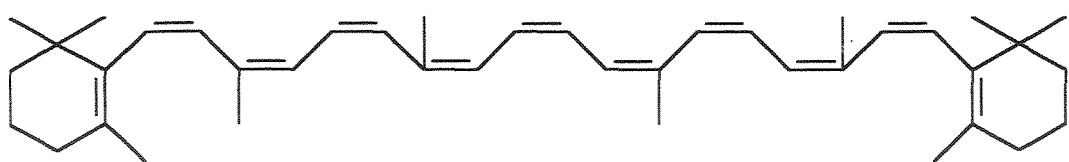
CAFEINA



CAPSAICINA



$\beta$ -COLESTEROL



$\beta$ -CAROTENO

## APÊNDICE G

### TRABALHOS ORIGINADOS COM OS RESULTADOS

#### OBTIDOS NESTA TESE

- G.1. J.O. Valderrama, C. López y P.F. Arce. *Reglas de Mezcla en Ecuaciones de Estado aplicadas a mezclas que contienen un Fluido Supercrítico.* Información Tecnológica, v. 11, n. 2, p. 101-108, 2000.
- G.2. P.F. Arce, M. Aznar and J.O. Valderrama. *Correlation of Supercritical Extraction of Natural Products with Equation-of- State + Mixing Rule Models.* 3rd Mercosur Congress on Process System Engineering and 1st Mercosur Congress on Chemical Engineering, ENPROMER 2001, Santa Fe, Argentina, September - 2001.
- G.3. J.O. Valderrama, D. Vargas, P.F. Arce and M. Aznar. *A General Non Quadratic Mixing Rule and its Applications to Mixtures which contain a Supercritical Fluid.* 6th World Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australia, September - 2001,
- G.4. J.O. Valderrama, P.F. Arce, M. Aznar y J. de la Fuente. *Solubility of Capsaicin in Supercritical Carbon Dioxide.* 5to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP 2001. Campos do Jordão, SP, Brasil, Octubre - 2001.
- G.5. P.F. Arce, M. Aznar and J.O. Valderrama. *Prediction of the solubility of solids in supercritical CO<sub>2</sub> with a Non Quadratic Generalized mixing rule for cubic equations of state.* 5to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP 2001. Campos do Jordão, SP, Brasil, Octubre – 2001.
- G.6. P.F. Arce, M. Aznar, M. Mori y J.O. Valderrama. *Simulación de una Planta de Extracción Supercrítica usando el Simulador de Procesos CHEMCAD.* 5to Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos, CAIP 2001. Campos do Jordão, SP, Brasil, Octubre – 2001.
- G.7. J.O. Valderrama, A.A. Silva y P.F. Arce. *Reglas de Mezcla No-Cuadráticas en la Ecuación de Estado de Peng y Robinson Aplicadas a Mezclas contenido Dióxido de Carbono Supercrítico.* Información Tecnológica, v. 13, n. 2, p. 1-10, 2002.

Outros trabalhos estão submetidos para publicação:

- G.8. J.O. Valderrama , Arce P.F. and Aznar M. *Mixing Rules in Cubic Equations of State for Mixtures containing Supercritical Carbon Dioxide.* enviado 03-Janeiro-2002 ao periódico: Journal of Supercritical of Fluids.
- G.9. J.O. Valderrama, Arce P.F. and Aznar M. *Modelado del Equilibrio entre Fases para Procesos de Separación mediante Extracción Supercrítica.* enviado 03-Janeiro-2002 ao periódico: Ingeniería Química (España).

## **REGLAS DE MEZCLA EN ECUACIONES DE ESTADO APLICADAS A MEZCLAS QUE CONTIENEN UN FLUIDO SUPERCRITICO**

J. Q. VALDERRAMA, C. LOPEZ (1) y P. F. ARCE (2)

(1) Universidad de La Serena, Facultad de Ingeniería, Casilla 554, La Serena - Chile

(2) Centro de Información Tecnológica (CIT), Casilla 724, La Serena - Chile

---

### **RESUMEN**

En este trabajo se aplica una modificación de las reglas de mezcla convencionales de van der Waals para la descripción del equilibrio entre fases en sistemas que contienen sustancias polares de diferente tamaño molecular (mezclas asimétricas). Especial atención se da a sistemas líquido+gas en los que un componente se encuentra en condiciones supercríticas, situación de interés en procesos de extracción supercrítica. Se usa la ecuación de estado Patel-Teja-Valderrama (PTV) con una modificación en las reglas de mezcla. La modificación consiste en la incorporación de un parámetro de interacción binario  $b_{ij}$  en la constante "b" de volumen de la ecuación de estado PTV, para considerar la influencia de la asimetría en el equilibrio entre fases. La modificación propuesta ha sido aplicada con relativo éxito a diversas mezclas conteniendo dióxido de carbono en condiciones supercríticas con alcoholas superiores y ácidos orgánicos. Se concluye que se requiere de reglas de mezcla más complejas para obtener una mejor representación del equilibrio entre fases en este tipo de sistemas.

### **MIXING RULES IN EQUATIONS OF STATE APPLIED TO MIXTURES CONTAINING A SUPERCRITICAL FLUID**

### **ABSTRACT**

A modification of the conventional van der Waals mixing rules is presented to describe the phase equilibrium in mixtures containing polar substances of different molecular size (asymmetric mixtures). Special attention is given to liquid+gas mixtures in which one of the components is at supercritical conditions, a situation of interest in supercritical fluid extraction processes. The Patel-Teja-Valderrama equation of state (PTV), with a modification of the mixing rules is used. The modification consists of the inclusion of a binary interaction parameter  $b_{ij}$  in the volume constant "b" of the PTV equation, to better take into account the influence of the great asymmetry of the mixture components on the description of the phase equilibrium. The proposed modification has been applied with relative success to several mixtures containing supercritical carbon dioxide and high molecular weight alcohols and organic acids. It is concluded that more complex mixing rules are needed to obtain better representation of the gas+liquid equilibrium in this type of mixtures.

*Keywords:* *supercritical fluids, equations of state, mixing rules, phase equilibria, thermodynamics*

## Introducción

La vigencia y auge que ha tenido en las últimas décadas la aplicación de la extracción supercrítica a diversos procesos de separación, especialmente con el uso de dióxido de carbono como fluido extractante de productos naturales y de toxinas en alimentos, entre otros, han hecho de este tema una interesante fuente de investigaciones de tipo químico, termosfísico y de diseño de procesos (Brennecke y Röker, 1989; McHugh y Krukonis, 1994). Sin embargo, el área de modelado, predicción y simulación de dichos procesos ha tenido un menor desarrollo, y la mayoría de los trabajos existentes son de tipo experimental, con limitado análisis de los datos que presentan.

El modelado y simulación de procesos de extracción supercrítica requiere de la buena predicción de las condiciones de equilibrio entre fases, condición que determina la cantidad máxima de sustancia (soluto), que puede ser extraída por el fluido supercrítico (solvente). Los métodos más usados para modelar el equilibrio entre fases en estos sistemas consideran el uso de ecuaciones de estado, método en el que tiene especial importancia las reglas de mezcla usadas (esto es la dependencia de algunos parámetros de las ecuaciones de estado con la concentración de las sustancias involucradas). El principal problema en el modelado de los sistemas que se encuentran en procesos de extracción supercrítica radica en la diferencia de tamaño entre las sustancias involucradas (el fluido supercrítico y el soluto), en la complejidad química del soluto (por ejemplo sustancias polares), y en la baja concentración del soluto. El dióxido de carbono, por ejemplo, tiene un peso molecular de 44, y un soluto polar como ácido linoleico (momento dipolar 1.28), es del orden de 300, y la fracción molar de ácido linoleico en la fase gas es del orden de 10<sup>-2</sup> a 10<sup>-3</sup>. La mayoría de las reglas de mezcla actualmente en uso no consideran en forma adecuada el problema de gran asimetría entre los componentes ni pueden predecir concentraciones tan bajas con buenas exactitud.

## Ecuaciones de Estado

El método más usado en la actualidad para la predicción del equilibrio entre fases en sistemas con fluidos supercríticos es la aplicación de Ecuaciones de Estado (EDE). Entre las muchas ecuaciones de estado disponibles hoy en día, las

ecuaciones cúbicas derivadas de la ecuación de van der Waals tales como la de Soave (SMRK, Soave, 1972), la de Peng-Robinson (PR, Peng y Robinson, 1976) o la de Patel-Teja modificada (PTV; Valderrama, 1990), entre otras, han probado combinar la simplicidad y exactitud requeridas para la predicción y correlación de propiedades de fluidos, en particular de equilibrio entre fases. En este trabajo se hace uso de la ecuación PTV, ecuación representativa de este grupo de populares ecuaciones cúbicas. La ecuación PTV es:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (1)$$

La ecuación PTV y algunas propiedades que se derivan de ella, han sido presentadas en la literatura (Valderrama, 1991).

## Reglas de Mezcla

En procesos que manipulan fluidos en condiciones supercríticas las reglas de mezcla para las constantes de la BTDF juegan un papel determinante en los resultados. Hasta hace unos pocos años, la mayoría de las aplicaciones de ecuaciones de estado al cálculo de propiedades de mezclas y de equilibrio entre fases consideraban el uso de las clásicas reglas de van der Waals:  $a = \sum x_i^2 a_{ii}$  y  $b = \sum x_i b_{ii}$ . Para mejorar las predicciones de propiedades de equilibrio en mezclas simples, se introdujo un "parámetro de interacción"  $k_{ij}$  (usualmente dependiente de la temperatura), en la constante de fuerza "a" en ecuaciones de estado (Zukowski y Joffe, 1970);  $a = \sum x_i^2 a_{ii} k_{ii}^{1/2}$ .

Se ha reconocido, sin embargo, que aún con el uso del parámetro de interacción  $k_{ij}$  las clásicas reglas de mezcla de van der Waals no dan buenos resultados para sistemas complejos. Por otro lado, a altas presiones los efectos de reglas de mezcla para "b" adquieren alguna importancia (Lemaitre y Vidal, 1988). Parece de interés por lo tanto explotar el efecto que tiene la inclusión de un parámetro de interacción en la constante de volumen, para considerar el efecto de gran simetría en mezclas solutas polares + CO<sub>2</sub> supercrítico.

Otros enfoques modernos para las reglas de mezcla presentados en la literatura incluyen el uso de múltiples parámetros de interacción, la introducción del concepto de composición local, la

correlación entre modelos para la energía libre de Gibbs y ecuaciones de estado y el uso de reglas de mezcla no cuadráticas, entre otros.

Como se indicó, en este artículo se usa la ecuación PTV (eqn. 1), y se analiza el efecto de un parámetro de interacción  $\beta_{ij}$  en la constante "b" de la ecuación de estado para varias mezclas binarias asimétricas conteniendo dióxido de carbono supercrítico y un fluido polar. En este estudio se mantiene el uso de un parámetro de interacción  $k_{ij}$  en la regla de mezcla para "c" en la ecuación de estado. Para una mezcla binaria, se tiene:

$$\begin{aligned} a &= x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (a_1 a_2)^{1/2} (1 - \beta_{ij}) + x_2^2 a_2 \\ b &= x_1 b_1 (1 - \beta_{ij}) + x_2 b_2 (1 - \beta_{ij}) \quad (2) \\ c &= x_1 c_1 + x_2 c_2 \end{aligned}$$

De esta forma, puede obtenerse como casos particulares las siguientes situaciones: 1) con  $\beta_{ij} = 0$  y  $\beta_{ii} = 0$ , la regla de mezcla original de van der Waals; 2)  $b = x_1 b_1 + x_2 b_2$ ; 3) con  $\beta_{ij} = 0$  y  $\beta_{ii} \neq 0$  el factor  $\beta_{ij}$  sólo multiplica al factor que incluye el compuesto con peso molecular más alto, el soluto; 4)  $b = x_1 b_1 + x_2 b_2 (1 - \beta_{ij})$ ; 5) con  $\beta_{ij} \neq 0$  y  $\beta_{ii} = 0$  el factor  $\beta_{ij}$  sólo multiplica al factor que incluye el compuesto con peso molecular más bajo, el solvente; 6)  $x_1 b_1 (1 - \beta_{ij}) + x_2 b_2$ ; 7) con  $\beta_{ij} = 0$ ,  $\beta_{ii} \neq 0$  y  $\beta_{jj} \neq 0$ , el factor  $\beta_{ij}$  multiplica a ambos términos; 8)  $b = (x_1 b_1 + x_2 b_2)(1 - \beta_{ij})$ , y finalmente 9) con  $\beta_{ij} \neq 0$  y  $\beta_{ii} = \beta_{jj} = x_1 b_1 (1 - \beta_{ij}) + x_2 b_2 (1 - \beta_{ij})$ .

Estudios preliminares (Valderrama y Arce, 1997), indican que para el caso 4, el efecto que tiene  $\beta_{ij}$  es despreciable, mientras que la opción 2 parece la más adecuada. Este enfoque no ha sido considerado en forma adecuada en la literatura, y por lo tanto parece pertinente analizarlo en el presente trabajo y concluir su utilidad en la correlación de datos de equilibrio. Los parámetros  $\beta_{ij}$  y  $k_{ij}$  son determinados mediante regresión de datos experimentales de equilibrio entre fases, para lo que se han desarrollado rutinas de regresión no-lineal.

El programa de regresión considera el método de Marquart para la búsqueda de los parámetros óptimos (Reilly, 1975) y una función objetivo que incluye la concentración del soluto "y" en la fase gas:  $S_i = \sum (y_i^{\text{calc}} - y_i^{\text{exp}})^2 / y_i^{\text{exp}}$ .

Considerando que el análisis de regresión conduce a múltiples soluciones, la búsqueda de los valores óptimos de los parámetros de interacción se hace sobre un amplio intervalo, para determinar el valor que da el mínimo absoluto en la función objetivo, tal como lo describen Valderrama y Arce (1999).

#### Aplicaciones

Se ha aplicado el método propuesto a dos conjuntos de mezclas:  $\text{CO}_2 +$  alcohol (1-octanol, 1-decanol, 2-metil 1-pentanol) y  $\text{CO}_2 +$  aceites grasos pesados (oleico, linoleico, metil oleato). La Tabla 1 muestra las propiedades básicas requeridas por la ecuación PTV, para todas las sustancias involucradas, mientras que la Tabla 2 entrega una descripción de los datos experimentales usados. Las Tablas 3 a 6 muestran los resultados obtenidos. La Tabla 3 presenta el porcentaje promedio de desviación en la fracción molar del soluto en la fase gas (%Dy), la Tabla 4 presenta el porcentaje promedio de la desviación en la presión de burbuja, %DP, y la Tabla 5 entrega las desviaciones máximas y mínimas en la presión de burbuja (%DP) de todo el conjunto de datos estudiados. Estas desviaciones porcentuales se definen como:

$$\% \text{Dy} = (100/N) \sum |y_i^{\text{calc}} - y_i^{\text{exp}}| / y_i^{\text{exp}}$$

$$\% \text{DP} = (100/N) \sum |P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}}| / P_i^{\text{exp}} \quad (3)$$

$$(\% \text{DP}) = |(P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}}) / P_i^{\text{exp}}|$$

La Tabla 6 muestra los valores óptimos de los parámetros de interacción para todos los sistemas y a todas las temperaturas consideradas en el estudio.

#### Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se establecen las siguientes conclusiones generales: i) la concentración de soluto en la fase gas puede ser correlacionada en forma aceptable por la ecuación PTV con reglas de mezcla clásicas, siempre que se use un función objetivo que incluya dicha variable; ii) la predicción de la presión de saturación es deficiente con los parámetros obtenidos; iii) la inclusión de un parámetro de interacción en la constante "b" no mejora en forma significativa la capacidad de correlación de la ecuación de estado; iv) se requiere de reglas de mezcla más complejas si se desea obtener adecuada correlación en la concentración y en la presión, en forma simultánea.

Tabla 1: Propiedades de los fluidos involucrados en este estudio. En la Tabla, M es el peso molecular, Tb es la temperatura de ebullición normal, Tc es la temperatura crítica, P<sub>c</sub> es la presión crítica,  $\mu$  es el momento dipolar en Debye,  $\omega$  es el factor acéntrico y Z<sub>c</sub> es el factor de compresibilidad crítica. Los datos son de Daubert et al. (1996) y Chemstations (1998).

Sustancia	Fórmula	M	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)	$\mu$ (D)	$\omega$	Z <sub>c</sub>
1-Octanol	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> O	130.2	468.4	658.0	3.400	1.65	0.530	0.310
1-Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	158.3	503.4	700.0	2.200	1.62	0.497	0.230
2-Metil-1-Pentanol	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	102.2	421.1	582.0	3.356	—	0.726	0.267
Ácido Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.5	633.0	781.0	1.372	1.44	1.187	0.214
Ácido Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280.5	628.0	775.0	1.390	1.22	1.176	0.217
Metil Oleato	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296.5	617.0	764.0	1.260	—	1.049	0.214
Díóxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	44	194.5	304.2	7.280	0.00	0.225	0.274

Tabla 2: Sistemas estudiados y sus principales características, las referencias son de (a) Weng et al., 1994 y (b) Zhou et al., 1990. El símbolo y representa la fracción molar del soluto en la fase gas.

Sistema	N	T (K)	P (MPa)	y
<i>Alcoholes (a)</i>				
1-Decanol + CO <sub>2</sub>	8	348	7.0 - 19.0	0.0003 - 0.0298
	8	403	6.0 - 19.0	0.0018 - 0.0138
	8	453	6.3 - 19.0	0.0087 - 0.0231
1-Octanol + CO <sub>2</sub>	9	403	6.5 - 18.5	0.0055 - 0.0269
2-Metil-1-Pentanol + CO <sub>2</sub>	5	348	6.5 - 12.0	0.0033 - 0.0166
	5	403	6.5 - 15.5	0.0195 - 0.0482
	7	453	6.5 - 18.0	0.0802 - 0.1670
<i>Ácidos Grasos (b)</i>				
Ácido Oleico + CO <sub>2</sub>	6	313	7.3 - 28.4	0.0045 - 0.0143
	6	333	11.5 - 23.8	0.0044 - 0.0125
Ácido Linoleico + CO <sub>2</sub>	6	313	6.4 - 26.3	0.0043 - 0.0138
	6	333	6.3 - 27.1	0.0035 - 0.0130
Metil Oleato + CO <sub>2</sub>	6	313	4.7 - 13.4	0.0011 - 0.0157
	7	333	4.1 - 19.0	0.0008 - 0.0158

## CORRELATION OF SUPERCRITICAL EXTRACTION OF NATURAL PRODUCTS WITH EQUATION-OF-STATE + MIXING RULE MODELS

Pedro Arce<sup>1</sup>, Martín Aznar<sup>\*1</sup> and José O. Valderrama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, CP 6066, Campinas-SP, CEP 13081-970, Brasil

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena, Chile

E-mail : mazmar@fqeq.unicamp.br

**Abstract.** Several combinations of the well-known cubic equations of state of Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson and Patel-Teja-Valderrama and the classical van der Waals, Kurihara-Tochigi-Kojima and Wong-Sandler mixing rules are used to correlate the vapor-liquid equilibria in asymmetric systems containing supercritical CO<sub>2</sub>. The systems include binary mixtures containing alcohols (2-methyl-1-pentanol, 1-octanol and 1-decanol), fatty acids (oleic, palmitic, lauric and linoleic acids) and terpenes ( $\alpha$ -pinene).

**Keywords:** Mixing Rule, Equation of State, High Pressure

### 1. Introduction

Many applications of equations of state (EOS) to mixtures use the classical van der Waals mixing rules. For simple systems, an interaction parameter is often introduced for the energy parameter  $a$  to improve predictions of mixture properties. However, the classical VDW rules do not give accurate results for complex systems, even with the use of the interaction parameter (Adachi et al., 1985; Trebble, 1988). The mixing rule for the covolume parameter  $b$  has received little attention, since the mixing effects on  $b$  seem to be important only at very high pressures (Lermite and Vidal, 1988). Barragán-Aroche et al. (1996) compared the performance of 22 combinations of cubic EOS, mixing rules and G<sup>E</sup> models for the prediction of VLE of the quaternary system ethanol-chloroform-hexane-acetone and its ternary and binary constituents. In this work, 13 combinations including the Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972; Redlich and Kwong, 1949), Peng-Robinson (1976) and Patel-Teja-Valderrama (Valderrama, 1990; Patel and Teja, 1982) cubic EOS, the van der Waals (1873), Kurihara-Tochigi-Kojima (Kurihara et al., 1987) and Wong-Sandler (1992) mixing rules and the Redlich-Kister (1948) and UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) G<sup>E</sup> models are used to correlate the VLE data of eight complex binary natural product + CO<sub>2</sub> systems, including alcohols, fatty acids and terpenes.

### 2. Equations of State: SRK, PR and PTV

The general form for a mixture cubic equation of state can be written as:

---

\* To whom all correspondence should be addressed

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+c(v-b)} \quad (1)$$

For the SRK EOS,  $c = 0$ ; for the PR EOS,  $c = b$ ; for the PTV EOS,  $c \neq b \neq 0$ . Eqn. (1) can be written in adimensional form in terms of the compressibility factor Z:

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

$$Z = \frac{Pv}{RT}, \quad A = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad C = \frac{cP}{RT} \quad (3)$$

Fugacity coefficients can be calculated from exact thermodynamic relationships and eqn. (1):

$$\ln \phi_i = \frac{\frac{A}{2}}{\sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \left[ \frac{\overline{A}_i + 1 - \frac{3\overline{B}\overline{C}_i + 3\overline{C}\overline{B}_i + \overline{C}\overline{C}_i + \overline{B}\overline{B}}{4}}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] \ln \left[ \frac{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) - \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}}{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) + \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \right] \quad (4)$$

$$- b_i(Z-B) + \frac{1}{4} \left[ \frac{Z(3\overline{B}\overline{C}_i + 3\overline{C}\overline{B}_i + \overline{C}\overline{C}_i + \overline{B}\overline{B}) + (-B+C)(\overline{C}\overline{B}_i - \overline{B}\overline{C}_i)}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] \left[ 1 - \frac{1}{Z-B} \right] + \frac{\overline{B}_i}{Z-B}$$

$$A_i = \frac{a_i P}{R^2 T^2}, \quad \overline{B}_i = \frac{b_i P}{RT}, \quad C_i = \frac{c_i P}{RT}, \quad \overline{A}_i = \left( \frac{\partial nA}{\partial n_i} \right)_{F, Y, n}, \quad \overline{B}_i = \left( \frac{\partial nB}{\partial n_i} \right)_{F, Y, n}, \quad \overline{C}_i = \left( \frac{\partial nC}{\partial n_i} \right)_{F, Y, n} \quad (5)$$

Pure component parameters  $a_i$ ,  $b_i$  and  $c_i$  are calculated from the critical properties, depending of the EOS. Mixture parameters  $a$ ,  $b$  and  $c$  are calculated with mixing rules.

### 3. Mixing Rules: VDW, KTK and WS

The original form of VDW mixing rule (VDW0) regards the energy parameter  $a$  and the covolume  $b$  as quadratic and linear dependencies on concentration; another form, VDW1, introduces the binary interaction parameter,  $k_{ij}$ , for the energy parameter; the form VDW2 considers the covolume  $b$  as a quadratic function of the composition, with a second binary interaction parameter,  $m_{ij}$ ; at last, the form VDW3 considers the third parameter  $c$  as a quadratic function of the composition, with a third binary interaction parameter,  $h_{ij}$ .

$$\text{VDW0: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

$$\text{VDW1: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (7)$$

$$\text{VDW2: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - m_{ij}) \quad (8)$$

$$\text{VDW3: } \begin{aligned} a &= \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) & b &= \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - m_{ij}) \\ c &= \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{c_i + c_j}{2} (1 - h_{ij}) \end{aligned} \quad (9)$$

Kurihara et al. (1987) proposed a new mixing rule for the energy parameter, using a geometrical mean of pure energy parameters and a residual term for the excess free energy at infinite pressure:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{(\tau - \phi) g_{\infty}^{E(\text{res})}}{\ln \left( \frac{b - \phi}{5 - \tau} \right)} \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (10)$$

Variables  $\phi$  and  $\tau$  are functions of parameters  $b$  and  $c$ , depending on the EOS. In order to express  $g_{\infty}^{E(\text{res})}$ , a Redlich-Kister expansion, truncated after the third term, is applied:

$$g_{\infty}^{E(\text{res})} = RT x_1 x_2 (\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2) \quad (11)$$

The Wong-Sandler mixing rule, based on the excess Helmholtz free energy, is given by

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{A_{\infty}^E}{\Theta RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{RT b_i}} \quad a = b \left( \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_{\infty}^E}{\Theta RT} \right) \quad (12)$$

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij}) \quad (13)$$

where the cross virial coefficient  $(b - a/RT)_{ij}$  is calculated from Valderrama et al. (1999) and  $\Theta$  is a constant that depends of the EOS.  $A_{\infty}^E$  is calculated by the UNIQUAC model.

Parameter estimation is performed by using the modified Marquardt method (Reilly, 1972). The code is written considering the possibility of multiple solutions and, therefore, the search is performed over a wide interval of feasible solutions.

#### 4. Results and Discussion

In this work, 8 complex supercritical binary systems, including polar and non-polar substances, are selected for study. The experimental data are taken from literature. Table 1 shows the physical properties, while Table 2 shows the selected systems.

Calculations are performed using 13 combinations of the SRK, PR and PTV EOS with the VDW, KTK/Redlich-Kister and WS/UNIQUAC mixing rules. The detailed combinations appear in Table 3. Results appear in Tables 4 and 5.

Table 1. Properties of substances used in this work.

Substance	Formula	T <sub>c</sub> (K) <sup>1</sup>	P <sub>c</sub> (MPa) <sup>1</sup>	$\omega^2$	Z <sub>c</sub> <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Q <sup>6</sup>
oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	780.85	1.39	1.187	0.214	12.76	10.50
linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	950.98	1.32	1.036	0.171	12.53	10.29
lauryl acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	743.00	1.94	0.880	0.221	8.94	7.47
palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	776.00	1.51	1.085	0.205	11.64	9.63
2-methyl-1-pentanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	582.00	3.40	0.726	0.267	5.27	4.74
1-octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	652.50	2.86	0.595	0.257	6.15	5.21
1-decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	684.40	2.37	0.661	0.250	7.50	6.29
$\alpha$ -pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	630.00	2.89	0.313	0.267	6.05	4.75
carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	304.20	7.38	0.225	0.271	1.30	1.13

<sup>1</sup>Calculated with Joback's method (Reid et al., 1988)<sup>2</sup>Calculated with Lee-Kessler's equation (Reid et al., 1988)<sup>3</sup>Calculated by definition ( $Z_c = P_c v_c / RT_c$ )<sup>4</sup>Calculated by UNIFAC group-contribution (Fredenslund et al., 1977)

Table 2. Systems used and their main characteristics

Syst	CO <sub>2</sub> +	Temperature (K)		Zou et al. (1990)
		(A)	(B)	
1	oleic acid	(A) 313.00, (B) 333.00		Zou et al. (1990)
2	linoleic acid	(A) 313.00, (B) 333.00		Zou et al. (1990)
3	lauryl acid	(A) 373.20, (B) 423.20, (C) 473.20		Yau et al. (1992)
4	palmitic acid	(A) 348.15, (B) 403.15, (C) 453.15		Yau et al. (1992)
5	2-methyl-1-pentanol	(A) 348.15, (B) 403.15, (C) 453.15		Weng et al. (1994)
6	1-octanol	(A) 403.15, (B) 453.15		Weng et al. (1994)
7	1-decanol	(A) 348.15, (B) 403.15, (C) 453.15		Weng et al. (1994)
8	$\alpha$ -pinene	(A) 313.15, (B) 323.15, (C) 328.15		Pavlicek and Richter (1993)

Table 3. Combinations of EOS, mixing rules and G<sup>E</sup> models

Model	I	II	III	IV	V	VI	VII
	EOS	PR	PR	PR	PTV	PTV	PTV
Mixing Rule	VDW0	VDW1	VDW2	VDW0	VDW1	VDW2	VDW3

Model	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	
	EOS	SRK	PR	PTV	SRK	PR	PTV
Mixing Rule	KTK	KTK	KTK	WSU	WSU	WSU	WSU

The results are analyzed in terms of mean deviations in vapor composition and pressure. For the classical rules, the VDW0 form shows the highest deviations in pressure, > 50%, because this case does not use binary interaction parameters. The VDW1 form, with one binary interaction parameter, shows a better performance, with mean deviations < 30%. For the VDW2 rule, with two interaction binary parameters, the deviations are much lower, < 5%. Finally, PTV EOS with VDW3 shows the lowest deviations in pressure of this group, < 2.5%. For G<sup>E</sup> mixing rules, the three EOS with the KTK rule presented similar results, with mean deviations between 2 and 3%. The three EOS with the WS mixing rule presented the best results, with mean deviations in pressure below 1.5%. In all cases, the deviations in vapor mole fraction are below 1%. For space limitations, complete tables of parameters and figures are not shown here.

Table 4. Deviations on pressure and vapor molar fraction for EOS + VDW mixing rule

Model

## Thermodynamics

Nº Syst	I	II	III	IV	V	VI	VII
	%P %y <sub>1</sub>						
1	A 103.7 0.91	16.00 0.37	7.16 0.90	71.00 0.90	6.68 0.35	3.54 0.33	1.28 0.90
	B 75.61 0.78	13.10 0.36	10.02 0.61	41.82 0.66	18.46 0.36	8.65 0.33	1.66 0.67
2	A 113.9 0.88	12.80 0.66	7.61 0.76	212.6 0.90	25.30 0.58	1.44 0.36	1.44 0.88
	B 62.94 0.79	22.80 0.66	11.03 0.77	195.2 0.51	30.34 0.72	7.88 0.41	7.50 0.79
3	A 13.38 0.01	5.50 0.01	0.27 0.01	12.35 0.00	5.16 0.00	4.26 0.00	1.14 0.07
	B 6.36 0.04	4.01 0.04	2.02 0.04	21.11 0.02	3.58 0.02	3.40 0.02	2.40 0.02
4	C 5.13 0.19	4.39 0.18	0.99 0.20	21.57 0.05	3.95 0.08	3.81 0.11	1.80 0.06
	A 16.66 0.00	5.33 0.00	2.59 0.00	21.23 0.00	4.99 0.00	3.82 0.00	3.67 0.02
5	B 4.66 0.01	1.39 0.01	0.98 0.01	37.77 0.01	0.97 0.01	0.92 0.01	0.89 0.01
	C 5.85 0.04	2.04 0.04	1.43 0.04	34.78 0.03	1.52 0.02	1.52 0.02	0.75 0.03
6	A 27.02 0.32	9.80 0.04	1.26 0.15	23.86 0.41	10.37 0.13	5.67 0.61	7.13 0.62
	B 69.07 0.92	3.74 0.25	1.40 0.23	44.72 0.95	3.98 0.49	2.04 1.64	3.77 0.57
7	C 53.88 1.39	6.48 0.41	1.87 0.89	14.33 1.53	7.03 1.26	4.62 0.25	2.08 1.53
	A 62.66 0.49	2.91 0.09	0.44 0.22	47.53 0.43	2.61 0.06	2.42 0.14	0.37 1.27
8	B 48.35 0.81	1.12 0.40	0.85 0.39	28.63 0.60	0.91 0.34	0.83 0.33	0.83 0.63
	C 91.53 0.69	6.89 0.06	3.87 0.51	88.73 0.69	6.39 0.08	4.94 0.59	2.51 0.62
Averaged	B 17.92 0.06	6.48 0.22	2.07 0.36	10.41 0.11	6.11 0.19	5.47 0.26	2.89 0.51
	C 14.86 0.31	6.73 0.40	1.60 0.68	7.97 0.30	6.10 0.34	5.71 0.18	1.65 1.35
B	A 28.71 0.20	3.19 0.06	1.24 0.05	28.27 0.19	2.94 0.05	0.98 0.33	0.78 0.08
	C 149.0 0.74	2.49 0.63	0.70 0.50	159.7 0.75	2.18 0.79	1.88 0.87	1.61 0.23
C	A 97.40 0.29	3.87 0.09	1.08 0.10	71.04 0.28	3.51 0.17	1.79 0.12	0.43 0.11
	Averaged	50.89 0.48	6.73 0.24	2.88 0.37	56.90 0.44	7.29 0.29	3.60 0.33

## 6. Conclusion

Vapor-liquid equilibrium data for eight complex binary mixtures of  $\text{CO}_2$  + natural products, including alcohol, fatty acids and terpenes, have been correlated by thirteen combinations of the SRK, PR and PTV cubic EOS with the VDW, KTK/Redlich-Kister and WS/UNIQUAC mixing rules. From the comparison between the VDW mixing rules, is easy to see that the inclusion of a binary interaction parameter for the covolume  $b$  is important for the prediction of VLE at high pressures. For the PTV EOS, a third binary interaction parameter, introduced for the third EOS parameter  $c$ , improves the precision of the calculations. The choice of the cubic EOS used has no effect on VLE calculations: the three EOS yield similar results when used with the KTK mixing rule. The same was observed with the WS mixing rule. The best results were obtained by the combination of any of the cubic EOS and the WS mixing rule, using the UNIQUAC activity coefficient model for calculation of  $G^{\ddagger}$ .

## Acknowledgements

The financial support of National Council of Scientific and Technologic Development, CNPq (Brazil) and Technologic Research Center, CIT (Chile) is gratefully acknowledged. JOV thanks the financial support of CONICYT (Chile), through the research grant FONDECYT 1000031.

Table 5. Deviations on the pressure and vapor molar fraction for EOS +  $G^{\ddagger}$  mixing rule

Model						
VIII	IX	X	XI	XII	XIII	

Nº Syst	%P	%y <sub>1</sub>	%P	%y <sub>1</sub>	%P	%y <sub>1</sub>	%P	%y <sub>1</sub>	%P	%y <sub>1</sub>	%P	%y <sub>1</sub>	
1	A	1.62	0.90	0.87	0.90	4.15	0.24	0.00	0.85	0.00	0.83	0.06	0.52
	B	0.56	0.76	1.41	0.78	7.94	0.34	0.00	1.28	0.98	0.70	0.00	0.67
2	A	5.69	0.88	4.64	0.88	5.36	0.81	3.52	0.60	0.00	0.53	4.41	0.87
	B	7.61	0.69	8.00	0.37	9.44	0.75	2.51	0.32	2.77	0.78	5.43	0.79
3	A	3.73	0.02	3.60	0.01	5.34	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
	B	3.22	0.02	3.23	0.04	4.09	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
	C	2.64	0.12	2.58	0.16	2.86	0.05	0.02	0.08	0.02	0.08	1.94	0.11
4	A	4.71	0.00	4.67	0.00	6.25	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00
	B	1.98	0.01	2.03	0.00	2.81	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.02	0.12
	C	2.40	0.03	2.29	0.04	2.71	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	13.40	0.06
5	A	0.01	0.41	0.01	0.41	0.01	0.39	0.30	0.38	0.30	0.37	0.30	0.39
	B	0.01	2.41	2.58	0.53	0.01	2.37	0.26	0.96	0.26	0.98	0.26	0.92
	C	2.65	0.31	2.53	1.01	2.22	0.11	0.24	6.17	0.24	2.44	0.24	2.30
6	A	0.03	0.66	0.01	0.64	0.00	0.65	0.23	0.60	0.23	0.58	0.23	0.57
	B	0.01	2.23	0.01	2.14	2.65	0.39	0.24	0.95	0.22	1.01	0.24	0.98
	C	1.26	0.40	0.01	0.97	0.00	1.00	0.24	0.76	0.24	0.57	0.24	0.44
7	A	0.09	0.72	0.06	0.62	0.95	0.70	0.23	0.64	0.21	0.47	0.19	0.37
	B	0.04	1.44	0.01	0.72	0.01	0.84	0.25	0.37	0.25	0.29	0.25	0.26
	C	1.26	0.40	0.01	0.97	0.00	1.00	0.24	0.76	0.24	0.57	0.24	0.44
8	A	2.55	0.09	2.51	0.05	2.59	0.22	0.43	0.34	0.45	0.34	0.45	0.22
	B	4.11	0.52	2.41	0.44	1.00	0.33	0.33	0.77	0.33	0.83	0.33	0.86
	C	0.01	0.50	0.03	0.95	0.01	0.42	0.37	0.23	0.03	0.51	0.34	0.22
<u>Average</u>		2.14	0.62	2.07	0.56	2.88	0.46	0.44	0.73	0.32	0.54	1.35	0.51

## References

- Abrams, D.S., Prausnitz, J.M. (1975). *AIChE J.*, 21, 116-128.  
 Adachi, Y., Lu, B.C.Y., Sugie, H. (1985). *J. Chem. Eng. Japan*, 18, 20-25.  
 Barragán-Aroche, F., Solórzano-Zavala, M., Bazzoli, E.R. (1996). In *Proceedings of the 5º World Congress of Chemical Engineering*, San Diego, CA. Vol. 1, 111-116.  
 Fredenslund, Aa., Gmehling, J., Rasmussen, P. (1977). *Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam.  
 Kurihara, K., Tochigi, K., Kojima, K. (1987). *J. Chem. Eng. Japan*, 20, 227-231.  
 Lemaitre, Ch., Vidal, J. (1988). *Fluid Phase Equilibria*, 42, 1-19.  
 Patel, N. C., Teja, A.S. (1982). *Chem. Eng. Sci.*, 37, 463-473.  
 Pavicek J., Richter, M. (1993). *Fluid Phase Equilibria*, 90, 125-133.  
 Peng, D.Y., Robinson, D.E. (1976). *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64.  
 Redlich, O., Kister, A.T. (1948). *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345-348.  
 Redlich, O., Kwong, J.N.S. (1949). *Chem. Rev.*, 44, 233-244.  
 Reid, R., Prausnitz, J.M., Poling, B. (1983). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, Singapore.  
 Reilly, M. (1972). *Computer Programs for Chemical Engineering Education*. Sterling Swift, Manchaca, TX.  
 Scave, G. (1972). *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203.  
 Trebble, M.A. (1988). *Fluid Phase Equilibria*, 42, 117-128.  
 Valderrama, J.O. (1990). *J. Chem. Eng. Japan*, 23, 87-91.  
 Valderrama, J.O., Arce, P.F., Ibrahim, A.A. (1999). *Can. J. Chem. Eng.*, 77, 1239-1243.  
 Van der Waals, J.D. (1873). Doctoral Dissertation, Leiden.  
 Wong, W.L., Chen, J.T., Lee, M.J. (1994). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1955-1961.  
 Wong, D.S., Sandier, S.I. (1992). *AIChE J.*, 38, 671-680.  
 Yau, J.S., Chiang, Y.Y., Shy, D.S., Tai, F.N.S. (1992). *J. Chem. Eng. Japan*, 25, 544-548.  
 Zou, M., Yu, Z.R., Kashulines, P., Ritzvi, S.H., Zollweg, J.A. (1990). *J. Supercrit. Fluids*, 3, 23-28.

## Thermodynamics

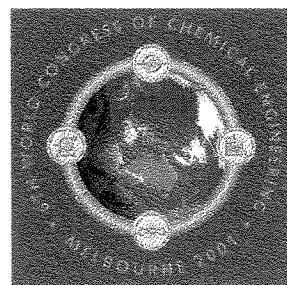
## A General Quadratic Mixing Rule and its Application to Mixtures which Contain a Supercritical Fluid

J.O. Valderrama<sup>1,2</sup>, D. Vargas<sup>2</sup>, P. F. Arce<sup>2,3</sup> and M. Aznar<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Fac. de Ing., Dpto. Ing. Mec., Univ. de La Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

<sup>2</sup> Centro de Información Tecnológica (CIT), Casilla 724, La Serena-Chile

<sup>3</sup> Fac. Eng. Química, UNICAMP, CP 6066, Campinas-SP-Brazil



### ABSTRACT

A general two-parameter mixing rule in cubic van der Waals equations of state, is proposed. The mixing rule is applied to describe vapor-liquid equilibrium and gas-solid equilibrium in binary unsymmetric mixtures which contain supercritical carbon dioxide and a heavy component, both having very different molecular size. Classical generalized two-constant equations of state such as those of Soave and of Peng and Robinson, and a generalized three-constant equation of state proposed by one of the authors, are considered in the study. The proposed mixing rule consists of the classical van der Waals mixing rules with a modification in the interaction parameters included in both the force and the volume constants. A binary interaction parameter, which is concentration dependent, is used for the force constant. A concentration-independent interaction parameter, which has different effect on the heavy component and on the supercritical carbon dioxide, is used for the volume constants. The new arrangement considers as particular cases the known models of Panagiotopoulos-Reid and Adachi-Sugie, among others. Results show that the quadratic generalized form of the proposal and the introduction of a binary interaction parameter into the volume constant of the equations of state improve prediction of the solvent concentration in the gas phase. To improve results for the solute concentration further studies are needed.

### INTRODUCTION

Classical cubic equations of state (EoS), such as those of Soave [1], Peng and Robinson [2], and some three-parameter equations [3], can be written in a general form, as follows:

$$P = RT/(V - b) + a_c \alpha(T)/[V(V + b) + c(V - b)] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} a_c &= \Omega_a (R^2 T_c^2 / P_c) & b &= \Omega_b R T_c / P_c & c &= \Omega_c R T_c / P_c \\ \alpha(T_R) &= [1 + m(1 - T_R^{0.5})]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

The parameters  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ ,  $\Omega_c$ , and  $m$  assume different expressions for the equations of state used in this work, and are described in Table 1.

Table 1: Values of  $c$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  and  $m$  in the general equation of state defined in eqns. (1)and (2)

EoS	$c$	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$\Omega_c$	$m$	Ref
SRK	0	0.42679	0.0865	0	$0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$	[1]
PR	$b$	0.45724	0.0778	0	$0.3746 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2$	[2]
PTV	$c$	$0.6612 - 0.7616 Z_c$	$0.0221 + 0.2087 Z_c$	$0.5777 - 1.8718 Z_c$	$0.4628 + 3.5823(\omega Z_c) + 0.1942 (\omega Z_c)^2$	[3]

For computer calculations, the general expression (1) can be written in terms of the compressibility factor ( $Z = PV/RT$ ), as follows:

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

6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering  
Melbourne, Australia 23-27 September 2001

In this equation,

$$A = aP/R^2T^2 \quad B = bP/RT \quad C = cP/RT \quad (4)$$

For mixtures, the equation (1) become:

$$P = RT/(V - b_m) + a_m/[V(V + b_m) + c_m(V - b_m)] \quad (5)$$

The parameters  $a_m$ ,  $b_m$ , and  $c_m$  are the equation of state constant for the mixture, are concentration dependent, and are determined by defined mixing rules. In the past, simple, classical mixing rules of van der Waals type were used for the constants  $a_m$ ,  $b_m$  and  $c_m$ . These mixing rules can be expressed as [4]:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad c_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j c_{ij} \quad (6)$$

Customarily, the geometric mean is used for the cross force coefficient  $a_{ij}$ , while the arithmetic mean is used for the cross volume coefficients  $b_{ij}$  and  $c_{ij}$ .

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad c_{ij} = \frac{c_i + c_j}{2} \quad (7)$$

Concentration-independent interaction parameters have been introduced into  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  and  $c_{ij}$  to improve correlation of phase equilibria. This has been done as follows:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j (1 - k_{ij})} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - \beta_{ij}) \quad c_{ij} = \frac{c_i + c_j}{2} (1 - \gamma_{ij}) \quad (8)$$

For any of the mixing rules shown above, the fugacity coefficients  $\phi_i$  for the vapor and liquid phases, required for phase equilibrium calculations, can be derived from exact thermodynamic relations, to obtain:

$$\ln \phi_i = -\ln(Z - B) + \frac{A/2}{\sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \left[ \frac{\bar{A}_i}{A} + 1 - \frac{\alpha''/4}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] \ln \left[ \frac{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right)}{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) + \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \right] + \frac{1}{4} \left[ \frac{Z\alpha'' + \beta''}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] \left[ 1 - \frac{1}{Z - B} \right] + \frac{\bar{B}_i}{Z - B} \quad (9)$$

The auxiliary variables in eqn. (9) are defined as:

$$\begin{aligned} \bar{A}_i &= \frac{a_i P}{R^2 T^2}, \quad \bar{B}_i = \frac{b_i P}{RT}, \quad \bar{C}_i = \frac{c_i P}{RT} \\ \bar{A}_i &= \left( \frac{\partial \ln A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}, \quad \bar{B}_i = \left( \frac{\partial \ln B}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j}, \quad \bar{C}_i = \left( \frac{\partial \ln C}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} \\ \alpha'' &= 3B\bar{C}_i + 3C\bar{B}_i + C\bar{C}_i + B\bar{B}_i \quad \beta'' = (-B + C)(C\bar{B}_i - B\bar{C}_i) \end{aligned} \quad (10)$$

6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering  
Melbourne, Australia 23-27 September 2001

#### NON-QUADRATIC MIXING RULES

It is known from the literature that even with the introduction of the interaction parameters in the form indicated in eqn. (8), phase equilibrium in complex systems, is not well predicted [5, 6, 7]. A simple empirical approach which has been proposed to overcome the shortcomings of the van der Waals classical mixing rules (eqns. 6 and 7), is making the interaction parameter  $k_{ij}$  in the force constant, concentration dependent, leaving the volume constants unchanged. These gave origin to a group of non-quadratic mixing rules. Some of these are those of Panagiotopoulos and Reid [8], Adachi and Sugie [9], and Sandoval et al. [10].

##### Panagiotopoulos-Reid mixing rule

Panagiotopoulos and Reid [8] proposed the following model for the cross coefficient  $a_{ij}$ :

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji})x_i) \quad \text{with: } k_{ij} \neq k_{ji} \quad (11)$$

##### Adachi-Sugie mixing rule

Adachi and Sugie [9] proposed a similar rule, which they argued to be identical to that of Panagiotopoulos and Reid for binary systems, but not for multicomponent mixtures:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \lambda_{ij} - k_{ij}(x_i - x_j)) \quad \text{with: } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}, \quad k_{ij} = -k_{ji} \quad (12)$$

##### Sandoval, Wilseck-Vera and Vera mixing rule

These researchers [10], proposed the following variation for the mixing rule:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}x_i - k_{ji}x_j - 0.5(k_{ij} + k_{ji})(1 - x_i - x_j)) \quad \text{with: } k_{ij} \neq k_{ji} \quad (13)$$

##### General Non-Quadratic Mixing Rule

The mixing rules defined by eqns. (11), (12) and (13) can be summarized in one general form, which we have named "general non-quadratic mixing rule".

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij}x_i - \delta_{ji}x_j) \quad (14)$$

Here,  $\delta_{ij}$  and  $\delta_{ji}$  are the two binary interaction parameters to be determined from experimental phase equilibrium data. Table 2 shows the relation between the parameters  $\delta_{ij}$  and  $\delta_{ji}$  and those of the models described above.

Table 2: Relation between the interaction parameters in the general equation (14) and some literature models

General	Classical	Panagiotopoulos-Reid	Adachi-Sugie	Sandoval et al
$\delta_{ij}$	$k_{ij}^c$	$k_{ij}^{PR}$	$k_{ij}^{AS} + \lambda_{ij}^{AS}$	$k_{ij}^S$
$\delta_{ji}$	$k_{ij}^c$ $k_{ij}^c = k_{ji}^c$	$k_{ij}^{PR}$ $k_{ij}^{PR} \neq k_{ji}^{PR}$	$k_{ij}^{AS} - \lambda_{ij}^{AS}$ $k_{ij}^{AS} = k_{ji}^{AS}; \lambda_{ij}^{AS} = \lambda_{ji}^{AS}$	$k_{ij}^S$ $k_{ij}^S \neq k_{ji}^S$

For  $c_{ij}$  we have maintained the expression given in equation (8), while for the volume parameter "b" we have introduced a simple modification.

$$b_{ij} = \frac{1}{2}[b_i(1 - \beta_{ij}) + b_j(1 - \beta_{ji})] \quad (15)$$

For binary mixtures:

$$b = x_1 b_1 (1 - \beta_{12}) + x_2 b_2 (1 - \beta_{21}) \quad (16)$$

Depending on the values taken by the cross coefficients  $\beta_{12}$  and  $\beta_{21}$ , the following combinations can be found:

I	$\beta_{12} = 0$ and $\beta_{21} = 0$	$b = x_1 b_1 + x_2 b_2$
II	$\beta_{12} = 0$ and $\beta_{21} \neq 0$	$b = x_1 b_1 + x_2 b_2 (1 - \beta_{21})$
III	$\beta_{12} \neq 0$ and $\beta_{21} = 0$	$b = x_1 b_1 (1 - \beta_{12}) + x_2 b_2$
IV	$\beta_{12} \neq 0$ , $\beta_{21} \neq 0$ and $\beta_{12} = \beta_{21}$	$b = [x_1 b_1 + x_2 b_2] (1 - \beta_{12})$
V	$\beta_{12} \neq 0$ , $\beta_{21} \neq 0$ and $\beta_{12} \neq \beta_{21}$	$b = x_1 b_1 (1 - \beta_{12}) + x_2 b_2 (1 - \beta_{21})$

Preliminary studies [11], indicate that for systems containing supercritical carbon dioxide the case II in the above list seems to be the most appropriate, being component "1" the supercritical fluid solvent and component "2" the heavy solute. Therefore, we called here "modified general mixing rule" for binary mixtures, the following combination:

$$\begin{aligned} k_{12} &= \delta_{12} x_1 + \delta_{21} x_2 \\ b &= x_1 b_1 + x_2 b_2 (1 - \beta_{21}) \\ c &= x_1 c_1 + x_2 c_2 \end{aligned} \quad (17)$$

The parameters  $\delta_{12}$ ,  $\delta_{21}$  and  $\beta_{21}$ , were determined by regression analysis of vapor-liquid equilibrium data. A non-linear regression analysis program has been developed to improve convergence and to obtain unique solutions. The regression program uses a Modified Marquardt method to obtain the optimum interaction parameters [11], and an objective function which includes the pressure and the vapor phase concentration of the solute.

$$M_{y,p} = w_y \sum [(y_i^{\text{calc}} - y_i^{\text{exp}})^2 / y_i^{\text{exp}}] + w_p \sum [(P_i^{\text{calc}} - P_i^{\text{exp}})^2 / P_i^{\text{exp}}] \quad (18)$$

In this equation,  $w_y$  and  $w_p$  are weighting factors to be defined before the optimization process [12]. For systems containing a supercritical fluid we have found that values between 0.7 and 0.9 for  $w_p$  and between 0.1 and 0.3 for  $w_y$  give the best results.

#### THE OPTIMIZATION PROCEDURE

The non-linear regression program developed for this study represents an important improvement to what is normally used in the literature as optimization procedures. Some authors have studied this problem in a rigorous mathematical manner [13-17], but their findings are not usually considered by those who apply the models to correlate experimental phase equilibrium data. By searching the literature, we have found that less than 10% of the papers including phase equilibrium correlation through equations of state consider this fact of multiple solutions for the interaction parameters.

The program developed for this work considers the use of a Modified Marquardt method [12], as a basic numerical algorithm, and searches for all local minima in a range of reasonable solutions. That is small values of the interaction parameters. It has been demonstrated [11], that for phase equilibrium calculations in highly unsymmetric mixtures such as those considered in this study (heavy solid or liquid with supercritical carbon dioxide), multiple solutions, known as local optimum values, are found in a range which seem to be "acceptable" for correlation purposes. This is, values similar to those customarily presented in the literature.

In fact the optimum value of the interaction parameters, for a given set of data, depends on the searching interval and on the initial value of the interaction parameters used to start the iterative procedure as shown by Valderrama and Arce [11].

*6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering  
Melbourne, Australia 23-27 September 2001*

The method developed in this work and the computer program implemented consumes more computer time than other algorithms but it guarantees the finding of an absolute optimum parameter. The programs developed for this study explores for multiple acceptable solutions to choose as a final solution that which gives the lowest deviation of an established objective function (eqn. 18). This fact of multiple solution is not a situation caused by the mathematical algorithm, but is due to the complexity of the problem being solved.

#### APPLICATIONS

In this work, three gas+liquid and four gas+solid binary systems containing supercritical carbon dioxide, were selected for study. The experimental data were taken from the literature. Calculations using the mixing rule (17) were performed using the SRK, PR and PTV equations with two and three interaction parameters ( $\delta_{12}$  and  $\delta_{21}$ , and  $\delta_{12}$ ,  $\delta_{12}$  and  $\beta_{21}$ ).

Table 3 shows the basic properties of the fluid substances involved in the study, while Table 4 shows the properties of the solid substances. In the Tables, M is the molecular weight,  $T_b$  is the normal boiling temperature,  $T_c$  is the critical temperature,  $P_c$  is the critical pressure,  $\omega$  is the acentric factor and  $Z_c$  is the critical compressibility factor. The data was obtained from Daubert et al. [18] and Chemstations [19].

Table 3: Properties of the fluids involved in this study

Substance	M	$T_b$ (K)	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$Z_c$
Lauric Acid	184.3	571.9	743.0	19.0	0.880	0.221
Palmitic Acid	256.5	624.2	776.0	14.9	1.061	0.215
1-Octanol	130.2	468.4	658.0	3.40	0.530	0.310
Carbon Dioxide	44.01	192.5	304.2	7.38	0.231	0.271

Table 4: Properties of the solids involved in this study. In the Table, A, B and C are constants for the vapor pressure of the solid:  $\ln P^{\text{SAT}} = A - B / (C + T)$ , with T in Kelvin  $P^{\text{SAT}}$  and in mmHg

Substance	M	$T_c$ (K)	$P_c$ (MPa)	$\omega$	$Z_c$	A	B	C	$V_{\text{sol}}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
2,3 Dimethyl Naphthalene	156.2	785.0	3.18	0.424	0.253	14.044	4294.6	0.00	138.25
2,6 Dimethyl Naphthalene	156.2	777.0	3.18	0.420	0.256	14.413	4413.8	0.00	138.25
Phenadrene	178.2	869.3	2.90	0.495	0.222	15.531	4397.2	-119.3	153.06
Anthracene	178.2	873.0	2.90	0.489	0.222	17.670	6492.4	-26.13	143.13

#### RESULTS AND DISCUSSION

Results of the application of the different mixing rules and the three equations of state are presented in Tables 6 and 7. The results show that the equations of state and the mixing rules used in this study gives better results for gas+solid systems than for gas+liquid systems.

For gas+solid systems the equation of state is used for determining the fugacity coefficient of the gas phase only by using eqns. (9) and (10), while there is no use of the EoS for the solid phase. For gas+liquid systems, the EoS plays a role in correlating both phases, so the fugacity coefficient given by eqns. (9) and (10) are applied to both phases. It should be noticed that the deviations in the gas phase solute concentration is normally high, as usually reported in the literature for similar type of calculations. Yakournis et al. [20], for instance, reported absolute errors of the order of 0.001 for the solute concentration in the gas phase for some mixtures containing a supercritical component. This value is of the order of the concentration being predicted, or in some cases it is greater.

6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering  
Melbourne, Australia 23-27 September 2001

### CONCLUSIONS

Solute concentration in the gas phase in gas+solid systems are correlated with variable deviations, as seen in Table 7, being necessary to introduced three interaction parameters to obtain deviations below 5%. For gas+liquid systems the solvent concentration is predicted with deviations below one percent and the pressure with deviations below three percent. However, the solute concentration in the gas phase is predicted with high deviations, in some cases (Table 6), but still lower than results presented in the literature. This point must be further analyzed in the future.

In fact, the concentration of the solvent in the gas phase can be obtained with good deviation even with the classical van der Waals mixing rules with one or two interaction parameters, but the concentration of the solute in the gas phase is sometimes predicted with unacceptable deviations.

Since the solute concentration in the gas phase is usually the most important variable to determine the efficiency of a supercritical extraction process, care must be taken when equations of state are applied to correlate phase equilibrium in gas-liquid systems. This, despite some comments usually found in the literature, in which conclusions are drawn by analyzing only the concentration of the solvent (carbon dioxide), in the gas phase.

Table 6: Optimum values of the interaction parameters for the mixing rule of eqn. (17) with two and three parameters, for gas+liquid systems. Component 1 is the solvent and component 2 is the solute

Solute	T (K)	EoS	$\delta_{12}$	$\delta_{21}$	$\beta_{12}$	DP(%)	Dy <sub>1</sub> (%)	Dy <sub>2</sub> (%)	Ref.
Lauric Acid	473	PR	-0.1500	0.0000	0.1500	2.72	0.15	48.8	[21]
		PR-mod	-0.3000	-0.1500	0.3000	1.49	0.24	88.7	
Palmitic Acid	423	SRK	0.0000	0.0000	0.1500	1.14	0.013	94.7	[21]
		PTV	-0.1000	-0.1000	-----	1.73	0.007	45.1	
		PR	-0.0500	0.0500	-----	2.12	0.006	50.2	
1-Octanol	403	PTV	0.0696	0.1146	-----	0.41	0.13	14.0	[22]
		PTV	0.0653	0.1112	0.0256	0.45	0.076	5.2	
		PTV-mod	0.0554	0.1010	0.0268	0.45	0.073	5.4	
		PR	0.0853	0.1323	-----	0.42	0.21	22.3	
		PR	0.0793	0.1259	0.0316	0.46	0.086	6.2	
		PR-mod	0.0609	0.1155	0.0413	0.56	0.087	5.7	
	453	PTV	0.0577	0.0674	-----	0.87	0.34	11.9	
		PTV	0.0337	0.0619	0.0337	1.46	0.37	8.9	
		PTV-mod	0.0367	0.0565	0.0252	1.06	0.31	8.08	
		PR	0.0742	0.0900	-----	0.88	0.41	15.7	
		PR	0.0456	0.0812	0.0599	1.25	0.61	16.2	
		PR-mod	0.0444	0.0729	0.0360	1.12	0.33	8.3	

### ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the support of the Direction of Research of the University of La Serena-Chile and of the National Council for Scientific and Technological Research (CONICYT), through the research grant FONDECYT 1000031.

*6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering  
Melbourne, Australia 23-27 September 2001*

Table 7: Results for gas+solid systems, using the PTV EoS. The symbol N stands for Normal mixing rule for "b" (eqn. 8) and M stands for Modified (eqn. 17). Component 1 is the solvent and component 2 is the solute. The experimental data was taken from [23]

Solute	T (K)	EoS	$\delta_{12}$	$\delta_{21}$	$\beta_{12}$	Dy1(%)	Dy2(%)
(2,3)Dimethyl-Naphthalene	308	N2	0.0750	0.3000	-----	0.0440	10.4467
		N3	0.0800	0.0400	0.0000	0.0134	3.5883
		M3	0.1000	0.3000	0.0600	0.0160	3.0241
	318	N2	0.0800	0.3000	-----	0.0372	10.4929
		N3	0.1000	-0.3000	0.0200	0.0308	6.9903
		M3	0.0400	0.0200	-0.1200	0.0086	3.2491
	328	N2	0.0800	0.3000	-----	0.0426	7.2671
		N3	0.1000	-0.2000	0.0200	0.0196	4.7131
		M3	0.0800	-0.1800	-0.0200	0.0227	4.9046
(2,6) Dimethyl-Naphthalene	308	N2	0.0800	0.3000	-----	0.0356	10.0278
	318	N2	0.0800	0.0600	-----	0.0116	3.6477
	328	N2	0.0800	0.1600	-----	0.0299	7.6105
Anthracene	303	N2	0.0400	-0.3000	-----	0.0011	21.8141
	323	N2	0.0800	-0.3000	-----	0.0023	29.3530
	343	N2	0.1200	-0.3000	-----	0.0030	16.2024
Phenanthrene	318	N2	0.1000	0.3000	-----	0.0109	8.5871
	328	N2	0.1000	-0.3000	-----	0.0106	8.9659
	338	N2	0.1000	-0.3000	-----	0.0116	10.8107

## REFERENCES

- [1] Soave, G. (1972), 'Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State', Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203
- [2] Peng, D.Y., & Robinson, D.B. (1976), 'A New Two-Constant Equation of State', Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(1), 59-64
- [3] Valderrama, J.O. (1990), 'A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Mixtures', J. Chem. Eng. Japan, 23(1), 87-91
- [4] Reid, R.C., J.M. Prausnitz, and B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill Book Co., New York - USA (1987).
- [5] Adachi, Y., & Sugie, H. (1985), 'Effects of Mixing Rules on Phase Equilibrium Calculations', Fluid Phase Equilibil., 24, 353
- [6] Trebble, M.A. (1988), 'Correlation of VLE Data for Binary Mixtures of 1-Alkanols and Normal Hexane with the Trebble-Bishnoi Equation of State', Fluid Phase Equil., 42, 117-128
- [7] Shibata, S., & Sandler, S. (1989), 'Critical evaluation of equationof state mixing rules for the prediction of hight-pressure phase equilibria', Ind. Eng.Chem Res 28, 12, 1893-1898
- [8] Panagiotopoulos, A.Z., & Reid, R.C. (1985), 'A New Mixing Rule for Cubic Equations of State for Highly Polar, Asymmetric System', 189 American Chemical Society Meeting, Miami-USA
- [9] Adachi, Y., & Sugie, H. (1986), 'A New Mixing Rule. Modified Conventional Mixing Rule', Fluid Phase Equilibria, 23, 103-118
- [10] Sandoval, R., Wilczek-Vera, G., & Vera, J.H. (1989), 'Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State', Fluid Phase Equilibria, 52, 119-126

*6<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering  
Melbourne, Australia 23-27 September 2001*

- [11] Valderrama J.O., Arce, P.F. (1999), 'The Isofugacity Criterion to determine Interaction Parameters in Equations of State', EQUIFASE Congress' 99, Vigo-Spain
- [12] Reilly, M. (1972), 'Computer Programs for Chemical Engineering Education', Vol. 2, Sterling Swift, Texas, 276-295
- [13] Englezos, P., N. Kalogerakis y P. Bishnoi, "A Systematic Approach for the Efficient Estimation of Interaction Parameters in Equations of State Using Binary VLE Data", J.I Chem. Eng., 71, 322 - 326 (1993)
- [14] Englezos, P. y N. Kalogerakis, "Constrained Least Squares Estimation of Binary Interaction Parameters in Equations of State", Fluid Phase Equil., 17 (1), 117 - 121 (1993)
- [15] Ashour, I. y G. Aly, "Effect of Computation Techniques for Equation of State Binary Interaction Parameters on the Prediction of Binary VLE Data", Computer Chem. Eng., 20 (1), 79 - 91 (1996)
- [16] C.Slot-Petersen, "A Systematic and Consistent Approach to determine Binary Interaction Coefficients for the Peng- Robinson Equation of State", Society of Petroleum Engineers, 81 - 92 (1987)
- [17] Gau, C.Y., J.F. Brennecke and M.A. Stadtherr, "Reliable Nonlinear Parameter Estimation in VLE Modeling", Fluid Phase Equil., 168(1), 1-18 (2000)
- [18] Daubert, T. E., Dammer, R.D., Sibul, H.M., & Stebbins, C.C. (1996), 'Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemical, Data Compilations', Taylor and Francis, Washington DC-USA
- [19] Chemstations, 'ChemCAD, User Guide', Chemstations Inc. Houston, TX-USA (1999)
- [20] Yakournis, L.V., Vlachos, K., Kontogeorgis, G.M., Coutsikos, P., Kalospirios, N.S., & Tassios, D. (1996), 'Application of the LCVM Model to Systems Containing Organic Compounds and Supercritical Carbon Dioxide', The Journal of Supercritical Fluids, 9, 88-98
- [21] Yau, J.S., Chiang, Y.Y., Shy, D.S., & Tsai, F.N. (1992), 'Solubility's of Carbon Dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures', J. Chem. Eng. Japan, 25(5), 544-548
- [22] Wen-Lu, W., Jui-Tang, Ch., & Ming-Jer, L. (1994), 'High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Containing a Supercritical Fluid', Ind. Eng. Chem. Res., 33(8), 1955-1961
- [23] Johnston K.P., Ziger, D.H., & Eckert, C.E. (1982), 'Solubilities of Hydrocarbon Solids in Supercritical Fluids. The Augmented van der Waals Treatment', I&EC Fundamentals, 21, 191-197

## EQUILIBRIO GAS SOLIDO EN EL SISTEMA CAPSAICINA+DIOXIDO DE CARBONO SUPERCRITICO

José O. Valderrama<sup>1,2</sup>, Pedro F. Arce<sup>3</sup>, Martín Aznar<sup>2</sup> y Juan de la Fuente<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Fac. de Ing., Dpto. Ing. Mec., Univ. de La Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

<sup>2</sup>Centro de Información Tecnológica (CIT), Casilla 724, La Serena-Chile

<sup>3</sup>Fac. Eng. Química, UNICAMP, CP 6066, Campinas-SP-Brazil

<sup>4</sup>Dpto. Procesos Químicos, UTFSM, Casilla 110-V, Valparaíso - Chile

### Resumen

Se ha desarrollado un programa computacional para la correlación de datos de solubilidad de sólidos en fluidos supercríticos. Se ha aplicado el programa a la correlación de datos del sistema capsaicina+dioxido de carbono, usando varias reglas de mezcla modernas, tales como Wong-Sandler modificada, Kurihara et al., y una regla de mezcla general de tipo no-cuadrática. La aplicación presenta inherentes dificultades de análisis porque se trata de mezclas altamente asimétricas (una sustancia de gran tamaño molecular como la capsaicina con una de pequeño tamaño como el dioxido de carbono). Se analiza la exactitud de los diferentes modelos y se discuten los problemas de convergencia y la obtención de múltiples conjunto de parámetros óptimos, situaciones comúnmente ignoradas en la literatura. Se concluye sobre las reglas de mezcla usadas.

### Introducción

La vigencia y auge que ha tenido en las últimas décadas la aplicación de la extracción supercrítica a diversos procesos de separación, especialmente con el uso de dioxido de carbono como fluido extractante de productos naturales y de toxinas en alimentos, entre otros, han hecho de este tema una interesante fuente de investigaciones de tipo químico, termodinámico y de diseño de procesos (Brennecke y Ecker, 1989; McHugh y Krukonis, 1994). Sin embargo, el área de modelado, predicción y simulación de dichos procesos ha tenido un menor desarrollo, y la mayoría de los trabajos existentes son de tipo experimental, con limitado análisis de los datos que presentan. El modelado y simulación de procesos de extracción supercrítica requiere de una apropiada predicción de las condiciones de equilibrio entre fases, condición que determina la cantidad máxima de sustancia (sólido), que puede ser extraída por el fluido supercrítico (solvente). Los métodos más usados para modelar el equilibrio entre fases en estos sistemas consideran el uso de ecuaciones de estado, método en el que tienen especial importancia las reglas de mezcla usadas (Vidal, 1983). Esto es la dependencia de algunos parámetros de las ecuaciones de estado con la concentración de las sustancias presentes en la mezcla. El principal problema en el modelado de los sistemas que se encuentran en procesos de extracción supercrítica, como la extracción de capsaicina con dioxido de carbono supercrítico, radica en la diferencia de tamaño entre las sustancias involucradas (el fluido supercrítico y el sólido), en la complejidad química y la baja concentración del sólido. El dioxido de carbono, por ejemplo, tiene un peso molecular de 44, y un sólido como la capsaicina tiene un peso molecular del orden de 300. Además, la fracción molar de capsaicina en el dioxido de carbono supercrítico es del orden de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  (Knez y Steiner, 1992). La mayoría de las reglas de mezcla actualmente en uso no consideran en forma adecuada el problema de gran asimetría entre los componentes ni pueden predecir concentraciones tan bajas con buenas exactitud. Las modificaciones usadas en este trabajo apuntan a solucionar este problema.

### Cápsicos

La característica pungente de sustancias capsaicinoides, como el ají o el pimentón, se debe a la presencia de compuestos químicos conocidos como capsaicinoides, entre los cuales, la capsaicina (*N*-Vanil-6-metil-8-(E)-nonanamida), es el más picante. La dihidroxcapsaicina (8-Metil-N-vanillnonanamida) le sigue en abundancia y pungencia, y ambas representan aproximadamente el 80-90 % de los capsaicinoides encontrados en los frutos. Los capsaicinoides son muy poco solubles en agua, pero muy solubles en aceites y alcoholos (Cooper et al., 1991; Peusch et al., 1997). Así, tradicionalmente se han extraído con solventes orgánicos (por ej., n-hexano, diclorometano, acetona, etanol, metanol, dietil éster).

Las óleos-resinas de cápsicos extraídas con CO<sub>2</sub> a 60 °C y 300 bar se comparan favorablemente con aquellas usando solventes orgánicos tradicionales, debido a que se extrae el 97% de la capsaicina y otros principios picantes, sin incorporar pigmentos indeseables (Hubert y Vitzthum, 1978). Yao et al. (1994), extrajeron la variedad de cápsico con mayor contenido de capsaicinoides con CO<sub>2</sub> supercrítico a 50 °C (30 min. a 395 bar, seguido de 90 min. a 592 bar) obteniendo un 16.4% de extracto con 18.5% de capsaicina y 3.5% de dihidroxcapsaicina.

Existen pocos datos de equilibrio entre fases en sistemas capsaicinoides + CO<sub>2</sub> supercrítico. De hecho, en los trabajos de Knez y Steiner (1992), se presentan datos dispersos de solubilidad de capsaicina en CO<sub>2</sub> para las isotermas de 298, 313 y 333 K, a presiones de 70 a 400 bar. Las propiedades críticas han sido calculadas por diversos métodos y presentados en la literatura. La Tabla 1 muestra los valores disponibles y usados en este trabajo. La correlación de datos experimentales de equilibrio entre fases del sistema capsaicina + dióxido de carbono no ha sido informada en la literatura.

Tabla 1: Propiedades de la capsaicina

Propiedad	Valor	Referencia
Peso Molecular:	305.4	Skerget y Knez (1997)
Punto Normal de Ebullición (K)	853.7	
Temperatura Crítica (K)	1061.1	
Presión Crítica (MPa)	1.71	
Volumen Crítico (m <sup>3</sup> /kmol)	0.95	
Factor Acéntrico	1.185	
Presión de vapor [Pa]	154.4 - 25995.0 / T + 16.6830 lnT + 0.47359*10 <sup>-5</sup> T <sup>2</sup> (T en K)	
Peso Molecular	306.8	Yao et al. (1993)
Densidad a 298 K	1.06 g/ml	

En el presente trabajo se informa sobre la aplicación de varias reglas de mezcla modernas, tales como Kurihara et al., (1987) y Wong y Sandier (1992), una regla de mezcla general de tipo no-cuadrática propuesta por los autores (Valderrama et al., 2001a, 2001b), y una versión modificada de la regla de mezcla de Wong y Sandier, para la correlación de la concentración del soluto capsaicina en dióxido de carbono supercrítico.

#### Ecuaciones de Estado y Solubilidad

El método más usado en la actualidad para la predicción del equilibrio entre fases en sistemas con fluidos supercríticos es la aplicación de Ecuaciones de Estado (EoS). Entre las muchas ecuaciones de estado disponibles hoy en día, las ecuaciones cúbicas derivadas de la ecuación de van der Waals tales como la de Soave-Redlich-Kwong (SRK; Soave, 1972), la de Peng-Robinson (PR; Peng y Robinson, 1976), y la Patel-Teja-Valderrama (PTV; Valderrama, 1990), entre otras, han probado combinar la simplicidad y exactitud requerida para la predicción y correlación de propiedades de fluidos, en particular de equilibrio entre fases. En este trabajo se hace uso de las ecuaciones SRK, PR y PTV. Estas ecuaciones pueden ser escritas en forma genérica como:

$$P = \frac{RT}{(V - b)} + \frac{a}{V(V+b) + c(V-b)} \quad (1)$$

Las expresiones para a, b y c para las ecuaciones SRK, PR y PTV son mostradas en la Tabla 2.

Table 2. Valores de  $c$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ ,  $\Omega_c$  y  $m$  en la ecuación de estado general (1)

EdE	c	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$\Omega_c$	m	Ref
SRK	a	0.42672	0.0865	0	$0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2$	Soave (1972)
PR	b	0.45724	0.0776	0	$0.3746 + 1.543\omega - 0.2889\omega^2$	Peng y Robinson (1976)
PTV	c	$0.6612 \cdot 0.76162$	$0.0221 + 0.2087 Z_c$	$0.5777 + 1.2718 Z_c$	$0.4626 + 3.5523(\omega Z_c) + 0.1942((\omega Z_c)^2)$	Valderrama (1980)

Para describir la solubilidad "y" de un sólido en un gas supercrítico se deriva una ecuación estándar presentada en la literatura (ver por ej., Walas, 1985):

$$y = [\phi^{sat} P^{sat}] \exp [V^{sat}/RT](P - P^{sat}) / (\phi P) \quad (2)$$

En la ecn. (2), "y" es la concentración del sólido en la fase gas,  $\phi$  es el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gas,  $P^{sat}$  es la presión de sublimación,  $\phi^{sat}$  es el coeficiente de fugacidad del sólido saturado,  $V^{sat}$  es el volumen del sólido, T es la temperatura y R es la constante del gas ideal. Las ecuaciones de estado y las reglas de mezcla son usadas para calcular en forma correcta el coeficiente de fugacidad del sólido en la fase gas,  $\phi$  y  $\phi^{sat}$ . Las expresiones para el coeficiente de fugacidad se encuentran en la literatura abierta y se puede expresar como en la ecn.(3) (ver por ej., Walas, 1985):

$$RT \ln(\phi_i) = \int \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_{T, V, n} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z \quad (3)$$

#### Reglas de Mezcla

En procesos que consideran fluidos en condiciones supercríticas las reglas de mezcla para las constantes de la EdE juegan un papel determinante en los resultados. Hasta hace unos pocos años, la mayoría de las aplicaciones de ecuaciones de estado al cálculo de propiedades de mezclas y de equilibrio entre fases consideraban el uso de las clásicas reglas de van der Waals:  $a = \sum x_i x_j a_{ij}$  y  $b = \sum x_i b_i$ . Para mejorar las predicciones de propiedades de equilibrio en mezclas simples, se introdujo un "parámetro de interacción"  $k_{ij}$  (usualmente dependiente de la temperatura), en la constante de fuerza "a" en ecuaciones de estado (Zuklevitch y Joffe, 1970). Esto es,  $a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} k_{ij}^2 / (1-k_{ij})$ . Se ha reconocido, sin embargo, que aún con el uso del parámetro de interacción  $k_{ij}$ , las clásicas reglas de mezcla de van der Waals no dan buenos resultados para sistemas complejos (Adachi y Sugie, 1985; Shibata y Sandler, 1989). Por otro lado, a altas presiones los efectos de reglas de mezcla para "b" adquieren alguna importancia (Lamrifa y Vidal, 1988). Por lo tanto, parece de interés explorar el efecto que tiene la inclusión de un parámetro de interacción en la constante de volumen, para considerar el efecto de gran asimetría en mezclas como capsaicina + CO<sub>2</sub> supercrítico.

Otras aproximaciones más modernas para las reglas de mezcla presentadas en literatura incluyen el uso de múltiples parámetros de interacción, la introducción del concepto de composición local, la conexión entre modelos de energía de libre de Gibbs y ecuaciones de estado y el uso de mezclas no-cuadráticas. De estas aproximaciones, los métodos energía de libre de Gibbs + ecuaciones de estado y las reglas no-cuadráticas, parecen ser las más adecuadas para modelar mezclas altamente asimétricas (Valderrama et al. 2001a). La Tabla 3 muestra varias de estas propuestas, que han sido evaluadas en este trabajo. La regla de van der Waals ha sido aplicadas con uno dos y tres parámetros, para "a", para "b" y para "c". Para la regla general no-cuadrática se ha incluido un parámetro de interacción solo para el componente pesado (la capsaicina, componente 2), quedando la regla de mezcla:  $k_{12} = 6_{12} x_1 + \delta_2; x_2, b = x_1 b_1 + x_2 b_2 (1 - \delta_{22})$  y  $c = x_1 c_1 + x_2 c_2$ . Para la regla de Wong-Sandler se usa la propuesta de Valderrama et al. (2001b), con la redefinición de la regla para  $(b - a/RT)_{ij}$ , como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3: Reglas de mezcla usadas en este trabajo

Regla de Mezcla	Fórmulas	Comentarios
van der Waals (VDW)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ ; $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$ ; $b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij})$ $c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij}$ ; $c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j) (1 - h_{ij})$	Se ha aplicado con uno, dos y tres parámetros.
Wong-Sandler (WS) (modificada)	$D_m = \frac{\sum_i x_i p_i (b - a/RT)_{ij}}{1 + \sum_i x_i a_i/b_i RT + A_{\infty}^E(x)/RT}$ $a_m = D_m / (\sum_i x_i p_i/b_i + A_{\infty}^E(x)/RT)$ $\left( b - \frac{a}{RT} \right)_j = \frac{1}{2} [b_i + b_j (1 - l_{ij})] - \frac{\sqrt{a_i a_j}}{RT} (1 - k_{ij})$	Se ha introducido un parámetro adicional $l_{ij}$ en la regla de mezcla original.
Kuchara et al. (KTK)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{1/\alpha} = \frac{(1 - \beta_1)}{\ln(\frac{b - \beta}{b - c})} (a_i a_j)^{1/\alpha}$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} ; b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j)$ $c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} ; c_{ij} = \frac{1}{2} (c_i + c_j)$ $G_{\infty}^{E(\infty)} = RT x_1 x_2 [\eta_1 + \eta_2 (x_1 - x_2) + \eta_3 (x_1 - x_2)^2]$	Los parámetros ajustables son $\eta_1$ , $\eta_2$ y $\eta_3$ .
No-Cuadrática General (NCG)	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $k_{ij} = \delta_{ij} x_i + \delta_{ji} x_j$ $b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij}$ $b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i (1 - \beta_{ij}) + b_j (1 - \beta_{ji}))$	Se introducen dos y tres parámetros de interacción.

### El Programa de Optimización

Los parámetros de interacción que aparecen en las reglas Wong-Sandler y en la regla general no-cuadrática en la Tabla 3 fueron determinados mediante análisis de regresión de datos experimentales de equilibrio sólido-gas del sistema capsaicina+díóxido de carbono. Se desarrolló un programa de regresión no-lineal para mejorar la convergencia y obtener soluciones óptimas. El programa de regresión usa un método modificado de Marquardt para obtener los parámetros óptimos (Reilly, 1975), y una función objetivo que incluye la concentración del soluto en la fase gas. La función objetivo es:

$$M_i = \sum | (y_i^{\text{calc.}} - y_i^{\text{exp.}}) / y_i^{\text{exp.}} | \quad (4)$$

Considerando que el análisis de regresión entrega múltiples soluciones para los parámetros de interacción, la búsqueda de dichos parámetros se hace sobre un amplio rango, siguiendo antecedentes de la literatura (Valderrama et al., 1999, 2000). Esta situación ha sido analizada en la literatura para correlacionar el equilibrio líquido-vapor y conviene discutirla aquí para el sistema gas-sólido capsicina+CO<sub>2</sub>.

### Aplicaciones y Resultados

Se ha aplicado el método propuesto a dos conjuntos de datos CO<sub>2</sub> + capsaicina, a 298 y a 313 Kelvin. La Tabla 4 muestra los datos experimentales usados en este trabajo. Los datos son tomados de Knez y Steiner (1992), y, hasta donde sabemos, son los únicos disponibles en la literatura abierta para este sistema. Esta referencia contiene también datos a 233 K, pero según antecedentes encontrados, la capsaicina se encontraría como líquido a temperaturas de 40°C y mayores. Por lo tanto los datos disponibles a temperaturas mayores a 40°C no se han considerado en este trabajo.

Tabla 4: Datos experimentales de solubilidad y<sub>2</sub> de capsaicina en CO<sub>2</sub>

T (K)	P (MPa)	y <sub>2</sub>	T (K)	P (MPa)	y <sub>2</sub>
298	75.91	0.0000572	313	72.95	0.0000407
	121.32	0.0000843		103.46	0.0000856
	159.43	0.0000981		141.07	0.0001232
	217.97	0.0001126		184.30	0.0001515
	280.95	0.0001226		261.99	0.0001797
	313.23	0.0001260		338.40	0.0002052

La Tabla 5 presenta los parámetros óptimos y las desviaciones en la fracción molar del solvente (%Δy<sub>1</sub>) y del soluto (%Δy<sub>2</sub>) en la fase gas. Estas desviaciones son definidas como:

$$\% \Delta y_i = (100/N) \sum [(y_i^{opt} - y_i^{exp}) / y_i^{exp}] \quad (5)$$

En esta ecuación, Σ es la sumatoria en "i" de las desviaciones en la concentración del solvente (i=1) y del solvente (i=2). El símbolo N es el número de datos experimentales a una temperatura dada, usados en la búsqueda de los parámetros óptimos.

Como se indicó antes, se ha demostrado que en la reducción de datos de equilibrio entre fases de sistemas asimétricos, resultan múltiples parámetros óptimos, dependiendo del valor inicial de los parámetros y del rango de búsqueda de dichos parámetros óptimos. Para el caso sólido+gas, como capsaicina+CO<sub>2</sub>, se presenta una situación similar, que no es usualmente considerada en la literatura, reportándose simplemente ciertos "parámetros óptimos". Para este trabajo, se ha desarrollado un programa de cálculo, en Visual Fortran, que usa un método modificado de Marquardt y que busca todos los óptimos locales en un rango predefinido de soluciones aceptables. La búsqueda se hace minimizando la concentración del soluto en la fase gas, aproximación que garantiza también una baja desviación en la concentración del solvente. Se debe notar que como la concentración del soluto es próxima a 0.0 y la del solvente próxima a 1.0, una desviación absoluta de 0.001 (reportada comúnmente en la literatura), puede significar errores de 200 a 300% en la concentración del soluto (Valderrama et al., 2001a). La Tabla 5 muestra valores óptimos para varios valores iniciales de los parámetros de interacción. El caso corresponde a las ecuaciones PR y SRK con la regla de mezcla de Wong-Sandler modificada. En la Fig. muestra el caso de la ecuación PR, en la que se puede visualizar mejor este aspecto de múltiples óptimos. Como se observa en la Tabla y en la Figura, los valores óptimos que dan similares desviaciones en la concentración del soluto en la fase gas pueden diferir hasta por factores de 10.

### Conclusiones

Sobre la base de los resultados obtenidos se establecen las siguientes conclusiones generales: i) la concentración de soluto en la fase gas puede ser correlacionada en forma aceptable usando las reglas de Wong-Sandler con dos parámetros y la general con tres parámetros; ii) la concentración del solvente en la fase gas es predicha con desviaciones menores al 1% con cualquier ecuación de estado y con cualquier regla de mezcla; iii) la búsqueda de los parámetros óptimos conduce a múltiples soluciones en un rango de soluciones aceptables; iv) se hace necesario una búsqueda a partir de varios valores iniciales para determinar un óptimo absoluto.; y v) el método desarrollado y usado en este trabajo muestra ser adecuado para encontrar un óptimo global.

Tabla 5: Valores óptimos de los parámetros de interacción para los distintos modelos usados y mostrados en la Tabla 2, para el sistema CO<sub>2</sub>(1) - capsaicina (2).

T (K)	P(atm)	ESE	Regr. Mezcla	Num. Parám.	Par. 1	Par. 2	Par. 3	Par. 4	δy(%)	δy(%)	
298	75-313	PTV	NCG	2	-0.0118	-0.4472	—	—	0.0093	94.0	
				3	-0.4505	-0.4150	-0.1785	—	0.0093	94.0	
				M3	-0.4800	-0.4378	-0.1800	—	0.0093	70.9	
		PR	NCG	2	-0.0285	-0.4576	—	—	0.0093	96.0	
				3	-0.4781	-0.2749	-0.1762	—	0.0093	94.0	
				M3	-0.4472	-0.4175	-0.4455	—	0.0092	99.1	
		SRK	NCG	2	-0.0356	-0.4311	—	—	0.0093	90.1	
				3	-0.5008	-0.5250	-0.1781	—	0.0093	84.0	
				M3	-0.4475	-0.4088	-0.4470	—	0.0093	92.9	
		PTV	VDW	2	—	—	—	—	0.0093	94.0	
				1	-0.4472	—	—	—	0.0092	94.0	
				2	0.2301	0.2715	—	—	0.0092	91.6	
		PR	VDW	3	0.2102	0.2311	0.3401	—	0.0092	91.	
				0	—	—	—	—	0.0093	94.8	
				1	-0.4850	—	—	—	0.0085	93.8	
		PR	WS	3	0.1850	0.2050	—	—	0.0092	90.8	
				PTV	KTK	3	0.5176	1.8748	-2.3760	—	0.0046
				3	0.3717	2.5922	-0.3133	—	0.0039	38.8	
		PR	SRK	2	0.0112	-0.1497	401.6	445.7	0.0017	21.6	
				2	0.0648	-0.0684	373.8	564.8	0.0018	23.3	
				2	-0.4585	-0.4550	—	—	0.0056	44.1	
313	72-333	PTV	NCG	2	0.1105	0.4905	0.2250	—	0.0025	20.8	
				M3	-0.4851	-0.4551	0.5005	—	0.0056	44.0	
				2	-0.4900	-0.4550	—	—	0.0055	44.1	
		PR	NCG	3	0.1251	0.4951	0.1505	—	0.0024	15.9	
				M3	-0.1508	0.5082	-0.4511	—	0.0038	41.9	
				2	-0.4981	-0.5008	—	—	0.0055	44.1	
		PR	SRK	3	0.1508	0.4988	0.1250	—	0.0018	15.6	
				M3	-0.4458	0.5082	0.4451	—	0.0048	27.6	
				0	—	—	—	—	0.0065	72.2	
		PTV	VDW	1	-0.0750	—	—	—	0.0050	32.3	
				2	-0.4550	-0.4550	—	—	0.0048	27.7	
				3	-0.1298	-0.0754	0.0431	—	0.0048	27.5	
		PR	VDW	0	—	—	—	—	0.0067	56.2	
				1	-0.0550	—	—	—	0.0050	30.9	
				2	-0.4250	-0.4550	—	—	0.0048	27.8	
		PTV	KTK	3	-3.8002	-3.6003	0.0097	—	0.0041	38.8	
				3	0.3508	-5.6048	-6.6006	—	0.0041	38.8	
				PR	WS	2	-0.0956	-0.1653	370.2	799.1	0.0043
		PR	SRK	2	0.0316	-0.0859	362.3	799.7	0.0040	45.5	

Regr. de Mezcla	par. 1	par. 2	par. 3	par. 4
van der Waals	$k_1$	$\varepsilon_1$	$b_1$	
Wong-Sandler (modificada)	$k_1$	$\varepsilon_1$	$\tau_1$	$T_B$
Kurihara et al.	$\eta_1$	$\eta_2$	$\eta_3$	
No-Cuadrática General	$\delta_1$	$\delta_2$	$\delta_3$	

Tabla 6: Selección de valores óptimos de los parámetros de interacción para la regla de mezcla de Wong-Sandler para el sistema  $\text{CO}_2(1)$  - capsaicina (2)

EdE	Valores a $T=298\text{ K}$			Valores a $T=313\text{ K}$		
	Parámetros iniciales	Parámetros óptimos	% $\Delta y_i$	Parámetros iniciales	Parámetros óptimos	% $\Delta y_i$
PR	$k_{ij}=0.3$ $\delta_j=0.225$	$k_{ij}=0.0112$ $\delta_j=-0.1407$	$y_1=0.0016$ $y_2=21.8$	$k_{ij}=0.025$ $\delta_j=-0.15$	$k_{ij}=-0.0956$ $\delta_j=-0.1693$	$y_1=0.004$ $y_2=43.8$
	$k_{ij}=0.075$ $\delta_j=-0.050$	$k_{ij}=0.0158$ $\delta_j=-0.0848$	$y_1=0.0017$ $y_2=21.8$	$k_{ij}=0.025$ $\delta_j=-0.15$	$k_{ij}=-0.0952$ $\delta_j=-0.1693$	$y_1=0.04$ $y_2=43.8$
	$k_{ij}=0.075$ $\delta_j=0.075$	$k_{ij}=0.0122$ $\delta_j=0.1125$	$y_1=0.0017$ $y_2=21.7$	$k_{ij}=0.025$ $\delta_j=0.025$	$k_{ij}=-0.0864$ $\delta_j=-0.0577$	$y_1=0.004$ $y_2=43.8$
	$k_{ij}=0.175$ $\delta_j=0.1$	$k_{ij}=0.0649$ $\delta_j=-0.1481$	$y_1=0.0017$ $y_2=23.3$	$k_{ij}=0.075$ $\delta_j=-0.05$	$k_{ij}=0.0316$ $\delta_j=-0.0859$	$y_1=0.004$ $y_2=45.5$
	$k_{ij}=0.3$ $\delta_j=0.1$	$k_{ij}=0.086$ $\delta_j=-0.1480$	$y_1=0.0018$ $y_2=23.3$	$k_{ij}=0.15$ $\delta_j=-0.05$	$k_{ij}=0.0314$ $\delta_j=-0.1092$	$y_1=0.004$ $y_2=45.5$
	$k_{ij}=0.225$ $\delta_j=-0.15$	$k_{ij}=0.0737$ $\delta_j=-0.1417$	$y_1=0.0017$ $y_2=23.3$	$\delta_j=0.1$ $\delta_j=-0.075$	$k_{ij}=0.0301$ $\delta_j=-0.1067$	$y_1=0.004$ $y_2=45.5$
SRK	$k_{ij}=0.075$ $\delta_j=0.05$	$k_{ij}=0.0678$ $\delta_j=-0.1216$	$y_1=0.0018$ $y_2=23.3$	$k_{ij}=0.25$ $\delta_j=0.1$	$k_{ij}=0.0240$ $\delta_j=-0.1391$	$y_1=0.004$ $y_2=45.5$

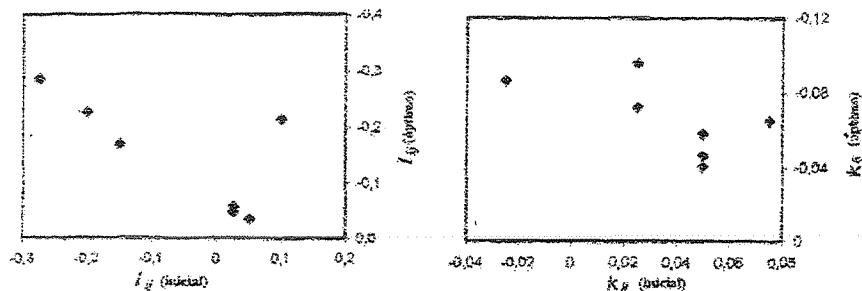


Fig. 1: Parámetros  $\delta_j$  y  $k_{ij}$  óptimos obtenidos con distintos valores de  $\delta_j$  y  $k_{ij}$  iniciales, para la EdE de Peng-Robinson y la regla de mezcla de Wong-Sandler

#### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo prestado por la Dirección de Investigación de la Universidad de La Serena-Chile ( proyecto Simulación, DIULS 220-2-31) y al Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica de Chile (CONICYT) por el apoyo a través de los proyectos FONDECYT 1000031 y 1000382.

## Referencias

- Adachi, Y. y H. Sugie, "Effects of Mixing Rules on Phase Equilibrium Calculations", *Fluid Phase Equilib.*, 24, 353 (1986)
- Brennecke, J.F. y C.A. Eckert, "Phase Equilibria for Supercritical Fluid Process Design", *AIChE J.*, 35(9), 1409-1427 (1989)
- Cooper,T.H., J.A. Guzinski, C. Fisher, "Improved high-performance liquid chromatography method for the determination of major capsaicinoids in capsicum oleoresins", *J. Agric. Food Chem.*, 38: pp 2253(1990)
- Huben, P., O.G. Vitzthum, "Fluid extraction of hops, spices and tobacco with supercritical gases", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17: pp 710(1978)
- Knez, Z. y R. Steinke, "Solubility of capsaicin in dense CO<sub>2</sub>", *J. of Supercritical Fluids*, 5, pp 281(1992)
- Kurihara, K., K. Tsuchigi, y K. Kojima, "Mixing Rule Containing Regular Solution and Residual Excess Free Energy", *J. Chem. Eng. Japan.*, 20, 227-231 (1987)
- Lemaitre, Ch. y J. Vidal, "High Pressure Polar Compounds Phase Equilibrium Calculations. Mixing Rules and Excess Properties", *Fluid Phase Equil.*, 42, 1-19 (1988)
- McHugh, M.A. y V.J. Kruckonis, *Supercritical Fluid Extraction* (2da ed.), Butterworth Pub., USA (1984)
- Nguyen, U., M. Anstee, D.A. Evans, *Proceedings of the 5th. Meeting on Supercritical Fluids*, Francia, 523, (1985)
- Peng, D.Y. y D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15(1), 59-64, (1976)
- Peusch, M., E. Müller-S., M. Petz, A. Müller , y E. Ankum, "Extraction of capsaicinoids from chillies (*Capsicum frutescens L.*) and paprika (*Capsicum annuum L.*) using supercritical fluids and organic solvents", *Z. Lebensm. u. Forsch. A.*, 204: pp 351(1997)
- Reilly, M., "Computer Programs for Chemical Engineering Education", Vol. 2, Sterling Swift, Texas,276-295 (1972)
- Shibata, S., y S.I. Sandier, "Critical evaluation of equationof state mixing rules for the prediction of hight-pressure phase equilibria", *Ind. Eng.Chem Res* 28, 12, 1883-1888 (1989)
- Skerget, M. y Z. Knez, "Solubility of binary Solid Mixture b-Carotene- Capsaicin in dense CO<sub>2</sub>", *J. Agric. Food Chem.*, 45: 2088-2099 (1997)
- Sorey, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203 (1972)
- Vafai, S., B. Drake, y R. Smith, "Solid Moles Volumes of Interest to Supercritical Extraction at 298 K: Atropine, Berberine Hydrochloride Hydrate, Brucine Dihydrate, Capsaicin, Ergolamine Tartrate Dihydrate, Naphthalene, Penicillin V, Piperine, Quinine, Strychnine, Theobromine, Theophylline, and Yohimbine Hydrochloride", *J. of Chem. and Eng. Data*, 38(1): pp 125(1993)
- Valderrama, J.O. "A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Nonpolar Fluids and Mixtures", *J. Chem. Eng. Japan.* 23(1), 67-91 (1990)
- Valderrama, J.O., P.F. Arce y M. Iglesias, "Modelado Riguroso del Equilibrio entre Fases para Procesos de Extracción Supercrítica", 4º Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos (CAIP'95), San José-Costa Rica, Nov. (1995)
- Valderrama, J.O., C. López y P.F. Arce, "Reglas de Mezcla en Ecuaciones de Estado Aplicadas a Mezclas que Contienen un Fluido Supercrítico", *Int. Tecnol.*, 11(2), 101-106 (2000)
- Valderrama, J.O., P.F. Arce y M. Aznar, "A Review on Mixing Rules in Cubic Equations of State for Mixtures Containing Supercritical Carbon Dioxide", enviado para publicación (2001a)
- Valderrama, J.O., D. Vargas, P. F. Arce and M. Aznar, "A General Non-Quadratic Mixing Rule and Its Application to Mixtures which Contain a Supercritical Fluid", 6º Congreso Mundial de Ingeniería Química, Melbourne-Australia, Septiembre (2001b)
- Vidal, J., "Equations of State - Reworking the Old Forms," *Fluid Phase Equil.*, 13, 15-33 (1993).
- Walas S.M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Pub., Storeham, MA-USA (1985).
- Wong, D.S. y Sandier, S. I., "A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State," *AIChE J.*, (38), 671-680, (1992)
- Yao J., Nair y M.G., Chandra A., "Supercritical carbon dioxide extraction of Scotch Bonnet (*Capsicum annuum*) and quantification of capsaicin and dihydrocapsaicin", *J. Agric. Food Chem.*, 42, pp 1303(1994)
- Zudkovich, D., y J. Joffe, "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State", *AIChE J.*, 16(1) 112-119 (1970)

**PREDICTION OF THE SOLUBILITY OF SOLIDS IN SUPERCRITICAL CO<sub>2</sub> WITH A QUADRATIC GENERALIZED MIXING RULE FOR CUBIC EQUATIONS OF STATE**

Pedro F. Arce<sup>1</sup>, Martín Aznar<sup>2</sup> and José O. Valderrama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, CP 6068, Campinas-SP, CEP 13081-970, Brasil

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena, Chile

**Abstract**

A new quadratic generalized mixing rule for cubic equations of state, based on the classical Van der Waals mixing rule, is proposed. This mixing rule, with the equations of state of Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong and Pastel-Teja-Valderrama, is used to correlate the solid-vapor equilibria in binary mixtures containing supercritical CO<sub>2</sub>, with experimental PTy data from literature. A systematic study is performed, with four formulations of the Van der Waals mixing rule, three formulations of the quadratic generalized mixing rule and the Wong-Sandler mixing rule. Results are presented for nineteen combinations of EOS + mixing rule.

**Cubic Equations of State.**

The general form for a mixture cubic equation of state can be written as:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + c(v - b)} \quad (1)$$

Equation (1) can be written in adimensional form in terms of the compressibility factor, Z:

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

$$Z = \frac{PV}{RT}, \quad A = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}, \quad C = \frac{cP}{RT} \quad (3)$$

Fugacity coefficients can be calculated from exact thermodynamic relationships and eq. (1):

$$\ln \phi_i = \frac{\frac{A}{2}}{\sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \left[ \frac{3BC_1 + 3CB_1 + CC_1 + BB_1}{4} \right] \ln \left[ \frac{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) - \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}}{Z + \left(\frac{B+C}{2}\right) + \sqrt{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2}} \right] - \ln(Z - B) + \frac{1}{4} \left[ \frac{Z(3BC_1 + 3CB_1 + CC_1 + BB_1) + (-B + C)(C\bar{B}_1 - B\bar{C}_1)}{BC + \left(\frac{B+C}{2}\right)^2} \right] \left[ \frac{1}{1 - \frac{1}{Z-B}} + \frac{1}{Z-B} \right] \quad (4)$$

$$A_1 = \frac{aP}{R^2T^2}, \quad B_1 = \frac{bP}{RT}, \quad C_1 = \frac{cP}{RT}, \quad \bar{A}_1 = \left( \frac{\partial nA}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_2}, \quad \bar{B}_1 = \left( \frac{\partial nB}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_2}, \quad \bar{C}_1 = \left( \frac{\partial nC}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_2} \quad (5)$$

Pure component parameters a<sub>i</sub>, b<sub>i</sub> and c<sub>i</sub> are calculated from the critical properties T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>, Z<sub>c</sub> and ϕ<sub>c</sub>, depending of the EOS. Mixture parameters a, b and c are calculated with mixing rules.

**Mixing Rules:**

The original formulation of VDW mixing rule (VDW0) regards the energy parameter a and the covolume b as quadratic and linear dependencies on concentration; another formulation, VDW1, introduce the binary interaction parameter, k<sub>ij</sub>, for the energy parameter; the formulation VDW2 considers the covolume b as a quadratic function of the composition, with a second binary interaction parameter, m<sub>ij</sub>; at last, the formulation VDW3 considers the third parameter c as a quadratic function of the composition, with a third binary interaction parameter, h<sub>ij</sub>.

$$\text{VDW0: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j}, \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (6)$$

$$\text{VDW1: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_i x_i b_i \quad (7)$$

$$\text{VDW2: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - m_{ij}) \quad (8)$$

$$\text{VDW3: } a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - m_{ij}) \quad c = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{c_i + c_j}{2} (1 - h_{ij}) \quad (9)$$

The binary interaction parameters in the VDW formulations are empirical, adjustable parameters. In this work, a new quadratic generalized (QG) mixing rule is proposed, retaining the form of the VDW2 and VDW3 formulations, but introducing a concentration-dependent binary parameter  $k_{ij}$ :

$$k_{ij} = x_i c_i + x_j c_j \quad (10)$$

Here,  $c_i$  and  $c_j$  are empirical parameters. The binary interaction parameters for the covolume,  $m_{ij}$ , end for the third parameter,  $h_{ij}$ , are additional adjustable parameters. This mixing rule can be considered as a general case, where the mixing rules by Panagiotopoulos and Reid (1988), Adachi and Sugie (1986), Sandoval et al. (1989) and Schwartzenruber and Renon (1989) are special cases. The model takes advantage of the good characteristics of the above mentioned models, allowing more flexibility for the correlation of the experimental data. The proposed rule can be reduced to anyone of these rules by a correct choice of parameters. For the parameter  $m_{ij}$  where "i" is supercritical CO<sub>2</sub> and "j" is solute, the following options can be considered:

1.  $m_{ij} = 0$  and  $m_{ji} = 0$
2.  $m_{ij} \neq 0$  and  $m_{ji} \neq 0$ , the term  $(1-m_{ij})$  multiplies the term of the higher molecular weight compound
3.  $m_{ij} \neq 0$  and  $m_{ji} = m_{ij}$ , the term  $(1-m_{ij})$  multiplies both the terms

Case 1, called *normal quadratic generalized mixing rule with two parameters*, QM2, is similar to VDW2 formulation; case 2, called *modified quadratic mixing rule with three parameters*, QM3, considers the asymmetry between CO<sub>2</sub> and organic solids, while case 3, called *normal quadratic generalized mixing rule with three parameters*, QM3, does not consider this asymmetry. It is important to point out that in all these cases,  $k_{ij}$  is not an adjustable parameter, but is given by eq. (10). As a comparison, the Wong-Sandler (1992) mixing rule with UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) for the excess Helmholtz free energy, is also used.

The parameters  $c_i$ ,  $c_j$ ,  $m_{ij}$  and  $h_{ij}$  were determined by regression of solid-vapor equilibrium data using the Marquardt method (Reilly, 1975) with an objective function, eq. (11), including the vapor phase concentration of the solute. The code was written considering the possibility of multiple solutions and, therefore, the search for optimal parameters was performed over a wide interval of feasible solutions, as described by Valderrama et al. (1999).

$$\text{OF} = \frac{1}{NP} \sum_i \left( \frac{|y_i^{\text{calc}} - y_i^{\text{exp}}|}{y_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (11)$$

#### Results and Discussion:

In this work, five complex supercritical binary systems containing solid natural products were selected for study. The experimental data were taken from literature as appears in Table 1. Table 2 shows the physical properties of the solids.

Table 1. Systems used and their main characteristics

System	CO <sub>2</sub> +	Temperature (K)	Reference
1	naphthalene	(A) 308.15, (B) 313.15, (C) 318.15	Mendes et al. (1995)
2	2,2-dimethylnaphthalene	(A) 308.00, (B) 318.00, (C) 328.00	Kumik et al. (1981)
3	2,6-dimethylnaphthalene	(A) 308.00, (B) 318.00, (C) 328.00	Kumik et al. (1981)
4	phenanthrene	(A) 318.00, (B) 328.00, (C) 338.00	Kumik et al. (1981)
5	anthracene	(A) 308.15, (B) 323.15, (C) 343.15	Johnston et al. (1982)

Calculations were performed using nineteen combinations of the SRK, PR and PTV EOS, the VDW, QG and WS/UNIQUAC mixing rules. The detailed combinations appear in Table 3.

Table 2. Properties of the solid natural products used in this study

Natural product	Formula	T <sub>c</sub> K	P <sub>c</sub> MPa	$\omega$	Z <sub>c</sub>	A <sup>*</sup>	B <sup>*</sup>	C <sup>*</sup>	V <sub>gas</sub> $10^3 \text{ m}^3/\text{mol}$
naphthalene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	748.35	3.99	0.3020	0.2650	16.143	3992.0	-71.29	109.67
2,3 dimethylnaphthalene	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	785.00	3.18	0.4240	0.2520	14.044	4294.6	0.00	138.25
2,6 dimethylnaphthalene	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	777.00	3.18	0.4250	0.2560	14.413	4413.8	0.00	138.25
phenanthrene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	869.25	2.80	0.4949	0.2220	15.531	4397.20	-119.29	153.06
anthracene	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	873.00	2.90	0.4892	0.2215	17.870	2492.40	-25.13	143.12

\* constants for Antoine equation, in P<sup>\*</sup> = A<sup>\*</sup> · B<sup>\*</sup> / (C<sup>\*</sup> + T)

Table 3. Equations of state and mixing rules used in this study

Model	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
EOS	PR	PR	PR	PTV	PTV	PTV	PTV	SRK	SRK	SRK
Mixing Rule	VDWB	VDW1	VDW2	VDW0	VDW1	VDW2	VDW3	QN2	QN3	QM3
Notation	PRV0	PRV1	PRV2	PTV0	PTV1	PTV2	PTV3	SRKQN2	SRKQN3	SRKQM3

Model	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX
EOS	PR	PR	PR	PTV	PTV	PTV	SRK	PR	PTV
Mixing Rule	QN2	QN3	QM3	QN2	QN3	QM3	WSU	WSU	WSU
Notation	PRQN2	PRQN3	PRQM3	PTVQN2	PTVQN3	PTVQM3	SRW	PRW	PTW

Tables 4, 5 and 6 shows the results obtained using VDW, QG and WS mixing rules, respectively.

Table 4. Mean deviations in vapor mole fraction for EOS + VDW mixing rule

Nº System	Model	PRV0 (I)	PRV1 (II)	PRV2 (III)	PTV0 (IV)	PTV1 (V)	PTV2 (VI)	PTV3 (VII)	
		% y <sub>1</sub>	% y <sub>2</sub>	% y <sub>1</sub>	% y <sub>2</sub>	% y <sub>1</sub>	% y <sub>2</sub>	% y <sub>1</sub>	
1	A	66.99 > 100	0.50	43.80	0.20	23.20	183.56 > 100	0.57	42.80
	B	82.15 > 100	0.70	49.10	0.30	25.30	54.93 > 100	0.70	48.40
	C	68.58 > 100	0.60	42.30	0.20	19.40	165.50 > 100	0.84	41.40
2	A	12.60 > 100	0.10	38.80	0.00	15.79	10.31 > 100	0.13	36.50
	B	17.29 > 100	0.10	43.90	0.00	17.70	15.58 > 100	0.18	42.50
	C	23.54 > 100	0.10	38.40	0.00	13.70	22.90 > 100	0.16	35.70
3	A	6.92 > 100	0.00	37.30	0.00	16.70	4.96 > 100	0.10	36.50
	B	10.40 > 100	0.10	37.40	0.00	9.39	5.75 > 100	0.10	35.50
	C	15.89 > 100	0.10	33.00	0.00	9.86	13.51 > 100	0.11	32.00
4	A	36.00 > 100	0.00	43.10	0.00	20.40	142.10 > 100	0.05	39.30
	B	44.29 > 100	0.00	42.60	0.00	12.20	53.41 > 100	0.06	39.00
	C	52.04 > 100	0.00	38.50	0.05	7.68	88.68 > 100	0.05	36.30
5	A	0.02 > 100	0.00	35.40	0.00	6.23	0.01 > 100	0.00	31.50
	B	0.08 > 100	0.00	47.20	0.00	17.79	0.05 > 100	0.00	45.50
	C	0.24 > 100	0.00	43.10	0.00	8.34	0.16 > 100	0.00	40.10
Average		28.10 > 100	0.20	40.80	0.00	15.10	28.50 > 100	0.10	39.00
									0.06 15.70
									0.07 13.40

Table 5. Mean deviations in vapor mole fraction for EOS + QG mixing rule

Nº System	Model	SRKQN2 (VIII)	SRKQN3 (IX)	SRKQM3 (X)	PRQN2 (XI)	PRQN3 (XII)	PRQM3 (XIII)	PTVQN2 (XIV)	PTVQN3 (XV)	PTVQM3 (XVI)	
		% y <sub>1</sub>	% y <sub>2</sub>	% y <sub>1</sub>							
1	A	0.00	4.90	0.00	2.60	0.00	4.00	0.10	3.30	0.00	1.40
	B	0.10	8.10	0.10	6.30	0.00	4.90	0.00	3.20	0.00	1.80
	C	0.10	8.80	0.10	6.50	0.10	6.40	0.00	3.20	0.10	4.50
2	A	0.05	8.00	0.00	5.80	0.00	2.90	0.10	19.0	0.00	6.80
	B	0.00	9.50	0.00	4.20	0.00	8.20	0.00	10.0	0.00	4.60
	C	0.00	4.60	0.00	2.20	0.00	3.90	0.00	3.50	0.00	4.50
3	A	0.00	5.60	0.00	7.80	0.00	5.80	0.00	14.0	0.00	5.40
	B	0.00	11.00	0.00	5.70	0.00	5.50	0.00	10.0	0.00	5.40
	C	0.10	16.00	0.00	8.30	0.00	7.30	0.00	9.50	0.00	5.00
4	A	0.00	23.50	0.00	9.80	0.00	3.30	0.00	7.20	0.00	8.50
	B	0.00	11.00	0.00	5.40	0.00	7.40	0.00	9.10	0.00	8.80
	C	0.00	9.40	0.00	9.40	0.00	14.0	0.00	6.50	0.00	7.50
5	A	0.00	12.00	0.00	12.00	0.00	6.10	0.00	10.0	0.00	7.10
	B	0.00	26.00	0.00	15.00	0.00	30.00	0.00	16.0	0.00	17.00
	C	0.00	30.00	0.00	19.00	0.00	10.0	0.00	14.0	0.00	7.70
Average		0.00	17.00	0.00	7.50	0.00	5.90	0.00	7.00	0.00	5.60

Table 6. Mean deviations in vapor mole fraction for EOS + Wong-Sandler mixing rule.

Nº	System	Model					
		SRW (XVII)	PRW (XVIII)	PTVW (XIX)	% y <sub>1</sub>	% y <sub>2</sub>	% y <sub>1</sub>
1	A	0.01	1.25	0.00	1.12	0.00	0.98
	B	0.00	1.52	0.00	1.26	0.00	1.05
	C	0.01	2.35	0.01	1.89	0.01	1.51
2	A	0.01	2.53	0.01	2.28	0.01	2.35
	B	0.02	7.07	0.01	5.34	0.01	4.33
	C	0.02	2.89	0.02	4.32	0.03	3.87
3	A	0.02	5.57	0.02	5.46	0.02	5.38
	B	0.03	6.43	0.02	4.01	0.01	3.12
	C	0.07	15.89	0.04	5.61	0.02	4.21
4	A	0.01	7.91	0.01	7.33	0.01	6.27
	B	0.00	8.31	0.01	5.55	0.01	3.36
	C	0.00	8.31	0.00	7.11	0.00	6.33
5	A	0.00	6.63	0.00	5.94	0.00	5.24
	B	0.00	15.81	0.00	16.20	0.00	19.10
	C	0.00	9.24	0.00	8.38	0.00	7.13
Average		0.01	6.80	0.00	5.40	0.00	4.90

The results are analyzed in terms of mean deviations in the vapor phase composition of the solute, since the deviations for the CO<sub>2</sub> are always below 0.05%, except for the VDW1 mixing rule. As expected, the best results are obtained with the Wong-Sandler mixing rule, that presents average mean deviations between 4.9 and 6.8%. For the classical rules, the VDW1 rule shows the highest deviations, > 100%, because this case does not use any binary parameter. The VDW1 model shows a much better performance, with mean deviations lower than 40%. With the VDW2 option, the deviations are below 15%, and finally, for the PTV EOS only, the VDW3 formulation shows the lowest deviations, below 13.5%. For the QG mixing rules, where k<sub>b</sub> is composition-dependent, the results are much better, with deviations between 5 and 7%.

#### Conclusion:

Solid-vapor equilibrium data for five complex binary mixtures of CO<sub>2</sub> + natural products have been correlated by nineteen combinations of the SRK, PR and PTV cubic EOS with the VDW, OG and WS mixing rules. From the comparison among the VDW mixing rules, is easy to see that the inclusion of a binary interaction parameter for the covolume b (and, for the PTV EOS, of another binary parameter for the third constant c) is important for the prediction of high-pressure solid-vapor equilibrium. The dependence on composition of the binary interaction parameter k<sub>b</sub>, the QG mixing rule, improves the precision of calculations. The best results were obtained with the WS mixing rule. All the cubic EOS yield similar results when used with the QG and WS mixing rules.

#### References:

- Abrams, D.S. and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21 (1975), 116-128.
- Adachi, Y. and H. Sugie, *Fluid Phase Equil.*, 28 (1986), 103-118.
- Johnston, K.P., D.H. Zager and C.E. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 21 (1982), 191-197.
- Kurnik, R.T., S.J. Hoile and R.C. Reid, *J. Chem. Eng. Data*, 26 (1981), 47-51.
- Mendes, E.L., J.P. Coelho, H.L. Fernandes, I.J. Marucho, J.M.S. Cabral, J.M. Novais and A.F. Pateira, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62 (1985), 53-99.
- Panagiotopoulos, A.Z. and R.C. Reid, *ACS Symposium Series*, 300 (1989), 571-582.
- Patel, N.C. and A.S. Teja, *Chem. Eng. Sci.*, 37 (1982), 463-473.
- Peng, D.Y. and D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976), 59-64.
- Redlich, O. and J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, 44 (1949), 233-244.
- Reilly, M., *Computer Programs for Chemical Engineering Education*, Sterling Swift, Manchaca, 1972.
- Sandoval, R., G. Wilczek-Vera and J.H. Vera, *Fluid Phase Equil.*, 52 (1989), 119-126.
- Schwarzenzuber, J. and H. Renon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989), 1049-1055.
- Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972), 1197-1203.
- Valderrama, J.O., *J. Chem. Eng. Japan*, 23 (1990), 87-91.
- Valderrama, J.O., P.F. Arce and A.A. Ibrahim, *Can. J. Chem. Eng.*, 77 (1990), 1239-1243.
- Wong, D.S. and S.I. Sandler, *AIChE J.*, 38 (1992), 671-680.

## **SIMULACION DE UNA PLANTA DE EXTRACCION SUPERCRITICA USANDO EL SIMULADOR DE PROCESOS CHEMCAD**

P. F. Arce y M. Aznar, M. Mori (1), J.O. Valderrama (2,3)

(1) Laboratorio de Equilibrio de Fases, Facultad de Engenharia Química, Universidade Estadual de

Campinas C.P. 6066, Campinas-SP, CEP 13081-970, Brasil

(2) Facultad de Ingeniería, Universidad de La Serena, Casilla 554, La Serena, Chile

(3) Centro de Información Tecnológica (CIT), Casilla 724, La Serena - Chile

### **Resumen**

Se presenta la implementación y simulación de un proceso de extracción supercrítica, usando un simulador comercial. Se han usado dos modelos termodinámicos para simular la planta y se han comparado algunos resultados con valores de la literatura. Se ha considerado la extracción de acetona del sistema acetona+agua y la extracción de  $\alpha$ -pineno del sistema  $\alpha$ -pineno+agua. Los resultados muestran que el diagrama propuesto y las suposiciones involucradas en la simulación son acertadas y que ChemCAD representa una poderosa herramienta de estudio y análisis.

### **Introducción**

Se han realizado estudios en la última década sobre posibles aplicaciones industriales de los procesos de extracción con fluidos supercríticos, los cuales ofrecen algunas ventajas sobre los clásicos métodos de separación con extracción de solventes o por destilación, particularmente en las áreas de la industria alimenticia (café descafeinado), en la industria de la química fina, la industria de los cosméticos (extracción de aromas y fragancias), en la industria cervecera (extracto de lupulina a partir de frutos de lúpulo) y en la industria del petróleo (purificación de combustibles). Tales estudios son normalmente llevados a cabo experimentalmente en plantas piloto (Cesar et al., 1989), aunque algunos de ellos ya se han puesto en marcha a escala industrial.

En la extracción supercrítica, la extracción se hace usando gases en condiciones de presión y temperatura tales que presentan características similares a las de los líquidos, lo que les confiere especiales propiedades extractantes. Existen dos características fundamentales de la extracción supercrítica que las diferencian de otros procesos de extracción, la elevada densidad del solvente gaseoso (del orden de la del líquido); y su elevada compresibilidad (o sea la elevada variación de la densidad del solvente con cambios en la presión).

Esta particular variación de la densidad del solvente ofrece una interesante alternativa a la tradicional extracción con líquidos (líquido-líquido o sólido-líquido), ya que sólo variando las condiciones de presión y temperatura se puede realizar una extracción selectiva y eficiente de cualquier sustancia con el mismo extractante. Usando un extractante adecuado (como el CO<sub>2</sub> para sustancias de uso alimenticio o farmacéutico), la sustancia a ser extraída no es contaminada por ningún elemento extraño y no pierde en absoluto sus buenas cualidades. Además, el dióxido de carbono, producido en cantidades controladas, es aceptable del punto de vista ambiental y puede ser eliminado totalmente del extracto obtenido. Hay otros procesos para los que otros extractantes pueden ser igualmente interesantes (Velderrama, 1997).

Las características del CO<sub>2</sub> como extractante de productos naturales fueron estudiadas por Stahl y Quirin (1983). A su vez, Schmitt y Reid (1986) analizaron el efecto de cosolventes o agentes de arrastre para mejorar la extracción por fluidos supercríticos no-polares como el CO<sub>2</sub>. Más recientemente, Robertson y Lester (1996), MacNaughton et al. (1996), Roy et al. (1996), Papilloud et al. (1996) y Brooks et al. (1996) presentaron resultados experimentales sobre extracción de aceites esenciales, de drogas y de herbicidas. Black (1995) ha analizado los aspectos ambientales del CO<sub>2</sub> como extractante supercrítico.

Las principales desventajas de la extracción supercrítica radican en el moderado poder solvente de estos fluidos y a las altas presiones de operación (en especial con el CO<sub>2</sub>), desventajas que son ampliamente superadas por las ventajas comparativas del proceso. Por otro lado, los métodos de modelado, análisis y diseño de procesos no han alcanzado aún un desarrollo suficiente que permitan la predicción de condiciones óptimas de operación y la selección de extractantes alternativos adecuados.

#### ChemCAD IV

El programa ChemCAD IV (Chemstations, 1998) es un simulador de procesos en estado estacionario de alto nivel y aplicable a muchos procesos industriales. ChemCAD IV, al igual que otros simuladores comerciales, incluye una serie de opciones termodinámicas para las muchas y distintas aplicaciones para las que está diseñado un simulador.

El programa incluye 36 opciones para el cálculo de equilibrio entre fases, además de otras 42 opciones para propiedades. También cuenta con un sistema experto, para realizar la mejor selección del modelo. Es decir, ayuda al usuario a seleccionar el mejor modelo termodinámico para una determinada aplicación. Este sistema experto basa la selección en el tipo de componentes involucrados en el proceso y en las condiciones de operación del proceso. Aun así, debe tomarse las precauciones debidas, ya que hay casos en que el sistema experto falla completamente. (Valderrama, 1995).

#### Procesos de Extracción Supercrítica

Para la utilización de simuladores, la selección de los métodos de cálculo de las propiedades de las sustancias es uno de los aspectos más importantes. En la simulación de la planta de extracción con fluidos supercríticos fue necesario el uso de un modelo termodinámico. El modelo seleccionado, que ofreció mayores ventajas, en lo que a alcanzar la convergencia se refiere, fue la ecuación de estado de Peng-Robinson (Peng y Robinson, 1976). Esta selección fue hecha tomando en cuenta los sistemas estudiados, así como el tiempo de computación y el alcance de la convergencia. Por otro lado, las variables que causan más impacto en la simulación y funcionamiento de los procesos de extracción con fluidos supercríticos son: la presión, la temperatura, el número de etapas del extractor, la velocidad de flujo del solvente reciclado, la relación de reflujo y el número de etapas en la columna de destilación (Ramchandran et al., 1992).

El diagrama de flujo para la simulación de un proceso de extracción con fluidos supercríticos aparece en la figura 1, y está formado por un extractor, modelado tomando como base un separador flash líquido-vapor, con la corriente diluida del soluto a extraer entrando en forma continua por la parte superior del extractor y el CO<sub>2</sub> supercrítico por el fondo. A medida que el CO<sub>2</sub> fluye por dentro del extractor, disuelve preferencialmente el soluto (extracto), dejando al solvente líquido en el refinado con trazas del soluto. Después que el extracto abandona el extractor, la corriente es expandida a través de una válvula para luego pasar a un equipo de separación (columna de destilación), donde el soluto es concentrado en el fondo, mientras que por el topo, en forma de destilado, se tiene CO<sub>2</sub> casi puro. La corriente de CO<sub>2</sub> se comprime, se mezcla con CO<sub>2</sub> fresco y luego es reciclado al extractor (Cygnarowicz y Seiden, 1989). El diagrama de flujo usado es el que generalmente se utiliza en este tipo de simulaciones.

#### Resultados y Discusión

A través de varias simulaciones, se logró conseguir la convergencia para cada sistema dado. Los resultados finales aparecen en las tablas 1 y 2. La tabla 1 muestra los resultados obtenidos usando la ecuación de estado de Peng-Robinson, así como también la ecuación de estado PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) para un sistema relativamente sencillo, acetona-CO<sub>2</sub>-agua. Se ha usado esta última ecuación, debido a que el ChemCAD IV sugiere usarla en el caso de fluidos de alta presión.

En la tabla 2 se detallan los resultados obtenidos usando las dos ecuaciones de estado anteriormente mencionadas, para un sistema más complicado, en el que aparece una sustancia de elevado peso molecular, el  $\alpha$ -pineno.

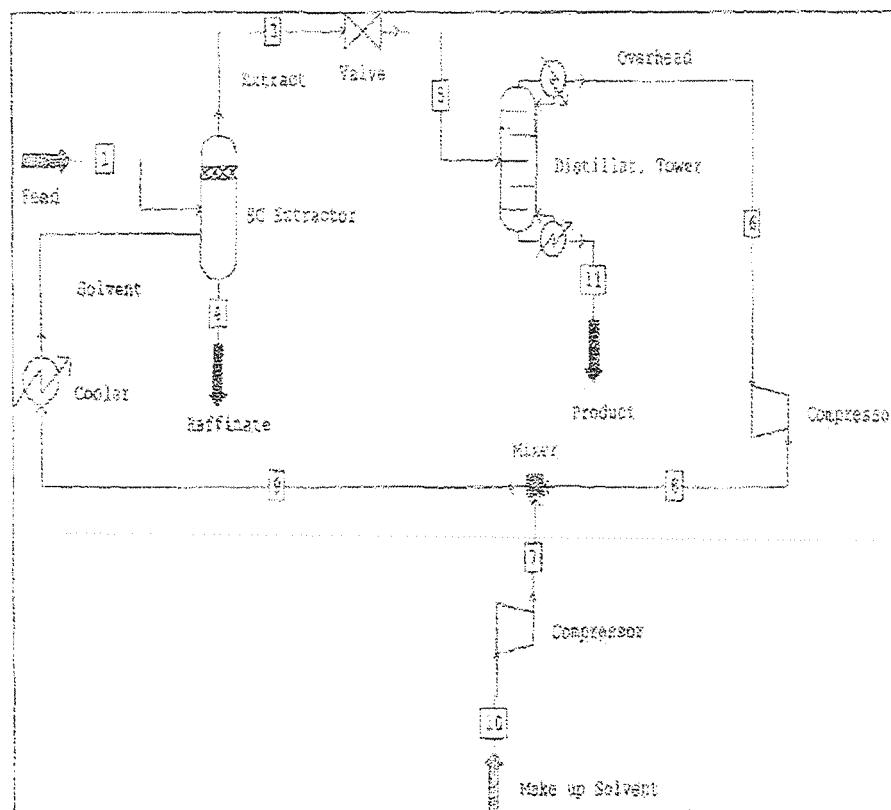


Figura 1. Diagrama de flujo para la simulación de una planta de extracción con fluidos supercríticos, generado por el ChemCAD IV

Tabla 1. Sistema acetona-CO<sub>2</sub>-agua, flujos en kmol/h

	Peng-Robinson		PRSK		Cygnarowicz y Seider (1989)	
	Refinado	Producto	Refinado	Producto	Refinado	Producto
Acetona	0.0000	9.9992	3.2484	6.7502	0.2000	9.8000
CO <sub>2</sub>	0.0617	20.4506	2.7921	27.2596	1.9800	28.130
Agua	87.577	2.416	89.819	0.381	88.760	1.230

Tabla 2. Sistema  $\alpha$ -pineno-CO<sub>2</sub>-agua, flujos en lb/mol/h

	Peng-Robinson	PRSK	Johnston y Penninger (1989)			
	Refinado	Producto	Refinado	Producto	Refinado	Producto
$\alpha$ -Pineno	0.0000	15.147	2.8541	18.255	0.5202	18.520
CO <sub>2</sub>	0.0660	13.990	1.0520	18.210	2.3854	14.355
Aqua	94.510	0.6963	92.325	0.3511	91.356	1.0214

### Conclusiones

El trabajo presentado muestra la versatilidad de un simulador comercial como ChemCAD IV para la simulación, análisis y estudio de procesos en los que está involucrado un fluido supercrítico como el dióxido de carbono. El diagrama propuesto y las suposiciones involucradas en la simulación resultan ser adecuadas para los fines de simulación.

### Referencias

- Black H., Supercritical Carbon Dioxide: The Greener Solvent. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996).
- Brooks M.W., G. Roy, P.C. Uden y P. Vitum, The Extraction and Determination of Azadirachtin from Soil and Insects by Supercritical Fluid Extraction, *J. of Test. Eval.*, 24 (1996), 149-153.
- Cesar G., M. Fermejira, I. Kikic y M. Polcastro, A Computer Program for the Dynamic Simulation of a Semi-batch Supercritical Fluid Extraction Process, *Comput. Chem. Engng.*, 13 (1989), 1175-1181.
- Chemstations, ChemCAD IV, A Process Flowsheet Simulator, Chemstations, Inc., Houston-TX (1998).
- Cygnarowicz M.L. y W.D. Seider, Effect of Retrograde Solubility on the Design Optimization of Supercritical Extraction Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989), 1497-1503.
- Johnston K.P. y J.M. Penninger, *Supercritical Fluid Science and Technology*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1989.
- MacNaughton S.J., I. Kikic, N.R. Foster, P. Alessi, A. Contesi e I. Colombo, Solubility of Anti-Inflammatory Drugs in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Chem. Eng. Data*, 41 (1996), 1083-1086.
- Papiloud S., W. Haerdi, S. Chiron y D. Barcelo, Supercritical Fluid Extraction of Atrazine and Polar Metabolites from Sediments followed by Confirmation with LC-MS, *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996).
- Peng, D.Y. y D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976), 58-64.
- Ramchandran S., J.B. Riggs, H.R. Heichelheim, A.F. Seibert y J.R. Fair, Dynamic Simulation of a Supercritical Fluid Extraction Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992), 281-290.
- Robertson A.M. y J.N. Lester, Recovery of s-Triazine Herbicides and Associated Breakdown Products from Granular Activated Carbon using Supercritical Fluid Extraction, *Water Environ. Res.*, 57 (1995).
- Roy B.C., M. Goto, A. Kodoma y T. Hirose, Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Essential Oils and Cuticular Waxes from Peppermint Leaves, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 67 (1996).
- Schmitt W.J. y R.C. Reid, Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diversed Supercritical Fluids, *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1986), 204-208.
- Stahl E. y K.W. Quirin, Dense Gas Extraction on a Laboratory Scale. A Survey of Recent Results. *Fluid Phase Equilibria*, 8 (1982), 93-103.
- Valderrama J.O., Selección de Opciones Termodinámicas para la Simulación de Procesos Industriales, *IV Simposio Latinoamericano sobre Propiedades de Fluidos y Equilibrio de Fases para el Diseño de Procesos Químicos, EQUIFASE'96*, Carecas (1995).
- Valderrama, J.O. y A.S. Rojas "Equilibrio entre fases en Sistemas que Contienen Fluidos Supercríticos usando el Simulador Comercial Chemcad III", *Información tecnológica*, 10(1), (1999).

## Reglas de Mezcla No-Cuadráticas en la Ecuación de Estado de Peng y Robinson Aplicadas a Mezclas conteniendo Dióxido de Carbono Supercrítico

José O. Valderrama<sup>1,2</sup>, Alexis A. Silva<sup>2</sup> y Pedro F. Arce<sup>3</sup>

(1) Fac. de Ingeniería, Depto. de Ing. Mecánica, Univ. de La Serena, Casilla 554, La Serena-Chile

(2) Centro de Información Tecnológica, Monseñor Subercaseaux 667, Casilla 724, La Serena-Chile

(3) Univ. Estatal de Campinas, Fac. Ing. Química, Casilla 6066, Campinas, SP 13081-970-Brasil

### Resumen

La popular ecuación de estado de Peng y Robinson ha sido aplicada para correlacionar las propiedades de equilibrio líquido+vapor en mezclas binarias que contienen dióxido de carbono supercrítico. Se incluyen las clásicas reglas de mezcla de van der Waals y una regla generalizada propuesta por los autores (Valderrama et al., 2000). Datos experimentales obtenidos de la literatura para cuatro mezclas han sido seleccionados para análisis. Los necesarios parámetros de interacción requeridos por las reglas de mezcla han sido determinados mediante la minimización de los errores entre los valores de la concentración experimental y la predicha por el modelo para la concentración del soluto en la fase gas. El trabajo permite concluir sobre las ventajas, desventajas y la exactitud esperada cuando se usan ecuaciones de estado cúbicas como la de Peng y Robinson. Los resultados permiten también aclarar algunos conceptos erróneos comúnmente presentados en la literatura respecto a la exactitud de este tipo de ecuación de estado cuando se aplica a sistemas altamente asimétricos como los encontrados en procesos de extracción supercrítica.

### Abstract

The popular equation of state of Peng and Robinson has been applied to correlate the liquid+vapor equilibrium in binary mixtures containing supercritical carbon dioxide. The classical van der Waals mixing rules and a general mixing rule proposed by the authors (Valderrama et al., 2000), have been used. Experimental data obtained from the literature for four mixtures have been selected for analysis. The necessary interaction parameters have been determined by minimizing the deviations between the experimental concentration and that predicted by the model for the solute concentration in the gas phase. This work allows concluding on the advantages, disadvantages and the expected accuracy when cubic equations of state such as that of Peng and Robinson are used. The results also allow to clarify some misleading arguments usually found in the literature with respect to the accuracy of these cubic equations when are applied to highly asymmetric mixtures such as those found in supercritical extraction processes.

**Keywords:** *equations of state, supercritical fluids, vapor-liquid equilibrium, mixing rules*

## Introducción

El método más común usado para correlacionar y predecir las propiedades de equilibrio entre fases es el uso de ecuaciones de estado (EdE). La ecuación de Peng y Robinson (PR, 1976), es sin duda una de las ecuaciones más ampliamente usadas en la academia y la industria. Además, prácticamente todos los simuladores comerciales disponibles hoy en día incluyen esta ecuación entre el selecto grupo de modelos incorporados a los simuladores. Esta EdE y otras más sofisticadas pero del mismo tipo, como son las de Patel y Teja (Patel y Teja, 1982), y la ecuación generalizada PTV propuesta por uno de los autores (Valderrama, 1990), entre otras, han probado combinar la simplicidad y exactitud requerida para la correlación y predicción de propiedades volumétricas y termodinámicas de fluidos (Wilson, 1966; Mihajlov et al., 1981; Trebble y Bishnoi, 1986; Valderrama y Rojas, 1999).

La ecuación PR puede ser escrita como:

$$P = \frac{RT}{V - b} + \frac{a_c \alpha(Tr)}{V(V + b) + c(V - b)} \quad (1)$$

Para la ecuación SRK  $c=0$  y para la PR  $c=b$ . Además,  $a_c$  y  $\alpha(Tr)$  son diferentes para cada ecuación, como se detalla más adelante. Los parámetros  $a$  y  $b$  para sustancias puras son determinados a partir de las propiedades críticas y del factor acéntrico. Para mezclas, los parámetros  $a$  y  $b$  dependen también de la concentración, dependencia expresada a través de las llamadas "reglas de mezcla".

Durante el período 1970 a 1980, la mayoría de las aplicaciones de EdE a mezclas consideraba el uso de las clásicas reglas de mezcla de van der Waals (VdW). Zudkevitch y Joffe (1970), sugirieron introducir un parámetro de interacción binario en la regla de mezcla para la constante de fuerza "a", parámetro usualmente determinado a partir de datos experimentales PTxy de mezclas binarias. Se ha reconocido, sin embargo, que aún con el uso de dicho parámetro de interacción las reglas de mezcla de van der

Waals dan buenos resultados solo para mezclas simples (Adachi y Sugie, 1985; Trebble, 1988; Shibata y Sandler, 1989). Durante los últimos 30 años se han hecho esfuerzos para extender la aplicabilidad de las EdE cúbicas a la representación del equilibrio entre fases en muchas mezclas industrialmente importantes. Las diferentes aproximaciones presentadas en la literatura incluyen el uso de múltiples parámetros de interacción en las reglas de mezcla (Kwak y Mansoori, 1986; Trebble y Bishnoi, 1988), la introducción del concepto de composición local (Heyen, 1983), la conexión entre modelos para la energía libre de Gibbs de exceso y las EdE (Huron y Vidal, 1979), y el uso de reglas de mezcla no-cuadráticas (Panagiotopoulos y Reid, 1985; Stryjek y Vera, 1986; Adachi y Sugie, 1986).

Las ecuaciones SRK y PR han sido consideradas en muchas aplicaciones, incluyendo mezclas simples, polares y asimétricas, y en todos los intervalos de presión y temperatura encontrados en procesos en ingeniería. En particular, existen numerosas publicaciones sobre aplicaciones de estas ecuaciones a mezclas conteniendo dióxido de carbono supercrítico.

## Reglas de Mezcla para SRK y PR

Como se expresó más arriba, las reglas de mezcla clásicas de VdW han sido usadas en el pasado en la mayoría de las aplicaciones. Estas reglas de mezcla se pueden expresar como:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_{ij} \quad (2)$$

Usualmente, se ha usado la media geométrica para expresar la constante de fuerza  $a_{ij}$ , mientras que se ha usado la media aritmética para la constante de volumen  $b_{ij}$ .

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (3)$$

En muchas aplicaciones se han introducido parámetros de interacción para los

parámetros  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  para mejorar la correlación de datos de equilibrio entre fases. Esto se ha hecho como sigue:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - \beta_{ij}) \quad (4)$$

Estas modificaciones mantienen la forma cuadrática de las reglas de mezcla y la dependencia cuadrática del segundo coeficiente virial con la concentración.

Las reglas de mezcla cuadráticas (ecn. 2), son usualmente suficientes para describir y correlacionar sistemas simples. Para mejorar la correlación en sistemas complejos, asimétricos y a alta presión, se ha sugerido introducir parámetros de interacción dependientes de la concentración, método que ha dado origen a las llamadas reglas de mezcla no-cuadráticas. Panagiotopoulos y Reid (1985), introdujeron el siguiente modelo:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij} + (k_{ij} - k_{ji}) x_i) \quad (5)$$

$$\text{con } k_{ij} \neq k_{ji} \quad (6)$$

Expresiones similares a la de Panagiotopoulos y Reid han sido presentadas por Adachi y Sugie (1986) y por Sandoval et al. (1989). Las reglas clásicas cuadráticas y no cuadráticas pueden ser resumidas en una expresión general denominada "regla de mezcla general no-cuadrática" (Arce et al., 2001).

$$k_{ij} = \delta_{ij} x_i + \delta_{ji} x_j \quad (7)$$

Aquí  $\delta_{ij}$  y  $\delta_{ji}$  son dos parámetros que deben ser calculados a partir de datos experimentales de equilibrio entre fases (datos PTxy).

Otra forma atractiva para desarrollar mejores reglas de mezcla ha sido la combinación entre EdE y modelos para la energía libre de Gibbs de exceso. Existen dos grupos principales de este tipo de modelos. En el primero, la relación entre EdE y el modelo para la energía libre de Gibbs de exceso se hace a presión infinita (Huron y Vidal, 1979; Wong y Sandler, 1992). En una segunda aproximación, la relación entre EdE y el modelo para la energía

libre de Gibbs de exceso se hace a presión baja o cero (Dahl y Michelsen, 1990; Holderbaum y Gmehling, 1991). Una buena descripción de estos métodos es dada por Orbey y Sandler (1998).

#### EoS y las Reglas de Mezcla

La ecuación PR para mezclas puede ser escrita como:

$$P = RT / (V - b_m) - a_m / [V(V + b_m) + c_m(V - b_m)] \quad (8)$$

#### La ecuación SRK

$$\begin{aligned} a_C &= 0.42748 (R^2 T_C^2 / P_C) \\ b &= 0.08664 (R T_C / P_C) \\ c &= 0 \\ \alpha(\text{Tr})^{0.5} &= [1 + m_{\text{SRK}}(1 - T_f^{0.5})]^2 \\ m_{\text{SRK}} &= 0.46283 + 3.58230 \omega + 8.19417 \omega^2 \end{aligned} \quad (9)$$

#### La ecuación PR

$$\begin{aligned} a_C &= 0.457235 (R^2 T_C^2 / P_C) \\ b &= 0.077796 (R T_C / P_C) \\ c &= b \\ \alpha(\text{Tr})^{0.5} &= [1 + m_{\text{PR}}(1 - T_f^{0.5})] \\ m_{\text{PR}} &= 0.37646 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \end{aligned} \quad (10)$$

#### Reglas de Mezcla 1 (C1P)

$$\begin{aligned} a_m &= \sum x_i x_j a_{ij} \\ b_m &= \sum x_i x_j b_{ij} \\ a_{ij} &= (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \\ b_{ij} &= [(b_i + b_j)/2] \end{aligned} \quad (11)$$

#### Reglas de Mezcla 2 (NC2)

$$\begin{aligned} a_m &= \sum x_i x_j a_{ij} \\ b_m &= \sum x_i x_j b_{ij} \\ a_{ij} &= (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij} x_{ij} + \delta_{ji} x_{ji}) \\ b_{ij} &= [(b_i + b_j)/2] \end{aligned} \quad (12)$$

Reglas de Mezcla 3 (NC3)

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} (1 - \beta_{ij}) \quad \text{con} \quad \beta_{ij} = \beta_{ji} \quad (13)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij} x_{ij} + \delta_{ji} x_{ji})$$

Reglas de Mezcla 3M (NC3M)

$$a_m = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (14)$$

$$b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij} (1 - \beta_{ij})$$

con  $\beta_{ij} \neq 0$  sólo para el solvente

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - \delta_{ij} x_{ij} + \delta_{ji} x_{ji})$$

**Aplicaciones**

Se han aplicado las ecuaciones SRK y PR con las diferentes reglas de mezcla a diez mezclas binarias conteniendo dióxido de carbono supercrítico. Las propiedades de los componentes incluidos en las mezclas estudiadas y los datos PTxy de las mezclas binarias fueron obtenidos de la literatura, como se indica en las Tablas 1 y 2. En la Tabla 2, M es el peso molecular, T<sub>b</sub> es la temperatura de ebullición normal, T<sub>c</sub> es la temperatura crítica, P<sub>c</sub> es la presión crítica,  $\omega$  es el factor acéntrico, y Z<sub>c</sub> es el factor de compresibilidad crítica. Los datos fueron obtenidos de Daubert et al. (1996) y Chemstations (2000). En la Tabla 3 se indican los intervalos de presión, temperatura y concentración para los datos usados.

**Resultados y Discusión**

Los resultados de las aplicaciones SRK y PR y las reglas de mezcla son presentados en las Tablas 3 y 4. Los resultados son presentados como las desviaciones dadas por los diferentes modelos para predecir la presión (%DP) y la concentración del soluto en la fase gas (%Dy<sub>2</sub>). La tabla 4 presenta los resultados para la ecuación PR usando la regla de mezcla no-cuadrática general con dos y tres parámetros. Se debe observar la sustancial mejora que se logra con la regla no-cuadrática

general de 3 parámetros modificada. Esta es aquella en que el parámetro de interacción  $\beta_{ij}$  solo afecta al solvente.

Se debe notar que las desviaciones para la concentración de soluto en la fase gas son altas, como son usualmente informadas en la literatura. Yakoumis et al. (1996), por ejemplo presentaron errores absolutos del orden de 0.001 para la concentración del soluto en la fase gas. Considerando que las concentraciones del soluto en la fase gas son también del orden de 0.001, los errores informados por estos autores corresponden a desviaciones porcentuales del orden del 130%. Zou et al. (1990), presentó valores similares, mientras Coniglio (1995) y Gamse (2000) presentaron resultados con desviaciones mayores a 200%. Para todos estos casos, y para los sistemas considerados en este estudio, la desviación en la correlación de la concentración del solvente (dióxido de carbono), en la fase gas es menor de 1%.

Sin embargo, en procesos de extracción supercrítica el principal interés es en la concentración del soluto en la fase gas. Por lo tanto, el uso de la concentración del solvente para representar la bondad de un modelo de correlación como los usados en este trabajo es una forma engañosa de presentar los resultados.

**Conclusiones**

Sobre la base del estudio y los resultados encontrados, se pueden presentar las siguientes cuatro conclusiones generales.

1.- La concentración del soluto en la fase gas en un sistema gas+líquido es predicha con altos errores, a veces inaceptables para cálculos en ingeniería.

2.- La concentración del solvente en la fase gas puede ser correlacionada con excelente aproximación (errores menores al 1%), con cualquiera de las ecuaciones y con las simples reglas de VdW.

3.- Considerando que la variable de mayor interés en procesos de extracción supercrítica es la concentración del soluto en la fase gas,

esta es la variable que debe ser considerada en el análisis de la exactitud de una EdE y sus respectivas reglas de mezcla.

4.- A menos que se introduzcan tres o más parámetros de interacción, las ecuaciones cúbicas tradicionales como la SRK y la PR no son recomendables para representar el equilibrio entre fases en sistemas conteniendo dióxido de carbono supercrítico. Esto es una conclusión clara y precisa, a pesar de resultados de la literatura que son confusos a este respecto.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo prestado por la Dirección de Investigación de la Universidad de La Serena a través del proyecto DIULS 220-2-31, por Fundación Andes de Chile a través de un proyecto trinacional y por el Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica de Chile (CONICYT), a través del proyecto FONDECYT 1000031.

### Referencias

- Adachi, Y., B.C.Y. Lu, y H. Sugie, "Development of van der Waals type of Equations of State." J. Chem. Eng. Japan, 18 (1), 20-25 (1985).
- Adachi, Y. y H. Sugie, "A New Mixing Rule. Modified Conventional Mixing Rule", Fluid Phase Equil., 23, 103-118 (1986).
- Araújo, M.E. y M.A. Meireles, "Improving phase equilibrium calculation with the PR EoS for fats oil related compounds /supercritical CO<sub>2</sub> systems", Fluid Phase Equil., 169, 49-69 (2000).
- Arce, P.F., M. Aznar y J.O. Valderrama, "Prediction of the Solubility of Solids in Supercritical CO<sub>2</sub> with a Non-Quadratic Generalized Mixing Rule in Cubic EoS". 5º Congreso CAIP, Brasil, Octubre (2001).
- Chemstations "ChemCAD, User Guide", Chemstations Inc. Houston, TX-USA, (2000).
- Chrischoov, A. A., K. Schaber y K. Stephan, "Phase Equilibria with Supercritical Carbon Dioxide for the Enzymatic Production of an Enantiopure Pyrethroid Component, Part 1. Binary Systems." J. Chem. Eng. Data, 42, 551-557 (1997).
- Coniglio, L., K. Knudsen y R. Gani, "Model Prediction of Supercritical Fluid-Liquid Equilibria for Carbon Dioxide and Fish Oil Related Compound", Ind. Eng. Chem. Res., 34, 2473-2484 (1995).
- Dahl, S. y M.L. Michelsen, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium with an UNIFAC based Equation of State". AIChE J., 36, 1829-1836 (1990).
- Daubert, T. E., R.D. Danner, H.M. Sibul y C.C. Stebbins, "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals", Taylor & Francis, USA, (1996).
- Gamse, T. y R. Marr, "High-Pressure Equilibria of the Binary Systems Carvone-Carbon Dioxide at 30, 40, 50°C", Fluid Phase Equil., 171, 165-174 (2000).
- Heyen G., "A Cubic Equation of State with Extended Range of Application." 2nd World Congress of Chem. Eng., Canada, Oct. 4-9 (1981).
- Holderbaum, T. y J. Gmehling, "PRSK : A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC", Fluid Phase Eq., 70, 251-265 (1991).
- Huron, M.J. y J. Vidal, "New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapor-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Solutions", Fluid Phase Equil., 3, 255-271 (1979).
- Inomata, H., Y. Honma, M. Imahori y K. Arai, "Fundamental Study of De-Solvating Polymer Solutions with Supercritical CO<sub>2</sub>", Fluid Phase Equil., 158(160), 857-867 (1999).
- Iwai Y., N. Hosotani, T. Morotomi, Y. Koga e Y. Arai, "High-Pressure VLE for CO<sub>2</sub>+Linalool", J. Chem. Eng. Data, 39, 900-902 (1994).
- Iwai Y., T. Morotomi, K. Sakamoto, Y. Koga e Y. Arai, "High-Pressure VLE for CO<sub>2</sub>+Limonene", J. Chem. Eng. Data, 41, 951-952 (1996).
- Kwak, T.Y. y G.A. Mansoori, "Van der Waals Mixing Rules for Cubic EoS. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling." Chem. Eng. Sci., 41(5), 1303-1309 (1986).
- Mihajlov, A., B. Djordjevic y A. Tasic, "Calculation of Enthalpy and Entropy of Gases by Modified RK EoS". Hung. J. Ind. Chem. 9, 407-416 (1981).
- Orbey H. y S.I. Sandler, "Modeling Vapor-Liquid Equilibria. Cubic Equations of State and Their Mixing Rules". Cambridge Univ. Press, USA (1998).
- Panagiotopoulos, A.Z. y R.C. Reid, "A New Mixing Rule for Cubic EoS for Highly Polar, Asymmetric System." 189 ACS Meeting. Miami, April (1985).
- Pavliček, J. y M. Richter, "High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide-a-Pinene System", Fluid Phase Equil., 90, 125-133 (1993).
- Peng, D.Y. y D.B. Robinson, "A New Two-Constant Equation of State". Ind. Eng. Chem. Fundam., 15(1), 59-64 (1976).

- Patel, N.C., y A.S. Teja, "A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures." Chem. Eng. Sci., 37 (3), 463-473 (1982).
- Redlich, O. y J.N.S. Kwong, "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions." Chem. Rev. 44 (2) 233-244 (1949).
- Sandoval, R., G. Wilczek-Vera, y J.H. Vera, "Prediction of Ternary Vapor-Liquid Equilibria with the PRSV Equation of State", Fluid Phase Equil., 52, 119-126 (1989).
- Shibata, S. y Sandler, S. "Critical Evaluation of Equation of State Mixing Rules for the Prediction of High-Pressure Phase Equilibria", Ind. Eng. Chem. Res. 28, 12, 1893-1898 (1989).
- Soave, G., "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of state", Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203 (1972).
- Stoldt, J. y G. Brunner, "Phase Equilibria in Complex System of Palm Oil Deodorizer Condensates and Supercritical Carbon Dioxide", J. Supercritical Fluids, 14, 181-195 (1999).
- Stryjek, R. y J.H. Vera, "PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures." Can. J. Chem. Eng. 64, 334-340 (1986).
- Trebble, M.A. y P.R. Bishnoi, "Accuracy and Consistency Comparisons of Ten Cubic Equations of State for Polar and Non-Polar Compounds." Fluid Phase Equil., 29, 465-474 (1986).
- Trebble, M.A., "Correlation of VLE Data for Binary Mixtures of 1-Alkanols and Normal Hexane with the Trebble-Bishnoi Equation of State." Fluid Phase Equil., 42, 117-128 (1988).
- Trebble, M.A. and P.R. Bishnoi, "Extension of the Trebble-Bishnoi Equation of State to Fluid Mixtures". Fluid Phase Equil., 40, 1-21 (1988).
- Valderrama, J.O. "A Generalized Patel-Teja EoS for Polar and Nonpolar Fluids and Mixtures". J. Chem. Eng. Japan, 23(1), 87-91 (1990).
- Valderrama, J.O. y A.S. Rojas, "Equilibrio de Fases en Sistemas que Contienen Fluidos Supercríticos usando el Simulador Comercial ChemCAD III", Inf. Technol., 10(1), 110-116 (1999).
- Weng, W.L., J.T. Chen y M.J. Lee, "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures Containing a Supercritical Fluid." American Chemical Society, 1995-1961 (1994).
- Wilson, G.M., "Calculation of Enthalpy Data from a Modified Redlich-Kwong Equation of State." Adv. Criog. Eng., 11, 392-400 (1966).
- Wong, D.S. y Sandler, S. I., "A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State." AIChE J., (38), 671-680 (1992).
- Yakoumis, I., K. Vachos, G. Kontogeorgis, P. Coutsikos, N. Kalospiros, y D. Tassios "Application of the LCVM Model to Systems Containing Organic Compounds and Supercritical carbon dioxide", J. Supercritical Fluids, 9, 88-98 (1996).
- Yau, J.S., Chiang, Y.Y., Shand, D.S., Tsai, F.N., "Solubilities of carbon dioxide in Carboxylic Acids under High Pressures", J. Chem. Eng. Japan, 25(5), 544-548 (1992).
- Yu, Zer-Ran, Singh B., Rizvi., "Solubilities of fatty acids, fat and acid esters, triglycerides, and fats and oils in supercritical carbon dioxide", J. supercritical fluids 7, S/N, 51-59 (1994).
- Zou, M., Z.R. Yu, P. Kashulines y S.S.H. Risvi, "Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fat and Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical carbon dioxide", J. Supercritical Fluid, 3, 23-28 (1990).
- Zudkevitch, D., y J. Joffe, "Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State." AIChE J., 16(1) 112-119 (1970).

## Notación

### Símbolos

a	Constante de fuerza en EdE
$a_c$	Parámetro en una EdE
$a_i, b_i, c_i$	EdE parámetros de compuestos puros
$a_m, b_m, c_m$	EdE parámetros de mezcla
$a_{ij}, b_{ij}$	EdE parámetros de interacción
$a, b, c$	Parámetros en una EdE
$k_{ij}, \beta_{ij}, \delta_{ij}$	Parámetros de interacción binarios en una EdE
m	Parámetro en función de $\alpha(T)$ , eqn. 1
N	Número de puntos en un conjunto de datos
M	Peso Molecular
P	Presión
$P_c$	Presión Crítica
$P_r$	Presión Reducida ( $P_r = P / P_c$ )
R	Constante de un gas ideal
T	Temperatura
$T_b$	Punto normal de ebullición
$T_c$	Temperatura Crítica

---

**APÊNDICE G. TRABALHOS ORIGINADOS COM OS RESULTADOS OBTIDOS NESTE TRABALHO**

---

T <sub>r</sub>	Temperatura Reducida ( $T_r = T/T_c$ )
V	Volumen
x, y	Fracción Molar
x <sub>i</sub> , x <sub>j</sub>	Fracción molar de los componentes i , j en fase líquida
Z <sub>c</sub>	Factor de compresibilidad crítica

*Abreviaturas*

EdE	Ecuación de Estado
NCG	EdE No-cuadrática-generalizada
PR	EdE Peng-Robinson
PT	EdE Patel y Teja
PTV	EdE Patel-Teja-Valdemama
PTxy	Presión, temperatura y fracciones molares
PSRK	EdE SRK Predictiva
SRK	EdE Soave-Redlich-Kwong
VdW	EdE Van der Waals

*Letras Griegas*

α	Función de T una EdE
Δ	Desviación
ω	Factor Acéntrico

Tabla 1 : Propiedades de las sustancias puras para los sistemas estudiados

Sustancia	Fórmula	M	T <sub>b</sub> (K)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (MPa)	$\omega$	Z <sub>c</sub>
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44.01	192.5	304.2	7.38	0.231	0.271
1-Octanol	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	468.4	658.0	3.40	0.530	0.310
1-Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158.3	503.4	700.0	2.20	0.497	0.230
2-metil-1-Pentanol	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	136.2	429.0	630.0	2.89	0.313	0.267
$\alpha$ -Pineno	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.0	630.0	630.0	2.85	0.313	0.267

Tabla 2: Datos experimentales para los sistemas estudiados

Sistema	T (K)	Int. de P (MPa)	Intervalo de x	Intervalo de y	Referencia
1-Octanol	403	6 – 18	0.360 - 0.750	0.0055 - 0.0269	Weng et al 1994
	453	6 – 19	0.400 - 0.770	0.0210 - 0.0520	
1-Decanol	348	7 – 19	0.260 - 0.640	0.0002 - 0.0298	Weng et al 1994
	403	6 – 19	0.250 - 0.750	0.0018 - 0.0135	
	453	6 – 19	0.340 - 0.780	0.0087 - 0.0231	
2metil-1-Pentanol	348	6 – 12	0.370 - 0.660	0.0033 - 0.0166	Weng et al 1994
	403	6 – 15	0.418 - 0.760	0.0195 - 0.0482	
	453	6 – 18	0.430 - 0.790	0.0802 - 0.1110	
	473	1 – 5	0.780 - 0.950	0.0002 - 0.0011	
$\alpha$ -Pineno	313	3 – 8	0.093 - 0.700	0.0024 - 0.0057	Pavlicek et al. 1993
	323	4 – 10	0.050 - 0.640	0.0027 - 0.0160	
	333	4 – 10	0.166 - 0.712	0.0018 - 0.0078	

Tabla 3: Desviaciones en la presión y la concentración del soluto en la fase gas para los 4 sistemas estudiados, y reglas de mezcla sin parámetros de interacción.

Compuesto	T (K)	PR ( $k_{ij}=0$ )		PR ( $k_{ij} \neq 0$ )		
		% ΔP	% Δy <sub>2</sub>	K <sub>ij</sub>	% ΔP	% Dy <sub>2</sub>
1-Octanol	403	29.3	21.4	0.1029	7.9	15.2
	453	19.2	13.9	0.0809	11.8	15.6
1-Decanol	348	40.3	61.4	0.1084	34.1	48.7
	403	18.1	98.3	0.0656	17.4	54.9
	453	16.7	32.9	0.0755	16.0	29.4
2metil-1-Pentanol	348	29.5	76.1	0.0926	19.7	27.1
	403	26.7	17.2	0.1009	6.9	16.4
$\alpha$ -Pineno	313	30.0	20.8	0.1172	3.4	15.8
	323	21.8	55.9	0.1113	2.5	27.3

**Tabla 4:** Desviaciones en la presión y en la concentración del soluto en la fase gas usando la ecuación PR con regla de mezcla Generalizada No-Cuadrática Normal con dos (NC2) y tres parámetros (NC3) y Generalizada No-Cuadrática Modificada (NC3M)

Generalizada PR		NC2				NC3				NC3M					
		Parámetros		Desv		Parámetros			Desv		Parámetros			Desv	
CO <sub>2</sub> +	T (K)	$\delta_{lj}$	$\delta_{ji}$	% P	%y <sub>2</sub>	$\delta_{lj}$	$\delta_{ji}$	$\beta_{lj}$	% P	%y <sub>2</sub>	$\delta_{lj}$	$\delta_{ji}$	$\beta_{lj}$	% P	%y <sub>2</sub>
1-Octanol	403	0.085	0.132	0.42	12.3	0.079	0.126	0.032	0.46	6.2	0.061	0.116	0.041	0.56	5.7
	453	0.074	0.090	0.88	15.7	0.046	0.081	0.059	1.25	16.3	0.044	0.073	0.036	1.12	8.3
1-Decanol	348	0.093	0.171	1.47	35.6	0.093	0.177	0.048	1.31	32.2	0.082	0.157	0.032	1.60	13.3
	403	0.037	0.142	2.01	32.8	0.027	0.130	0.089	1.79	16.8	-0.081	0.049	0.199	1.11	10.2
	453	0.026	0.160	1.03	22.8	-0.001	0.133	0.074	1.15	5.6	-0.041	0.093	0.092	1.28	7.8
2metil-1-Pentanol	348	0.051	0.152	8.39	25.7	0.106	0.211	-0.350	4.41	19.6	-0.103	0.052	0.302	3.40	11.0
	403	0.079	0.138	0.36	12.4	0.074	0.134	0.025	0.39	8.0	0.067	0.126	0.020	0.50	7.8
$\alpha$ -Pineno	313	0.106	0.156	0.92	11.6	0.094	0.192	-0.059	2.01	14.4	0.086	0.145	0.049	0.46	13.6
	323	0.106	0.155	0.42	24.4	0.102	0.172	-0.020	0.46	23.4	0.089	0.162	0.022	0.46	19.1