

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**PRISCILLA DOS SANTOS GASCHI LEITE**

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE SISTEMAS BINÁRIOS  
E TERNÁRIOS CONTENDO: CO<sub>2</sub>, ÉSTERES ETÍLICOS, ETANOL E ACETONA**

**CURITIBA  
2013**

**PRISCILLA DOS SANTOS GASCHI LEITE**

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE SISTEMAS BINÁRIOS  
E TERNÁRIOS CONTENDO: CO<sub>2</sub>, ÉSTERES ETÍLICOS, ETANOL E ACETONA**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos.**

**Orientador: Dr. Marcos Rogério Mafra**

**Co-orientador: Dr. Marcos Lúcio Corazza**

**CURITIBA**

**2013**

Leite, Priscilla dos Santos Gashi

Estudo do equilíbrio de fases a altas pressões de sistemas binários e ternários contendo: CO<sub>2</sub>, ésteres etílicos, etanol e acetona / Priscilla dos Santos Gashi Leite. – Curitiba, 2013. 96f.: il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Marcos Rogério Mafra

Coorientador: Marcos Lúcio Corazza

1. Dióxido de carbono. 2. Sistemas binários. 3. Ácidos graxos  
I. Mafra, Marcos Rogério. II. Corazza, Marcos Lúcio. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

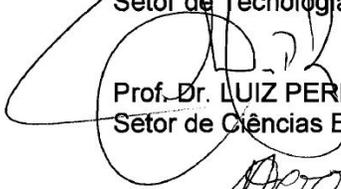
CDD: 664

**PRISCILLA DOS SANTOS GASCHI LEITE**

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES A ALTAS PRESSÕES DE SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS CONTENDO: CO<sub>2</sub>, ÉSTERES ETÍLICOS, ETANOL E ACETONA.**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

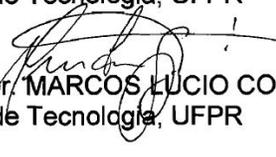
  
Orientador: Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. LUIZ PEREIRA RAMOS  
Setor de Ciências Exatas, UFPR

  
Prof. Dr. PAPA MATAR NDIAYE  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. MARCELO KAMINSKI LENZI  
Setor de Tecnologia, UFPR

  
Prof. Dr. MARCOS LUCIO CORAZZA  
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 05 de fevereiro de 2013.

## RESUMO

O objetivo principal do presente trabalho foi estudar o comportamento de fases em altas pressões de sistemas envolvendo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), ésteres etílicos de ácidos graxos, etanol e acetona. O conhecimento do comportamento de fases envolvendo estes componentes é fundamental para o projeto e otimização de alguns processos industriais em condições supercríticas. Atualmente, há um grande interesse no processo de produção do biodiesel envolvendo solventes supercríticos ou pressurizados, tal como a produção de biodiesel não catalítica em condições supercríticas.  $\text{CO}_2$  supercrítico também pode oferecer uma alternativa interessante para a separação do glicerol na etapa de purificação do biodiesel, em um processo livre de água. Dados de equilíbrio de fases de sistemas ternários envolvendo o  $\text{CO}_2$  e co-solvente são escassos ou inexistentes na literatura. Neste trabalho foram investigados os sistemas binários  $\text{CO}_2$  + oleato de etila,  $\text{CO}_2$  + estearato de etila e  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila e ternários  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila + etanol com razão molar de palmitato de etila para etanol de (1:1), (1:3) e (1:6) e  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila + acetona com razão molar de palmitato de etila para acetona de (1:1), (1:3). Os experimentos de equilíbrio de fases foram realizados empregando o método estático sintético em uma célula de equilíbrio com visualização de volume variável, em uma faixa de temperaturas de 303,15K a 353,15 K. Para os sistemas investigados foram observadas transições de fase do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV). Considerando todos os sistemas binários estudados, foi observado que a solubilidade aumenta com a presença de insaturação e diminui com o aumento do número de carbono na cadeia do éster, mostrando que os ésteres podem ser fracionados usando  $\text{CO}_2$  supercrítico. Foi observado que a adição de etanol e acetona eliminou a imiscibilidade líquido-líquido além de reduzir significativamente a pressão de transição aumentando, dessa forma, a solubilidade do éster em  $\text{CO}_2$ . Os dados experimentais para os sistemas  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila e  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila + etanol foram modelados com sucesso usando a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2) e de Wong-Sandler (PR-WS). A PR-WS mostrou um bom desempenho na predição da transição de fases para os sistemas ternários com base nos dados dos sistemas tratados.

Palavras-chave: equilíbrio de fases, ésteres etílicos de ácidos graxos,  $\text{CO}_2$  supercrítico, co-solvente.

## ABSTRACT

The aim of this work was to study of phase behavior of systems involving carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), fatty acid ethyl esters, ethanol and acetone at high pressures. The phase behavior involving these components is an important step regarding design and optimization of industrial processes in supercritical conditions. Currently, there is great interest in biodiesel production processes involving supercritical and/or pressurized solvents, such as non-catalytic supercritical biodiesel production. In addition, supercritical  $\text{CO}_2$  can offer an interesting alternative for glycerol separation in the biodiesel purification step in a water-free process. Phase equilibrium data of ternary systems involving  $\text{CO}_2$  and cosolvent are scarce in the literature. The binary system investigated in this work were  $\text{CO}_2$  + ethyl oleate,  $\text{CO}_2$  + ethyl estearate and  $\text{CO}_2$  + ethyl palmitate and ternaries system were  $\text{CO}_2$  + ethyl palmitate + ethanol at three different ethyl palmitate to ethanol molar ratio (1:1), (1:3) e (1:6) e  $\text{CO}_2$  + ethyl palmitate + acetone at two different ethyl palmitate to acetone molar ratio (1:1), (1:3). The static synthetic method using a variable-volume view cell was employed to obtain the experimental data in the temperature range of 303.15K to 343.15K. For the systems investigated vapour-liquid (VL), liquid-liquid (LL) and vapour-liquid-liquid (VLL) phase transitions were observed. Considering all binary systems it was observed that the solubility increase with the presence of unsaturation and decrease with carbon number of the ester, showing that esters can be fractionated using supercritical  $\text{CO}_2$ . It was observed that the ethanol and acetone addition eliminated the immiscibility liquid-liquid and also significantly reduced pressures transition, increasing the solubility of the ester in  $\text{CO}_2$ . The experimental data sets for the systems  $\text{CO}_2$  + ethyl palmitate and  $\text{CO}_2$  + ethyl palmitate + ethanol were successfully modeled using the Peng-Robinson equation of state with the classical van der Waals quadratic mixing rule (PR-vdW2) and Wong-Sandler (PR-WS) mixing rule. The PR-WS showed good performance in the phase transition correlations and predictions for the ternary systems based on the binaries information.

Keywords: phase equilibrium, fatty acid ethyl esters, supercritical  $\text{CO}_2$ , co-solvent.

## **DEDICO ESTE TRABALHO**

Ao meu marido e companheiro, Felipe Barsanti Andrade leite, por todo o seu amor e principalmente pelo grande incentivo e compreensão, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Hermenegildo Gaschi e Rosangela Maria dos Santos Gaschi, sempre presentes em minha vida, me incentivando e orientando com muito amor, carinho e sabedoria.

As minhas irmãs e acima de tudo melhores amigas, Patrícia dos Santos Gaschi e Paola dos Santos Gaschi, pelo companheirismo e cumplicidade desde sempre.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por guiar e iluminar sempre o meu caminho, permitindo a convivência com pessoas tão especiais.

Ao meu orientador, Professor Marcos Rogério Mafra, e ao meu co-orientador, Professor Marcos Lúcio Corazza, pelos ensinamentos, pelo apoio e por toda a dedicação e amizade durante a realização deste trabalho, minha imensa gratidão. São para mim um grande exemplo profissional e os responsáveis por despertar em mim a vontade de aprender termodinâmica.

Aos professores membros da banca, por terem aceitado o convite para contribuir valiosamente com o trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Annelisa S. Schafranski e Cassio Menini pela contribuição, dedicação e amizade durante o projeto.

À todos os amigos e colegas que fizeram parte da minha vida durante a realização deste trabalho, pela amizade, apoio e convívio tornando esse período inesquecível.

À toda minha família pelo incentivo e confiança.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFPR pela oportunidade.

À Capes pelo apoio financeiro.

E a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Desenho esquemático da unidade experimental .....	32
Figura 3.2 – Vista geral da unidade experimental .....	33
Figura 3.3 – Célula de equilíbrio .....	34
Figura 3.4 - Pistão com os anéis de buna .....	35
Figura 3.5 - Diagrama genérico de pressão versus composição (FONTE:Araujo, 2012) .....	42
Figura 3.6 - Mistura homogenia (ponto A e D).....	41
Figura 3.7 - Equilíbrio líquido-vapor, ponto de bolha (Ponto B).....	41
Figura 3.8 - Equilíbrio líquido-vapor , ponto de orvalho.....	41
Figura 3.9 - Equilíbrio líquido-líquido (ponto F).....	41
Figura 3.10 - Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ponto G).....	41
Figura 4.1 – Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) nas temperaturas 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ✱, ELLV), 313,15 K (□), 323,15 K (▲), 333,15 K (■), 343,15 K (△), 353,15 (◇) .....	49
Figura 4.2 - Diagrama P-x para os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (✱ Este trabalho; □ Bharath et al., 1989) e CO <sub>2</sub> (1) + oleato de metila(2) (▲ Crampon et al., 1999; ○ Zou et al., 1990) a 313,15K. ....	50
Figura 4.3 - Diagrama P-x para os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (✱ Este trabalho □ Bharath et al., 1989) e CO <sub>2</sub> (1) + oleato de metila(2) (▲ Crampon et al., 1999) a 323,15K. ....	51
Figura 4.4 - Diagrama P-x para os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (✱ Este trabalho; □ Bharath et al., 1989) e CO <sub>2</sub> (1) + oleato de metila(2) (▲ Crampon et al., 1999; ○ Zou et al., 1990) a 333,15K. ....	51
Figura 4.5 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) nas temperaturas 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ✱, ELLV), 313,15 K (□,ELL), 323,15 K (▲,ELL), 333,15 K (■,ELL), 343,15 K (△,ELL), 353,15 (◇,ELL) .....	54
Figura 4.6 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) (✱ Este trabalho; □ Bharath et al., 1989; ▲ Crampon et al.,1999) a 313,15K.....	54
Figura 4.7 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) (✱ Este trabalho; □ Bharath et al., 1989; ▲ Crampon et al.,1999) a 323,15K.....	55

Figura 4.8 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) (※ Este trabalho; □ Bharath <i>et al.</i> , 1989; ▲ Crampon <i>et al.</i> ,1999) a 333,15K.....	55
Figura 4.9 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) nas temperaturas 303,15K (●, VLE; ○, LLE; ※, VLLE), 313,15 K (□, ELL), 323,15 K (▲, ELL), 333,15 K (■, ELL), 343,15 K (△, ELL), 353,15 (◇, ELL).....	58
Figura 4.10 - Diagrama P-x para os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (※ Este trabalho; ▲ Crampon <i>et al.</i> , 1999) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de metila(2) (● Inomata <i>et al.</i> , 1989) a 303,15K.....	58
Figura 4.11 - Diagrama P-x para os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (※ Este trabalho; ▲ Crampon <i>et al.</i> , 1999) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de metila(2) (● Inomata <i>et al.</i> , 1989) a 323,15K.....	59
Figura 4.12 - Diagrama P-x para os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (※ Este trabalho; ▲ Crampon <i>et al.</i> , 1999) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de metila(2) (● Inomata <i>et al.</i> , 1989) a 333,15K.....	59
Figura 4.13 - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (□), CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) (○) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (△), a 303,15K. ....	61
Figura 4.14 - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (□), CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) (○) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (△), a 323,15K. ....	62
Figura 4.15 - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (□), CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2) (○) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (△), a 353,15K.....	62
Figura 4.16 - Comparação gráfica entre os sistemas CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (□), CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila (2) (○), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila (2) (△) e CO <sub>2</sub> (1) + biodiesel (2) (● Araujo <i>et al.</i> , 2012) a 303,15K. ....	63
Figura 4.17 - Comparação gráfica entre os sistemas CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (□), CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila (2) (○), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (△) e {CO <sub>2</sub> (1) + biodiesel(2)} (● Araujo <i>et al.</i> , 2012) a 323,15K. ....	64
Figura 4.18 - Comparação gráfica entre os sistemas CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) (□), {CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila (2)} (○), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (△) e CO <sub>2</sub> (1) + biodiesel(2) (● Araujo <i>et al.</i> , 2012) a 333,15K. ....	64
Figura 4.19 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV), com RM de palmitato de etila em etanol (1:1).....	69
Figura 4.20 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV), com RM de palmitato de etila em etanol (1:3).....	69

Figura 4.21 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV), com RM de palmitato de etila em etanol (1:6).....	70
Figura 4.22(A) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (●, ELV; ○, ELL; ※, ELLV), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV) e RM (1:6) (■, ELV), a 303,15 K. ....	71
Figura 4.22(B) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (●, ELV; ○, ELL; ※, ELLV), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV) e RM (1:6) (■, ELV), a 353,15 K. ....	71
Figura 4.23 - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (●, ELV), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV) e RM (1:6) (■, ELV) e {CO <sub>2</sub> (1) + Etanol (2)} (※, ELV) (Day <i>et al.</i> ,1996), a 313,15K. ....	72
Figura 4.24 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2)+ acetona(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV)), com RM de palmitato de etila em acetona (1:1).....	75
Figura 4.25 - Diagrama P-x para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2)+ acetona(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV)), com RM de palmitato de etila em acetona (1:3).....	75
Figura 4.26(A) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (●, ELV; ○, ELL; ※, ELLV), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV), a 303,15 K. ....	77
Figura 4.26(B) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (●, ELV; ○, ELL; ※, ELLV), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV), a 353,15 K. ....	77
Figura 4.27 - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) (●, ELV), CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona (3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV) e CO <sub>2</sub> (1) + acetona(2) (※, ELV) (Day <i>et al.</i> ,1996) a 313,15 K.....	78
Figura 4.28(A) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) RM (1:1) (●, ELV) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) RM (1:1) (○, ELV), a 303,15 K.....	80
Figura 4.28(B) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) RM (1:1) (●, ELV) e CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) RM (1:1) (○, ELV), a 353,15 K.....	80

- Figura 4.29(A) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) RM (1:3) (●, ELV) e CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) RM (1:3) (○, ELV), a 303,15 K..... 81
- Figura 4.29(B) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) RM (1:3) (●, ELV) e CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) RM (1:3) (○, ELV), a 353,15 K..... 81
- Figura 4.30 - Comparação gráfica entre os sistemas CO<sub>2</sub>(1) + etanol(2) (□) e CO<sub>2</sub>(1) + acetona(2) (○) a 313,13 K (Day *et al.*, 1996)..... 82
- Figura 4.31 - Comparação gráfica entre os dados experimentais e os calculados aplicando os modelos (A) PR-vdW2 e (B) PR-WS para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV; ●, E LL; ※, ELLV), 313,15 K (◇), 323,15 K (△), 333,15 K (□), 343,15 K (■) and 353,15 K (▲). Linhas contínuas denotam os valores calculados usando os parâmetros ajustados por isotermas e linhas tracejadas indicam os valores obtidos usando parâmetros globais. .... 85
- Figura 4.32 - Comparação gráfica entre os dados experimentais e os calculados aplicando o modelo PR-WS para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2)+etanol(3) nas temperaturas de 303,15K (○, ELV); 313,15 K (□); 323,15 K (△); 333,15 K (▲), 343,15 K (●) e 353,15 K (■). Linhas contínuas e tracejadas denotam os valores calculados de ponto de bolha e ponto de orvalho. (A) razão molar (RM) de palmitato de etila para etanol de (1:1), (B) RM (1:3) e (C) RM (1:6)..... 88
- Figura 4.33 - Comparação gráfica entre os dados experimentais e os calculados aplicando o modelo PR-vdW2 para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2)+etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:3), nas temperaturas de 303,15K (○, ELV) e 353,15 K (■). Linhas contínuas e tracejadas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2 usando os parâmetros binários 1-2 e 1-3 com ajuste global e por isoterma, respectivamente. .... 89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Dados de equilíbrio de fases reportado na literatura referente a sistemas compostos por ésteres de ácidos graxos e CO <sub>2</sub> .....	23
Tabela 3.1 - Reagentes utilizados .....	31
Tabela 3.2 - Propriedades dos componentes puros.....	46
Tabela 4.1 – Dados experimentais obtidos neste trabalho .....	47
Tabela 4.2 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + oleato de etila(2) .....	48
Tabela 4.3 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + estearato de etila(2).....	53
Tabela 4.4 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2).....	57
Tabela 4.5 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:1) .....	66
Tabela 4.6 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:3) .....	67
Tabela 4.7 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:6) .....	68
Tabela 4.8 - Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar de palmitato de etila em acetona de (1:1).....	73
Tabela 4.9 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar de palmitato de etila em acetona de (1:3).....	74
Tabela 4.10 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-vdW2 .....	84
Tabela 4.11 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-WS.....	84

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DA - Desvio Absoluto

LV – Líquido-Vapor

LL – Líquido-Líquido

LV – Líquido-Líquido-Vapor

FO - Função Objetivo

NRTL - do inglês “Non Random, Two-Liquid”

PR – Peng-Robinson

*rmsd* - do inglês “root mean square deviation”

vdW2- regra de mistura de van der Waals

WS – regra de mistura de Wong-Sandler

## LISTA DE SIMBOLOS

$n$  - Número de observações

$P$  - Pressão

$P_c$  - Pressão crítica

$\Delta g_{ij}$  - Parâmetro do modelo NRTL

$\alpha_{ij}$  - Parâmetro do modelo NRTL

$k_{ij}$  - parâmetro de interação binária

$l_{ij}$  - parâmetro de interação binária

$R$  - Constante dos Gases

$T$  - Temperatura

$T_c$  - Temperatura crítica

$\sigma$  - Desvio padrão

$\omega$  - Fator acêntrico

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1 Objetivo Geral.....	18
1.2 Objetivos Específicos .....	18
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>19</b>
2.1 Tecnologia Supercrítica.....	19
2.2 Equilíbrio de Fases de Sistemas Envolvendo Ésteres de Ácido Graxo e CO <sub>2</sub> Supercrítico.....	22
2.2 Métodos de Medição de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões .....	26
2.2.1 Método Dinâmico Extrativo.....	27
2.2.2 Método Dinâmico Contínuo.....	28
2.2.3 Método Estático Sintético .....	28
2.2.4 Método Estático Analítico .....	29
2.2.5 Método de Recirculação .....	30
2.3 Considerações Gerais .....	30
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>31</b>
3.1 Material.....	31
3.2 Aparato e Procedimento Experimental.....	32
3.2.1 Aparato Experimental.....	32
3.2.2 Procedimento Experimental .....	36
3.2.2.1 Obtenção dos dados de equilíbrio.....	40
3.3 Validação da Unidade Experimental.....	42
3.4 Modelagem Termodinâmica .....	42
3.4.1 Função Objetivo .....	44
3.4.2 Métodos Matemáticos de Otimização .....	45
3.4.3 Propriedades dos Componentes Puros.....	46
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
4.1 Sistemas Binários .....	47
4.1.1 CO <sub>2</sub> + Oleato de Etila .....	47
4.1.2 CO <sub>2</sub> + Estearato de Etila .....	52
4.1.3 CO <sub>2</sub> + Palmitato de Etila.....	56
4.2 Comparação entre os Sistemas Binários.....	60
4.3 Sistemas Ternários .....	65
4.3.1 CO <sub>2</sub> + Palmitato de Etila + Etanol.....	65

4.3.2 CO <sub>2</sub> + Palmitato de Etila + Acetona.....	72
4.4 Sistemas Ternários - Efeito do Co-solvente .....	78
4.5 Modelagem Termodinâmica .....	82
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse envolvendo fluidos supercríticos em processos industriais tais como extração, separação e reação. É crescente o interesse na extração supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> para aplicação em indústrias de alimentos e farmacêutica (Bharath *et al.*, 1989). Isto porque técnicas convencionais de extração líquido-líquido e destilação, empregadas para recuperação de componentes, apresentam desvantagens como o uso de solventes tóxicos e inflamáveis além de temperaturas relativamente altas resultando na degradação de compostos termolábeis (Crampon *et al.*, 1999; Inomata *et al.* 1989).

Por exibirem densidades comparáveis aos líquidos e difusividades e tensões superficiais similares aos gases, os fluidos supercríticos são vistos também como uma alternativa potencial para solventes em reações químicas e separações (Falcão, 2011).

Dentre os fluidos supercríticos o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) apresenta várias vantagens, pois é relativamente barato e de fácil obtenção, não inflamável, não tóxico e exibe comportamento supercrítico em condições amenas de temperatura e pressão (31°C e 73,8 bar).

Segundo Ferreira *et al.* (2011) existe uma grande variedade de aplicações potenciais para o CO<sub>2</sub> supercrítico na indústria de processamento de óleos e seus derivados. Atualmente, considerável atenção tem sido dirigida a produção de biodiesel (mistura de ésteres de ácidos graxos) utilizando solvente supercrítico ou pressurizado.

A transesterificação em meio supercrítico pode ser considerada como uma abordagem vantajosa, pois como as taxas de difusão são elevadas, há um aumento da taxa da reação. Mais especificamente, a utilização de CO<sub>2</sub> na reação como co-solvente reduz a condição crítica do processo quando comparado à utilização de metanol e etanol supercrítico. Como a solubilidade dos ácidos graxos de cadeia longa e ésteres correspondentes em CO<sub>2</sub> é desprezível em temperatura e pressão ambientes, o solvente é facilmente removido da mistura após a reação (Falcão, 2011).

O dióxido de carbono em condição supercrítica também foi identificado como uma alternativa para a purificação do biodiesel, fornecendo produtos livres de glicerol e de outros contaminantes polares (Pinto *et al.*, 2011; Araujo *et al.*, 2012).

Segundo Jaubert *et al.* (2001) a separação e fracionamento de compostos de óleo de peixe utilizando fluidos supercríticos tornaram-se assunto de pesquisa ativa devido as aplicações potenciais nas indústrias de alimentos, cosmética e bioquímicas. Em particular, ésteres etílicos dos ácidos eicosapentaenóico e ácido docosahexaenóico foram notados pelo seu papel benéfico na saúde humana. A extração supercrítica desses compostos utilizando CO<sub>2</sub> como solvente apresenta vantagens, pois esta é conduzida em condições mais suaves evitando a degradação térmica principalmente dos ésteres insaturados (Zou *et al.*, 1990; Jaubert *et al.*, 2001). Para tais processos, o conhecimento do equilíbrio de misturas de ésteres etílicos de ácidos graxos/CO<sub>2</sub>, é indispensável.

Dessa forma, para o projeto e otimização de unidades industriais em alta pressão é essencial descrever com precisão o equilíbrio de fases de sistemas envolvendo misturas contendo CO<sub>2</sub> (Oliveira *et al.*, 2011).

Embora o estudo de sistemas envolvendo CO<sub>2</sub> supercrítico, ésteres de ácido graxo e etanol seja de interesse, como por exemplo, para a tecnologia de produção de ésteres de ácidos graxos utilizando CO<sub>2</sub> como co-solvente em condições supercríticas ou pressurizadas, somente dados de equilíbrio de sistemas binários envolvendo CO<sub>2</sub> + ésteres de ácido graxo foram encontrados na literatura (Inomata *et al.*, 1989; Bahaty *et al.*, 1989; Zou *et al.*, 1990; Crampon *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 1994; Chang *et al.*, 2005; Ndiaye *et al.*, 2006).

Trabalhos científicos com dados experimentais de sistemas ternários em altas pressões relativos aos componentes CO<sub>2</sub> supercrítico, ésteres puros de ácido graxo e co-solvente não foram encontrados na literatura. A obtenção de dados experimentais de sistemas CO<sub>2</sub> + co-solvente + ácidos graxos ou seus ésteres é de grande importância tanto para a indústria química quanto para a indústria de alimentos visto que a adição de um co-solvente (modificador) adequado pode aumentar o poder de solvatação do CO<sub>2</sub> aumentando a solubilidade do éster no mesmo. Em se tratando de processos de extração ou fracionamento de ésteres de ácidos graxos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, a adição de um co-solvente pode ser, desta forma, extremamente vantajosa.

Este trabalho visa contribuir com setores industriais (química e de alimentos) que envolvam processos de extração, reação e fracionamento de ésteres, a partir da obtenção de dados experimental de equilíbrio líquido-vapor em altas pressões de sistemas binários e ternários envolvendo, dióxido de carbono supercrítico (CO<sub>2</sub>Sc) ésteres de ácido graxo (oleato de etila, estearato de etila e palmitato de etila) e co-solventes (etanol e acetona).

## 1.1 Objetivo Geral

Este trabalho se insere em uma linha de pesquisa mais ampla e tem como objetivo o estudo do comportamento do equilíbrio de fases, em altas pressões, de sistemas compostos por CO<sub>2</sub> em estado supercrítico, ésteres de ácidos graxos (oleato de etila, estearato de etila, palmitato de etila), etanol e acetona.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Obter dados experimentais do comportamento de fases dos sistemas binários CO<sub>2</sub> (1) + oleato de etila (2), CO<sub>2</sub> (1) + estearato de etila de etila (2) e CO<sub>2</sub> (1) + palmitato de etila (2) em temperaturas de 303,15K a 353,15K;
- Avaliar experimentalmente a influência do tamanho de cadeia e da presença de insaturação na solubilidade dos ésteres etílicos em CO<sub>2</sub>.
- Estudar o comportamento de fases dos sistemas ternários CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol (3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:1), (1:3) e (1:6) e CO<sub>2</sub> (1) + palmitato de etila (2) + acetona (3) com razão molar de palmitato de etila em acetona de (1:1) e (1:3), em temperaturas variando entre 303.15K e 353.15K;
- Avaliar experimentalmente o efeito da adição de etanol e acetona com co-solvente no equilíbrio de fases do sistema binário CO<sub>2</sub> (1) + palmitato de etila (2).
- Modelagem Termodinâmica.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo inicia-se com uma breve apresentação da tecnologia supercrítica destacando sua potencial aplicação em processos relacionados com a produção de biodiesel. Na seção seguinte, é apresentada uma revisão bibliográfica com relação aos estudos de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo ésteres de ácidos graxos e CO<sub>2</sub> e, por fim, são apresentados os métodos experimentais para medidas de equilíbrio de fases a altas pressões.

### 2.1 Tecnologia Supercrítica

Segundo Savage *et al.* (1995), um fluido supercrítico é aquele que se encontra a uma temperatura e pressão acima de seus valores críticos. Os fluidos supercríticos apresentam propriedades que estão entre as propriedades de um líquido e as de um gás, podendo ser facilmente ajustadas, devido à alta compressibilidade, por uma pequena mudança de pressão e temperatura (Noyori, 1999). De acordo com Schneider (1983) enquanto a densidade e, portanto, o poder de solvatação dos fluidos supercríticos é comparável a dos líquidos, os coeficientes de difusão e viscosidades mais se assemelham a dos gases. Como consequência, grandes coeficientes de difusão e baixas viscosidades são encontrados, favorecendo assim a transferência de massa.

De acordo com Noyori (1999) os fluidos supercríticos oferecem uma série de vantagens técnicas e suas características tem sido exploradas em uma grande variedade de processos, tais como extração e separação. Os fluidos supercríticos possuem propriedades que também os tornam atrativos como meio para as reações químicas. A condução de reações químicas em condições supercríticas oferece a oportunidade, por meio da manipulação da pressão, de aumentar a solubilidade dos reagentes e produtos, para eliminar as limitações de transporte na interfase (Savage *et al.*, 1995).

Devido às vantagens da utilização de fluidos supercríticos em meios reacionais, tem sido proposto por muitos autores a produção de biodiesel partir de óleos vegetais via transesterificação não catalítica com álcool supercrítico (Saka e Kusdiana, 2001; Demirbas, 2002; Warabi *et al.*, 2004). Em comparação com o método químico tradicional, este novo método não requer nenhum catalisador, e altas conversões podem ser alcançadas num curto espaço de tempo (Yin *et al.*, 2008; Shashid e Jamal, 2011). Na condição supercrítica uma

fase homogênea da mistura reacional pode ser formada como resultado da diminuição da constante dielétrica do metanol no estado supercrítico (Saka e Kusdiana, 2001). De acordo com Falcão (2011) metanol e etanol líquidos são altamente polares e têm ligações de hidrogênio formando aglomerados de moléculas. No estado supercrítico, dependendo da pressão e temperatura, o número de ligações de hidrogênio decresce significativamente o que permite que as moléculas dos alcoóis ajam livremente. Como resultado a reação ocorre em um tempo muito mais curto quando comparado com os processos tradicionais catalíticos e a purificação dos produtos é muito mais simples e ambientalmente correto (Cao *et al.*, 2005). Nesta tecnologia de produção, devido à ausência de catalisador, não é necessária a lavagem e neutralização (Shashid e Jamal, 2011).

Embora as reações conduzidas com metanol supercrítico requeiram menores tempos de reação, apresentem maior tolerância em relação à quantidade de água presente na matéria prima e tornem o processo de purificação do biodiesel muito mais simples, estes são conduzidos em altas temperaturas e pressões e requerem altas razões molares metanol:óleo (Saka e Kusdiana, 2001; Imahara *et al.*, 2008). Segundo Cao *et al.* (2005) a reação requer temperaturas entre 350 °C e 400 °C e pressões de 45 MPa a 65 MPa, o que não é viável industrialmente. Tais condições de temperatura e pressão conduzem a elevados custos de produção, consumo de energia e ainda de acordo com Imahara *et al.*, 2009 pode provocar a decomposição dos ésteres de ácidos graxos diminuindo deste modo o rendimento da reação. Imahata *et al.* (2008) estudaram a estabilidade térmica de ésteres metílicos de ácidos graxos em metanol supercrítico verificaram que todos os ésteres incluindo os poli-insaturados, foram considerados estáveis a 270°C/17 MPa, mas a 350 °C/43 MPa, os ésteres foram parcialmente decompostos.

Neste contexto, objetivando reduzir a pressão e a temperatura da reação em meio supercrítico, alguns estudos propuseram o uso adicional de co-solventes (CO<sub>2</sub>; propano) para diminuir o ponto crítico da mistura e permitir que a reação seja conduzida em condições mais amenas (Han *et al.*, 2005; Cao *et al.*, 2005; Yin *et al.*, 2008, Imahara *et al.*, 2009). De acordo com Han *et al.* (2005) a transesterificação supercrítica com CO<sub>2</sub> como co-solvente reduz significativamente a severidade das condições requeridas para a reação, tornando a produção de biodiesel utilizando metanol supercrítico viável como um processo industrial.

Com relação às reações químicas em meio supercrítico, o estudo prévio do comportamento de fases do sistema reacional é fundamental, uma vez que este fornece informações sobre a solubilidade dos reagentes e produtos no solvente empregado, bem

como as condições de temperatura e pressão em que ocorrem uma ou duas fases em equilíbrio.

Além de ser utilizado como co-solvente no sentido de amenizar a severidade das reações de transesterificação alcoólica supercrítica, o CO<sub>2</sub> supercrítico também pode ser utilizado com alternativa para a purificação do biodiesel (Araujo *et al.*, 2012; Pinto *et al.*, 2012). Ainda de acordo com Araujo (2012) a injeção de CO<sub>2</sub> supercrítico com o propósito de separação da fase biodiesel/glicerol apresenta expectativas viáveis tecnicamente, visto que este apresenta maior solubilidade em CO<sub>2</sub> quando comparado ao glicerol. Segundo o autor por meio deste procedimento não somente haveria a possibilidade da obtenção de produtos de qualidade superior (biodiesel e glicerol), como também a eliminação do processo atualmente empregado de decantação (etapa muito lenta) e lavagem do biodiesel com água aquecida.

Outra aplicação potencial da utilização de fluidos supercríticos na indústria de óleos e derivados é apresentada por Fang *et al.* (2008) com o intuito de tratar o destilado da etapa de desodorização do óleo de soja (subproduto formado no processo de refino do óleo de soja) para produzir ésteres de ácidos graxos e recuperar tocoferol. Segundo Fang *et al.* (2007) o destilado da unidade de desodorização do óleo de soja é rico em componentes de alto valor tais como tocoferol e esteróis. De acordo com os autores antes do tocoferol ser concentrado o destilado deve ser modificado. Em alternativa ao processo convencional de modificação (esterificação metílica e metanólise) os autores propuseram o pré-tratamento com metanol supercrítico para converter os ácidos graxos e glicérides em ésteres de ácidos graxos. De acordo com os autores este processo facilita a concentração de tocoferol utilizando meios físicos como, por exemplo, o fracionamento com fluido supercrítico. Chang *et al.* (2005) concluíram ao medirem dados de equilíbrio de fases que os ésteres metílicos dos ácidos oléico e linoléico são mais solúveis em CO<sub>2</sub> quando comparado com o tocoferol, podendo dessa forma ser mais facilmente extraídos do destilado enquanto o tocoferol permanece no refinado.

Apesar das vantagens do uso de fluidos supercríticos ou comprimidos, seu emprego industrial ainda é bastante limitado devido à falta de dados experimentais e modelos termodinâmicos confiáveis que possam auxiliar na avaliação técnico-econômica dos processos (Ndiaye, 2004).

Neste sentido, o conhecimento do comportamento de fases envolvendo fluidos supercríticos é etapa fundamental para o desenvolvimento e exploração da tecnologia supercrítica. Mais especificadamente, dados experimentais de equilíbrio de fases de

sistemas binários e ternários envolvendo CO<sub>2</sub>, ésteres etílicos e co-solventes pode colaborar no desenvolvimento ou otimização de alguns processos industriais.

De acordo com Ndiaye (2004) o conhecimento do equilíbrio de fases de óleos vegetais e de seus derivados constitui um passo importante para a otimização dos processos de transformação destes óleos em produto de alto valor agregado.

## **2.2 Equilíbrio de Fases de Sistemas Envolvendo Ésteres de Ácido Graxo e CO<sub>2</sub> Supercrítico**

Na literatura são relatados alguns trabalhos envolvendo ésteres de ácido graxo e CO<sub>2</sub> supercrítico com o intuito de compreender, projetar e otimizar processos produtivos envolvente estes compostos em processos tais como, extração, separação, fracionamento e reação. Na Tabela 2.1 são apresentados os dados encontrados na literatura referente a estes sistemas.

Bharath *et al.* (1989) mediram dados de equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas binários envolvendo dióxido de carbono, estearato de etila, oleato de etila, linoleato de etila, eicosapentanoato de etila e decosahexanoato de etila, a 313,15K, 323,15K e 333,15K. Os autores compararam a solubilidade do CO<sub>2</sub> em ésteres de ácidos graxos de mesmo tamanho de cadeia, mas com diferentes graus de insaturação. Observaram que não há diferença na solubilidade a baixas pressões. Porém a altas pressões (maiores que 15 MPa) pode-se observar que, para um mesmo tamanho de cadeia, a solubilidade de CO<sub>2</sub> é maior em ésteres insaturados. Segundo os autores esses dados experimentais são extremamente úteis para o projeto de unidades de separação de misturas de ésteres etílicos derivados de óleo vegetal ou animal utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tabela 2.1 – Dados de equilíbrio de fases reportado na literatura referente a sistemas compostos por ésteres de ácidos graxos e CO<sub>2</sub>.

Sistema	Condições		Referências
	Pressão (MPa)	Temperatura (K)	
CO <sub>2</sub> + decosaetanoato de etila	1,87 – 21,07	313,15 – 333,15	Bharath <i>et al.</i> (1989)
	4,24 – 23,54	313,15 – 333,15	Chang <i>et al.</i> (2005)
CO <sub>2</sub> + eicosapentanoato de etila	2,01 – 20,00	313,15 – 333,15	Bharath <i>et al.</i> (1989)
	4,24 – 20,79	313,15 – 333,15	Chang <i>et al.</i> (2005)
CO <sub>2</sub> + linoleato de etila	1,97 – 16,97	313,15 – 333,15	Bharath <i>et al.</i> (1989)
CO <sub>2</sub> + linoleato de metila	3,81 – 20,29	313,15 – 333,15	Zou <i>et al.</i> (1990)
	2,89 – 18,03	313,15 – 333,15	Chang <i>et al.</i> (2005)
CO <sub>2</sub> + oleato de etila	1,14 – 18,62	313,15 – 333,15	Bharath <i>et al.</i> (1989)
	2,06 – 15,74	313,15 – 343,15	Inomata <i>et al.</i> (1989)
CO <sub>2</sub> + oleato de metila	4,65 – 18,96	313,15 – 333,15	Zou <i>et al.</i> (1990)
	1,00 – 14,67	313,15 – 333,15	Crampon <i>et al.</i> (1999)
	2,86 – 18,03	313,15 – 333,15	Chang <i>et al.</i> (2005)
	1,47 – 18,26	313,15 – 333,15	Bharath <i>et al.</i> (1989)
CO <sub>2</sub> + estearato de etila	1,45 – 13,34	313,15 – 333,15	Crampon <i>et al.</i> (1999)
	2,75 – 20,42	313,15 – 343,15	Inomata <i>et al.</i> (1989)
CO <sub>2</sub> + palmitato de etila	1,89 – 12,75	313,15 – 333,15	Crampon <i>et al.</i> (1999)
CO <sub>2</sub> + palmitato de metila	1,01 – 16,00	313,15 – 343,15	Inomata <i>et al.</i> (1989)
CO <sub>2</sub> + miristato de etila	1,65 – 13,15	313,15 – 333,15	Crampon <i>et al.</i> (1999)
CO <sub>2</sub> + miristato de metila	1,16 – 15,97	313,15 – 343,15	Inomata <i>et al.</i> (1989)

Inomata *et al.* (1989), usando o método de recirculação, mediram dados de equilíbrio líquido-vapor de quatro sistemas binários (CO<sub>2</sub> + estearato de metila, CO<sub>2</sub> + palmitato de metila, CO<sub>2</sub> + miristato de metila e CO<sub>2</sub> + oleato de metila) em temperaturas variando entre 313,15 K e 343,15 K. Segundo os autores, a solubilidade aumenta com a pressão e diminui com o aumento da cadeia carbônica do éster.

Zou *et al.* (1990) determinaram dados de equilíbrio líquido-vapor de ácidos graxos (ácido oleico e ácido linoleico) e ésteres metílicos (oleato de metila e linoleato de metila) em CO<sub>2</sub> supercrítico em temperaturas de 313,15 K e 333,15 K e pressões de até 30 MPa. Observaram que a solubilidade para os quatro sistemas estudados diminui com o aumento da temperatura.

Yu *et al.* (1994) estudaram a solubilidade de ésteres metílicos, ésteres etílicos, ácidos graxos, triacilgliceróis, gorduras e óleos em CO<sub>2</sub> supercrítico. Os autores avaliaram o efeito do tamanho de cadeia, do grau de insaturação e do grupo funcional na

solubilidade em CO<sub>2</sub>. Os autores observaram que a solubilidade do éster de ácido graxo aumenta com o aumento da pressão, mas diminui com o aumento da temperatura. Segundo os autores, os compostos de cadeia mais curta e com maior grau de insaturação apresentam maior solubilidade em CO<sub>2</sub>.

Crampon *et al.* (1999) avaliaram a solubilidade de ésteres de ácidos graxos (miristato de etila, palmitato de etila, estearato de etila e oleato de metila) em CO<sub>2</sub> supercrítico com foco na otimização da extração de ésteres de ácido graxo para aplicação na indústria alimentícia e farmacêutica. Os dados experimentais foram obtidos para isotermas de 313,15 K, 323, 15 K e 333,15 K, com pressões variando de 1 MPa a 18 MPa. Os autores observaram que a uma dada temperatura, a pressão crítica da mistura é maior quanto maior a cadeia do éster.

Chang *et al.* (2005), apresentaram dados experimentais de equilíbrio para quatro misturas binárias de ésteres, incluindo oleato de metila, linoleato de metila, eicosapentanoato de etila e decosahexanoato de etila na faixa de pressão de 104,4 bar a 235,4 bar (10,4 MPa a 23,5MPa) e temperaturas de 313,15K e 333,15K. Segundo os autores, a solubilidade dos ésteres oleato de etila e linoleato de etila em CO<sub>2</sub> é maior do que a dos demais componentes, quando avaliados em pressões acima de 10,0 MPa. Dessa forma, os ésteres metílicos do ácido oleico e do ácido linoleico podem ser mais facilmente extraídos do destilado do óleo de soja desodorizado enquanto o tocoferol permanece no refinado.

Embora na literatura seja relatado dados de equilíbrio de fases de sistemas binários envolvendo ésteres de ácidos graxos e CO<sub>2</sub> a maior parte desses dados pertencem a intervalos estreitos de temperatura (313-333 K).

Em relação à produção de biodiesel utilizando álcool supercrítico, para o projeto e operação racional do processos de produção é essencial ter informações confiáveis sobre o equilíbrio de fases de misturas contendo alcoóis, ésteres de ácidos gordos e glicerol, próximos ou acima da temperatura crítica do álcool (Oliveira, 2010). No entanto, foram relatados apenas alguns dados de equilíbrio de fases envolvendo estes compostos. Foram encontrados dados de equilíbrio vapor-líquido ésteres de ácidos graxos (laurato de metila e miristato de metila) em metanol supercrítico (Shimoyama *et al.*, 2007), dados de equilíbrio líquido-vapor de ésteres etílicos de ácidos graxos (laurato de etila e miristato de etila) em etanol, próximo ao ponto crítico do mesmo (Shimoyama *et al.*, 2008) e dados de misturas de metanol supercrítico + ésteres metílicos (C18) (Fang *et al.*, 2008).

Em relação a dados de equilíbrio de fases relativos a produção de biodiesel supercrítica utilizando CO<sub>2</sub> como co-solventes foram também relatados poucos dados na literatura.

Ndiaye *et al.* (2006), apresentaram dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários envolvendo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), álcool etílico, óleo de soja, óleo de mamona e seus ésteres etílicos. Os experimentos foram realizados em uma célula de alta pressão com volume variável na faixa de temperatura de 13°C-70°C com pressões de até 270 bar. Segundo os autores estes dados experimentais são de importância primária para a seleção das condições operacionais apropriadas para realizar a reação de transesterificação catalisadas por enzimas em meio de CO<sub>2</sub> supercrítico.

Pinto *et al.* (2012) estudaram o equilíbrio de fases em altas pressões para sistemas envolvendo uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel metílico de soja) em CO<sub>2</sub> a altas pressões. O estudo teve como foco o entendimento do comportamento de fases em altas pressões para os sistemas envolvendo dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), biodiesel metílico (ésteres metílicos de ácidos graxos), glicerol e metanol. As temperaturas investigadas foram de 303,15K a 343,15K com pressões de até 21 MPa.

Araujo *et al.* (2012) estudaram o comportamento de fases em altas pressões de sistemas binários e ternários envolvendo CO<sub>2</sub>, biodiesel (ésteres etílicos de ácidos graxos) e etanol. As temperaturas investigadas foram de 303,15K a 343,15K com pressões de até 25 MPa. Segundo os autores o objetivo principal do trabalho foi a contribuição para a compreensão do comportamento termodinâmico do sistema contendo biodiesel de etílico a partir de óleo de soja, etanol e CO<sub>2</sub> supercrítico, para trazer melhorias para o processo de produção do biodiesel em condições supercríticas.

Dados de equilíbrio de fases de sistemas ternários envolvendo ésteres de ácido graxo, CO<sub>2</sub> e co-solvente (etanol/acetona) são escassos na literatura.

Gaschi *et al.* (2013) mediram dados experimentais de equilíbrio de fases de sistemas binários e ternários envolvendo palmitato de etila, etanol e CO<sub>2</sub> em temperaturas variando de 303,15K a 353,15K com pressões de até 21MPa. Para os sistemas investigados foram observadas transições de fase do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV).

## 2.2 Métodos de Medição de Equilíbrio de Fases a Altas Pressões

Para os processos químicos e operações de separação, que são realizados a altas pressões, o conhecimento do comportamento de fase é de especial interesse. Segundo Dohrn e Brunner (1995) há muitas maneiras de obter informações sobre o comportamento de fases de misturas de fluidos. Porém, a medição direta de dados de equilíbrio de fases continua sendo uma importante fonte de informação, apesar de ser difícil e caro para se obter dados experimentais precisos.

As técnicas usadas para investigar o equilíbrio de fases em altas pressões podem ser classificadas de acordo com o método empregado para analisar a composição das fases (direto ou indireto) ou com a maneira pela qual uma fase se desloca em relação à outra (Fornari *et al.*, 1990; Dohrn e Brunner, 1995; Vieira de Melo, 1997).

De acordo com Vieira de Melo, 1997 as técnicas experimentais podem ser classificadas e definidas, como:

### Métodos Dinâmicos:

- Extrativo (Saturação),
- Contínuo.

### Métodos Estáticos:

- Sintético,
- Analítico.

### Método de Recirculação

De acordo com o autor, os métodos dinâmicos são aqueles em que pelo menos uma das fases do sistema está sujeita a um deslocamento em relação à outra. Os dois tipos de métodos dinâmicos apresentados distinguem-se quanto ao modo pelo qual o contato entre as fases envolvidas no sistema em equilíbrio é estabelecido. Já os métodos estáticos apresentam como característica fundamental o fato do sistema ser fechado, ou seja, não há deslocamento de uma fase em relação à outra. Neste método, a análise de composição pode ser feita diretamente, com a retirada de amostras das fases em

equilíbrio para posterior análise (analítico), ou indiretamente (sintético), com técnicas não intrusivas.

A seguir, estes métodos experimentais são descrito brevemente, destacando as principais características, aplicações e restrições, com base nas revisões apresentadas por Fornari *et al.* (1990) e Dohrn e Brunner (1995) e nos trabalhos de pesquisa de Vieira de Melo (1997) e Araújo (2012).

### **2.2.1 Método Dinâmico Extrativo**

Este método é largamente utilizado para determinação da solubilidade de sólidos ou líquidos muito viscosos em solventes supercríticos. O experimento inicia-se com o bombeamento do solvente para um saturador/célula de equilíbrio, onde se encontra o sólido ou o líquido (soluto). O tempo de residência deve ser ajustado, de modo que a saturação completa da fase vapor ocorra. A corrente de saída de topo da célula passa por uma válvula de expansão e é despressurizada até a pressão atmosférica. Esta queda de pressão acarreta a redução da solubilidade e a formação de condensado, o qual é recuperado em coletores. A fase vapor despreendida pode ser estimada volumetricamente enquanto a fase líquida (massa de soluto) pode ser determinada por gravimetria (Silva, 2011).

As principais vantagens deste método são a simplicidade na obtenção das amostras e a possibilidade de detecção de baixos valores de solubilidade. No entanto, apenas a fase rica em solvente é analisada. Devido a isto, esta técnica é preferencialmente aplicada a sistemas contendo sólidos ou líquidos pouco voláteis. Ainda, o método restringe-se a sistemas bifásicos e não permite a detecção de transições de fase.

Uma das maiores dificuldades deste método é garantir que a fase rica no solvente supercrítico fique completamente saturada com o soluto. Para tanto, a célula de equilíbrio deve ser cuidadosamente projetada e frequentemente opta-se por dois ou mais saturadores operando em série. Normalmente, estes equipamentos são preenchidos com recheio, de forma a permitir um contato mais efetivo entre as fases.

### 2.2.2 Método Dinâmico Contínuo

Neste método uma mistura pré-aquecida é deslocada continuamente através de uma bomba para uma célula de equilíbrio, onde é separada em duas fases, líquida e vapor, que fluem ininterruptamente para fora da célula, onde são coletadas para análise.

Este método apresenta a vantagem de que a amostragem não perturba o equilíbrio. Se grandes volumes de amostra são necessários para análise, o experimento pode ser realizado durante um intervalo de tempo maior, no sentido de acumular mais material. Outra vantagem é que as medições em temperaturas mais altas são possíveis devido ao curto tempo de residência dos componentes no equipamento.

A principal limitação deste método é a flutuação de pressão, que dificilmente consegue ser eliminada. Desta forma, esta técnica experimental não é recomendada para aplicações em condições próximas ao ponto crítico do sistema. O alto consumo das espécies químicas envolvidas é também, outra desvantagem deste método.

### 2.2.3 Método Estático Sintético

Os métodos estáticos diferem dos métodos dinâmicos principalmente pelo fato de que a célula de equilíbrio, após ser carregada com o soluto e o solvente, permanece fechada até que o equilíbrio seja atingido.

No método estático sintético, a composição das fases em equilíbrio é determinada indiretamente, sem necessidade de amostragem. Neste caso a célula é carregada com uma composição conhecida e então o comportamento de fases é observado em uma célula de equilíbrio. A célula de equilíbrio deve ser provida de uma pequena janela, pela qual se visualiza o seu interior e também de um pistão, o qual permite a variação gradual das condições de pressão.

Depois de uma quantidade conhecida dos componentes terem sido colocados no interior da célula, a pressão e a temperatura são ajustadas, fazendo com que uma solução homogênea se forme. A pressão é variada até o surgimento de uma segunda fase. No método visual o surgimento de uma nova fase é observado visualmente através da formação de bolhas ou turvamento.

A principal vantagem do método sintético é dispensar a retirada de amostras das fases em equilíbrio. Outra vantagem importante é que quantidades mínimas de

solvente e soluto possam ser utilizadas em cada experimento. A técnica é adequada para medições de equilíbrio de fases em altas pressões em condições próximas da região crítica.

Em sistemas transparentes, as transições de fases, ponto de bolha, ponto de orvalho, equilíbrio líquido-líquido e cristalização podem ser detectadas visualmente ou por instrumentos ópticos. No entanto, no caso de sistemas opacos, os métodos visuais não devem ser empregados. A transição de fases pode ser determinada indiretamente pela identificação de descontinuidades em propriedades físicas, quando a temperatura, a pressão ou a composição sofrem alguma perturbação (Silva, 2011).

#### **2.2.4 Método Estático Analítico**

Neste método o equilíbrio é avaliado de forma estática, assim como na técnica anterior. Entretanto, este método prevê a retirada de amostras das fases em equilíbrio para análise, embora isto acarrete uma complicação para o aparato experimental. Vantagens adicionais, como a possibilidade de investigação de sistemas multifásicos, fazem com que o método estático analítico seja bastante utilizado.

Neste método a célula de equilíbrio utilizada pode ser de volume variável ou constante. A célula de volume constante é pressurizada bombeando-se um fluido, que pode ser o próprio solvente, até a pressão desejada. A célula de volume variável possui maior flexibilidade para o ajuste de pressão devido à presença de um pistão. A colocação de visores é outro aspecto importante, uma vez que propicia a visualização de certos fenômenos como a transição de fases. Em sistemas multifásicos, a visualização do interior da célula passa a ser uma condição imprescindível.

A maior dificuldade deste método está na retirada de amostras da célula sem provocar perturbações expressivas no estado de equilíbrio e o transporte das amostras até instrumentos de análise sem alterações na homogeneidade e composição.

Neste método, quanto mais próxima a mistura estiver do seu ponto crítico, maiores serão os distúrbios causados durante a amostragem levando a maiores erros experimentais. Portanto, este método não é recomendado para obtenção de dados nas proximidades do ponto crítico da mistura.

### **2.2.5 Método de Recirculação**

O método de recirculação surgiu como uma melhoria do método estático analítico, visando solucionar o problema de queda de pressão inerente às retiradas de amostras. As melhorias incorporadas neste método acarretaram no aumento do custo do aparato experimental, bem como a complexidade na montagem e operação do mesmo (Silva, 2011).

### **2.3 Considerações Gerais**

A tecnologia supercrítica apresenta grande interesse para as indústrias de alimentos e de biodiesel devido aos aspectos mencionados. Para a utilização dessa tecnologia em processos tais como extração, separação e reação química é necessário o conhecimento do comportamento de fases a altas pressões. Percebe-se que na literatura são relatados vários dados de equilíbrio de fases de sistemas envolvendo CO<sub>2</sub> e ésteres de ácidos graxos, porém há escassez de dados de equilíbrio relacionados aos sistemas envolvendo CO<sub>2</sub>, ésteres de ácido graxos, co-solvente. Dentre os métodos mencionados para a medição do equilíbrio de fases a altas pressões, o método estático sintético com visualização apresenta a vantagem de ser uma técnica adequada para medições em condições próximas da região crítica da mistura sendo, portanto a mais adequada para este tipo de trabalho.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o material utilizado para a realização dos experimentos e uma descrição do aparato experimental e do procedimento adotado para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases em alta pressão.

#### 3.1 Material

Os reagentes utilizados no preparo das soluções sintéticas para a obtenção dos dados de equilíbrio são apresentados na Tabela 3.1. Todos os reagentes foram utilizados sem qualquer tratamento ou purificação. Com relação ésteres de ácidos graxos, foram utilizados dois ésteres etílicos saturados com tamanhos de cadeia diferentes (palmitato de etila e estearato de etila) e um insaturado (oleato de etila), para avaliar o efeito do tamanho de cadeia e da presença de insaturação na solubilidade destes ésteres em CO<sub>2</sub>. Outra razão para a utilização desses ésteres é que estes estão dentre os ésteres majoritários obtidos da transesterificação do óleo de soja.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados

Substância	Fornecedor	Pureza
Dióxido de Carbono	White Martins S.A (Curitiba/PR/Brasil)	99,9%
Etanol	Carlo Herba	>99,5%
Acetona	J.T. Baker	99,7%
Estearato de Etila	Sigma-Aldrich	>97,0%
Palmitato de Etila	Sigma-Aldrich	>95,0%
Oleato de Etila	Sigma-Aldrich	>98,0%

### 3.2 Aparato e Procedimento Experimental

As medidas experimentais foram conduzidas em uma célula de volume variável com visualização, fundamentada no método estático sintético. A descrição experimental está fundamentada nos trabalhos de Oliveira *et al.* (2000), Ndiaye *et al.* (2001), Dariva *et al.* (2001), Corazza *et al.* (2003), Ferreira *et al.* (2010), Pinto *et al.* (2011) e Araujo *et al.* (2012).

#### 3.2.1 Aparato Experimental

O aparato experimental utilizado no desenvolvimento deste trabalho foi o mesmo equipamento empregado nos trabalhos previamente desenvolvidos no LACTA – laboratório de cinética e termodinâmica aplicada (Ferreira, 2010; Pinto, 2011; Araujo, 2012). Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama esquemático do aparato experimental utilizado para a obtenção dos dados de equilíbrio enquanto uma visão geral da unidade experimental pode ser visualizada na Figura 3.2.

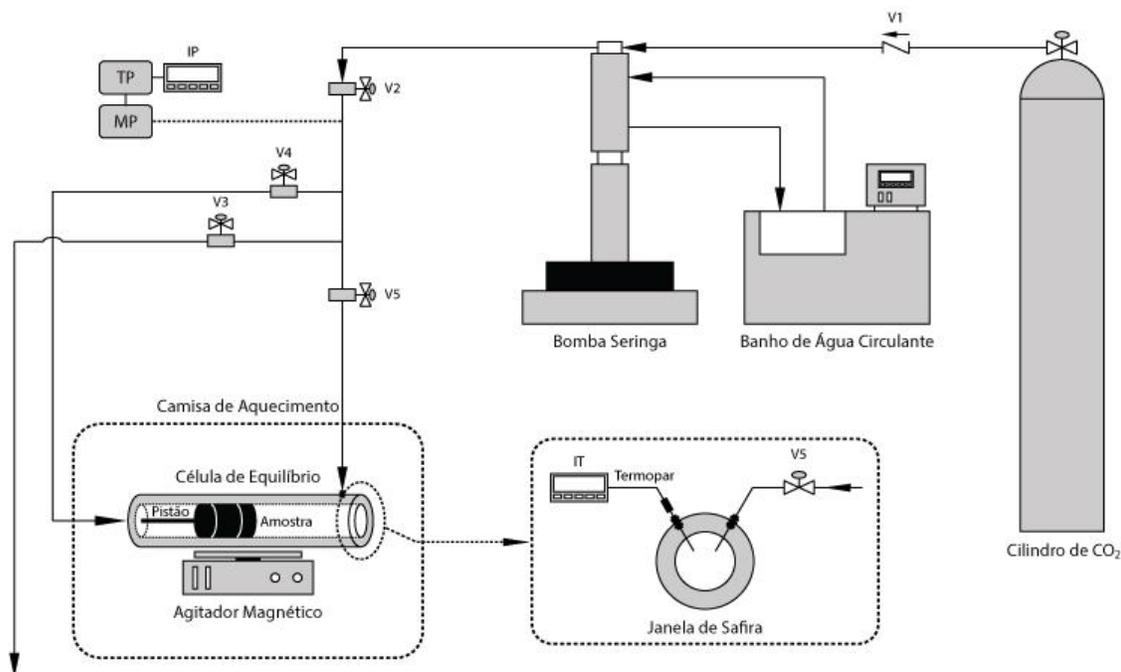


Figura 3.1 – Desenho esquemático da unidade experimental. TP – transdutor de pressão; MP - medidor de pressão; IT – indicador de temperatura.



Figura 3.2 – Vista geral da unidade experimental

A unidade experimental é composta por:

- Cilindro de Solvente ( $\text{CO}_2$ );
- Banho de Recirculação de água, utilizado para manter a temperatura constante no cilindro da bomba seringa;
- Bomba Seringa modelo 260D da marca ISCO. Para a obtenção dos dados experimentais de equilíbrio de fases empregando o método estático-sintético, é necessário que a bomba além de manipular a pressão do sistema, permita a quantificação da massa de solvente deslocada no momento da alimentação da célula. Bombas do tipo seringa encaixam-se perfeitamente neste contexto, pois além de permitir a pressurização do sistema, possuem um cilindro interno de armazenamento onde pode ser computado o volume de solvente, permitindo assim conhecer o volume de  $\text{CO}_2$  alimentado na célula através da diferença de volume antes e após a alimentação. O cilindro da bomba é encamisado, o que permite, com auxílio de um banho de recirculação, ajustar e manter a temperatura do reservatório em um valor pré-

determinado. Dessa forma com a densidade do  $\text{CO}_2$  na temperatura e pressão utilizada é possível conhecer a massa de solvente alimentada para cálculo da composição global;

- Célula de Equilíbrio. Consiste em um cilindro de aço inox 316, com capacidade máxima de 27 ml, de diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. A célula é provida de um pistão que tem por objetivo controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A célula de equilíbrio utilizada nesse trabalho possui duas entradas superiores: uma para conexão com o termopar e outra para conexão da linha de alimentação (V4); uma entrada lateral onde é fixada a janela de safira lateral e entradas frontal (janela frontal) e traseira (fundo da célula). Na Figura 3.3 é apresentada uma imagem da célula de equilíbrio utilizada nos experimentos;



Figura 3.3 – Célula de equilíbrio

- Janela frontal e Janela lateral de safira. A célula possui duas janelas de safira, sendo uma janela frontal ( $d = 25,4$  mm e espessura = 9,52 mm) para visualização do interior da célula e outra lateral (JS) ( $d = 15,87$  mm e espessura = 4,76 mm) para permitir a entrada de luz;

- Pistão. O pistão possui dois anéis de buna N90 que permitem seu deslizamento pelo interior da célula durante a pressurização ou despressurização e ao mesmo tempo garante a vedação entre a frente e o fundo da célula (isolamento da amostra). Na Figura 3.4 é apresentada uma imagem do pistão desmontado com os anéis de buna.



Figura 3.4 - Pistão com os anéis de buna

- V1 representa a válvula que permite o fluxo do solvente do cilindro para a bomba seringa;
- V2 representa a válvula de entrada do modulo, utilizada para isolar o sistema da bomba seringa;
- V3 representa a válvula de descarga, responsável pelo esgotamento do sistema após os procedimentos experimentais;
- V4 representa a válvula, do tipo agulha, utilizada para permitir o fluxo de solvente para o fundo do pistão, objetivando a pressurização da célula;
- V5 representa a válvula, do tipo agulha, utilizada para a alimentação de solvente no interior da célula. Permite uma abertura gradual e, conseqüentemente, uma regulagem do fluxo de solvente alimentado à célula;
- Manta de Aquecimento. O sistema de aquecimento é composto por duas resistências situadas dentro de uma manta de aço inox que envolve a célula de equilíbrio.
- Indicador de Temperatura. É um conjunto composto por um sensor de temperatura (termopar) tipo K e um indicador de temperatura marca COELMATIC modelo HW42000. Usado para medir o valor real da temperatura da solução no interior da célula.

- Transdutor de Pressão modelo LD 301 da marca Smar com precisão de  $\pm 0.3$  MPa. O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para medir a pressão real do sistema.

- Indicador de Pressão marca NOVUS modelo N1500. Os valores de pressão são coletados em um indicador que recebe um sinal digital do TP, indicando a pressão da linha. Ambos os equipamentos, transdutor e monitorador, são alimentados em corrente contínua entre 12 e 30 V. Para tal, utilizou-se uma fonte de alimentação de energia (FE);

- Agitador Magnético. O sistema de agitação tem como objetivo agilizar o alcance do equilíbrio. Para tal, é inserida dentro da célula uma barra magnética acionada pelo agitador magnético inserido logo abaixo da cuba de aquecimento;

- Fonte de Luz. Um feixe de luz branca (lâmpada dicróica) foi utilizado na janela lateral da célula de equilíbrio para iluminar o seu interior e facilitar a visualização das transições de fases.

### **3.2.2 Procedimento Experimental**

Como mencionado anteriormente foi utilizado o método estático sintético para a medição do equilíbrio de fases em alta pressão. Este método consiste basicamente no preparo de uma mistura com composição global conhecida seguido de análise do comportamento de fases à medida que se varia a pressão, mantendo a temperatura constante ou vice-versa. A grande vantagem deste método é que não há perturbação do sistema em equilíbrio pela retirada de amostras. Outra grande vantagem é que quantidades mínimas de solvente e de soluto podem ser utilizadas nos experimentos.

O procedimento experimental utilizado para a medição dos dados de equilíbrio consiste das seguintes etapas:

- 1) Carregamento da bomba;
- 2) Pressurização da linha da unidade experimental (linha de acesso à alimentação da célula);
- 3) Montagem da célula de equilíbrio;

- 4) Carregamento da célula com quantidades conhecidas de soluto e solvente ( $\text{CO}_2$ ), ou seja, com composição global conhecida;
- 5) Ajuste da temperatura;
- 6) Homogeneização do sistema por meio do aumento de pressão;
- 7) Medidas dos pontos de transição de fases através da redução gradativa da pressão até o surgimento de uma nova fase.

O procedimento experimental iniciava-se com o carregamento da bomba com solvente ( $\text{CO}_2$ ) proveniente do cilindro de armazenamento. Para iniciar os experimentos a quantidade de solvente no interior da bomba deve ser grande o suficiente, pois o  $\text{CO}_2$  além de ser alimentado no interior da célula é utilizado como fluido pressurizador. Durante a carga da bomba a válvula V1 do cilindro permanecia aberta durante o período de 1 hora. Nesse processo a temperatura da camisa que reveste o cilindro da bomba foi mantida a 288,15K, através do ajuste da temperatura no banho de recirculação. Durante o processo de carregamento da bomba é importante salientar que as válvulas da unidade experimental (V2, V3, V4 e V5) permaneciam fechadas.

Após o carregamento da bomba a válvula V1 do cilindro foi fechada para dar início ao processo de pressurização da linha da unidade experimental. O objetivo desta etapa foi preparar a linha para a alimentação da célula com  $\text{CO}_2$ . Para tal processo, a válvula V2 foi aberta mantendo-se as outras válvulas da unidade fechadas (V4 para alimentação do pistão, V3 para purga e V5 para alimentação de solvente). Durante esta etapa a temperatura foi mantida em 288,15K e a pressão foi então ajustada em 10MPa. Nessas condições o  $\text{CO}_2$  permanece em estado líquido, e pode ter o seu deslocamento de volume medido através do controlador da bomba seringa no instante da alimentação.

Enquanto o fluxo da bomba estabilizava, realizava-se o procedimento de montagem do pistão e da célula de equilíbrio. O pistão foi primeiramente montado, sendo que, o fechamento de suas extremidades foi efetuado de forma que o mesmo desliza-se pela célula com certa resistência e ao mesmo tempo não permitisse que  $\text{CO}_2$  passasse do fundo da célula para frente, alterando a composição em estudo. Em seguida, as conexões da célula foram envoltas em fita teflon, para evitar desgaste das peças, sendo em seguida conectadas.

Na sequência a célula de equilíbrio foi encaixada na camisa de aquecimento da unidade experimental e a mesma foi carregada, com auxílio de uma seringa, com soluto (para os sistemas binários éster e para os ternários solução de palmitato de etila em co-

solvente). A carga foi feita pela abertura da linha de alimentação da célula. Antes e depois de carregar a célula, realizava-se a pesagem do sistema seringa + soluto de forma a conhecer a massa real de soluto no interior da célula de equilíbrio.

No caso dos sistemas ternários estudados  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila + etanol com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1), (1:3) e (1:6) e  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila + acetona com (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) e (1:3), a adição do soluto foi realizada a partir de uma solução mãe. No preparo desta solução, por exemplo, para o sistema  $\text{CO}_2$  + palmitato de etila + etanol com (RM) de (1:1) fez-se a pesagem dos reagentes na proporção de 1 mol de palmitato de etila para 1 mol de etanol com auxílio de uma balança de precisão da marca Radwag (modelo AS220/C/2), com precisão de 0,0001g. A solução mãe foi obtida através da mistura dos componentes pesados e serviu como base para todos os experimentos envolvendo essa sistema. Assim, as variações molares de um experimento para outro foram evitadas. Esse procedimento foi repetido no preparo de todos os sistemas ternários estudados com diferentes razões molares.

Após a adição do soluto na célula, a linha de alimentação e o termopar foram conectados a mesma. Por medida de segurança, a linha de alimentação do pistão só foi conectada após a adição de solvente. Isso porque, com o interior da célula ainda sem solvente, um pequeno vazamento poderia deslocar facilmente o pistão pra frente, danificando o termopar e/ou a janela frontal.

Uma vez estabilizado o fluxo da bomba, a válvula V4 foi lentamente aberta permitindo a entrada de solvente ( $\text{CO}_2$ ) até o volume pré-estabelecido para fornecer a composição desejada dentro da célula. Dessa maneira, como a temperatura e a pressão foram mantidas constantes, durante esta etapa, a massa de solvente adicionada a célula era calculada utilizando sua densidade.

Durante a alimentação do solvente as conexões entre a célula e a linha foram verificadas para observar possíveis vazamentos. Na sequência, conectava-se a linha de pressurização do pistão e a temperatura foi então ajustada no valor desejado. O sistema de aquecimento da célula de equilíbrio era composto por uma camisa e duas resistências.

Antes de abrir a válvula V2, toda a linha foi despressurizada até aproximadamente 60 bar, para evitar a alta diferença de pressão entre o interior da célula e a linha de processo. Após a redução da pressão, a válvula V2 foi aberta vagarosamente para permitir o livre deslocamento do pistão no interior da célula.

Nesta etapa, com a célula já carregada com a composição pré-determinada iniciava-se então o procedimento de pressurização do sistema. Com a temperatura do sistema já estabilizada no valor desejado e o agitador magnético ligado, a célula foi pressurizada gradativamente de 1 em 1 MPa (10bar) até a visualização, através da janela de safira, de apenas uma única fase.

Nesse momento iniciada-se a medição do equilíbrio de fases através da redução gradativa da pressão até o surgimento de uma segunda fase (turbamento ou bolhas). A redução de pressão foi feita através da programação da bomba, em duas etapas. Primeiramente utilizava-se uma velocidade de decaimento de 1MPa/min e próximo a pressão de transição a velocidade de decaimento era reduzida para 0,3MPa/min. Desta maneira a transição de fases ocorria lentamente facilitando a observação. No momento em que ocorria o surgimento de uma nova fase, anotava-se a pressão, a temperatura e o tipo de transição observada. Este procedimento (aumento da pressão até o sistema se tornar monofásico e redução da pressão até observação de uma nova fase) foi realizado no mínimo três vezes para avaliar a reprodutibilidade da medida e obter dessa forma um valor médio de pressão de transição para cada temperatura e composição. Na sequência, ainda com a mesma composição, a temperatura foi ajustada em outro valor e todo o processo de medição foi repetido.

Após o término das medições, a bomba era totalmente despressurizada até atingir a pressão de 5MPa. A válvula V1 foi então fechada, para isolar a unidade experimental da bomba. Em seguida, a válvula V3 foi aberta para despressurizar o fundo do pistão e então a linha de conexão com o fundo da célula era desconectada. Na sequência a válvula V2 foi fechada e a válvula V4 aberta vagarosamente para despressurizar a célula. O termopar e a alimentação foram desconectados e a célula foi então desmontada e limpada. A limpeza foi feita com álcool etílico comercial. Em seguida o processo se repetia para uma nova composição de forma a cobrir o máximo possível, dentro das limitações da unidade experimental, uma larga faixa do diagrama P-x. Entretanto o aparato experimental utilizado não permite realizar medições em pressões baixas (menores que 3MPa).

### 3.2.2.1 Obtenção dos dados de equilíbrio

O procedimento de obtenção dos dados pode ser melhor entendido analisando a Figura 3.5. Para os sistemas estudados, foram observadas transições do tipo líquido-vapor (LV), líquido-líquido (LL) e líquido-líquido-vapor (LLV)

#### **Transição líquido-vapor**

Para este tipo de transição, observa-se que ao reduzir a pressão a partir de uma mistura homogênea (ponto A) o surgimento da primeira bolha da fase a vapor. Esta transição líquido-vapor é denominada de ponto de bolha. Depois do ponto crítico da mistura, a transição líquido-vapor se caracteriza de forma inversa. Ao Reduzir a pressão a partir de uma mistura homogênea observa-se a formação de uma nevoa, que ao desligar o agitador magnético se apresenta como uma gota de líquido no fundo da célula. Esta transição líquido-vapor é denominada ponto de orvalho.

#### **Transição líquido-líquido e líquido-líquido-vapor**

Neste caso, ao reduzir a pressão partindo da mistura homogênea (ponto D), observa-se o surgimento de uma segunda fase, caracterizada pelo turvamento da solução. Essa transição de fase porém só é confirmada como sendo líquido-líquido (ponto E) se, ao reduzir ainda mais a pressão houver o surgimento do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ponto G).

Na Figura 3.6 é mostrada a visualização da mistura homogênea, já nas Figuras 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10 são mostradas imagens de algumas transições observadas durante a realização dos experimentos.



Figura 3.5 - Mistura homogênea (ponto A e D)



Figura 3.6 - Equilíbrio líquido-vapor, ponto de bolha (Ponto B)



Figura 3.7 - Equilíbrio líquido-vapor, ponto de orvalho



Figura 3.8 - Equilíbrio líquido-líquido (ponto F)



Figura 3.9 - Equilíbrio líquido-líquido-vapor (ponto G)

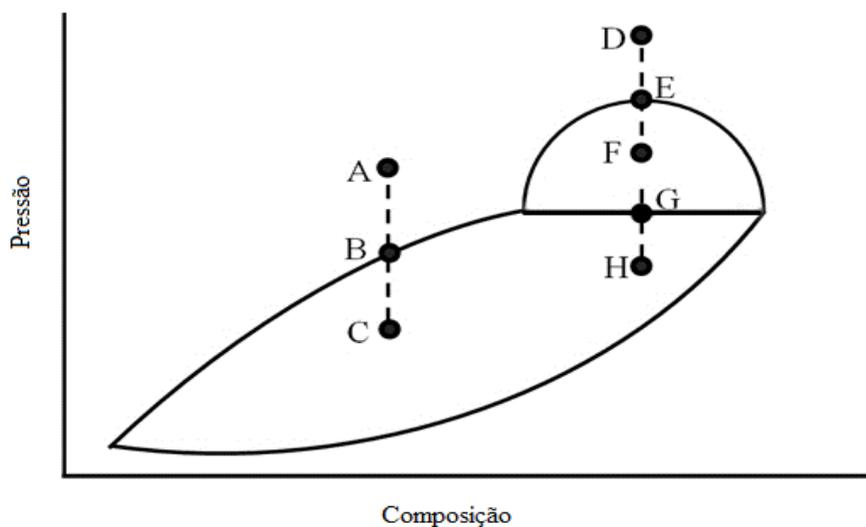


Figura 3.10 - Diagrama genérico de pressão versus composição (FONTE:Araujo, 2012)

### 3.3 Validação da Unidade Experimental

Na seção de resultados e discussão os dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$ ;  $\text{CO}_2(1) + \text{estearato de etila}(2)$ ;  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  são comparados com resultados relatados na literatura para verificar a reprodutibilidade e a confiabilidade da unidade experimental.

### 3.4 Modelagem Termodinâmica

Neste trabalho, a modelagem termodinâmica foi realizada utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR). A utilização desta equação de estado é bastante comum na representação do equilíbrio de fases em altas pressões, devido a sua relativa simplicidade e eficiência na correlação de dados experimentais. Para a modelagem, a equação de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976) foi utilizada com a regra de mistura clássica de van der Waals (PR-vdW2) e com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) (Wong, D.S.H.; Sandler, S.I., 1992).

Os parâmetros de mistura de vdW2 utilizados para o ajuste do modelo podem ser descritos como:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (3.1)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3.2)$$

Na Equação (3.1) o parâmetro  $a_{ij}$  representa a atração existente entre as moléculas dos componentes  $i$  e  $j$ , já o parâmetro repulsivo  $b_{ij}$  presente na Equação (3.2) representa a repulsão que existe entre as moléculas dos componentes  $i$  e  $j$ .

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.3)$$

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i + b_j) (1 - l_{ij}) \quad (3.4)$$

onde,  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  são os parâmetros de interação binária entre os componentes da mistura.

Considerando a regra de mistura de WS, os parâmetros de mistura  $a$  e  $b$  são dados por Wong e Sandler (1992):

$$\frac{a}{RT} = Q \frac{D}{1 - D} \quad (3.5)$$

$$b = \frac{Q}{1 - D} \quad (3.6)$$

onde,

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} \right) \quad (3.7)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{G^{ex}(T, P, x)}{CRT} \quad (3.8)$$

Nesse trabalho, a regra de combinação foi usada considerando a regra de mistura de Wong-Sandler reformulada pela reescrita do coeficiente cruzado do segundo virial apresentado segundo Orbey e Sandler (1995) como mostra a Equação (3.9):

$$b_{ij} - \frac{a_{ij}}{RT} = \frac{1}{2}(b_{ii} - b_{jj}) - \frac{\sqrt{a_{ii}a_{jj}}}{RT}(1 - k_{ij}) \quad (3.9)$$

Para equação de estado de Peng-Robinson a constante C é dada pela Equação (3.10):

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(1 + \sqrt{2}) \quad (3.10)$$

Para o calculo da energia de Gibbs molar ( $G^{ex}(T, P, x)$ ) presente na Equação (3.8) foi usado o modelo NRTL (Renon, H.; Prausnitz, J.M.,1968).

Assim, considerando as duas regras de mistura utilizadas com a equação de estado de Peng-Robinson foram ajustados os seguintes parâmetros de interação com os dados experimentais:  $k_{ij}$  e  $l_{ij}$  para PR-vdW2 e  $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$ ,  $\alpha_{ij}$  e  $k_{ij}$  para o PR-WS.

### 3.4.1 Função Objetivo

Um ponto importante nos procedimentos de estimação de parâmetros é a definição da função objetivo. Neste trabalho, os parâmetros foram obtidos correlacionando os dados experimentais ao modelo de Peng-Robinson, a fim de minimizar a função objetivo representada pela Equação 3.11:

$$FO = \sum_{i=1}^n (P_i^{exp} - P_i^{calc})^2 \quad (3.11)$$

onde,

$FO$  - função objetivo,

$P_i^{exp}$  e  $P_i^{calc}$  - Pressão de transição experimental e calculada pelo modelo.

$n$ - número de dados experimentais

Os resultados dos resíduos gerados foram apresentados pelo Desvio Absoluto (DA) (Equação 3.12) e pelo desvio quadrático médio (*rmsd* do inglês – root mean square deviation) (Equação 3.13)

$$DA = \sum_i^n \frac{|P_i^{calc} - P_i^{exp}|}{n} \quad (3.12)$$

$$rmsd = \sqrt{\sum_i^n \frac{(P_i^{calc} - P_i^{exp})^2}{n}} \quad (3.13)$$

### 3.4.2 Métodos Matemáticos de Otimização

Os parâmetros de interação binária foram encontrados através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados usando o método estocástico *Simulated Annealing* e o procedimento de otimização foi refinado usando o método Simplex (Press *et al.* 1992).

O método estocástico *Simulated Annealing* tem como principal característica a independência de estimativas inicial, este método é caracterizados pela realização de um grande número de avaliações da função objetivo em toda a região de busca, de forma a aumentar a probabilidade de encontrar, neste caso, o valor mínimo da função objetivo. Além disso, o caráter aleatório do procedimento de busca é elevado, para evitar que a busca fique presa a um local ótimo. (Araujo, 2012)

A modelagem dos dados experimentais de equilíbrio de fases realizada neste trabalho segue o mesmo procedimento descrito na literatura por Ferreira *et al.* (2011), Pinto *et al.* (2011) e Araujo *et al.* (2012).

### 3.4.3 Propriedades dos Componentes Puros

Para a modelagem dos dados experimentais é necessário conhecer o valor das propriedades críticas e do fator acêntrico das substâncias puras. Na Tabela 3.2 são apresentadas as propriedades para os compostos puros referentes aos sistemas modelados nesse trabalho.

Tabela 2.2 - Propriedades dos componentes puros.

Componentes	$T_c/K$	$P_c/MPa$	$\omega$	$M_w(g.gmol^{-1})$
CO <sub>2</sub>	304.21 <sup>a</sup>	7.38 <sup>a</sup>	0.2236 <sup>a</sup>	44.01 <sup>a</sup>
Etanol	513.90 <sup>a</sup>	6.14 <sup>a</sup>	0.6440 <sup>a</sup>	46.069 <sup>a</sup>
Palmitato de etila (C16:0)	765.177 <sup>b</sup>	1.31288 <sup>b</sup>	0.9019 <sup>b</sup>	284.48 <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Poling *et al.* (2001), <sup>b</sup>Jaubert *et al.* (2000).  $T_c$ , temperatura crítica;  $p_c$ , pressão crítica;  $\omega$ , fator acêntrico;  $M_w$ , massa molar.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais de equilíbrio de fases obtidos deste trabalho para os sistemas binários e ternários envolvendo os seguintes compostos: CO<sub>2</sub>, oleato de etila, estearato de etila, palmitato de etila, etanol e acetona.

Na Tabela 4.1 são mostrados todos os sistemas binários e ternários estudados, sendo este último com diferentes razões molares (RM) de palmitato de etila em etanol e de palmitato de etila em acetona, e suas respectivas faixas de pressão ( $p$ ), temperatura (T) e fração molar ( $x$ ).

Tabela 4.1 – Dados experimentais obtidos neste trabalho

Sistemas	$p$ / MPa	T/K	$x_{CO_2}$
CO <sub>2</sub> + oleato de etila	3,50-22,50	303,15-353,15	0,5305-0,9907
CO <sub>2</sub> + estearato de etila	4,49-23,74	303,15-353,15	0,6182-0,9920
CO <sub>2</sub> + palmitato de etila	3,60-20,86	303,15-353,15	0,5033-0,9913
CO <sub>2</sub> + palmitato etila + etanol (RM 1:1)	3,52-19,05	303,15-353,15	0,4634- 0,9712
CO <sub>2</sub> + palmitato etila + etanol (RM 1:3)	4,72-17,36	303,15-353,15	0,5055- 0,9994
CO <sub>2</sub> + palmitato etila + etanol (RM 1:6)	4,60-16,44	303,15-353,15	0,4436-0,9395
CO <sub>2</sub> + palmitato etila + acetona (RM 1:1)	3,73-18,67	303,15-353,15	0,5927-0,9855
CO <sub>2</sub> + palmitato etila + acetona (RM 1:3)	3,41-16,90	303,15-353,15	0,6153-0,9766

### 4.1 Sistemas Binários

#### 4.1.1 CO<sub>2</sub> + Oleato de Etila

As medidas experimentais de transições de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + oleato de etila(2) foram realizadas em frações molares de CO<sub>2</sub> entre 0,5305 e 0,9907 e na faixa de temperatura de 303,15 K a 353,15 K. As pressões de transição observadas variaram de 3,50 MPa a 22,50 MPa.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das medidas experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + oleato de etila(2). A pressão de transição foi lida em triplicata e o desvio padrão para estas medidas está representado por  $\sigma$  (MPa).

Tabela 4.2 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + oleato de etila(2)

$x_1$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>							
0,5305	3,50	0,09	ELV-PB	0,9485	10,08	0,03	ELL
0,6582	4,85	0,05	ELV-PB	0,9485	6,70	0,08	ELLV
0,7146	5,90	0,09	ELV-PB	0,9843	9,33	0,02	ELL
0,8133	6,56	0,05	ELV-PB	0,9843	6,96	0,04	ELLV
0,8697	7,34	0,03	ELV-PB	0,9907	8,08	0,01	ELL
0,9060	9,03	0,01	ELL	0,9907	6,79	0,05	ELLV
0,9060	6,89	0,09	ELLV				
<b><i>T = 313,15 K</i></b>							
0,5305	3,90	0,08	ELV-PB	0,9060	11,82	0,02	ELV-PB
0,6582	5,14	0,06	ELV-PB	0,9485	12,55	0,06	ELV-PB
0,7146	6,41	0,03	ELV-PB	0,9843	12,28	0,07	ELV-PO
0,8133	7,80	0,02	ELV-PB	0,9907	10,82	0,03	ELV-PO
0,8697	9,64	0,00	ELV-PB				
<b><i>T = 323,15 K</i></b>							
0,5305	4,30	0,06	ELV-PB	0,9060	14,58	0,09	ELV-PB
0,6582	6,11	0,02	ELV-PB	0,9485	15,51	0,08	ELV-PB
0,7146	7,54	0,04	ELV-PB	0,9843	15,05	0,01	ELV-PO
0,8133	9,56	0,02	ELV-PB	0,9907	13,63	0,02	ELV-PO
0,8697	12,37	0,06	ELV-PB				
<b><i>T = 333,15 K</i></b>							
0,5305	4,70	0,07	ELV-PB	0,9060	17,15	0,03	ELV-PB
0,6582	7,12	0,03	ELV-PB	0,9485	18,04	0,07	ELV-PB
0,7146	8,69	0,03	ELV-PB	0,9843	17,80	0,02	ELV-PO
0,8133	11,41	0,04	ELV-PB	0,9907	16,01	0,00	ELV-PO
0,8697	14,56	0,04	ELV-PB				
<b><i>T = 343,15 K</i></b>							
0,5305	5,30	0,03	ELV-PB	0,9060	19,43	0,01	ELV-PB
0,6582	8,13	0,04	ELV-PB	0,9485	20,48	0,02	ELV-PB
0,7146	9,90	0,05	ELV-PB	0,9843	19,89	0,09	ELV-PO
0,8133	13,05	0,06	ELV-PB	0,9907	18,26	0,07	ELV-PO
0,8697	16,99	0,09	ELV-PB				
<b><i>T = 353,15 K</i></b>							
0,5305	5,80	0,03	ELV-PB	0,9060	21,66	0,02	ELV-PB
0,6582	9,10	0,05	ELV-PB	0,9485	22,50	0,01	ELV-PB
0,7146	11,01	0,05	ELV-PB	0,9843		0,10	ELV-PO
0,8133	14,70	0,09	ELV-PB	0,9907	20,27	0,06	ELV-PO
0,8697	19,03	0,02	ELV-PB				

A partir da Tabela 4.1 pode ser verificado que as transições observadas para este sistema foram do tipo Líquido-Líquido (LL), Líquido-Líquido-Vapor (LLV) e Líquido-Vapor (LV), sendo esta última com a observação de dois tipos transição – ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO).

Na Figura 4.1 é apresentado o diagrama P-x dos dados experimentais do sistema binário  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$  para as isotermas de 303,15K a 353,15K. A partir desta Figura pode ser observado que a solubilidade de oleato de etila em  $\text{CO}_2$  aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. O mesmo comportamento foi relatado por Zou *et al.* (1990).

Pode-se ainda verificar, na Figura 4.1, que para cada isoterma entre 313,15K e 353,15K, a região acima da curva dos pontos experimentais representa uma região de uma única fase fluida, enquanto a região abaixo da curva representa a região de coexistência entre duas fases fluidas. Para a isoterma de 303,15K, observa-se a ocorrência de uma região de imiscibilidade líquido-líquido que se estende entre os pontos de ELL e ELLV.

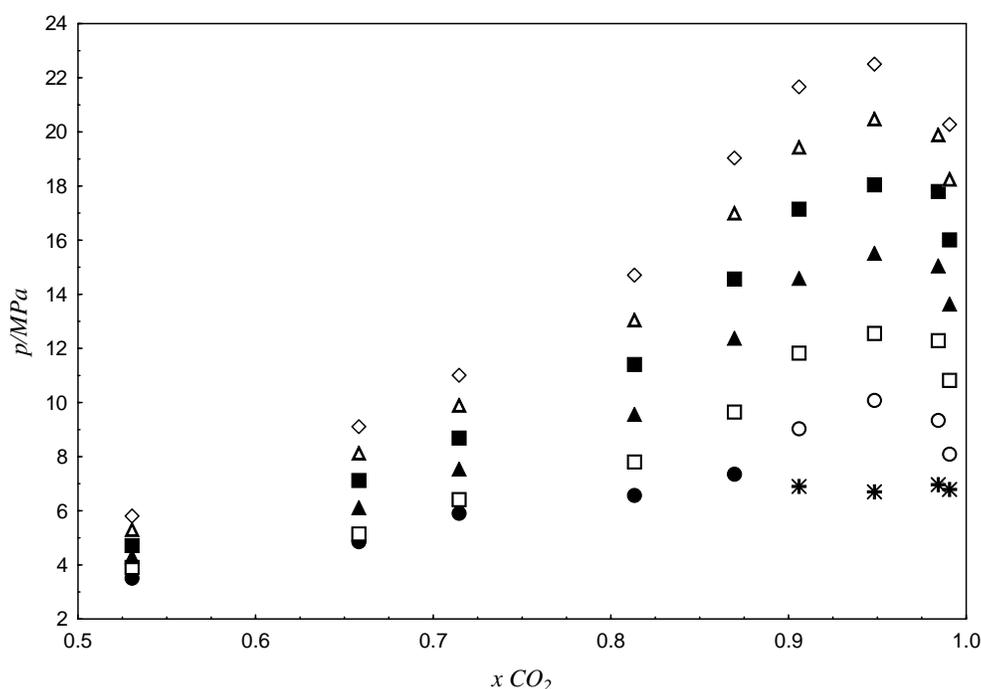


Figura 4. 1 – Diagrama P-x para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$  nas temperaturas 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; \*, ELLV), 313,15 K (□), 323,15 K (▲), 333,15 K (■), 343,15 K (△), 353,15 K (◇)

Nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 os dados experimentais obtidos para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$  são comparados com resultados relatados na literatura envolvendo oleato metílico e etílico, na faixa de temperatura de 313,15K a 333,15K. Considerando o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$ , pode-se verificar que os valores de pressão de transição observados neste trabalho estão de acordo com os apresentados por Bharath *et al.* (1989). A partir das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 pode ser verificado ainda que os valores de pressão de transição não sofrem influência significativa quando comparados os dados obtidos por este trabalho, utilizando oleato etílico, com os dados encontrados na literatura (Crampon *et al.*, 1999; Zou *et al.*, 1990) para o sistema  $\text{CO}_2 + \text{oleato de metila}$ . No entanto uma maior dispersão é observada entre os dados dos diferentes ésteres nas três isotermas na região nas proximidades do ponto crítico da mistura. Segundo Crampon *et al.* (1999), a região próxima ao ponto crítico apresenta dificuldades de caráter experimental o que pode explicar tais distorções.

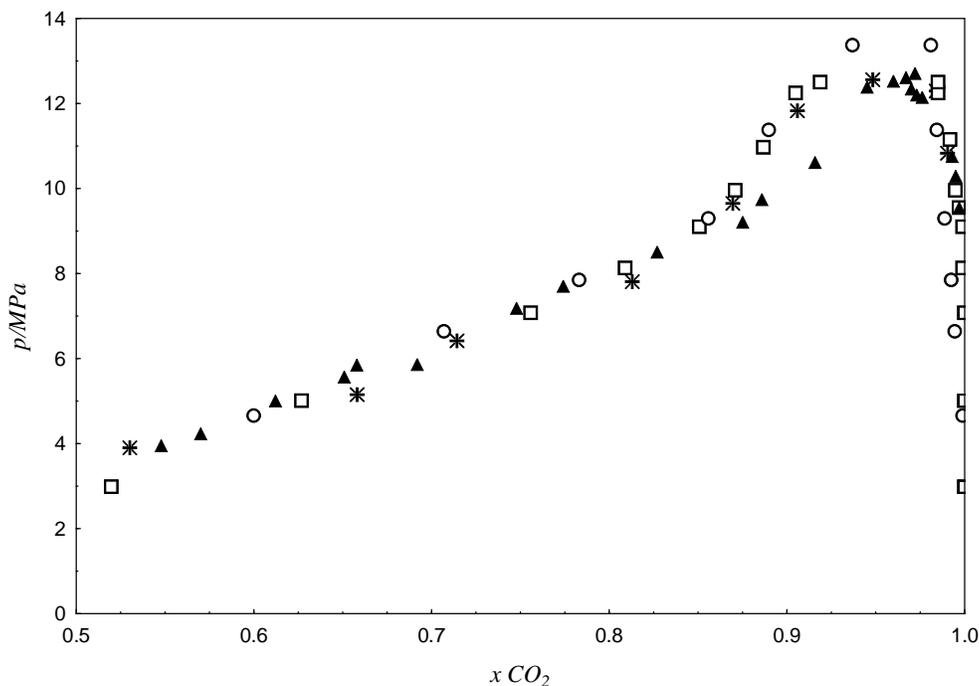


Figura 4. 2 - Diagrama P-x para os sistemas:  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$  (\* Este trabalho; □ Bharath *et al.*, 1989) e  $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de metila}(2)$  (▲ Crampon *et al.*, 1999; ○ Zou *et al.*, 1990) a 313,15K.

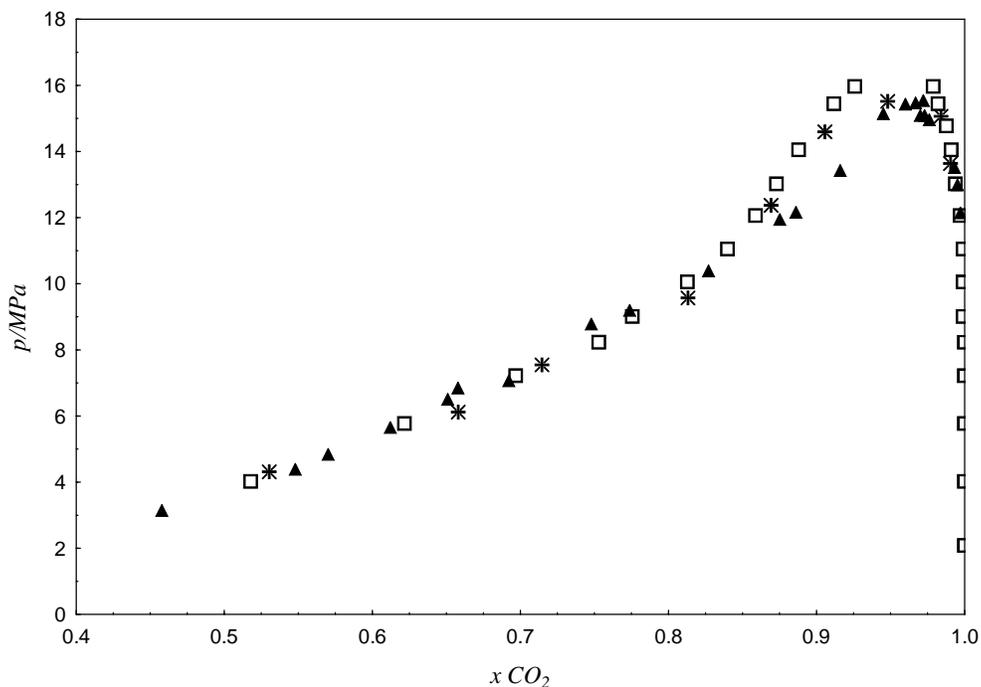


Figura 4.3 - Diagrama P-x para os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de etila(2) (\* Este trabalho;  $\square$  Bharath et al., 1989) e  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de metila(2) ( $\blacktriangle$  Crampon et al., 1999) a 323,15K.

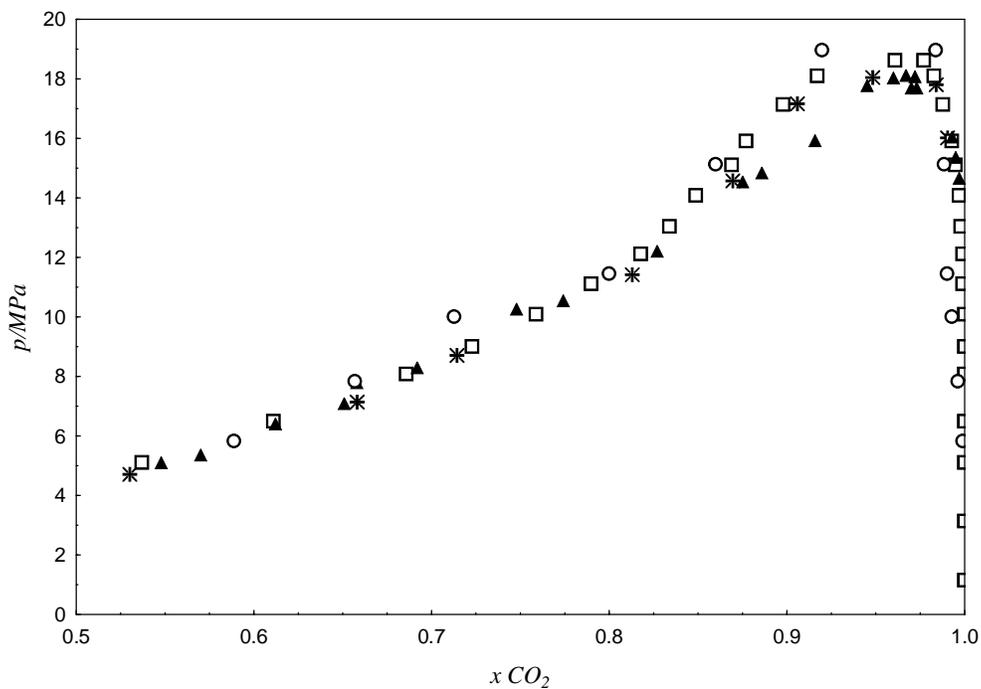


Figura 4.4 - Diagrama P-x para os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de etila(2) (\* Este trabalho;  $\square$  Bharath et al., 1989) e  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de metila(2) ( $\blacktriangle$  Crampon et al., 1999;  $\circ$  Zou et al., 1990) a 333,15K.

#### 4.1.2 CO<sub>2</sub> + Estearato de Etila

Para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + estearato de etila(2), as medidas experimentais de transições de fases foram realizadas em frações molares de CO<sub>2</sub> entre 0,6182 a 0,9920 e em uma faixa de temperatura entre 303,15 K e 353,15 K. As pressão de transição observadas variaram de 4,49 MPa a 23,74 MPa. Na Tabela 4.3 são apresentados os valores das medidas experimentais para este sistema.

As transições de fases observadas para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + estearato de etila(2) foram do mesmo tipo que as observadas para o sistema anterior, CO<sub>2</sub>(1) + oleato de etila(2). Para a isoterma de 303,15K, transições de fases do tipo Líquido-Líquido (LL), Líquido-Líquido-Vapor (LLV) e Líquido-Vapor (LV) foram observadas enquanto que para as demais isotermas apenas transições Líquido-Vapor (LV) foram visualizadas.

Na Figura 4.5 é apresentado o diagrama P-x dos dados experimentais para sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + estearato de etila(2), e isotermas de 303,15K a 353,15K. Conforme mencionado, este sistema apresenta um comportamento semelhante ao do sistema anterior, porém exibe pressões de transição maiores e para a isoterma de 303,15K, uma região de imiscibilidade líquido-líquido maior.

A partir da Figura 4.5 pode ser observado ainda que próximo ao ponto crítico da mistura a concentração de CO<sub>2</sub> influencia consideravelmente a pressão de transição. Pequenas variações na concentração de CO<sub>2</sub> antes do ponto crítico da mistura provocam um aumento considerável na pressão de transição ao passo que pequenas variações na concentração de CO<sub>2</sub> após o ponto crítico da mistura diminuem abruptamente a pressão de transição.

Nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 os dados experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + estearato de etila(2) são comparados com resultados apresentados na literatura na faixa de temperatura de 313,15K a 333,15K. Pode-se observar que os valores das pressões de transição observados neste trabalho estão de acordo com os apresentados por Bharath *et al.* (1989) e Crampon *et al.* (1999), para as isotermas consideradas.

Tabela 4.3 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + estearato de etila(2)

$x_1$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>							
0,6182	4,49	0,05	ELV-PB	0,9492	12,06	0,06	ELL
0,6968	5,47	0,06	ELV-PB	0,9492	6,99	0,00	ELLV
0,8074	6,29	0,01	ELV-PB	0,9726	11,24	0,02	ELL
0,8527	7,17	0,02	ELV-PB	0,9726	6,78	0,05	ELLV
0,8998	9,43	0,02	ELL	0,9920	8,35	0,05	ELL
0,8998	7,17	0,02	ELLV	0,9920	6,81	0,03	ELLV
<b><i>T = 313,15 K</i></b>							
0,6182	4,93	0,04	ELV-PB	0,8998	12,23	0,05	ELV-PB
0,6968	6,39	0,05	ELV-PB	0,9492	14,83	0,03	ELV-PB
0,8074	7,91	0,02	ELV-PB	0,9726	14,01	0,03	ELV-PO
0,8527	8,93	0,01	ELV-PB	0,9920	11,03	0,01	ELV-PO
<b><i>T = 323,15 K</i></b>							
0,6182	5,73	0,05	ELV-PB	0,8998	14,61	0,06	ELV-PB
0,6968	7,35	0,04	ELV-PB	0,9492	17,15	0,04	ELV-PB
0,8074	9,67	0,04	ELV-PB	0,9726	16,38	0,08	ELV-PO
0,8527	11,33	0,08	ELV-PB	0,9920	13,66	0,05	ELV-PO
<b><i>T = 333,15 K</i></b>							
0,6182	6,73	0,06	ELV-PB	0,8998	17,11	0,02	ELV-PB
0,6968	8,50	0,04	ELV-PB	0,9492	19,60	0,05	ELV-PB
0,8074	11,55	0,05	ELV-PB	0,9726	18,87	0,07	ELV-PO
0,8527	13,65	0,08	ELV-PB	0,9920	16,02	0,05	ELV-PO
<b><i>T = 343,15 K</i></b>							
0,6182	7,57	0,03	ELV-PB	0,8998	19,29	0,07	ELV-PB
0,6968	9,63	0,02	ELV-PB	0,9492	21,69	0,06	ELV-PB
0,8074	13,27	0,08	ELV-PB	0,9726	20,97	0,04	ELV-PO
0,8527	15,80	0,03	ELV-PB	0,9920	18,12	0,01	ELV-PO
<b><i>T = 353,15 K</i></b>							
0,6182	8,55	0,03	ELV-PB	0,8998	21,47	0,01	ELV-PB
0,6968	10,73	0,02	ELV-PB	0,9492	23,74	0,02	ELV-PB
0,8074	14,86	0,06	ELV-PB	0,9726	22,90	0,03	ELV-PO
0,8527	17,66	0,00	ELV-PB	0,9920	20,07	0,03	ELV-PO

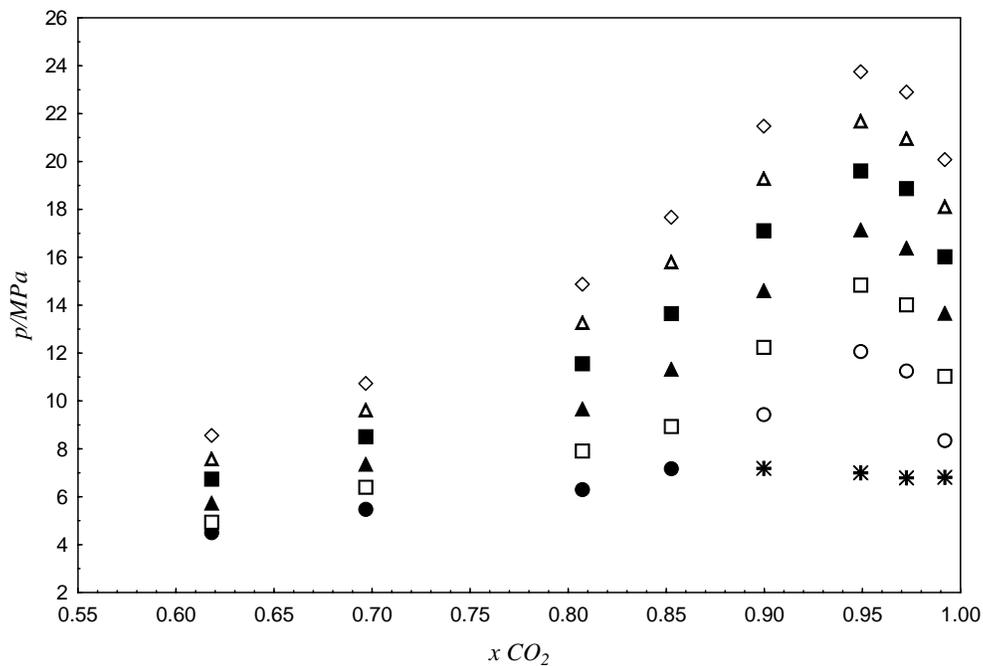


Figura 4.5 - Diagrama P-x para o sistema  $CO_2(1)$  + estearato de etila(2) nas temperaturas 303,15 K (●, ELV; ○, ELL; ※, ELLV), 313,15 K (□, ELL), 323,15 K (▲, ELL), 333,15 K (■, ELL), 343,15 K (△, ELL), 353,15 K (◇, ELL) .

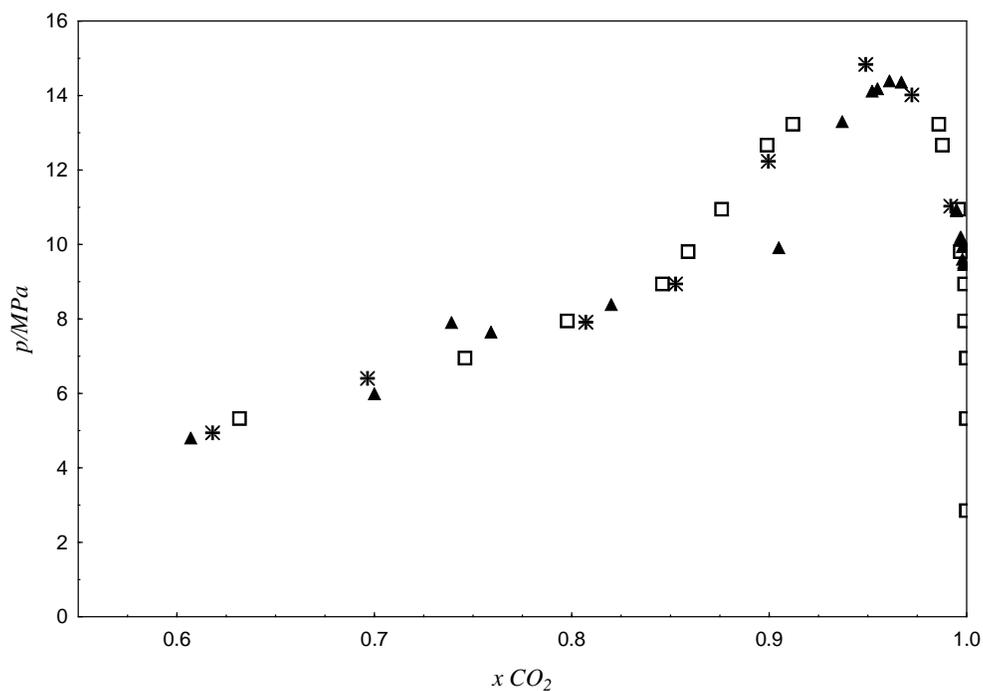


Figura 4.6 - Diagrama P-x para o sistema  $CO_2(1)$  + estearato de etila(2) (※ Este trabalho; □ Bharath *et al.*, 1989; ▲ Crampon *et al.*, 1999) a 313,15K.

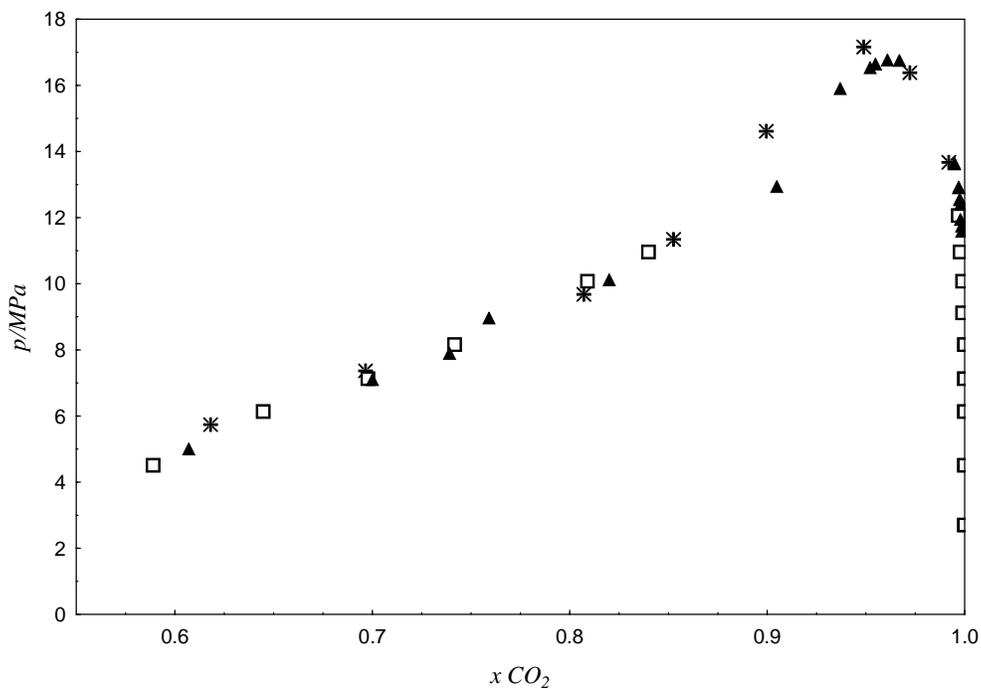


Figura 4.7 - Diagrama P-x para o sistema  $CO_2(1)$  + estearato de etila(2) (\* Este trabalho; □ Bharath *et al.*, 1989; ▲ Crampon *et al.*,1999) a 323,15K.

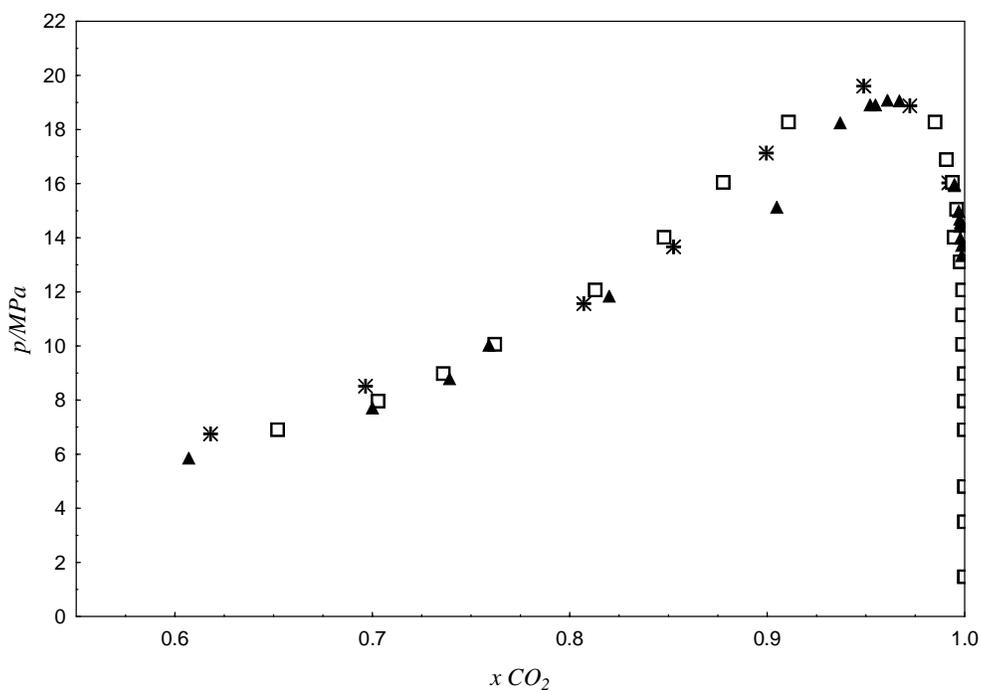


Figura 4.8 - Diagrama P-x para o sistema  $CO_2(1)$  + estearato de etila(2) (\* Este trabalho; □ Bharath *et al.*, 1989; ▲ Crampon *et al.*,1999) a 333,15K.

### 4.1.3 CO<sub>2</sub> + Palmitato de Etila

As medidas experimentais de transições de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) foram realizadas em frações molares de CO<sub>2</sub> entre 0,5033 a 0,9913 em uma faixa de temperatura entre 303,15 K e 353,15 K. As pressões de transição observadas variaram de 3,60 MPa a 20,86 MPa. Os valores das medidas experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) estão apresentados na Tabela 4.4. Este sistema, assim como os sistemas anteriores referentes aos dois ésteres etílicos estudados (oleato de etila e estearato de etila), também apresentou transições de fases do tipo LL, LLV e LV.

Na Figura 4.9 é apresentado o diagrama P-x dos dados experimentais do sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) para as isotermas de 303,15K a 353,15K. Yu et al. (1994) verificaram que, a temperatura constante, a solubilidade de ésteres de ácido graxo em CO<sub>2</sub> aumenta a medida que a pressão aumenta, porém diminui a medida que a temperatura aumenta, a pressão constante. Comportamento este similar ao observado para os três ésteres estudados no presente trabalho.

Nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12, os resultados experimentais obtidos para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) são comparados com resultados relatados na literatura na faixa de temperatura variando entre 313,15K e 333,15K. Considerando o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2), pode-se observar que os valores de pressão de transição observados estão de acordo com os apresentados por Crampon *et al.* (1999). Ao comparar os resultados obtidos neste trabalho referente ao éster palmitato de etila com os apresentados por Inomata *et al.* (1989) para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de metila(2), pode ser verificar ainda que não há diferenças consideráveis nas pressões de transição entre os ésteres etílico e metílico, exceto para a isoterma de 333,15K. De fato, Araújo *et al.* (2012) observaram o mesmo comportamento ao comparar dados de transições de fases de misturas de ésteres (biodiesel) etílico e metílico obtido a partir de óleo de soja em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Tabela 4.4 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2)

$x_1$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>							
0,5033	3,60	0,02	ELV-PB	0,9368	7,94	0,03	ELL
0,5845	4,44	0,05	ELV-PB	0,9368	6,75	0,03	ELLV
0,7398	5,59	0,03	ELV-PB	0,9628	8,07	0,02	ELL
0,8163	5,95	0,02	ELV-PB	0,9628	6,76	0,05	ELLV
0,8666	6,43	0,00	ELV-PB	0,9808	7,57	0,01	ELL
0,8984	7,00	0,04	ELL	0,9808	6,80	0,03	ELLV
0,8984	6,78	0,09	ELLV	0,9913	6,74	0,04	ELV-PO
<b><i>T = 313,15 K</i></b>							
0,5033	4,22	0,06	ELV-PB	0,8984	9,57	0,02	ELV -PB
0,5845	4,82	0,04	ELV-PB	0,9368	10,75	0,06	ELV -PB
0,7398	6,21	0,02	ELV-PB	0,9628	11,07	0,13	ELV-PO
0,8163	7,75	0,07	ELV-PB	0,9808	10,43	0,01	ELV-PO
0,8666	8,51	0,04	ELV-PB	0,9913	9,64	0,02	ELV-PO
<b><i>T = 323,15 K</i></b>							
0,5033	4,61	0,01	ELV-PB	0,8984	12,06	0,04	ELV -PB
0,5845	5,28	0,05	ELV-PB	0,9368	13,45	0,08	ELV -PB
0,7398	7,40	0,05	ELV-PB	0,9628	13,67	0,06	ELV-PO
0,8163	9,54	0,04	ELV-PB	0,9808	13,30	0,07	ELV-PO
0,8666	10,50	0,10	ELV-PB	0,9913	12,15	0,02	ELV-PO
<b><i>T = 333,15 K</i></b>							
0,5033	5,10	0,02	ELV-PB	0,8984	14,70	0,06	ELV -PB
0,5845	5,93	0,01	ELV-PB	0,9368	15,80	0,07	ELV -PB
0,7398	8,58	0,10	ELV-PB	0,9628	16,42	0,02	ELV-PO
0,8163	11,38	0,03	ELV-PB	0,9808	15,73	0,02	ELV-PO
0,8666	12,55	0,03	ELV-PB	0,9913	14,48	0,03	ELV-PO
<b><i>T = 343,15 K</i></b>							
0,5033	5,75	0,03	ELV-PB	0,8984	17,05	0,10	ELV -PB
0,5845	6,90	0,02	ELV-PB	0,9368	18,31	0,02	ELV -PB
0,7398	9,98	0,02	ELV-PB	0,9628	18,76	0,08	ELV-PO
0,8163	13,23	0,08	ELV-PB	0,9808	18,28	0,07	ELV-PO
0,8666	14,86	0,09	ELV-PB	0,9913	16,74	0,00	ELV-PO
<b><i>T = 353,15 K</i></b>							
0,5033	6,22	0,02	ELV-PB	0,8984	19,05	0,01	ELV -PB
0,5845	7,57	0,03	ELV-PB	0,9368	20,36	0,01	ELV -PB
0,7398	11,10	0,05	ELV-PB	0,9628	20,86	0,10	ELV-PO
0,8163	14,94	0,04	ELV-PB	0,9808	20,30	0,03	ELV-PO
0,8666	17,10	0,08	ELV-PB	0,9913	18,75	0,04	ELV-PO

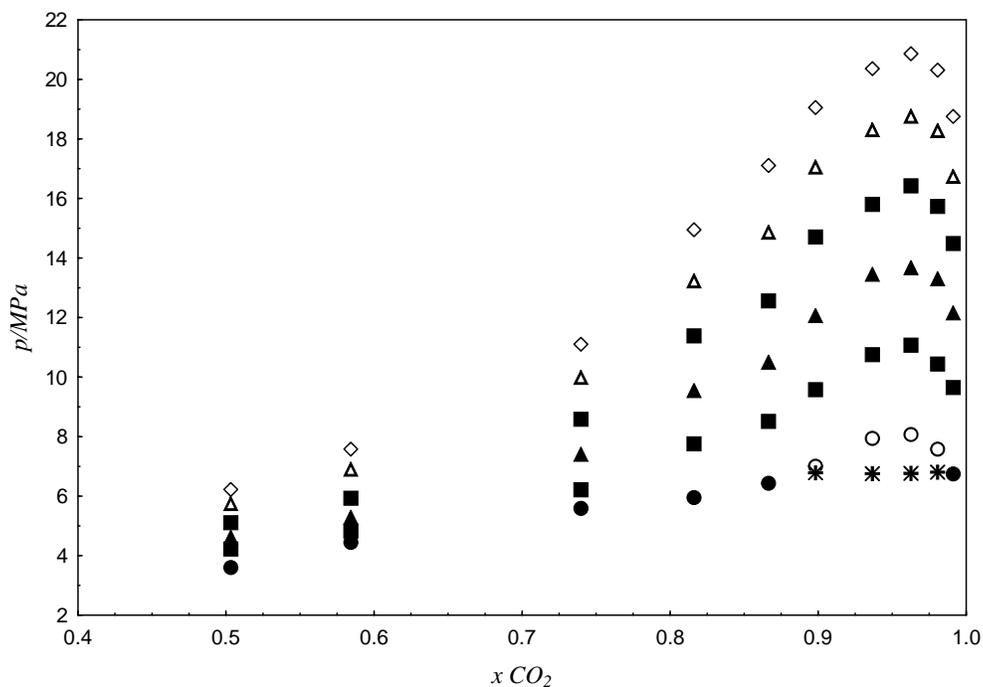


Figura 4.9 - Diagrama P-x para o sistema  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) nas temperaturas 303,15 K (●, VLE; ○, LLE; ※, VLLE), 313,15 K (□, ELL), 323,15 K (▲, ELL), 333,15 K (■, ELL), 343,15 K (△, ELL), 353,15 (◇, ELL).

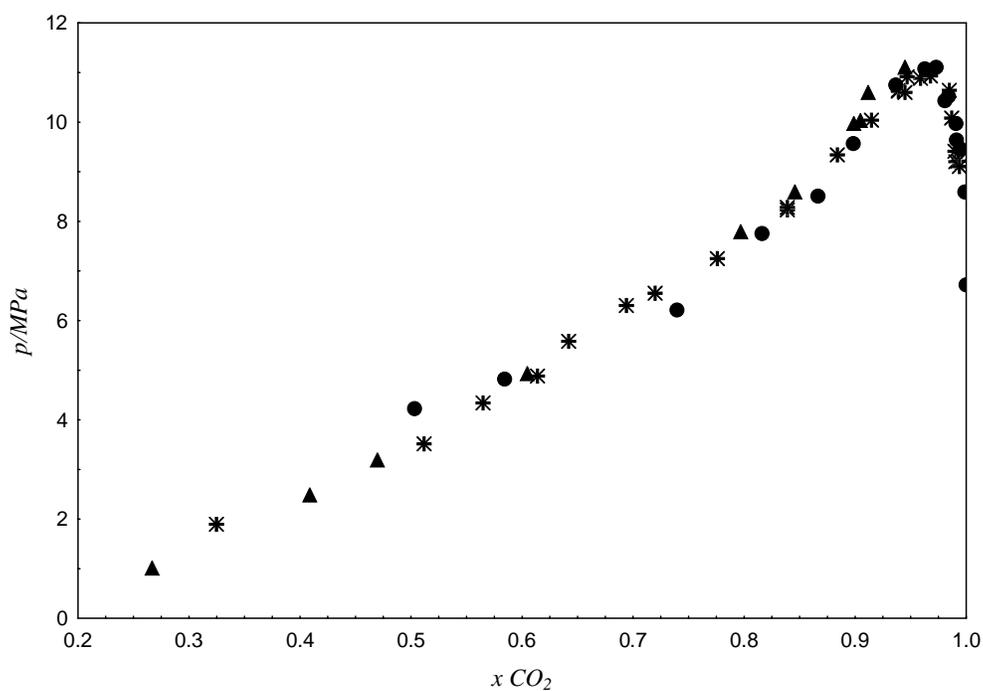


Figura 4.10 - Diagrama P-x para os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) (※ Este trabalho; ▲ Crampon *et al.*, 1999) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de metila(2) (● Inomata *et al.*, 1989) a 303,15K.

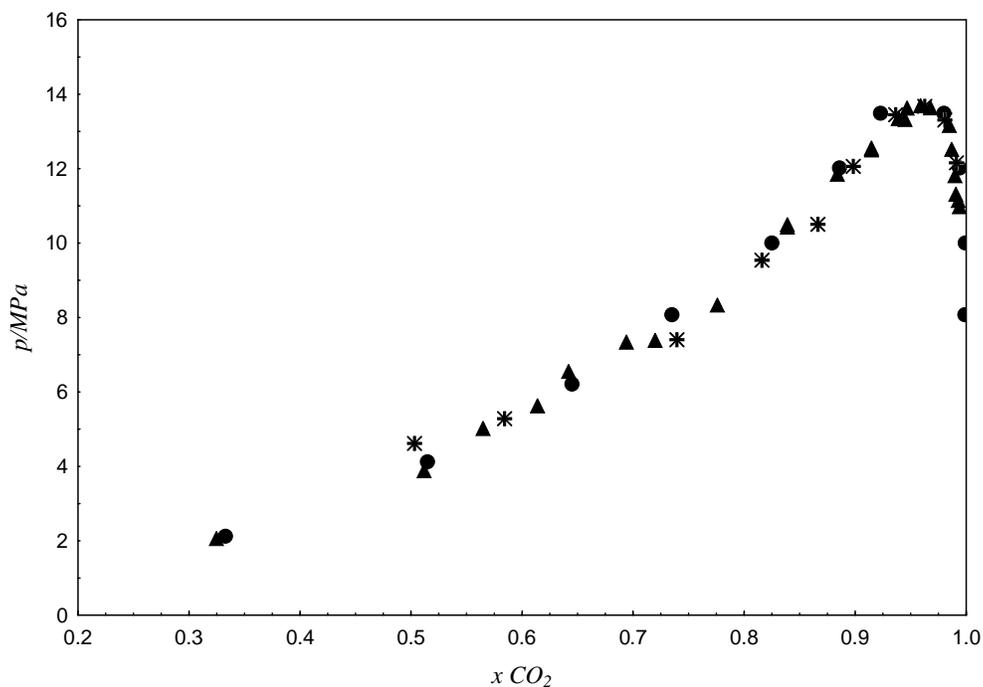


Figura 4.11 - Diagrama P-x para os sistemas:  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  (\* Este trabalho;  $\blacktriangle$  Crampon *et al.*, 1999) e  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de metila}(2)$  ( $\bullet$  Inomata *et al.*, 1989) a  $323,15\text{K}$ .

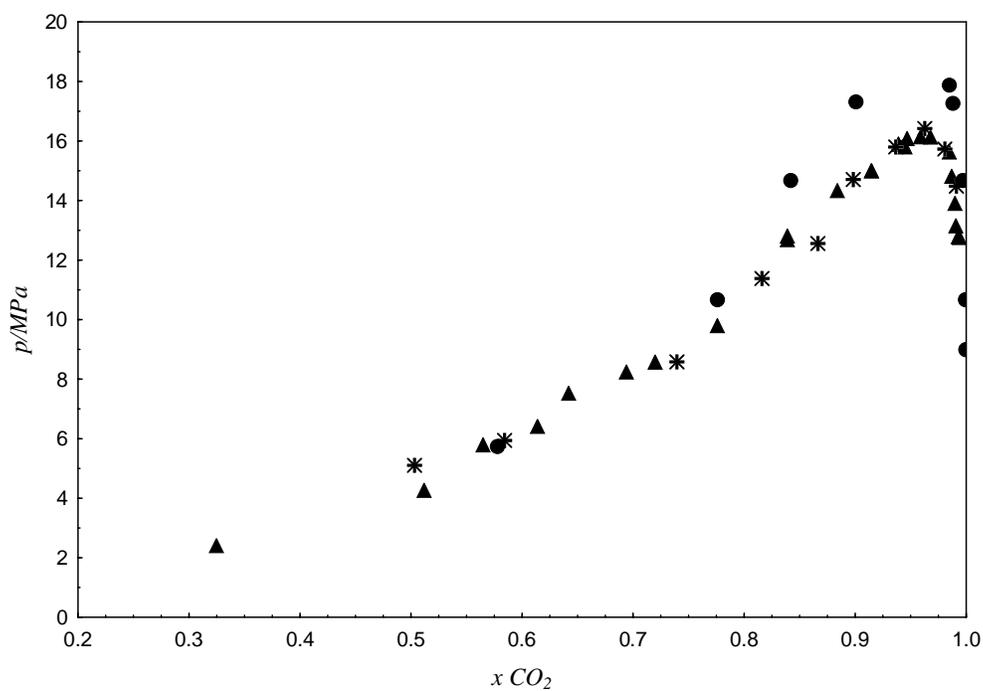


Figura 4.12 - Diagrama P-x para os sistemas:  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  (\* Este trabalho;  $\blacktriangle$  Crampon *et al.*, 1999) e  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de metila}(2)$  ( $\bullet$  Inomata *et al.*, 1989) a  $333,15\text{K}$ .

## 4.2 Comparação entre os Sistemas Binários

A partir dos dados experimentais obtidos, a influência do tamanho da cadeia e da presença de insaturação na solubilidade dos ésteres etílicos estudados em  $\text{CO}_2$  pode ser analisada. Segundo Yu *et al.* (1994) a solubilidade não depende somente de condições operacionais tais como temperatura e pressão, depende também da estrutura química do soluto. O comprimento da cadeia, o grau de insaturação e a presença de grupos funcionais afetam as pressões de vapor dos compostos e a sua solubilidade em  $\text{CO}_2$  supercrítico.

Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 os resultados experimentais obtidos para os três sistemas binários estudados [ $\text{CO}_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$ ,  $\text{CO}_2(1) + \text{estearato de etila}(2)$  e  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$ ] são comparados nas temperaturas de 303,15K; 323,15 e 333,15K, respectivamente. Considerando as pressões de transição de fases para os três ésteres estudados, pode-se observar que as diferenças mais acentuadas são observadas em condições de elevadas frações molares de  $\text{CO}_2$ . Em todas as isotermas observa-se que para concentrações de  $\text{CO}_2$  abaixo de 0,8, as pressões de transição para os sistemas envolvendo os ésteres são visualmente similares.

A partir da Figura 4.13, verifica-se ainda que a região de imiscibilidade LL é menor quando o éster é o palmitato de etila e maior quando o éster é o estearato de etila. Para as isotermas de 303,15K, verifica-se que próximo ao ponto crítico a diferença das pressões de transição entre os ésteres palmitato de etila e oleato de etila e oleato de etila e estearato de etila é da ordem de 2 MPa.

Quando comparados os sistemas referentes aos ésteres oleato de etila (C18:1) e estearato de etila (C18:0) é possível avaliar, nas condições estudadas, o efeito da instauração na pressão de transição de fases dos sistemas. Pode-se observar que para frações molares de  $\text{CO}_2$  maiores que 0,8 o sistema contendo o éster saturado (estearato de etila) apresenta pressões de transição superior ao sistema contendo o éster insaturado (oleato de etila), ou seja, o éster insaturado apresenta maior solubilidade em  $\text{CO}_2$ . Bharath *et al.* (1989) compararam três ésteres etílicos de mesmo comprimento de cadeia com diferentes graus de insaturação (estearato de etila, oleato de etila e linoleato de etila), a 323,15K. Estes autores observaram que em pressões mais elevadas (superiores a 15 MPa), quanto maior o grau de insaturação, maior a solubilidade do éster em  $\text{CO}_2$ . Segundo Bharath *et al.* (1989) este fato indica que existe uma possibilidade de separar os ésteres etílicos de diferentes graus de insaturação em pressões superiores a 15 MPa.

Comparando os resultados de transições de fases para os sistemas com estearato de etila (C18:0) e palmitato de etila (C16:0) verifica-se o efeito do tamanho da cadeia na pressão de transição de fases. Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15, pode ser observado que em frações molares de  $\text{CO}_2$  acima de 0,8 as pressões de transição para o éster palmitato de etila são menores quando comparadas as do éster de maior massa molar (estearato de etila). Segundo Inomata *et al.* (1989), a solubilidade diminui com o aumento do número de carbonos dos ésteres, fato que justifica a maior pressão de transição para o éster estearato de etila quando comparado ao éster palmitato de etila. Bharath *et al.* (1993) também observaram o mesmo fenômeno ao medir a solubilidade de ácidos graxos (C6, C12 e C16) e triglicerídeos (C24, C36 e C48). De acordo com Bharath *et al.* (1993) os ácidos graxos e os triglicerídeos podem ser fracionados baseado em seu número de carbono usando  $\text{CO}_2$  supercrítico como solvente. Comparando-se os ésteres saturados verifica-se ainda que, para as três isoterms, a pressão crítica da mistura é maior quanto maior a cadeia carbônica. Segundo Crampon *et al.* (1999) a uma dada temperatura, quanto maior a cadeia dos ésteres estudados, maior é a pressão crítica da mistura ( $\text{CO}_2$  + éster).

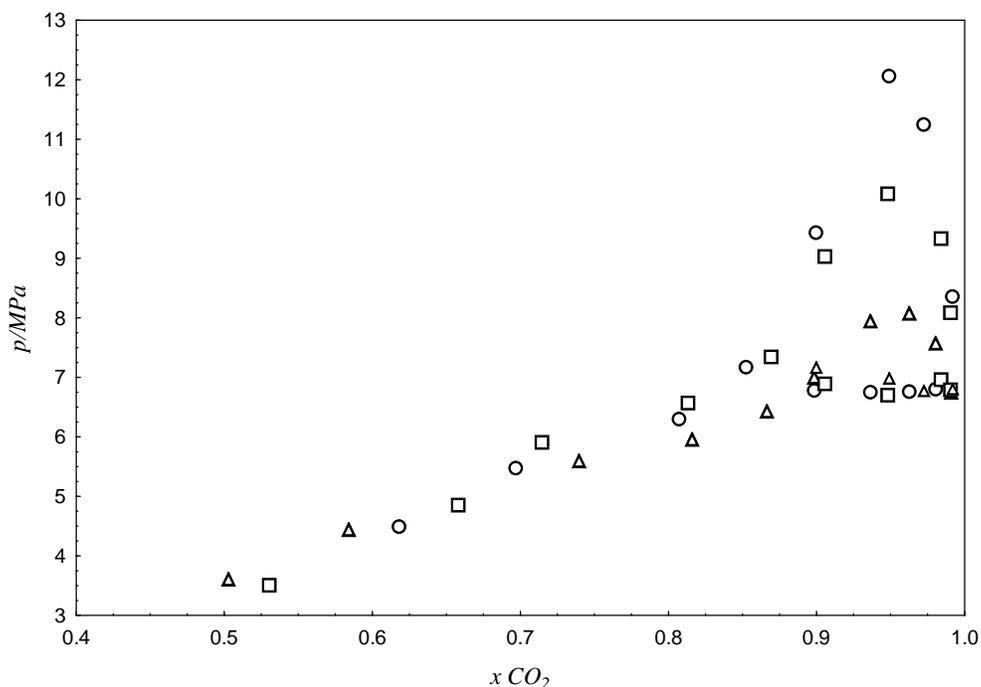


Figura 4.13 - Comparação gráfica entre os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de etila(2) ( $\square$ ),  $\text{CO}_2(1)$  + estearato de etila(2) ( $\circ$ ) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) ( $\Delta$ ), a 303,15K.

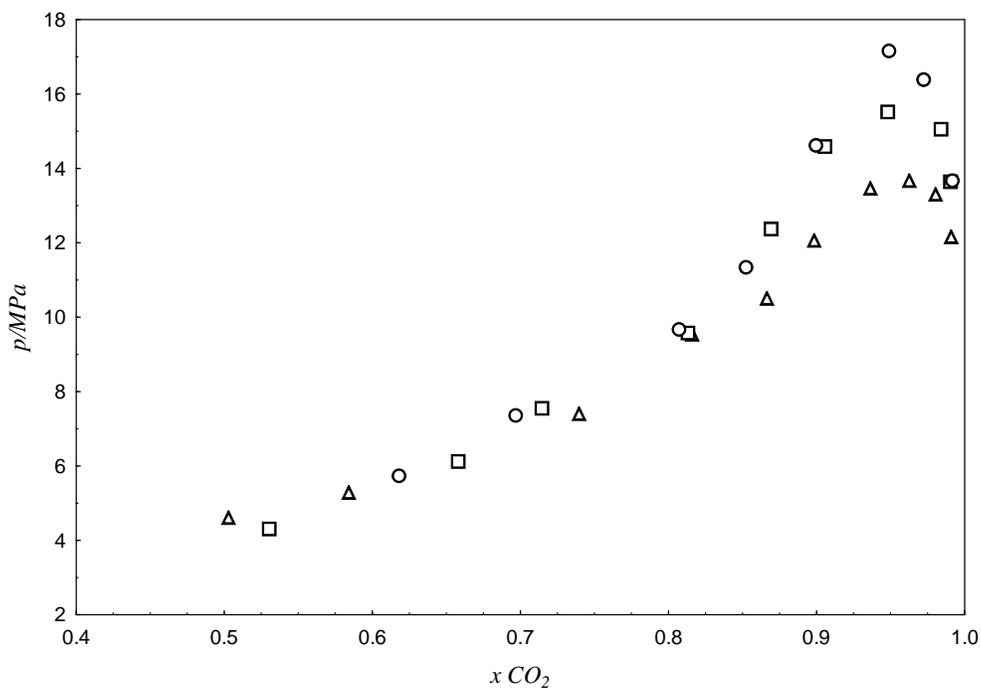


Figura 4.14 - Comparação gráfica entre os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de etila(2) ( $\square$ ),  $\text{CO}_2(1)$  + estearato de etila(2) ( $\circ$ ) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) ( $\triangle$ ), a 323,15K.

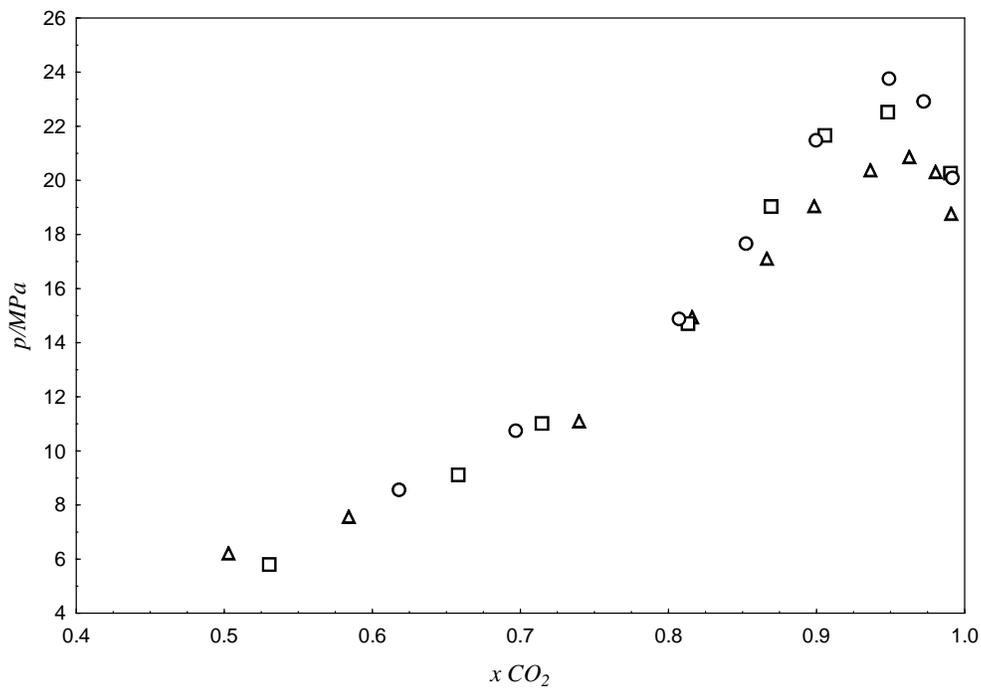


Figura 4.15 - Comparação gráfica entre os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de etila(2) ( $\square$ ),  $\text{CO}_2(1)$  + estearato de etila(2) ( $\circ$ ) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) ( $\triangle$ ), a 353,15K.

Nas Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 os resultados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas binários ( $\text{CO}_2$  + ésteres etílicos) são comparados com os dados relatado por Araujo *et al.* (2012) para o sistema  $\text{CO}_2$  + biodiesel etílico de soja, nas temperaturas de 303,15K, 323,15K e 333,15 K, respectivamente. Considerando as pressões de transição de fases, pode-se observar que as diferenças mais acentuadas entre os ésteres etílicos estudados neste trabalho e o biodiesel são observadas em altas frações molares de  $\text{CO}_2$  (acima de 0,8). Para concentrações menores que 0,8 as pressões de transição de fases são similares entre os sistemas referentes aos ésteres etílicos e o biodiesel. Pode-se verificar ainda que para concentrações de  $\text{CO}_2$  maiores que 0,8, as pressões de transição do sistema  $\text{CO}_2$  + biodiesel são menores quando comparado com o sistema  $\text{CO}_2$  + estearato de etila e maiores que as visualizadas para o sistema com palmitato de etila. Como os principais constituintes do biodiesel de soja são ésteres derivados dos ácidos linoleico, linolênico, oleico, esteárico e palmítico é natural que o comportamento da mistura  $\text{CO}_2$  + biodiesel seja uma combinação do comportamento dos pares binários dos ésteres majoritários puros com  $\text{CO}_2$ .

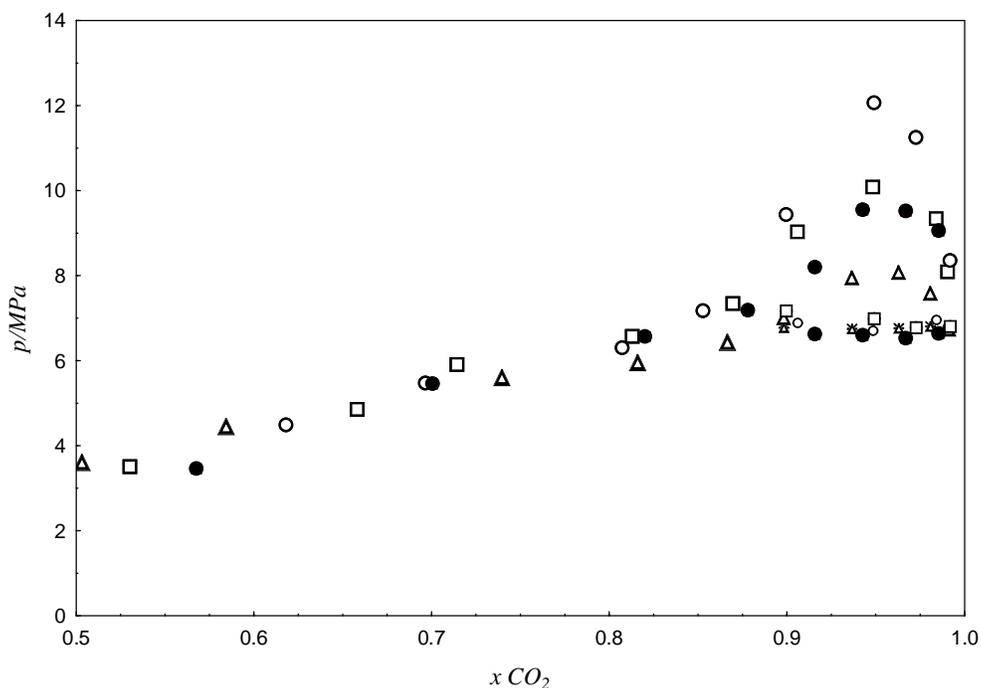


Figura 4.16 - Comparação gráfica entre os sistemas  $\text{CO}_2(1)$  + oleato de etila(2) (□),  $\text{CO}_2(1)$  + estearato de etila (2) (○),  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila (2) (△) e  $\text{CO}_2(1)$  + biodiesel (2) (● Araujo *et al.*, 2012) a 303,15K.

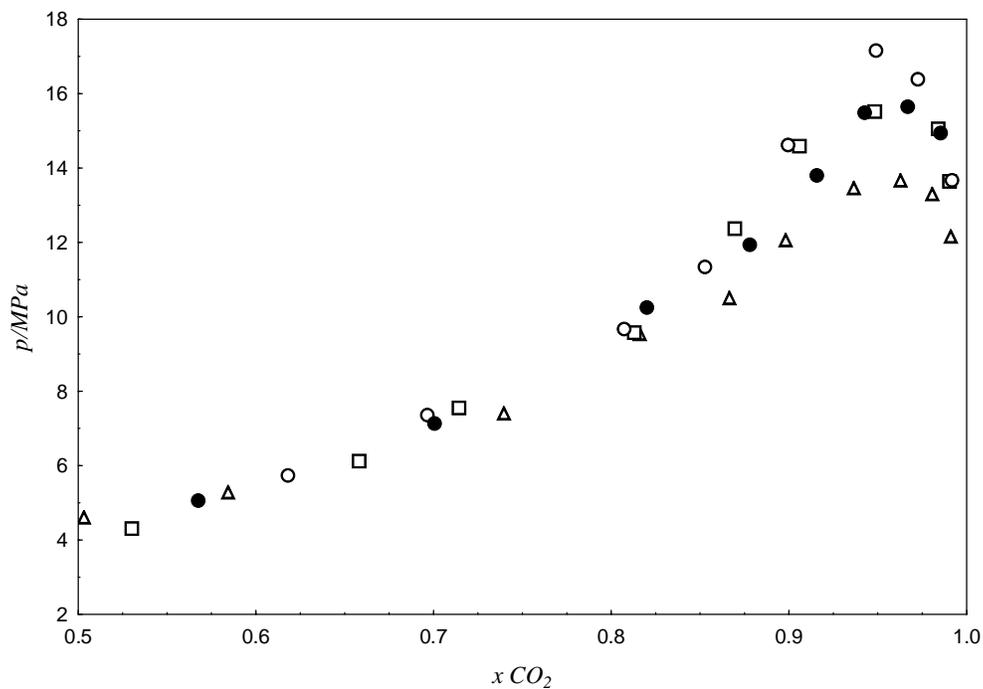


Figura 4.17 - Comparação gráfica entre os sistemas  $CO_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$  ( $\square$ ),  $CO_2(1) + \text{estearato de etila}(2)$  ( $\circ$ ),  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  ( $\triangle$ ) e  $CO_2(1) + \text{biodiesel}(2)$  ( $\bullet$  Araujo *et al.*, 2012) a 323,15K.

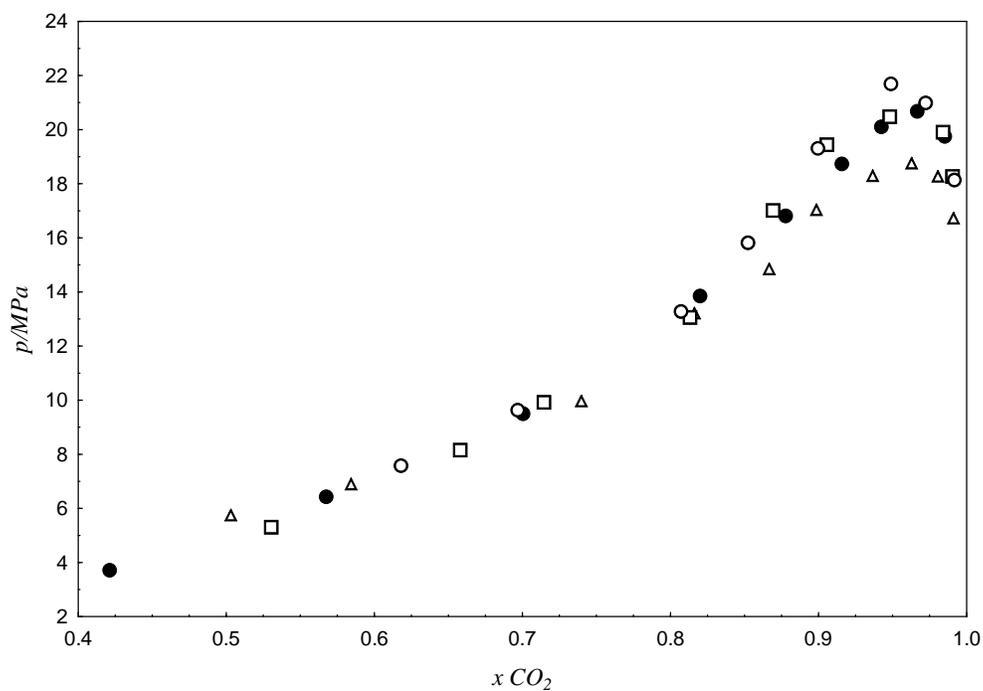


Figura 4.18 - Comparação gráfica entre os sistemas  $CO_2(1) + \text{oleato de etila}(2)$  ( $\square$ ),  $CO_2(1) + \text{estearato de etila}(2)$  ( $\circ$ ),  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  ( $\triangle$ ) e  $CO_2(1) + \text{biodiesel}(2)$  ( $\bullet$  Araujo *et al.*, 2012) a 333,15K.

A partir dos três sistemas binários estudados pode-se observar que estes apresentaram comportamento similar, apresentando transições de fases do tipo LL, LLV e LV para a isoterma de 303,15K e LV para as demais isotermas. Pode-se concluir também que tanto presença de insaturação quanto o número de carbonos presentes na cadeia dos ésteres influenciam a solubilidade dos mesmos em CO<sub>2</sub>, alterando a pressão de transição, respectivamente.

### 4.3 Sistemas Ternários

Nesta seção são apresentados os sistemas ternários CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) e CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) medidos em diferentes razões molares (RM) de palmitato de etila em co-solvente (etanol e acetona).

#### 4.3.1 CO<sub>2</sub> + Palmitato de Etila + Etanol

Com o intuito de avaliar o efeito da adição de um co-solvente no comportamento do sistema binário CO<sub>2</sub> + palmitato de etila, foram obtidos dados de equilíbrio de fases para o sistema ternário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) em uma faixa de temperatura variando entre 303,15 K e 353,15 K. A influência da adição de etanol no comportamento do equilíbrio de fases foi investigada a partir de três razões molares (RM) diferentes de palmitato de etila em etanol (RM: 1:1, 1:3 e 1:6). Para o sistema com RM de palmitato de etila em etanol (1:1), as frações molares de CO<sub>2</sub> ( $x_1$ ) variaram de 0,4634 a 0,9712. Para os sistemas com RM (1:3) e (1:6), as frações molares de CO<sub>2</sub> ( $x_1$ ) variaram de 0,5055 a 0,9994 e de 0,4436 a 0,9395, respectivamente.

Os resultados experimentais obtidos para estas condições são apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Para as três condições de RM deste sistema ternário estudado verifica-se somente a ocorrência de transições do tipo LV (PB e PO). Dessa forma, a adição de etanol como co-solvente aumenta a miscibilidade do sistema CO<sub>2</sub> + palmitato de etila desfazendo o envelope líquido-líquido visualizado no sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2). Araujo *et al.* (2012) observaram o mesmo efeito ao estudar o sistema ternário CO<sub>2</sub>(1) + biodiesel (2) + etanol (3).

Tabela 4.5 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:1)

$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>									
0,4634	0,2683	3,52	0,01	ELV-PB	0,9005	0,0498	6,33	0,03	ELV-PB
0,6163	0,1919	4,78	0,02	ELV-PB	0,9377	0,0312	6,40	0,02	ELV-PB
0,7882	0,1059	5,79	0,03	ELV-PB	0,9712	0,0144	6,53	0,02	ELV-PB
<b><i>T = 313,15 K</i></b>									
0,4634	0,2683	4,26	0,02	ELV-PB	0,9005	0,0498	8,58	0,05	ELV-PB
0,6163	0,1919	6,01	0,03	ELV-PB	0,9377	0,0312	9,46	0,03	ELV-PB
0,7882	0,1059	7,33	0,03	ELV-PB	0,9712	0,0144	9,67	0,04	ELV-PO
<b><i>T = 323,15 K</i></b>									
0,4634	0,2683	5,05	0,02	ELV-PB	0,9005	0,0498	11,22	0,05	ELV-PB
0,6163	0,1919	7,05	0,03	ELV-PB	0,9377	0,0312	12,20	0,09	ELV-PB
0,7882	0,1059	9,07	0,06	ELV-PB	0,9712	0,0144	12,09	0,04	ELV-PO
<b><i>T = 333,15 K</i></b>									
0,4634	0,2683	5,75	0,04	ELV-PB	0,9005	0,0498	13,79	0,03	ELV-PB
0,6163	0,1919	8,05	0,02	ELV-PB	0,9377	0,0312	14,72	0,08	ELV-PB
0,7882	0,1059	11,10	0,03	ELV-PB	0,9712	0,0144	14,23	0,09	ELV-PO
<b><i>T = 343,15 K</i></b>									
0,4634	0,2683	6,54	0,02	ELV-PB	0,9005	0,0498	15,99	0,08	ELV-PB
0,6163	0,1919	9,09	0,02	ELV-PB	0,9377	0,0312	16,98	0,09	ELV-PB
0,7882	0,1059	12,91	0,01	ELV-PB	0,9712	0,0144	16,41	0,01	ELV-PO
<b><i>T = 353,15 K</i></b>									
0,4634	0,2683	7,40	0,05	ELV-PB	0,9005	0,0498	18,12	0,10	ELV-PB
0,6163	0,1919	10,21	0,02	ELV-PB	0,9377	0,0312	19,05	0,03	ELV-PB
0,7882	0,1059	14,71	0,02	ELV-PB	0,9712	0,0144	18,56	0,04	ELV-PO

Tabela 4.6 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:3)

$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>									
0,5055	0,1236	4,72	0,02	ELV-PB	0,8488	0,0378	6,12	0,06	ELV-PB
0,6075	0,0981	5,38	0,05	ELV-PB	0,9030	0,0243	6,20	0,00	ELV-PB
0,7016	0,0746	5,57	0,01	ELV-PB	0,9499	0,0125	6,05	0,16	ELV-PB
0,7824	0,0544	5,97	0,02	ELV-PB					
<b><i>T = 313,15 K</i></b>									
0,5055	0,1236	5,44	0,01	ELV-PB	0,8488	0,0378	7,62	0,03	ELV-PB
0,6075	0,0981	6,40	0,03	ELV-PB	0,9030	0,0243	7,88	0,07	ELV-PB
0,7016	0,0746	6,90	0,04	ELV-PB	0,9499	0,0125	8,16	0,15	ELV-PO
0,7824	0,0544	7,54	0,00	ELV-PB					
<b><i>T = 323,15 K</i></b>									
0,5055	0,1236	6,62	0,05	ELV-PB	0,8488	0,0378	9,48	0,00	ELV-PB
0,6075	0,0981	7,72	0,05	ELV-PB	0,9030	0,0243	10,12	0,09	ELV-PB
0,7016	0,0746	8,26	0,02	ELV-PB	0,9499	0,0125	10,82	0,06	ELV-PO
0,7824	0,0544	8,99	0,07	ELV-PB					
<b><i>T = 333,15 K</i></b>									
0,5055	0,1236	7,63	0,02	ELV-PB	0,8488	0,0378	11,80	0,07	ELV-PB
0,6075	0,0981	8,95	0,05	ELV-PB	0,9030	0,0243	12,32	0,05	ELV-PB
0,7016	0,0746	9,76	0,04	ELV-PB	0,9499	0,0125	13,22	0,10	ELV-PO
0,7824	0,0544	10,91	0,02	ELV-PB					
<b><i>T = 343,15 K</i></b>									
0,5055	0,1236	8,67	0,00	ELV-PB	0,8488	0,0378	13,94	0,06	ELV-PB
0,6075	0,0981	10,06	0,04	ELV-PB	0,9030	0,0243	14,52	0,02	ELV-PB
0,7016	0,0746	11,30	0,01	ELV-PB	0,9499	0,0125	15,41	0,00	ELV-PO
0,7824	0,0544	12,59	0,16	ELV-PB					
<b><i>T = 353,15 K</i></b>									
0,5055	0,1236	9,40	0,01	ELV-PB	0,8488	0,0378	15,80	0,02	ELV-PB
0,6075	0,0981	11,30	0,09	ELV-PB	0,9030	0,0243	16,57	0,08	ELV-PB
0,7016	0,0746	12,77	0,00	ELV-PB	0,9499	0,0125	17,36	0,01	ELV-PO
0,7824	0,0544	14,45	0,04	ELV-PB					

Tabela 4.7 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:6)

$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>									
0,4436	0,0795	4,60	0,06	ELV-PB	0,8782	0,0174	6,25	0,03	ELV-PB
0,6470	0,0504	5,67	0,04	ELV-PB	0,9395	0,0086	6,38	0,03	ELV-PB
0,8104	0,0271	6,16	0,03	ELV-PB					
<b><i>T = 313,15 K</i></b>									
0,4436	0,0795	5,44	0,03	ELV-PB	0,8782	0,0174	7,75	0,09	ELV-PB
0,6470	0,0504	6,96	0,02	ELV-PB	0,9395	0,0086	7,99	0,00	ELV-PB
0,8104	0,0271	7,72	0,02	ELV-PB					
<b><i>T = 323,15 K</i></b>									
0,4436	0,0795	6,34	0,00	ELV-PB	0,8782	0,0174	9,65	0,07	ELV-PB
0,6470	0,0504	8,34	0,04	ELV-PB	0,9395	0,0086	10,36	0,05	ELV-PB
0,8104	0,0271	9,23	0,07	ELV-PB					
<b><i>T = 333,15 K</i></b>									
0,4436	0,0795	7,29	0,01	ELV-PB	0,8782	0,0174	11,66	0,05	ELV-PB
0,6470	0,0504	9,61	0,08	ELV-PB	0,9395	0,0086	12,40	0,01	ELV-PB
0,8104	0,0271	11,16	0,02	ELV-PB					
<b><i>T = 343,15 K</i></b>									
0,4436	0,0795	8,15	0,02	ELV-PB	0,8782	0,0174	13,58	0,05	ELV-PB
0,6470	0,0504	11,07	0,03	ELV-PB	0,9395	0,0086	14,49	0,07	ELV-PB
0,8104	0,0271	12,81	0,08	ELV-PB					
<b><i>T = 353,15 K</i></b>									
0,4436	0,0795	9,05	0,06	ELV-PB	0,8782	0,0174	15,52	0,02	ELV-PB
0,6470	0,0504	12,23	0,00	ELV-PB	0,9395	0,0086	16,44	0,03	ELV-PB
0,8104	0,0271	14,51	0,02	ELV-PB					

Os dados experimentais obtidos para as três condições de RM estudadas (1:1), (1:3) e (1:6), são apresentados nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, respectivamente. Para todas as isotermas, a região abaixo da curva dos pontos experimentais representa a região em que o sistema se apresenta como um sistema bifásico no qual coexistem uma fase líquida e uma vapor. Nas regiões acima das curvas o sistema é formado por uma única fase.

Verifica-se que o comportamento exibido pelo sistema ternário é mais simples que aquele exibido pelo sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2), tendo em vista que o mesmo não apresenta, como mencionado anteriormente, uma região de imiscibilidade líquido-líquido.

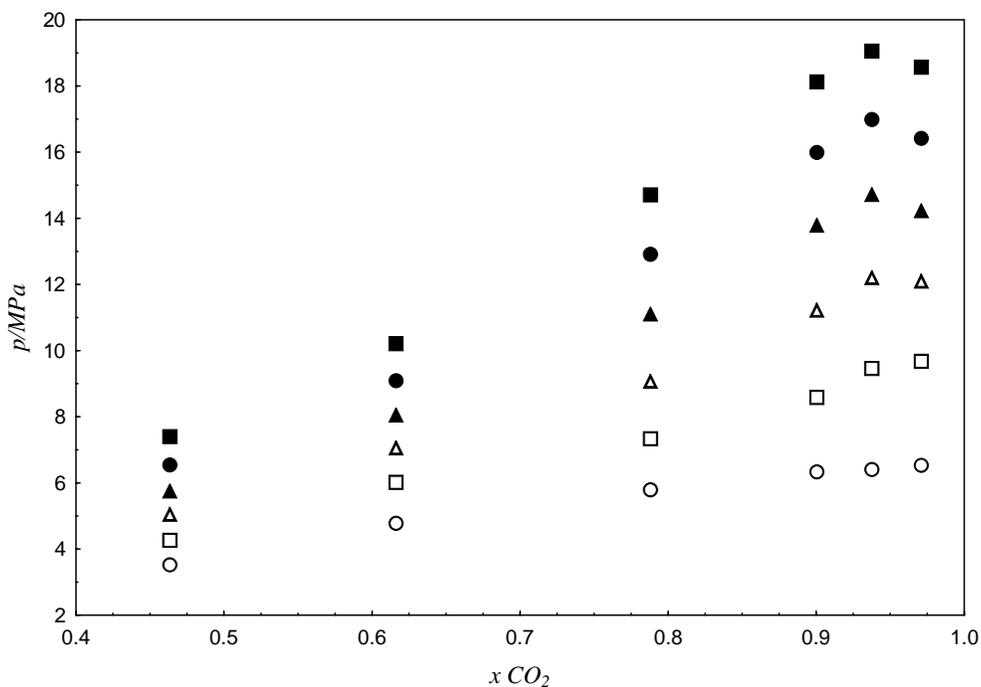


Figura 4.19 - Diagrama P-x para o sistema  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV), com RM de palmitato de etila em etanol (1:1)

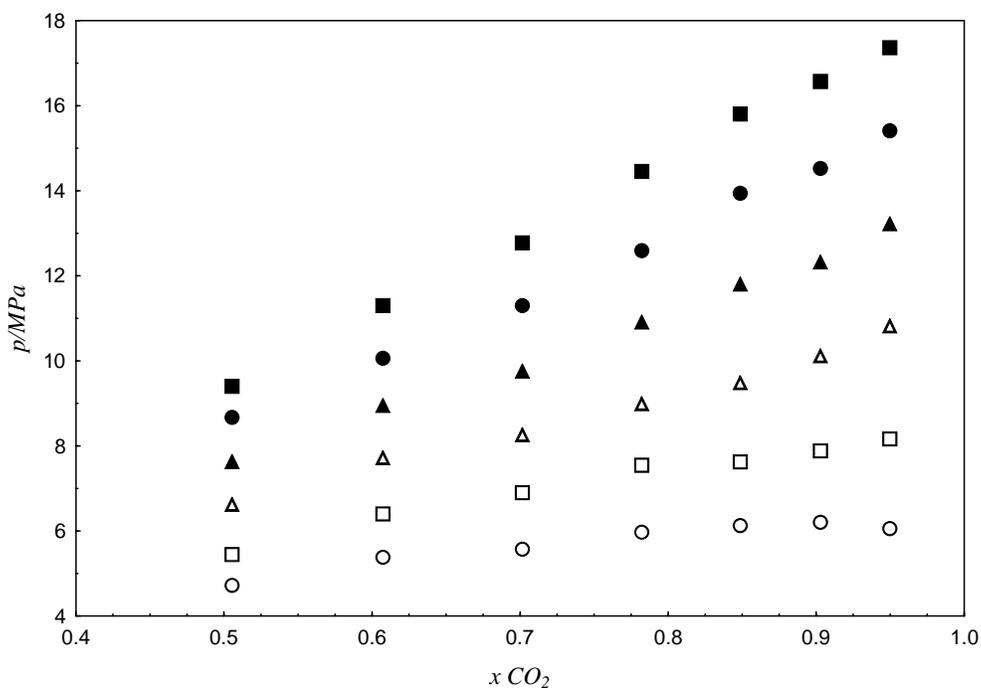


Figura 4.20 - Diagrama P-x para o sistema  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV), com RM de palmitato de etila em etanol (1:3)

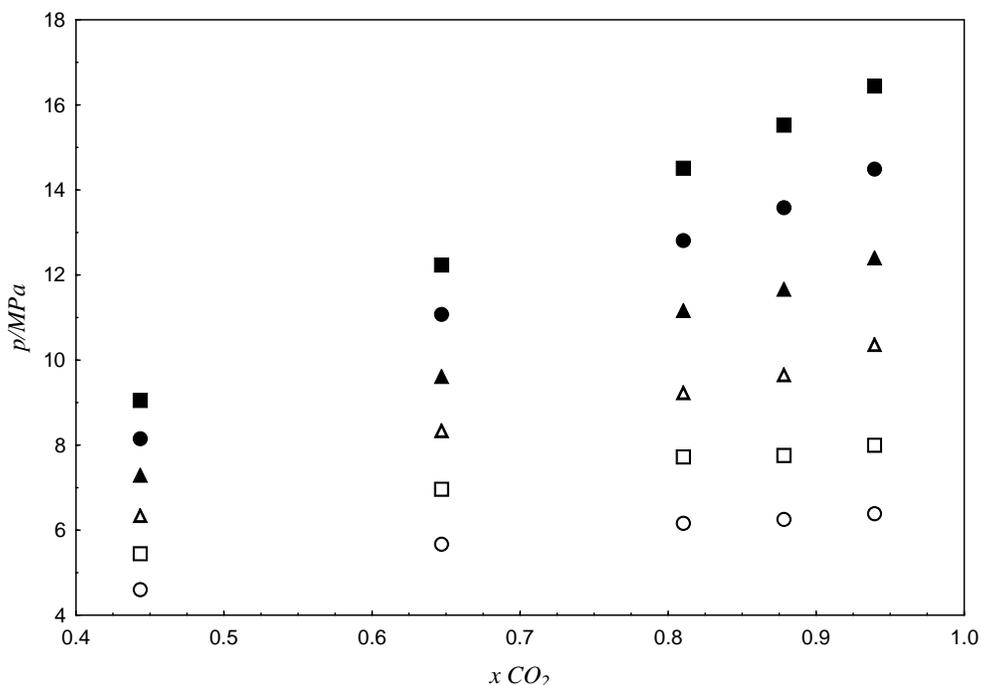


Figura 4.21 - Diagrama P-x para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (△, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV), com RM de palmitato de etila em etanol (1:6)

#### *Sistema Ternário: Efeito da Adição de Etanol como Co-solvente*

Na Figura 4.22 é apresentada uma comparação entre os dados experimentais obtidos para os seguintes sistemas: CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) e CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) nas RM (1:1), (1:3) e (1:6). As Figuras 4.22(A) e (B) representam os dados experimentais dos sistemas ternários a 303,15K e 353,15K, respectivamente. Como esperado, a adição de etanol reduziu as pressões de transição de fases nas regiões próximas à região crítica da mistura, tornando evidente o efeito de sua adição ao sistema binário estudado. Este efeito pode ser justificado pelo fato da adição de etanol, como co-solvente, modificar as características do solvente (CO<sub>2</sub>) aumento desta forma a solubilidade do éster palmitato de etila em CO<sub>2</sub>. Nas Figuras 4.22(A) e (B) pode ser observado ainda que o aumento na concentração de etanol [RM (1:1), (1:3) e (1:6)] reduz ainda mais a pressão de transição de fases, aumentando desta forma a região monofásica do sistema. Entretanto a baixas concentrações de CO<sub>2</sub> esta observação é inversa, ou seja, pode ser observado um aumento significativo nas pressões de transição dos três sistemas ternários estudados na região compreendida entre 0,40 > xCO<sub>2</sub> > 0,8.

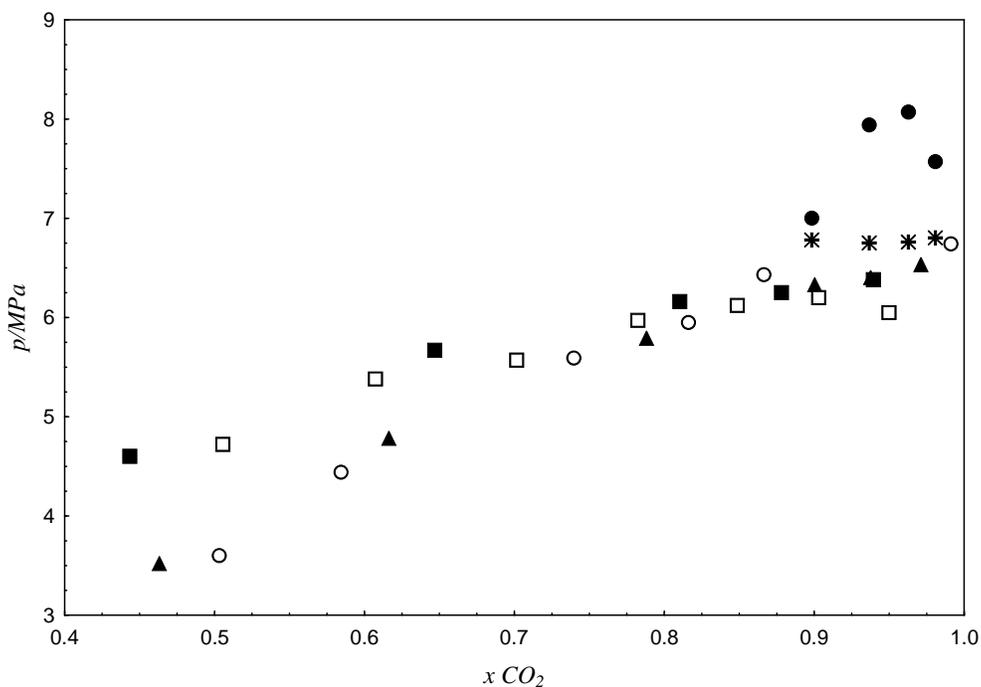


Figura 4.22(A) - Comparação gráfica entre os sistemas:  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  ( $\bullet$ , ELV;  $\circ$ , ELL;  $\ast$ , ELLV),  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1) ( $\blacktriangle$ , ELV), RM (1:3) ( $\square$ , ELV) e RM (1:6) ( $\blacksquare$ , ELV), a 303,15 K.

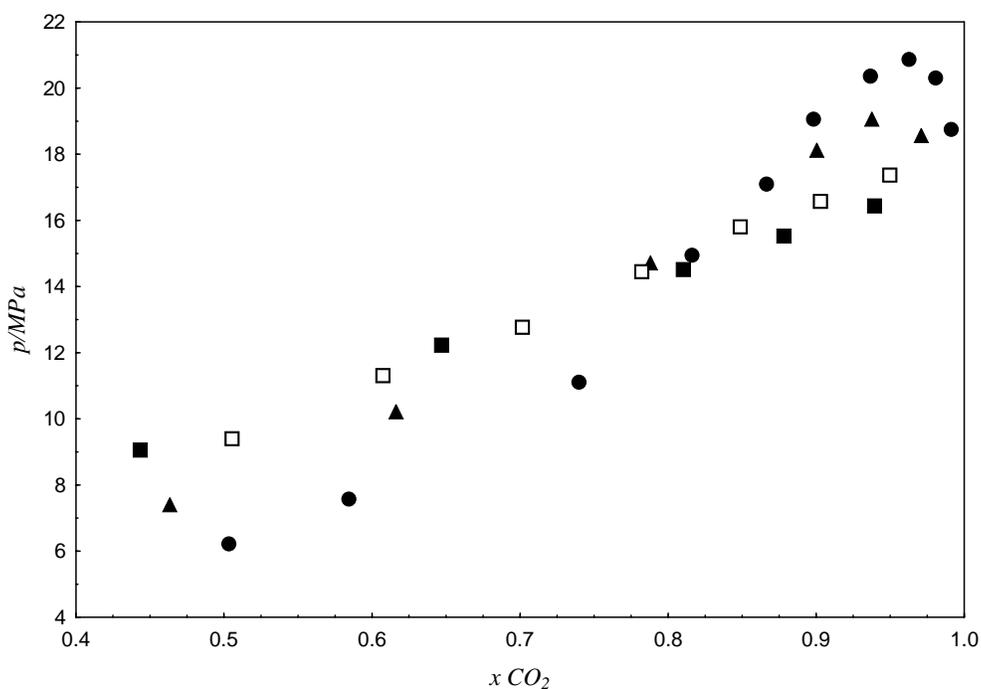


Figura 4.22(B) - Comparação gráfica entre os sistemas:  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  ( $\bullet$ , ELV),  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1) ( $\blacktriangle$ , ELV), RM (1:3) ( $\square$ , ELV) e RM (1:6) ( $\blacksquare$ , ELV), a 353,15 K.

Na Figura 4.23 os diagramas de pressão-composição para os sistemas  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:1), (1:3) e (1:6) são comparados com dados relatados por Day *et al.* (1996) para o sistema  $\text{CO}_2(1)$  + etanol(2), a 313,15K. Pode ser observado que, para a região compreendida entre  $0,40 > x_{\text{CO}_2} > 0,8$ , a medida a concentração de etanol aumenta no sistema ternário maior é a tendência deste sistema comportar-se como o sistema binário  $\text{CO}_2(1)$  + etanol(2).

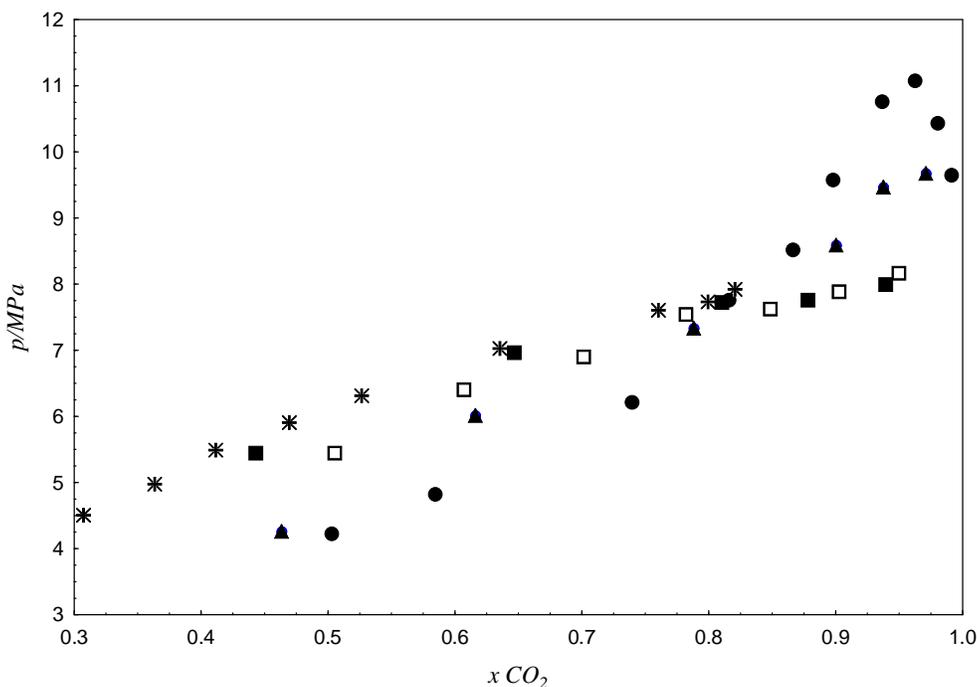


Figura 4.23 - Comparação gráfica entre os sistemas:  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) (●, ELV),  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + etanol(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em etanol de (1:3) e  $\{\text{CO}_2(1) + \text{Etanol}(2)\}$  (\*, ELV) (Day *et al.*, 1996), a 313,15K.

#### 4.3.2 $\text{CO}_2$ + Palmitato de Etila + Acetona

Nesta seção o efeito do co-solvente é avaliado quanto a presença da acetona, a fim de permitir a comparação entre os co-solventes. A influência da adição de acetona no comportamento do equilíbrio de fases foi investigada a partir de duas razões molares de palmitato de etila em acetona [RM: (1:1), (1:3)] em uma faixa de temperatura variando entre 303,15 K e 353,15 K. Devido a limitação da bomba seringa o sistema  $\text{CO}_2$  +

palmitato de etila + acetona só foi estudado em duas RM, visto que as pressões medidas para este sistema na RM de (1:3) foram baixas.

Os resultados experimentais obtidos para estas condições são apresentados nas Tabelas 4.8 e 4.9. Para as duas condições de RM avaliadas para este sistema foram observadas somente ocorrências de transições do tipo Líquido-Vapor (PB e PO).

Nas Figuras 4.24 e 4.25 são apresentados diagramas P-x dos dados experimentais obtidos com razão molar de palmitato de etila em acetona de (1:1) e (1:3), respectivamente. Pode-se observar que a adição de acetona como co-solvente levou ao desaparecimento da região de imiscibilidade visualizado no sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2).

Tabela 4.8 - Dados de equilíbrio de fase para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar de palmitato de etila em acetona de (1:1).

$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>									
0,5927	0,2032	3,73	0,06	ELV-PB	0,9321	0,0339	6,44	0,05	ELV-PB
0,7010	0,1491	4,63	0,04	ELV-PB	0,9701	0,0149	6,70	0,00	ELV-PB
0,8741	0,0628	6,03	0,00	ELV-PB	0,9855	0,0073	6,18	0,06	ELV-PO
<b><i>T = 313,15 K</i></b>									
0,5927	0,2032	4,63	0,02	ELV-PB	0,9321	0,0339	8,86	0,04	ELV-PB
0,7010	0,1491	5,79	0,00	ELV-PB	0,9701	0,0149	9,29	0,02	ELV-PB
0,8741	0,0628	7,49	0,07	ELV-PB	0,9855	0,0073	8,78	0,01	ELV-PO
<b><i>T = 323,15 K</i></b>									
0,5927	0,2032	5,49	0,05	ELV-PB	0,9321	0,0339	11,64	0,04	ELV-PB
0,7010	0,1491	7,21	0,00	ELV-PB	0,9701	0,0149	12,13	0,02	ELV-PB
0,8741	0,0628	9,49	0,07	ELV-PB	0,9855	0,0073	11,55	0,04	ELV-PO
<b><i>T = 333,15 K</i></b>									
0,5927	0,2032	6,43	0,02	ELV-PB	0,9321	0,0339	14,22	0,01	ELV-PB
0,7010	0,1491	8,60	0,09	ELV-PB	0,9701	0,0149	14,38	0,03	ELV-PB
0,8741	0,0628	12,05	0,02	ELV-PB	0,9855	0,0073	13,92	0,00	ELV-PO
<b><i>T = 343,15 K</i></b>									
0,5927	0,2032	7,27	0,00	ELV-PB	0,9321	0,0339	16,57	0,07	ELV-PB
0,7010	0,1491	9,84	0,01	ELV-PB	0,9701	0,0149	16,50	0,02	ELV-PB
0,8741	0,0628	14,39	0,02	ELV-PB	0,9855	0,0073	16,05	0,06	ELV-PO
<b><i>T = 353,15 K</i></b>									
0,5927	0,2032	8,17	0,02	ELV-PB	0,9321	0,0339	18,67	0,00	ELV-PB
0,7010	0,1491	11,13	0,03	ELV-PB	0,9701	0,0149	18,43	0,01	ELV-PB
0,8741	0,0628	16,49	0,02	ELV-PB	0,9855	0,0073	17,83	0,02	ELV-PO

Tabela 4.9 - Dados de equilíbrio de fases para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar de palmitato de etila em acetona de (1:3).

$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição	$x_1$	$x_2$	$p/\text{MPa}$	$\sigma/\text{MPa}$	Tipo de transição
<b><i>T = 303,15 K</i></b>									
0,6153	0,1135	3,41	0,08	ELV-PB	0,9047	0,0281	6,05	0,06	ELV-PB
0,7165	0,0836	4,59	0,04	ELV-PB	0,9589	0,0121	6,52	0,02	ELV-PB
0,8081	0,0566	5,49	0,03	ELV-PB	0,9766	0,0069	6,46	0,06	ELV-PO
<b><i>T = 313,15 K</i></b>									
0,6153	0,1135	4,40	0,03	ELV-PB	0,9047	0,0281	7,48	0,03	ELV-PB
0,7165	0,0836	5,63	0,00	ELV-PB	0,9589	0,0121	8,21	0,00	ELV-PB
0,8081	0,0566	6,60	0,07	ELV-PB	0,9766	0,0069	8,04	0,04	ELV-PO
<b><i>T = 323,15 K</i></b>									
0,6153	0,1135	5,34	0,04	ELV-PB	0,9047	0,0281	9,04	0,07	ELV-PB
0,7165	0,0836	6,71	0,03	ELV-PB	0,9589	0,0121	10,79	0,01	ELV-PB
0,8081	0,0566	7,97	0,08	ELV-PB	0,9766	0,0069	10,43	0,03	ELV-PO
<b><i>T = 333,15 K</i></b>									
0,6153	0,1135	6,23	0,03	ELV-PB	0,9047	0,0281	11,20	0,00	ELV-PB
0,7165	0,0836	7,85	0,00	ELV-PB	0,9589	0,0121	13,11	0,00	ELV-PB
0,8081	0,0566	9,45	0,05	ELV-PB	0,9766	0,0069	12,57	0,01	ELV-PO
<b><i>T = 343,15 K</i></b>									
0,6153	0,1135	7,20	0,05	ELV-PB	0,9047	0,0281	13,42	0,01	ELV-PB
0,7165	0,0836	9,05	0,09	ELV-PB	0,9589	0,0121	15,05	0,03	ELV-PB
0,8081	0,0566	10,95	0,02	ELV-PB	0,9766	0,0069	14,31	0,06	ELV-PO
<b><i>T = 353,15 K</i></b>									
0,6153	0,1135	7,96	0,06	ELV-PB	0,9047	0,0281	14,86	0,06	ELV-PB
0,7165	0,0836	10,21	0,01	ELV-PB	0,9589	0,0121	16,90	0,01	ELV-PB
0,8081	0,0566	12,47	0,08	ELV-PB	0,9766	0,0069	15,92	0,01	ELV-PO

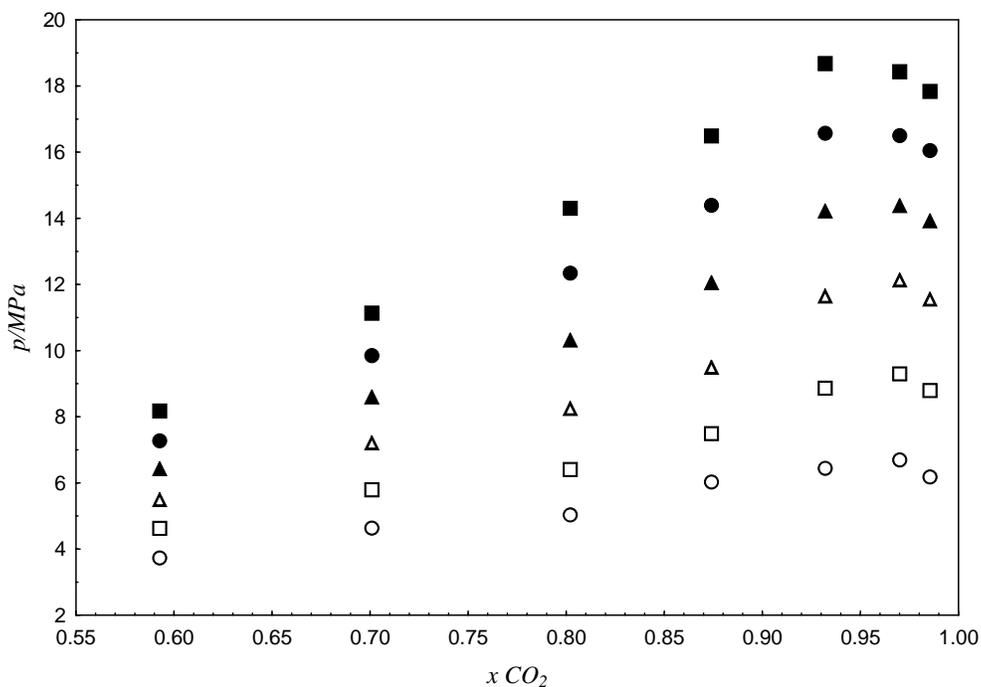


Figura 4.24 - Diagrama P-x para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2)+ acetona(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (Δ, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV)), com RM de palmitato de etila em acetona (1:1)

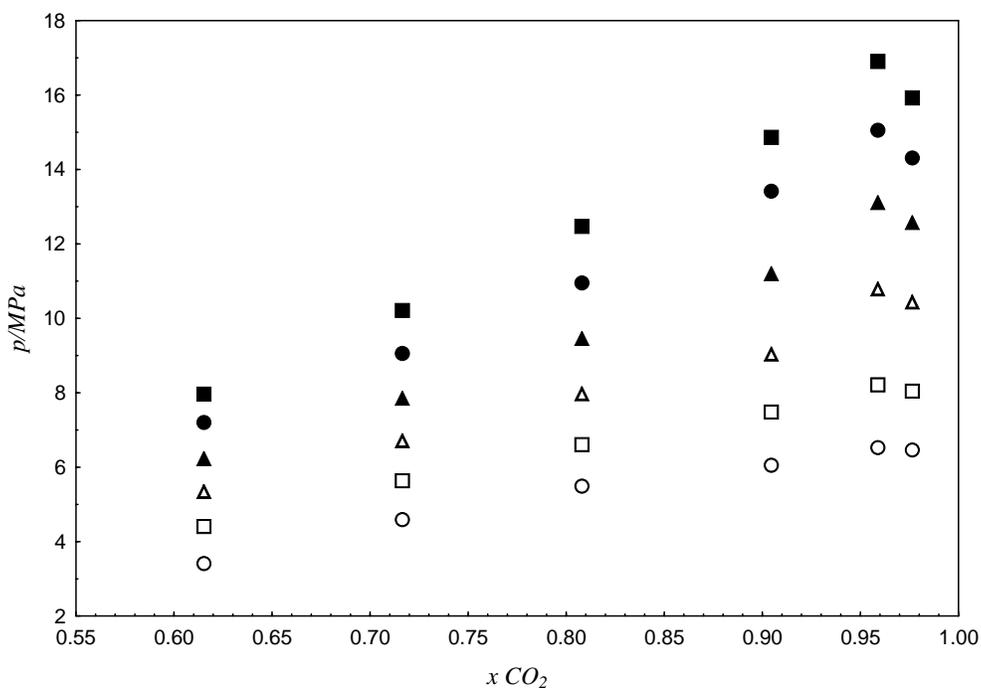


Figura 4.25 - Diagrama P-x para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2)+ acetona(3) nas temperaturas de 303,15 K (○, ELV); 313,15 K (□, ELV); 323,15 K (Δ, ELV); 333,15 K (▲, ELV); 343,15 K (●, ELV) e 353,15 K (■, ELV)), com RM de palmitato de etila em acetona (1:3)

### ***Sistema Ternário: Efeito da Adição de Acetona como Co-solvente***

Na Figura 4.26 é apresentada uma comparação entre os dados experimentais obtidos para os seguintes sistemas  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + acetona(3) com RM de palmitato de etila em acetona de (1:1) e (1:3), a 303,15K (A) e 353,15K (B). A partir das Figuras 4.26(A) e (B) observa-se que a adição de acetona levou a uma redução nas pressões de transição de fases do sistema binário  $\text{CO}_2(1)$ + palmitato de etila(2), comportamento similar ao observado para a adição de etanol. Pode ser verificado ainda que na Figura 4.26(B) o aumento na concentração de acetona [RM (1:1), (1:3)] reduz ainda mais a pressão de transição de fases próximo a região crítica da mistura.

Na Figura 4.27 é apresentada uma comparação dos dados experimentais obtidos neste trabalho para os sistemas  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) e  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + acetona(3) com RM de palmitato de etila em acetona de (1:1) e (1:3) com os dados relatados por Day *et al.* (1996) para o sistema  $\text{CO}_2(1)$  + acetona(2). A partir da Figura 4.27 pode-se observar que a medida que a concentração de acetona aumenta no sistema ternário  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + acetona(3), maior é a tendência deste sistema comportar-se como o sistema binário  $\text{CO}_2(1)$  + acetona(2).

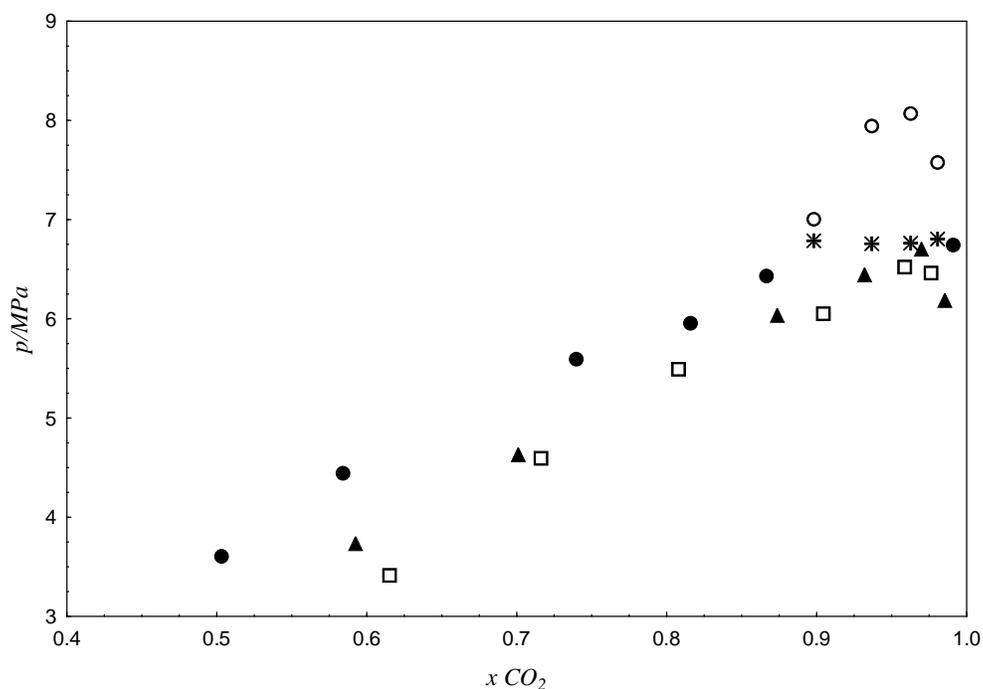


Figura 4.26(A) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) (●, ELV; ○, ELL; \*, ELLV), CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV), a 303,15 K.

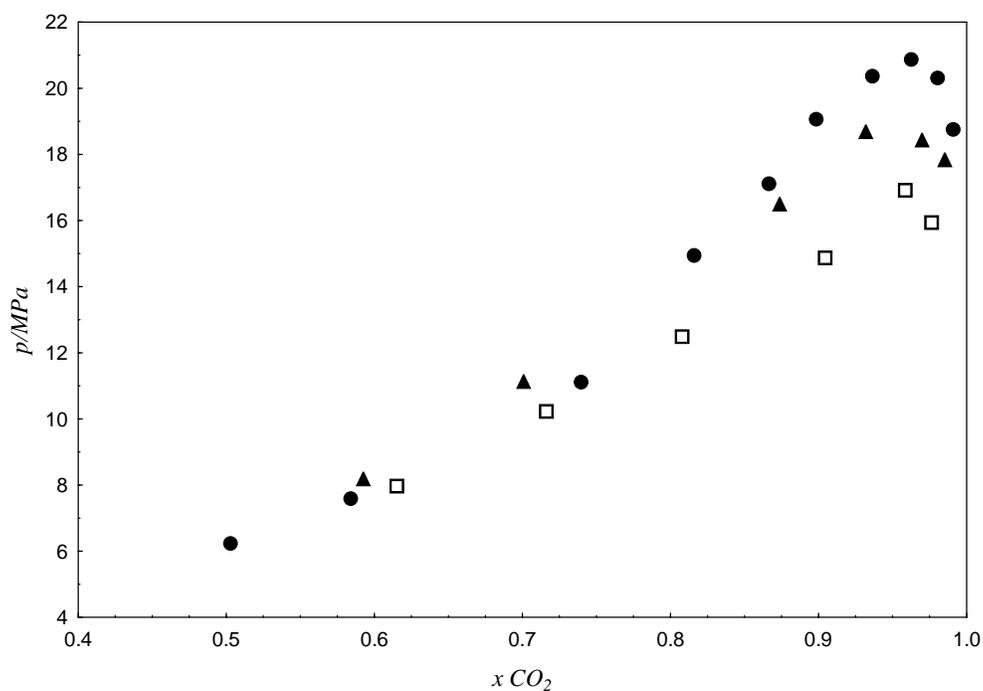


Figura 4.26(B) - Comparação gráfica entre os sistemas: CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) (●), CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona (3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV), a 353,15 K.

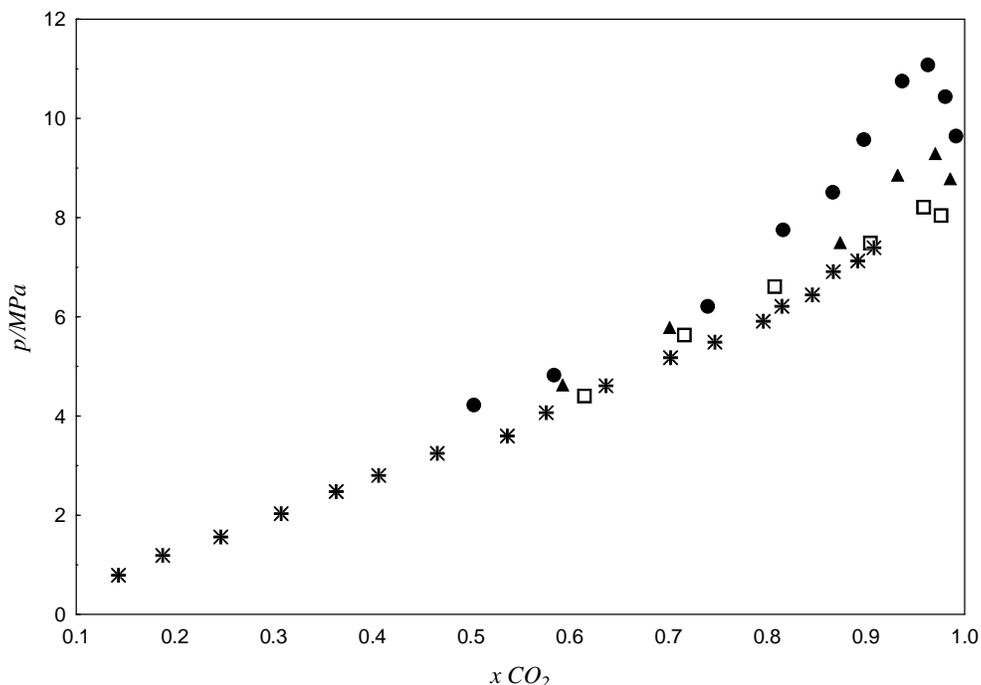


Figura 4.27 - Comparação gráfica entre os sistemas:  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  (●, ELV),  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{acetona}$  (3) com razão molar (RM) de palmitato de etila em acetona de (1:1) (▲, ELV), RM (1:3) (□, ELV) e  $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2)$  (\*, ELV) (Day *et al.*, 1996) a 313,15 K.

#### 4.4 Sistemas Ternários - Efeito do Co-solvente

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram a comparação entre os sistemas ternários estudados  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  e  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{acetona}(3)$  a uma razão molar de palmitato de etila em co-solvente de (1:1) e (1:3), respectivamente. Nas Figuras 4.28 e 4.29, (A) e (B) representam os dados experimentais dos sistemas ternários a 303,15K e 353,15K, respectivamente. Verifica-se nas condições estudadas, que para composição de  $\text{CO}_2$  inferior a 0,85 a pressão de transição de fases é menor quando o co-solvente utilizado é a acetona. Já para a região acima de 0,85 não há uma diferença significativa entre os sistemas ternários na razão molar de palmitato de etila em co-solvente de (1:1), apenas para na RM de (1:3) a 353,15K, Figura 4.28(A), a pressão de transição observada é maior quando o co-solvente utilizado é a acetona.. Gui *et al.* (2011) ao estudarem a solubilidade de  $\text{CO}_2$  em alcoóis, glicóis, éteres, e cetonas verificaram que as cetonas têm uma maior capacidade de solubilizar  $\text{CO}_2$  quando comparado com alcoóis, éteres, e glicóis. Isto ocorre porque o comportamento das fases

é fortemente afetado por interações específicas tais como associações (ligações de hidrogênio). De acordo com Gui *et al.* (2011) isto indica que o grupo carbonila (C=O) do solvente pode promover a solubilização de CO<sub>2</sub>, mas o grupo hidroxila (OH) irá inibir a solubilização do mesmo. Segundo o autor a hidroxila pode formar ligações de hidrogênio intermolecular, que levará a uma forte interação entre as moléculas do solvente. Assim, a formação de ligações de hidrogênio leva a uma estrutura mais compacta não fornecendo cavidades suficientes para acomodar o CO<sub>2</sub>. Este fato explica as maiores pressões de transição observadas para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + etanol(3) quando comparado com o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) + acetona(3). A partir das Figuras 4.28 e 4.29 pode-se observar uma maior diferença nas pressões de transição entre os sistemas ternários na razão molar (1:3). Este comportamento pode ser justificado devido a maior concentração de co-solvente nesta razão, tornando mais pronunciado os efeitos citados na RM (1:1). Como mencionado, quanto mais co-solvente é adicionado a mistura (CO<sub>2</sub> + palmitato de etila), maior é a tendência da mistura ternária comportar-se como o sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + co-solvente (2).

Na Figura 4.30 é apresentado uma comparação dos dados experimentais obtidos por Day *et al.* (1996) para os sistemas CO<sub>2</sub>(1) + etanol (2) e CO<sub>2</sub>(1) + acetona (2) a 313,15 K. A partir deste gráfico comparativo pode-se observar uma região de imiscibilidade menor para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + acetona (2) indicando uma maior habilidade apresentada pela molécula de acetona em solubilizar CO<sub>2</sub>. Conforme mencionado, o grupo funcional presente na molécula de etanol (hidroxila) é responsável por fortes ligações entre as moléculas dificultando, dessa forma, a solubilização do CO<sub>2</sub> em etanol.

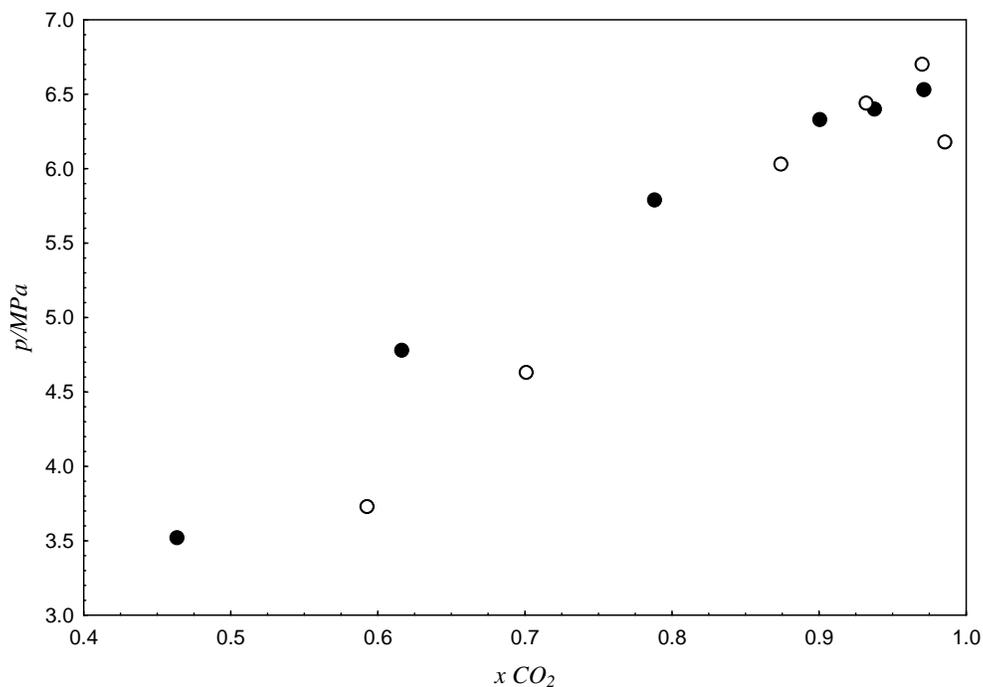


Figura 4.28(A) - Comparação gráfica entre os sistemas:  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  RM (1:1) (●, ELV) e  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{acetona}(3)$  RM (1:1) (○, ELV), a 303,15 K.

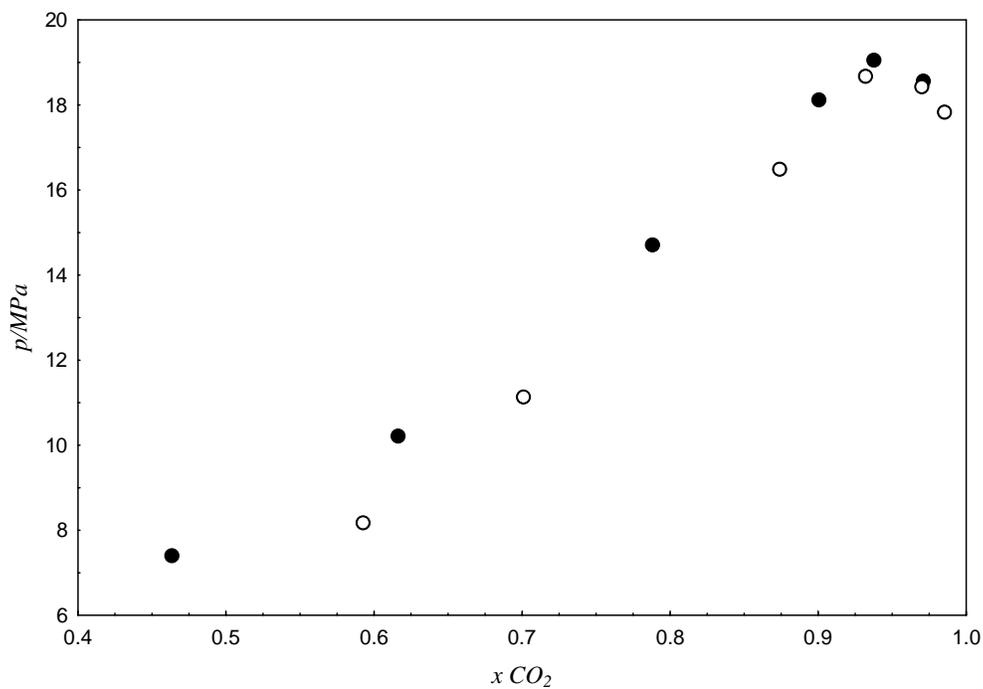


Figura 4.28(B) - Comparação gráfica entre os sistemas:  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  RM (1:1) (●, ELV) e  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{acetona}(3)$  RM (1:1) (○, ELV), a 353,15 K.

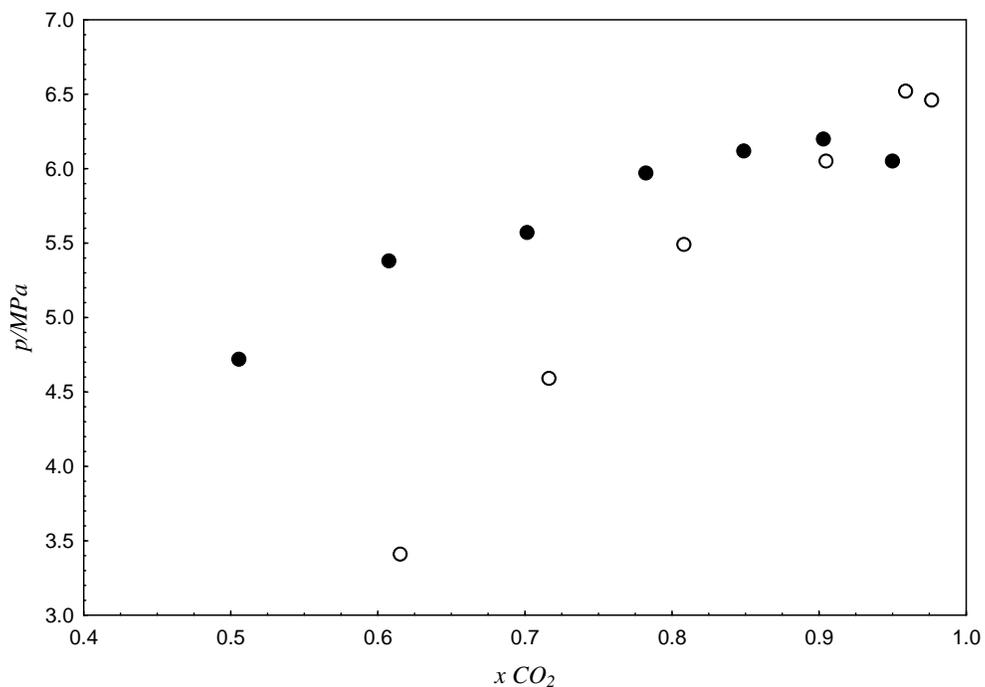


Figura 4.29(A) - Comparação gráfica entre os sistemas:  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  RM (1:3) (●, ELV) e  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{acetona}(3)$  RM (1:3) (○, ELV), a 303,15 K.

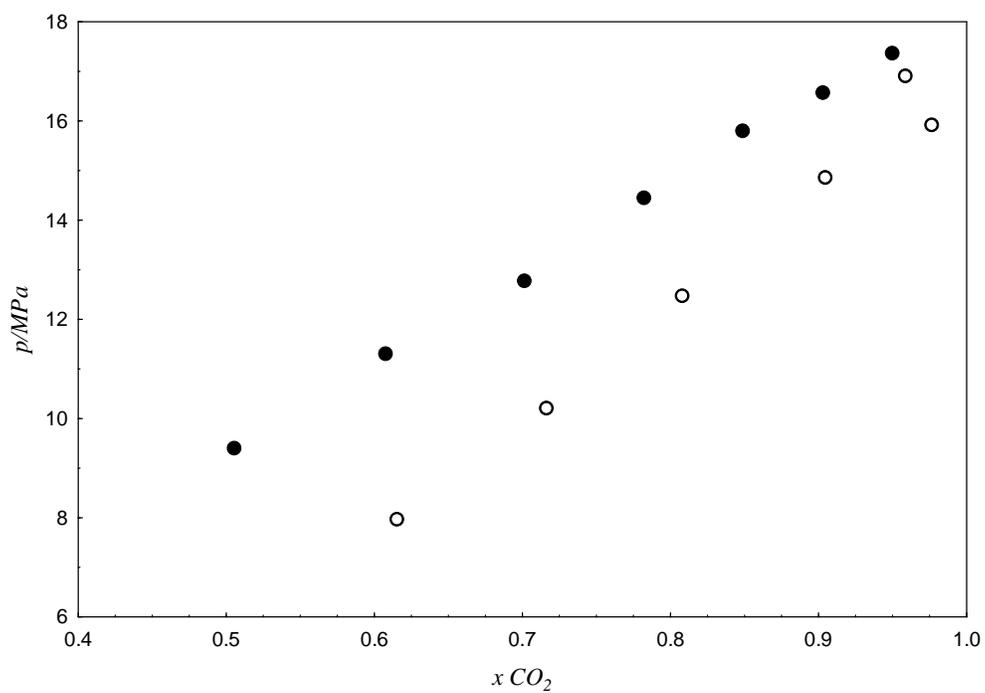


Figura 4.29(B) - Comparação gráfica entre os sistemas:  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  RM (1:3) (●, ELV) e  $CO_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{acetona}(3)$  RM (1:3) (○, ELV), a 353,15 K.

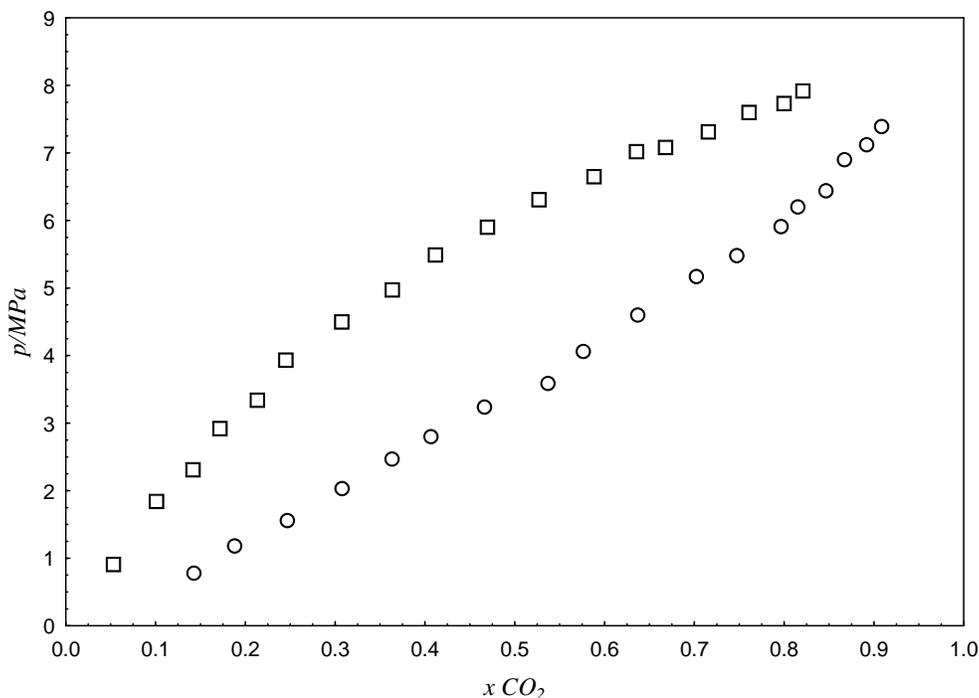


Figura 4.30 - Comparação gráfica entre os sistemas  $\text{CO}_2(1) + \text{etanol}(2)$  ( $\square$ ) e  $\text{CO}_2(1) + \text{acetona}(2)$  ( $\circ$ ) a 313,13 K (Day *et al.*, 1996).

O comportamento de fases apresentado pelos sistemas ternários se mostrou mais simples, com transições somente do tipo LV, que aquele apresentado pelo sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{palmitato de etila}$ . Tanto o etanol quanto a acetona aumentaram a região de miscibilidade do sistema binário tornando evidente o efeito de sua adição.

#### 4.5 Modelagem Termodinâmica

Nesta seção são apresentados os resultados da modelagem termodinâmica realizada para o sistema binário  $\text{CO}_2 + \text{palmitato de etila}$  e para o sistema ternário  $\text{CO}_2 + \text{palmitato de etila} + \text{etanol}$  investigado a partir de três diferentes razões molares de palmitato de etila para etanol (1:1, 1:3 e 1:6). Para a modelagem dos dados experimentais foi utilizada a equação de estado de Peng-Robinson (PR) com a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) e com a clássica regra de mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2).

Nas Tabelas 4.10 e 4.11 são apresentados os parâmetros de interação binária para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)$  ajustados pelos modelos PR-vdW2 e PR-

WS, respectivamente. A partir dos valores de *rmsd* (desvio quadrático médio) e *AD* (desvio absoluto) apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11 pode-se verificar que ambos os modelos apresentaram boa correlação com os dados experimentais de equilíbrio de fases para o sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2). Nesse trabalho os parâmetros de interação binária foram ajustados de forma global (conjunto único de parâmetros que correlaciona todas as isotermas) e por isoterma. Considerando o ajuste por isoterma, o modelo PR-WS foi ligeiramente mais eficiente do que o PR-vdW2. Por outro lado, quando o ajuste global é considerado para este sistema, o modelo PR-vdW2 apresenta um melhor desempenho quando comparado com o modelo PR-WS na representação dos dados experimentais.

Na Figura 4.31 é apresentado um diagrama P-x comparativo contendo os dados experimentais do sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) e os valores de pressão de saturação calculados pelos modelos de PR-vdW2 (A) e PR-WS (B). As linhas contínuas representam os valores calculados usando os parâmetros ajustados por isotermas e as linhas tracejadas indicam os valores obtidos usando o parâmetro global. A partir destas Figuras, pode-se observar que para o sistema CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2), a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) apresenta melhor desempenho em correlacionar os dados experimentais, quando comparada a clássica regra de mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2), utilizando o ajuste por isoterma. Por outro lado, considerando o ajuste global, o desempenho do modelo PR-vdW2 foi discretamente superior do que o verificado para o modelo PR-WS.

Tabela 4.10 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-vdW2

<i>Sistemas</i>	<i>T / K</i>	$k_{ij} \times 10^{-2}$	$l_{ij} \times 10^{-2}$	<i>rmsd/MPa</i>	<i>AD/MPa</i>
*CO <sub>2</sub> (1)+ etanol(2)	303,15 – 343,15	7,8332	-3,0999	0,21	0,18
	303,15	5,3266	0,4301	0,58	0,40
	313,15	5,1572	0,9677	0,28	0,245
	323,15	5,1907	2,3776	0,29	0,24
CO <sub>2</sub> (1) + palmitato de etila(2)	333,15	5,1961	2,7996	0,35	0,32
	343,15	5,3540	2,9712	0,43	0,39
	353,15	5,3696	3,5406	0,48	0,41
	303,15 – 353,15	5,2360	3,8515	0,45	0,36

\*Parâmetros de interação obtidos de Araújo *et al.* (2012).

Tabela 4.11 – Parâmetros de interação binária ajustados pelo modelo de PR-WS

<i>Sistemas</i>	<i>T/K</i>	$\Delta g_{ij} / K$	$\frac{\Delta g_{ji}}{K}$	$\alpha_{ij}$	$K_{ij} \times 10^{-2}$	<i>rmsd/MPa</i>	<i>AD/MPa</i>
*CO <sub>2</sub> (1)+etanol(2)	303,15– 343,15	624,55	-89,20	0,2	8,1200	0,19	0,13
	303,15	2630,94	260,89	0,3174	6,896	0,21	0,19
	313,15	2730,62	38,25	0,3153	5,4263	0,20	0,14
	323,15	2514,80	-12,21	0,3481	5,8865	0,19	0,16
CO <sub>2</sub> (1)+ palmitato de etila(2)	333,15	2279,64	-75,06	0,3811	6,6497	0,28	0,24
	343,15	2079,19	-61,63	0,4175	7,9902	0,26	0,21
	353,15	1875,38	133,33	0,4500	8,6259	0,29	0,23
	303,15– 353,15	1827,40	254,58	0,3792	9,2970	0,64	0,51

\*Parâmetros de interação obtidos de Araújo *et al.* (2012)

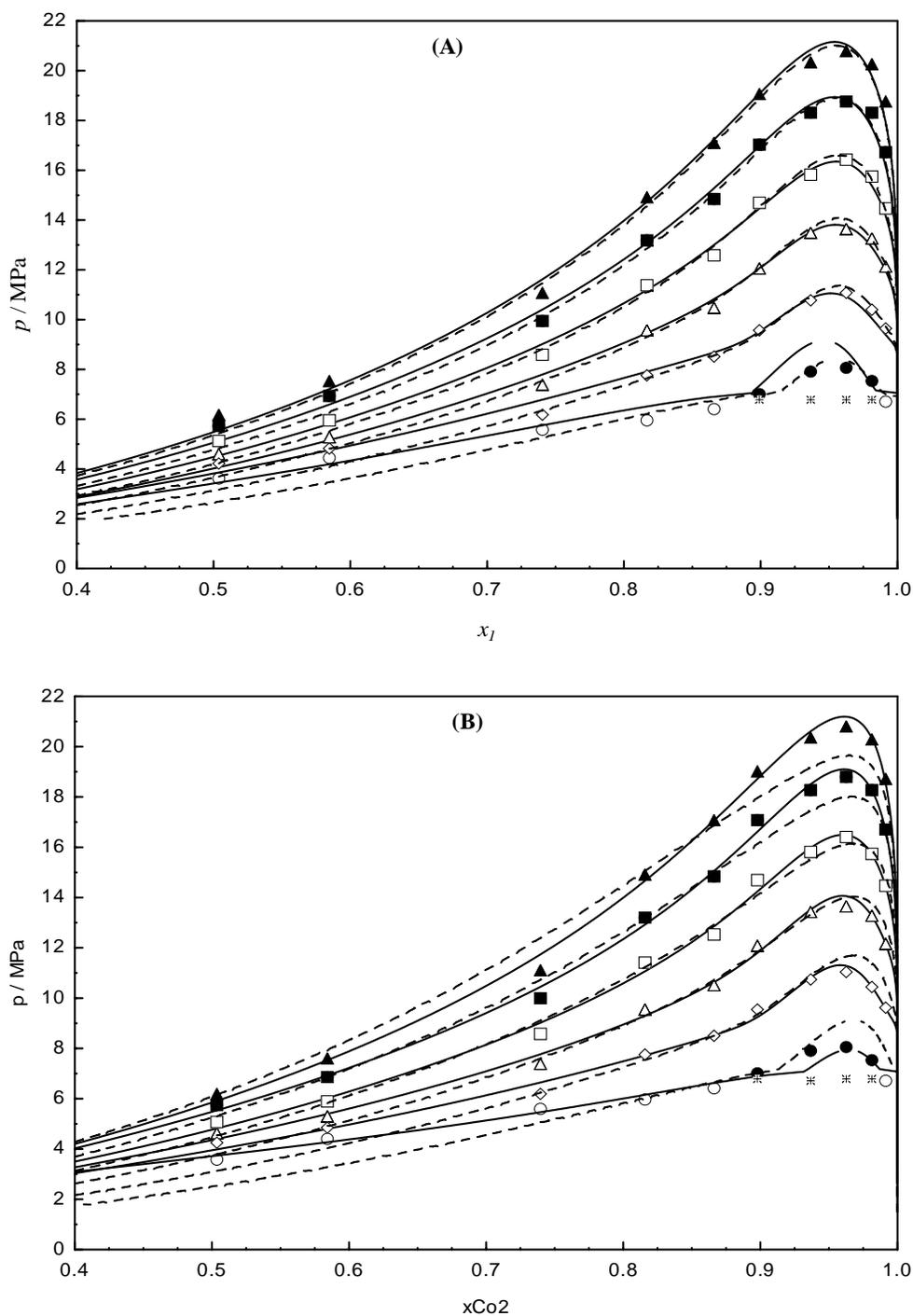
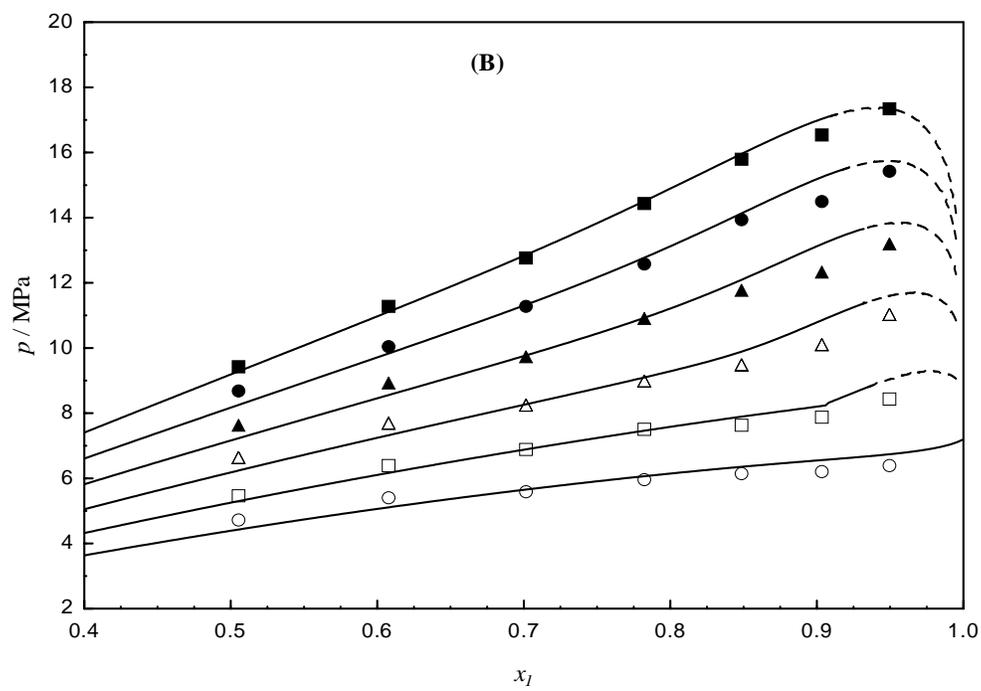
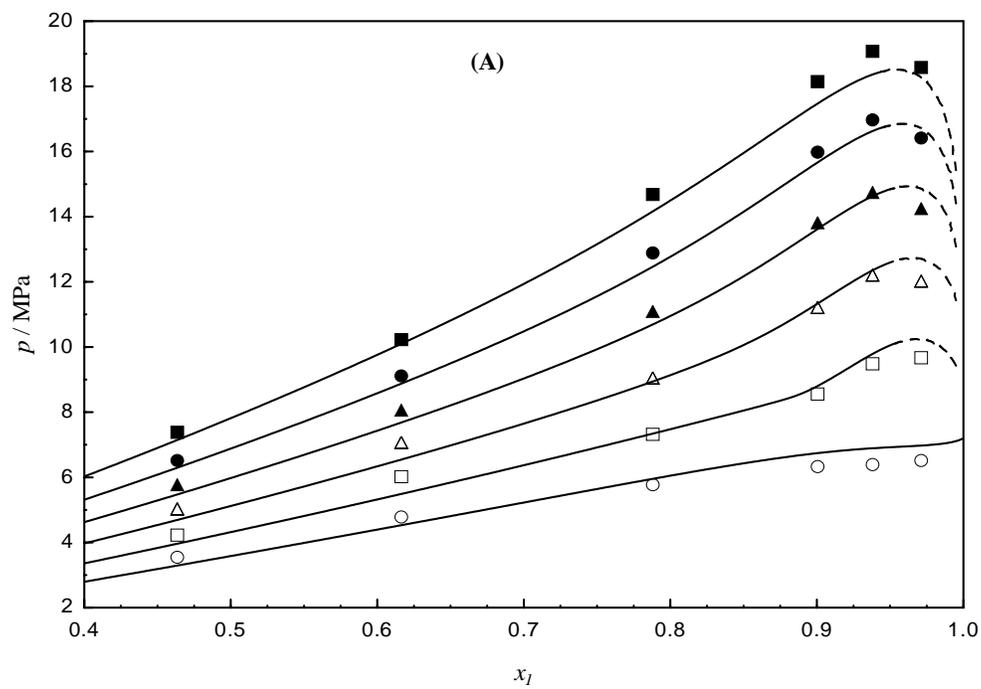


Figura 4.31 - Comparação gráfica entre os dados experimentais e os calculados aplicando o modelo PR-vdW2 para o sistema  $CO_2(1) +$  palmitato de etila(2) nas temperaturas de 303,15 K ( $\circ$ , ELV;  $\bullet$ , ELL;  $\ast$ , ELLV), 313,15 K ( $\diamond$ ), 323,15 K ( $\triangle$ ), 333,15 K ( $\square$ ), 343,15 K ( $\blacksquare$ ) e 353,15 K ( $\blacktriangle$ ). Linhas contínuas denotam os valores calculados usando os parâmetros ajustados por isotermas e linhas tracejadas indicam os valores obtidos usando parâmetros globais.

O modelo PR-WS foi utilizado também para prever o comportamento de fases do sistema ternário  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + etanol(3) com diferentes razões molares de palmitato de etila para etanol (1:1, 1:3, e 1:6). A modelagem termodinâmica foi realizada aplicando o modelo PR-WS com os parâmetros binários obtidos a partir das correlações com os dados experimentais dos sistemas binários  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) e  $\text{CO}_2(1)$  + etanol(3) e palmitato de etila(2) + etanol(3) simultaneamente.

Na Figura 4.32(A), (B) e (C), os resultados experimentais e os valores calculados a partir da modelagem termodinâmica são apresentados, para as três diferentes razões molares de palmitato de etila para etanol (1:1, 1:3, e 1:6), respectivamente. As pressões de saturação, apresentadas no diagrama, foram calculadas como ponto de bolha ou ponto de orvalho, à temperatura constante com a composição ternaria especificada. O parâmetro binário do modelo NRTL, para a interação entre o éster e o etanol ( $g_{23}$ ,  $g_{32}$ , e  $\alpha_{23}$ ), foram obtidos de Coelho *et al.* (2011), onde os parâmetros do par palmitato de etila e etanol foram ajustados usando dados de ELV a baixas pressões. O parâmetro de interação da equação cúbica de estado para este par binário foi fixado em  $K_{23} = 0$ . Todos os outros parâmetros foram utilizados, considerando o ajuste global (conjunto único de parâmetros que correlaciona todas as isotermas), tal como apresentado na Tabela 4.11. O valor quadrático médio (*rmsd*) e o desvio absoluto (*AD*) calculados para os valores experimentais, considerando as três diferentes razões molares de éster para etanol, foram 0,36MPa e 0,29MPa, respectivamente. A partir destes resultados, pode-se observar que o modelo PR-WS é capaz de prever precisamente o comportamento de fases deste sistema sem a necessidade de estimar os parâmetros de interação binária.



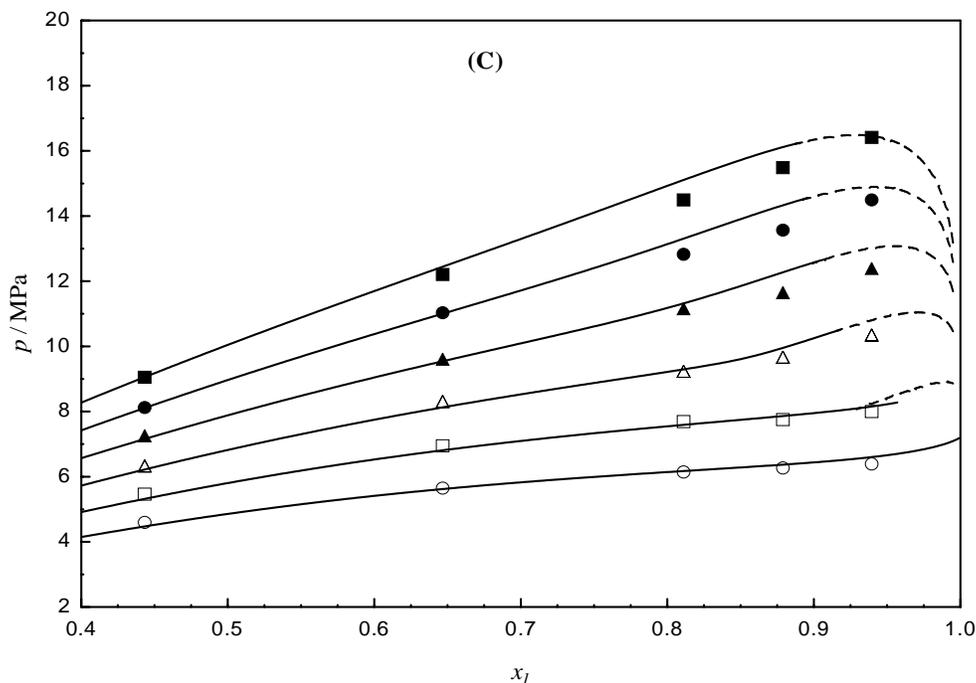


Figura 4.32 - Comparação gráfica entre os dados experimentais e os calculados aplicando o modelo PR-WS para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$  nas temperaturas de 303,15K ( $\circ$ , ELV); 313,15 K ( $\square$ ); 323,15 K ( $\triangle$ ); 333,15 K ( $\blacktriangle$ ), 343,15 K ( $\bullet$ ) e 353,15 K ( $\blacksquare$ ). Linhas contínuas e tracejadas denotam os valores calculados de ponto de bolha e ponto de orvalho. (A) razão molar (RM) de palmitato de etila para etanol de (1:1), (B) RM (1:3) e (C) RM (1:6).

Para avaliar a capacidade do modelo PR-vdW2 em correlacionar os dados experimentais obtidos para o sistema ternário  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2) + \text{etanol}(3)$ , os parâmetros de interação binária  $k_{12}$ ,  $l_{12}$ ,  $k_{13}$  e  $l_{13}$  foram obtidos a partir dos parâmetros globais e por isoterma, tal como apresentado na Tabela 4.10. O parâmetro de interação do par palmitato de etila(2) - etanol(3) foi considerado zero (ou seja,  $k_{23} = 0$  e  $l_{23} = 0$ ), para avaliar o peso deste na previsão do sistema ternário estudado.

Na Figura 4.33 os dados experimentais e os valores calculados usando o modelo (PR-vdW2) são apresentados para duas temperaturas (303,15K e 353,15K). Pode-se observar que a previsão das pressões de saturação para o sistema ternário aplicando o modelo PR-vdW2 apresenta um desvio considerável em relação aos dados experimentais. O valor quadrático médio (*rmsd*) e o desvio absoluto (*AD*) calculados para os valores experimentais, considerando as três diferentes razões molares de éster para etanol, utilizando este modelo foram 0,98MPa e 0,80MPa, respectivamente. Dessa forma, o parâmetro de mistura, considerando a interação entre o palmitato de etila e o

etanol, tem um importante papel na previsão do sistema ternário estudado. Além disso, os parâmetros  $k_{23}$  e  $l_{23}$  foram estimados correlacionando os dados experimentais de equilíbrio de fases considerando as três razões molares palmitato de etila em etanol investigadas neste trabalho. Para tal, os parâmetros de  $\text{CO}_2$ -palmitato de etila e  $\text{CO}_2$  – etanol foram fixados, considerando o ajuste global, de acordo com os valores apresentados na Tabela 4.10. Os parâmetros de interação obtidos foram  $k_{23} = 6,8445 \cdot 10^{-2}$  e  $l_{23} = 3,2083 \cdot 10^{-2}$ , e os valores  $rmsd$  e  $AD$  foram 0,84MPa e 0,63MPa, respectivamente.

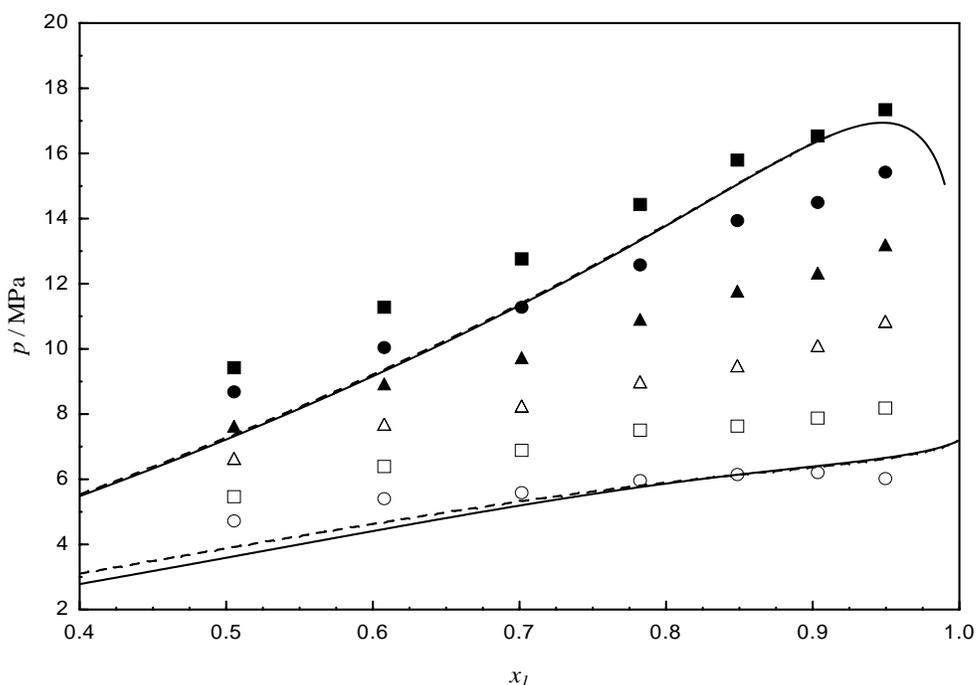


Figura 4.33 - Comparação gráfica entre os dados experimentais e os calculados aplicando o modelo PR-vdW2 para o sistema  $\text{CO}_2(1) + \text{palmitato de etila}(2)+\text{etanol}(3)$  com razão molar de palmitato de etila em etanol de (1:3), nas temperaturas de 303,15K ( $\square, \triangle, \circ$ , ELV) e 353,15 K ( $\blacksquare, \blacktriangle, \bullet$ ). Linhas contínuas e tracejadas denotam os valores calculados aplicando o modelo PR-vdW2 usando os parâmetros binários 1-2 e 1-3 com ajuste global e por isoterma, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos da modelagem do conjunto de dados apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7, pode-se observar que, um melhor resultado foi obtido para o modelo PR-WS quando comparado com o modelo PR-vdW2.

## 5 CONCLUSÕES

O desenvolvimento de unidades de extração, fracionamento e reação envolvendo CO<sub>2</sub> supercrítico tem motivado diversas pesquisas. Neste sentido o conhecimento do comportamento de fases de sistemas binários e ternários envolvendo CO<sub>2</sub>, ésteres etílicos de ácidos graxos e co-solventes é essencial para o projeto e otimização de alguns processos industriais em condições supercríticas ou pressurizadas.

Os sistemas binários referentes aos três ésteres estudados apresentaram comportamento de fases similar. Para a isoterma de 303,15K, transições de fases do tipo LL, LLV e LV foram observadas enquanto que para as demais isotermas apenas transições LV foram observadas.

A partir da comparação dos três sistemas binários estudados foi observado que o aumento do número de carbono na cadeia do éster diminui a solubilidade deste em CO<sub>2</sub>; no entanto, a presença de insaturação aumenta a solubilidade do mesmo. Este comportamento indica que os ésteres de ácido graxo podem ser fracionados, baseado no número de carbonos da cadeia do éster, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico.

Nos sistemas ternários estudados tanto a presença de etanol quanto a de acetona reduziram de forma significativa as pressões de transição e a região de imiscibilidade líquido-líquido, ou seja, aumentaram a região de miscibilidade do sistema binário tornando evidente o efeito de sua adição. Ainda, foi observado experimentalmente que quanto maior a concentração de co-solvente (etanol e acetona), menor foram as pressões de transição de fases observadas. Portanto, a adição de etanol ou acetona como co-solvente pode ser vantajosa em se tratando de processos de extração de ésteres de ácidos graxos utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, visto que sua adição aumenta o poder de solvatação do CO<sub>2</sub> aumentando a miscibilidade do éster no mesmo.

Através da comparação entre os sistemas ternários foi observado que para composição de CO<sub>2</sub> inferior 0,85 as pressões de transição de fases são menores quando o co-solvente utilizado é a acetona. Essa diferença observada entre os sistemas ternários ocorre devido o etanol ser auto-associativo, enquanto a acetona é não associativa. Já para a região acima de 0,85 não há uma diferença significativa entre os sistemas ternários

Os resultados da modelagem para o sistema binário CO<sub>2</sub>(1) + palmitato de etila(2) com a equação de estado de Peng-Robinson e a regra de mistura de Wong-Sandler (PR-WS) apresenta melhor desempenho, quando comparada a clássica regra de

mistura quadrática de van der Waals (PR-vdW2), No entanto, considerando o ajuste global o desempenho do modelo PR-vdW2 foi um pouco melhor do que o verificado para o modelo PR-WS. Considerando o sistema ternário  $\text{CO}_2(1)$  + palmitato de etila(2) + etanol(3) pode-se observar que um melhor resultado foi obtido para o modelo PR-WS quando comparado com o modelo PR-vdW2.

**REFERÊNCIAS**

ARAÚJO, O.A.S., SILVA F.R., RAMOS L.P., LENZI, M.K., NDIAYE P.M., CORAZZA M.L. Phase Behaviour Measurements for the System (Carbon Dioxide + Biodiesel +Ethanol) at High Pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 47, 412-419, 2012

ARAÚJO, O.A.S. **Equilíbrio de fases dos sistemas CO<sub>2</sub> + biodiesel + etanol e CO<sub>2</sub> +Glicerol + etanol a altas pressões**. Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2012

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

BHARATH R., YAMANE S., INOMATA H., ADSCHIRI T., ARAI K., Phase Equilibria of Supercritical CO<sub>2</sub>-Fatty Oil Component Binary Systems. **Fluid Phase Equilibria**, 83, 183-192, 1993.

BHARATH R.; INOMATA H.; ADSCHIRI T.; ARAI K. Phase Equilibrium Study for the Separation and Fractionation of Fatty Oil Components Using Supercritical Carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, 81, 307-320, 1992.

CAO, W.; HENGWEN, H.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel**, 84, 347-51, 2005.

CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P., Vapor-liquid equilibria and densities of CO<sub>2</sub> with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, vol.233, p.56-65, 2005.

COELHO R., SANTOS P.G., MAFRA M.R., CARDOZO-FILHO L., CORAZZA M.L. (Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**,. 43, 1870-1876, 2011.

CORAZZA, M.L.; CARDOZO FILHO, L.C.; ANTUNES, O.A.C.; DARIVA, C. Phase behavior of the reaction medium of limonene oxidation in supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 42, 3150-3155, 2003.

CRAMPON, C.; CHARBIT, G.; NEAU, E. High-pressure apparatus for phase equilibria studies: solubility of fatty acid esters in supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Supercritical Fluids**, 16, 11-20, 1999.

DARIVA, C.; OLIVEIRA, J.V.; TAVARES, F.W.; PINTO, J.C. Phase equilibria of polypropylene samples with hydrocarbon solvents at high pressures. **Journal of Applied Polymer Science**, 81, 3044-3055, 2001.

DAY, C.; CHANG, C.J.; CHEN, C. Phase equilibrium of ethanol+CO<sub>2</sub> and acetone + CO<sub>2</sub> elevated pressures. **Journal of Chemical Engineering Data**, 41,839-843,1996.

DEMIRBAS, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, 2002, 43, 2349-2356.

DOHRN, R., BRUNNER, G., High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, 106, 213-282, 1995.

FALCÃO, P. W. C. **Produção de biodiesel em meio supercrítico**. Tese (doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2011.

FANG, T.; SHIMOYAMA, Y.; ABETA, T.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. Phase equilibria for the mixtures of supercritical methanol+C18 methyl esters and supercritical methanol plus alpha-tocopherol. **The Journal of Supercritical Fluids**, 47, 140–146, 2008.

FANG, T.; WAHYUDIONO; AL-DURI, B.; SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; SASAKI, M.; GOTO, M. Supercritical Methanol Process of Modifying Oil Byproduct for Concentrating Natural Tocopherols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 46, 5325-5332, 2007.

FERREIRA, F. M., **Equilíbrio de fases a altas pressões do ácido láurico e metanol em CO<sub>2</sub>**. Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2010.

FERREIRA, F.M.; RAMOS, L.P.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. Phase behavior of (CO<sub>2</sub> + methanol + lauric acid) system. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 43, 1074–1082, 2011.

FORNARI, R. E.; ALESSI, P.; KIKIC, I. High pressure fluid phase equilibria: Experimental methods and systems investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, 57, 1-33, 1990.

GASCHI, P.S.; MAFRA, M.R.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modelling for the system (CO<sub>2</sub> + ethyl palmitate + ethanol) at high pressures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, 57, 14–21, 2013.

GUI, X.; TANG, Z.; FEI, W. Solubility of CO<sub>2</sub> in alcohols, glycols, ether, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15)K. **Journal of Chemical Engineering Data**, 56, 2420-2429, 2011.

HAN, H.; CAO, W.; ZHANG, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent. *Process Biochemistry*, 40, 3148–3151, 2005.

IMAHARA, H.; MINAMI, E.; HARI, S.; SAKA, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. **Fuel**, 87, 1–6, 2008.

IMAHARA, H.; XIN, J.; SAKA, S. Effect of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. **Fuel**, 88, 1329-1332, 2009.

INOMATA H.; KONDO T.; HIROHAMA S.; ARAI K.; SUZUKI Y.; KONNO M. Vapour- Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Methyl Esters. **Fluid Phase Equilibria**, 46, 41-52, 1989.

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

KUSDIANA, D.; SAKA, S., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol. **Fuel**, 80, 693–698, 2001.

NDIAYE, P.M.; DARIVA, C.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of isotactic polypropylene/C4-solvents at high pressure. experimental data and SAFT modeling. **The Journal of Supercritical Fluids**, 21, 93–10, 2001.

NDIAYE, P.M. **Equilíbrio de fases de óleos vegetais e de biodiesel em CO<sub>2</sub>, propano e n-butano**. Tese de Doutorado. Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

NDIAYE, P.M.; FRANCESCHI D.; OLIVEIRA, E.; DARIVA, C.; TAVARES, F.W.; OLIVEIRA, J.V. Phase behavior of soybean oil, castor oil and their fatty acid ethyl esters in carbon dioxide at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, 37, 29–37, 2006.

NOYORI, R., Supercritical Fluids: Introduction. **Chemical Reviews**, 99, 353-354, 1999.

OLIVEIRA, M.B; QUEIMADA, A.J; Coutinho, J.A.P. Prediction of near and supercritical fatty acid ester+alcohol systems with the CPA EoS, **The Journal of Supercritical Fluids** 52, 241–248, 2010.

OLIVEIRA, M.B.; QUEIMADA, A.J.; KONTOGEORGIS G.M.; COUTINHO J.A.P. Evaluation of the CO<sub>2</sub> behavior in binary mixtures with alkanes, alcohols, acids and esters using the Cubic-Plus-Association Equation of State. **Journal of Supercritical Fluids**, 55, 876–892, 2011.

OLIVEIRA, J.V.; DARIVA, C., PINTO, J.C. High-pressure phase equilibria for polypropylene hydrocarbon systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 39, 4627-4633, 2000.

ORBAY, H.; SANDLER, S.I. Reformulation of Wong-Sandler Mixing Rule for Cubic Equations of State. **Aiche Journal**, 41, 683-690. 1995.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Chemistry Engineering Fundamentals**, 15, 59 – 64, 1976.

PINTO, L.F.; SILVA, D.I.S.; SILVA, F.R.; RAMOS, L.P.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO<sub>2</sub> + biodiesel + methanol) at high pressures. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 44, 57-65, 2012.

PINTO, L.F. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases dos sistemas Biodiesel (Glicerol) + Metanol em CO<sub>2</sub> supercrítico.** Dissertação (mestrado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2011

PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. *numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1992.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **Aiche Journal**, 14, 135–144, 1968.

SAKA, S., KUSDIANA, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel.**, 80, 225-231, 2001.

SAVAGE, P. E., GOPALAN, S., MIZAN, T. I., MARTINO, C. J., BROCK, E. E., Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals. **Aiche Journal**, 41, 1723-1778, 1995.

SHAHID, E.M.; JAMAL, Y. Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 15, 4732-4745, 2011.

SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; JIN, B.S; HIRAYAMA T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for methanol plus methyl laurate and methanol plus methyl myristate systems near critical temperature of methanol, **Fluid Phase Equilibria**, 257, 217–222, 2007.

SHIMOYAMA, Y.; IWAI, Y.; ABETA, T.; ARAI, Y. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria for ethanol plus ethyl laurate and ethanol plus ethyl myristate systems near critical temperature of ethanol, **Fluid Phase Equilibria**, 264, 228–234, 2008.

SCHNEIDER, G. M. Physicochemical aspects of fluid extraction. **Fluid Phase Equilibria**, 10, 141-157, 1983

SILVA, J.N.C. **Estudo do Equilíbrio de Fases de Hidrocarbonetos, Água e Dióxido de Carbono.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

VIEIRA DE MELO, S.A.B., **Desterpenação do Óleo Essencial de Laranja usando CO<sub>2</sub> Supercrítico.** Tese de Doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ - Rio de Janeiro, 1997.

WARABI, Y.; KUSDIANA, D.; SAKA, S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 113, 794–891, 2004.

WONG, D.S.H; SANDLER, S.I. A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. **Aiche Journal.**, 38, 671–680, 1992.

YIN, J.Z.; XIAO, M.; SONG, J.B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Convers Manage**, 49, 908-912, 2008.

YU Z.R., SINGH B., RIZVI S.S.H. Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acid Esters, Triglycerides, and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 7, 51-59,1994.

ZOU M.; YU Z.R.; KASHULINES P.; RIZVI, S.S.H.; ZOLLWEG, J.A. Fluid-Liquid Phase Equilibria of Fatty Acids and Fatty Acid Methyl Esters in Supercritical Carbon Dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, 3, 23-28, 1990.