

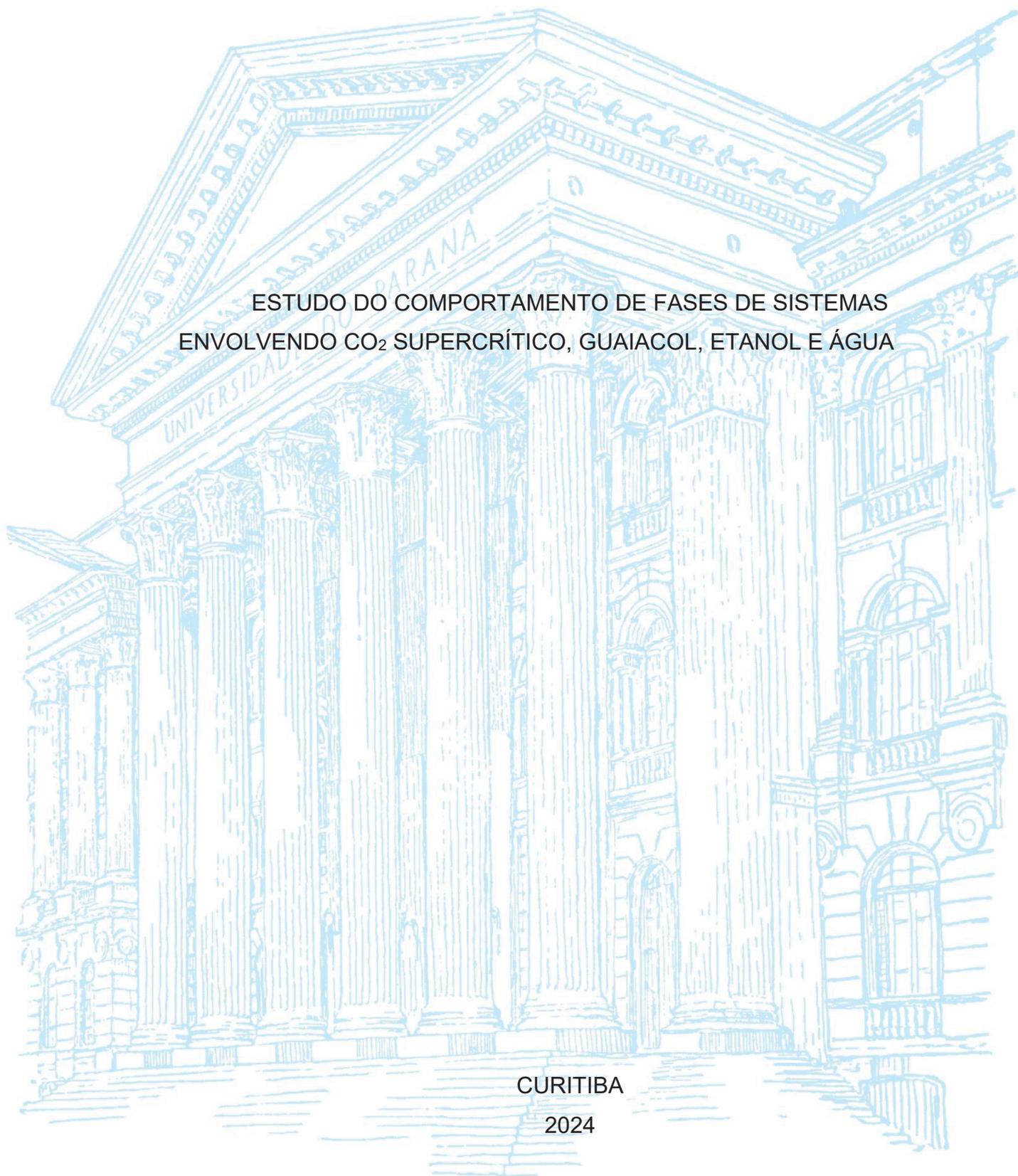
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULO BERBEKA CLETO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS
ENVOLVENDO CO₂ SUPERCRÍTICO, GUAIACOL, ETANOL E ÁGUA

CURITIBA

2024



PAULO BERBEKA CLETO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS
ENVOLVENDO CO₂ SUPERCRÍTICO, GUAIACOL, ETANOL E ÁGUA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
Coorientador: Prof. Dr. Luís Ricardo Shigueyuki Kanda

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Cleto, Paulo Berbeka

Estudo do comportamento de fases de sistemas envolvendo CO₂ supercrítico, guaiacol, etanol e água / Paulo Berbeka Cleto. – Curitiba, 2024.
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Luís Ricardo Shigueyuki Kanda

1. Biomassa. 2. Guaiacol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Kanda, Luís Ricardo Shigueyuki. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

No dia trinta de agosto de dois mil e vinte e quatro às 09:00 horas, na sala de Reuniões do Departamento de Engenharia Química, Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico, foram instaladas as atividades pertinentes ao rito de defesa de dissertação do mestrando **PAULO BERBEKA CLETO**, intitulada: **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS ENVOLVENDO CO₂ SUPERCRÍTICO, GUAIACOL, ETANOL E ÁGUA**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARCOS LÚCIO CORAZZA (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), ALEXANDRE FERREIRA SANTOS (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ), JOAO PAULO BENDER (UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL). A presidência iniciou os ritos definidos pelo Colegiado do Programa e, após exarados os pareceres dos membros do comitê examinador e da respectiva contra argumentação, ocorreu a leitura do parecer final da banca examinadora, que decidiu pela APROVAÇÃO. Este resultado deverá ser homologado pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais definidos pelo programa. A outorga de título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARCOS LÚCIO CORAZZA, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos demais membros da Comissão Examinadora.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2024.

Assinatura Eletrônica

03/09/2024 15:48:26.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

05/09/2024 17:50:44.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/09/2024 12:58:47.0

JOAO PAULO BENDER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL)

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **PAULO BERBEKA CLETO** intitulada: **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS ENVOLVENDO CO₂ SUPERCRÍTICO, GUAIACOL, ETANOL E ÁGUA**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Agosto de 2024.

Assinatura Eletrônica

03/09/2024 15:48:26.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

05/09/2024 17:50:44.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

06/09/2024 12:58:47.0

JOAO PAULO BENDER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL)

À natureza e a sua singela elegância.

AGRADECIMENTOS

Aos familiares, pelos exemplos e ensinamentos. Aos amigos, por todo apoio e risadas. Aos professores, por todo incentivo e preocupação. Ao doutor Marcos Lúcio Corazza, pela confiança, orientação, conselhos e incentivo. Ao professor Luís Kanda, por toda paciência, esmero e boa vontade. A minha namorada, Laura Beatriz, por todo apoio e necessário carinho nos momentos mais difíceis.

Há muitas possibilidades na mente do principiante, mas poucas na do perito
(Shunryu Suzuki)

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de fases em altas pressões em sistemas contendo CO₂, guaiacol, etanol e água. O guaiacol é um composto de grande interesse para a indústria, em virtude do seu potencial uso como desinfectante, antisséptico, analgésico, antioxidante e antimicrobiano, além de reagente dentro da indústria química. Além disso, por ser um dos monômeros que compõem a lignina, essa molécula é considerada um modelo molecular de derivados da biomassa lignocelulósica (BLC). A partir da pirólise dessa biomassa, a fração líquida (denominada também de bio-óleo) apresenta um grande potencial como combustível renovável, além de diversos compostos fenólicos de interesse, em que o guaiacol é um dos compostos majoritários. Porém, apesar de todo esse potencial, a extração e recuperação de compostos fenólicos em misturas multicomponentes, como é o caso do bio-óleo, ainda é um desafio tecnológico. Desse modo, o uso de fluidos supercríticos como solvente tem se apresentado como uma alternativa tecnológica contendo diversas vantagens, como alta eficiência, baixa toxicidade e custos menores, além do processo de extração poder ocorrer em temperaturas baixas. Dentre os fluidos mais usados, o CO₂ tem grande destaque, em virtude de sua afinidade com compostos orgânicos e baixa reatividade. Além disso, a adição de cossolventes, como etanol, metanol e água, podem melhorar a operação de extração a partir do aumento da solubilidade do soluto, seletividade e rendimento. Todavia, estudos a respeito de compostos fenólicos, principalmente misturas, com fluidos supercríticos são escassos na literatura. Tendo isso em vista, o presente trabalho apresenta um estudo experimental sobre comportamento de fases do sistema binário CO₂ + guaiacol, do sistema ternário CO₂ + guaiacol + etanol em três composições globais distintas, e do sistema quaternário CO₂ + guaiacol + etanol + água, na faixa de temperatura de 303,15 a 343,15 K. Foram observadas transições vapor-líquido (VL) e fluido-fluido (FF), dos tipos ponto de bolha (PB) e pontos de orvalho (PO). Para o sistema ternário, foi observada uma diminuição na pressão de transição de fases (em relação ao sistema binário) devido a presença do etanol, que agiu como cossolvente. Para o sistema quaternário, a presença de água fez com que a pressão de transição aumentasse em relação ao sistema ternário, devido ao efeito hidrofóbico entre CO₂ e água. Os dados experimentais obtidos foram modelados com base na equação de estado de Peng-Robinson com e a regra de mistura quadrática de van der Waals. O modelo termodinâmico aplicado foi capaz de correlacionar as interações moleculares entre os compostos presentes neste sistema e de descrever o comportamento de fases de maneira satisfatória. Os resultados apresentados no presente estudo são fundamentais para a determinação e melhor compreensão do comportamento de fases dos sistemas de interesse envolvendo CO₂, guaiacol, etanol e água e podem auxiliar no desenvolvimento de novos processos para produção de compostos de interesse a partir de biomassa lignocelulósica.

Palavras-chave: Equilíbrio de fases, Guaiacol, CO₂ supercrítico, Biomassa.

ABSTRACT

The present work aims to investigate the phase behavior at high pressures in systems containing CO₂, guaiacol, ethanol, and water. Guaiacol is a compound of great interest to the industry, due to its potential use as a disinfectant, antiseptic, analgesic, antioxidant, and antimicrobial, as well as a reagent within the chemical industry. Additionally, as one of the monomers that make up lignin, this molecule is considered a molecular model of lignocellulosic biomass derivatives. From the pyrolysis of this biomass, the liquid fraction (also known as bio-oil) presents great potential as a renewable fuel, along with various phenolic compounds of interest, with guaiacol being one of the major compounds. However, despite all this potential, the extraction and recovery of phenolic compounds in multicomponent mixtures, such as bio-oil, remains a technological challenge. Thus, the use of supercritical fluids as solvents has emerged as a technological alternative with several advantages, such as high efficiency, low toxicity, lower costs, and the extraction process being able to occur at low temperatures. Among the most used fluids, CO₂ stands out due to its affinity with organic compounds and low reactivity. Furthermore, the addition of cosolvents like ethanol, methanol, and water can improve the extraction operation by increasing solute solubility, selectivity, and yield. However, studies on phenolic compounds, especially mixtures, with supercritical fluids are scarce in the literature. Considering this, the present work shows an experimental study on the phase behavior of the binary system CO₂ + guaiacol, the ternary system CO₂ + guaiacol + ethanol in three different overall compositions, and the quaternary system CO₂ + guaiacol + ethanol + water, in the temperature range of 303.15 to 343.15 K. Vapor-liquid (VL) and fluid-fluid (FF) transitions of the bubble point (BP) and dew point (DP) types were observed. For the ternary system, a decrease in the phase transition pressure (compared to the binary system) was observed due to the presence of ethanol, which acted as a cosolvent. For the quaternary system, the presence of water caused the transition pressure to increase compared to the ternary system, due to the hydrophobic effect between CO₂ and water. The experimental data obtained were modeled based on the Peng-Robinson equation of state and the quadratic mixing rule of van der Waals. The thermodynamic model applied was able to correlate the molecular interactions between the compounds present in this system and describe the phase behavior satisfactorily. The results presented in this study are fundamental for the determination and better understanding of the phase behavior of systems of interest involving CO₂, guaiacol, ethanol, and water and may assist in the development of new processes for the production of compounds of interest from lignocellulosic biomass.

Keywords: Phase equilibrium, Guaiacol, Supercritical CO₂, Biomass.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MOLÉCULA DE GUAIACOL	22
FIGURA 2 - GRÁFICO DA PRESSÃO PELA TEMPERATURA PARA DIÓXIDO DE CARBONO	24
FIGURA 3 - DIAGRAMA SIMPLES DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO SEMI-CONTÍNUO.....	25
FIGURA 4 - DIAGRAMA SIMPLES DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO CONTÍNUO EM CONTRACORRENTE.	25
FIGURA 5 - ENVELOPES DE FASES FLUIDAS SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO DE VAN KONYNENBURG AND SCOTT	28
FIGURA 6 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL, SENDO C-01: CILINDRO DE CO ₂ ; V-0X: VÁLVULAS; S-0X: CORRENTE 0X; TC-01: BANHO TERMOSTÁTICO; B-01: BOMBA PISTÃO; J-01: MANTO DE AQUECIMENTO; AM-01: AGITADOR MAGNÉTICO; IT: INDICADOR DE TEMPERATURA; TP: TRANSDUTOR DE PRESSÃO; IP: INDICADOR DE PRESSÃO; EC-01: CÉLULA DE EQUILÍBRIO; T-01: TERMOPAR.....	32
FIGURA 7 - CÉLULA DE EQUILÍBRIO DESMONTADA.....	34
FIGURA 8 - PISTÃO DESMONTADO	35
FIGURA 9 - CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM SEUS LEITORES DE PRESSÃO E TEMPERATURA, BOMBA PISTÃO E BANHO DE AQUECIMENTO.....	35
FIGURA 10 - EQUIPAMENTO USADO PARA MEDIR O TEOR DE ÁGUA A PARTIR DO MÉTODO DE KARL FISCHER.....	45

FIGURA 11 - EQUIPAMENTO USADO PARA MEDIR A VISCOSIDADE DO GUAIACOL.....	45
FIGURA 12 – DENSÍMETRO ELETRÔNICO DA MARCA ANTON PAAR.....	46
FIGURA 13 – DIAGRAMA PRESSÃO-COMPOSIÇÃO PARA A MISTURA CO ₂ E GUAIACOL. COMPARAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS (x) COM OS OBTIDOS POR MEHL ET AL. (2011) (●), PARA A TEMPERATURA DE 313,15 K (A), 318,15 K (B) e 323,15 K (C).....	50
FIGURA 14 – DIAGRAMA P-x PARA A MISTURA DE CO ₂ E GUAIACOL PARA AS TEMPERATURAS 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).	53
FIGURA 15 – DIAGRAMA P-X PARA COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS POR TIWIKRAMA ET AL. (2023) (●) COM OS DADOS OBTIDOS NO TRABALHO EM QUESTÃO (X), PARA A TEMPERATURA DE 313,15 K PARA O SISTEMA BINÁRIO CO ₂ + GUAIACOL.....	54
FIGURA 16 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA TERNÁRIO (CO ₂ + GUAIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 1:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).	56
FIGURA 17 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA TERNÁRIO (CO ₂ + GUAIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 1:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).....	57
FIGURA 18 - DIAGRAMA P-X DO SISTEMA TERNÁRIO (CO ₂ + GUAIACOL + ETANOL) COM RM 2:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).....	59

- FIGURA 19 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA TERNÁRIO (CO₂ + GUAIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 2:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).....59
- FIGURA 20 - DIAGRAMA P-X DO SISTEMA TERNÁRIO (CO₂ + GUAIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).61
- FIGURA 21 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA TERNÁRIO (CO₂ + GUAIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).....61
- FIGURA 22 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS {CO₂ + GUAIACOL} (■, ELV) (TIWIKRAMA et al., 2023) E {CO₂ + ETANOL} (●, ELV) (MEHL et al., 2011) A 313,15 K.62
- FIGURA 23 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS {CO₂ + GUAIACOL} (■, ELV) (TIWIKRAMA ET AL., 2023), {CO₂ + ETANOL} (●, ELV) (MEHL ET AL., 2011) E TERNÁRIO {CO₂ + ETANOL + GUAIACOL} (◆, ELV) DA SOLUÇÃO DE RAZÃO MOLAR (RM) IGUAL A 1:1, A 313,15 K.63
- FIGURA 24 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS {CO₂ + GUAIACOL} (■, ELV) (TIWIKRAMA ET AL., 2023), {CO₂ + ETANOL} (●, ELV) (MEHL ET AL., 2011) E TERNÁRIO {CO₂ + ETANOL + GUAIACOL} (◆, ELV) DA SOLUÇÃO DE RAZÃO MOLAR (RM) IGUAL A 2:1, A 313,15 K.64
- FIGURA 25 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS {CO₂ + GUAIACOL} (■, ELV) (TIWIKRAMA ET AL., 2023), {CO₂ + ETANOL} (●, ELV) (MEHL ET AL., 2011) E TERNÁRIO {CO₂ + ETANOL +

GUAIACOL} (◆, ELV) DA SOLUÇÃO DE RAZÃO MOLAR (RM) IGUAL A 3:1, A 313,15 K.....	64
FIGURA 26 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA QUATERNÁRIO (CO ₂ + GUAIACOL + ETANOL + ÁGUA) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 DE ETANOL, GUAIACOL E ÁGUA, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).....	66
FIGURA 27 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA QUATERNÁRIO (CO ₂ + GUAIACOL + ETANOL + ÁGUA) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 DE ETANOL, GUAIACOL E ÁGUA, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).....	67
FIGURA 28 - DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO {CO ₂ + ÁGUA} A 323 K SEGUNDO BAMBERGER ET AL. (2000) (●, ELV).....	68
FIGURA 29 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA QUATERNÁRIO (CO ₂ + GUAIACOL + ETANOL + ÁGUA) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 DE ETANOL, GUAIACOL E ÁGUA (◆), E DOS SISTEMAS TERNÁRIOS COMPOSTOS A PARTIR DAS SOLUÇÕES {ETANOL + GUAIACOL} DE RAZÕES MOLARES (RM) IGUAIS A 1:1 (▲), 2:1 (■) E 3:1 (●), PARA A TEMPERATURA DE 323,15 K.....	69
FIGURA 30 - DIAGRAMAS P-x-y PARA O SISTEMA BINÁRIO CO ₂ (1) + GUAIACOL(2) A DIFERENTES ISOTERMAS: (A) 303 K; (B) 313 K, (C) 323 K, (D) 333 K E (E) 343 K. COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS (○: ESTE TRABALHO; +: TIWIKIRAMA ET AL. (2023)) E CALCULADOS PELO MODELO (LINHA VERMELHA TRAÇO PONTO: SET 1; LINHA AZUL PONTILHADA: SET 2; LINHA PRETA CONTINUA: SET 3 DA TABELA 17).....	70
FIGURA 31 – DIAGRAMA DE FASES GLOBAL PARA O SISTEMA CO ₂ (1) + GUAIACOL.....	73

FIGURA 32(A) - DIAGRAMA GLOBAL PARA O SISTEMA CO ₂ (1) + GUAIACOL(2). (B) REGIÃO DA LINHA TRIFÁSICA L1L2V.....	74
FIGURA 33 - VALORES DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO CALCULADOS VERSUS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO CO ₂ (1) + ETANOL(2) + GUAIACOL(3) A DIFERENTES RAZÕES MOLARES DE ETANOL:GUAIACOL.	76
FIGURA 34 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA TERNÁRIO CO ₂ (1) + ETANOL(2) + GUAIACOL(3) PARA DIFERENTES RAZÕES MOLARES (RM) DE ETANOL:GUAIACOL CONCENTRAÇÕES GLOBAIS DE CO ₂ : (A) z _{CO2} = 0,50; (B) z _{CO2} = 0,60; (C) z _{CO2} = 0,70; (D) z _{CO2} = 0,80; (E) z _{CO2} = 0,85. SIMBOLOS SÃO DADOS EXPERIMENTAIS DESTE TRABALHO E LINHAS CONTINUAS REPRESENTAM VALORES CALCULADOS PELO MODELO (PR-VDW).....	77
FIGURA 35 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA QUATERNÁRIO CO ₂ (1) + ETANOL(2) + GUAIACOL(3) + ÁGUA(4) PARA A RAZÃO MOLAR ETANOL:GUAIACOL:ÁGUA (3:1:1) E CONCENTRAÇÕES GLOBAIS DE CO ₂ : (A) z _{CO2} = 0,3595; (B) z _{CO2} = 0,4084; (C) z _{CO2} = 0,5996; (D) z _{CO2} = 0,6990; (E) z _{CO2} = 0,8005; (E) z _{CO2} = 0,8997. SIMBOLOS SÃO DADOS EXPERIMENTAIS DESTE TRABALHO E LINHAS CONTINUAS REPRESENTAM VALORES CALCULADOS PELO MODELO (PR-VDW).....	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - BASE DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA SISTEMAS BINÁRIOS FORMADOS POR CO ₂ , GUAIACOL, ETANOL E ÁGUA.....	29
TABELA 2 - DADOS DOS COMPOSTOS QUÍMICOS USADOS NO EXPERIMENTO.	31
TABELA 3 - SOLUÇÕES PREPARADAS E SUAS RAZÕES MOLARES.....	39
TABELA 4 - DADOS DOS COMPONENTES PUROS USADOS NOS EXPERIMENTOS.....	44
TABELA 5 - DADOS DE VISCOSIDADE DINÂMICA, TORQUE, TEMPERATURA DO MEIO E VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO GUAIACOL PARA AS TEMPERATURAS DE 30, 40, 50, 60 E 70 °C.....	47
TABELA 6 - DADOS DE TEMPERATURA E DENSIDADE DO GUAIACOL OBTIDOS PARA AS TEMPERATURAS DE 30, 40, 50, 60 E 70 °C.	48
TABELA 7 - DADOS DA MÉDIA DAS MASSAS DE GUAIACOL INJETADAS E TEORES DE UMIDADE OBTIDOS PELO EQUIPAMENTO	48
TABELA 8 - RESUMO DOS DADOS DOS SISTEMAS ESTUDADOS	49
TABELA 9 - DADOS DE PRESSÃO E TEMPERATURA MÉDIOS OBTIDOS PARA O SISTEMA BINÁRIO (CO ₂ + ETANOL) OBTIDOS POR ESSE TRABALHO E POR MEHL ET AL. (2011).	49
TABELA 10 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA BINÁRIO COMPOSTO POR CO ₂ E GUAIACOL	51
TABELA 11 - DADOS DAS QUANTIDADES DE ETANOL E GUAIACOL USADAS PARA O PREPARO DAS MISTURAS DE RM 1:1, 2:1 E 3:1.	55

TABELA 12 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO USANDO A MISTURA DE RM 1:1 (ETANOL + GUIACOL)	55
TABELA 13 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO USANDO A MISTURA DE RAZÃO MOLAR (RM) 2:1 (ETANOL + GUIACOL).....	57
TABELA 14 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO USANDO A MISTURA 3:1 (ETANOL + GUIACOL)	60
TABELA 15 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA QUATERNÁRIO USANDO A MISTURA DE RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 (ETANOL + GUIACOL + ÁGUA)	65
TABELA 16 - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA PARA O SISTEMA CO ₂ (1) + GUAIACOL(2).	70
TABELA 17 - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA USADOS PARA MODELOS OS SISTEMAS MULTICOMPONENTES.	75

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ELV – Equilíbrio Líquido-vapor

EFF – Equilíbrio fluido-fluido

k_{ij} – Parâmetro de interação binária

l_{ij} – Parâmetro de interação binária

MM – Massa molar

P - Pressão

PB – Ponto de bolha

P_c – Pressão crítica

PO – Ponto de orvalho

PR – Peng-Robinson

R – Constante dos gases

RM – Razão molar

scCO₂ – Dióxido de carbono supercrítico

SM – Solução mãe

T - Temperatura

T_c – Temperatura crítica

v – *Volume molar*

vdW2 – Regra de mistura de van der Waals

x – *Fração molar*

ρ – *Densidade*

σ – Desvio padrão

ω – Fator acêntrico

LISTA DE SÍMBOLOS

Σ = Somatório de números

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	18
1.1.1 Objetivo geral	18
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
1.2 JUSTIFICATIVA	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 GUAIACOL.....	21
2.2 BIO-ÓLEO	22
2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO GUAIACOL A PARTIR DO BIO-ÓLEO.....	23
2.3.1 Extração Convencional.....	23
2.3.2 Extração Supercrítica	24
2.4 DIÓXIDO DE CARBONO	26
2.5 ETANOL.....	26
2.6 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES	27
2.7 CLASSIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FASES FLUIDAS	28
2.8 COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS ENVOLVENDO GUAIACOL, ETANOL, ÁGUA E CO ₂ A ALTAS PRESSÕES	29
2.9 CONSIDERAÇÕES GERAIS	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 MATERIAIS	31
3.2 APARATO EXPERIMENTAL.....	31
3.3 METODOLOGIA.....	36
3.3.1 Procedimento experimental.....	36
3.3.2 Preparo das soluções.....	39
3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	39
3.4.1 Cálculo de Pontos de Saturação	41
3.4.2 Cálculo de Linhas Trifásicas (L ₁ -L ₂ -V).....	42
3.4.3 Cálculo de Linhas Críticas de Sistemas Binários	43
3.4.4 Propriedades dos componentes puros	43
3.4.5 Teor de água no guaiacol.....	44
3.4.6 Análise de viscosidade.....	45
3.4.7 Densidade do guaiacol.....	46

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1 CARACTERIZAÇÕES DO GUAIACOL	47
4.1.1 Viscosidade	47
4.1.2 Densidade	47
4.1.3 Teor de água na amostra de guaiacol	48
4.2 COMPORTAMENTO DE FASES	48
4.2.1 Sistema binário.....	48
4.2.1.1 CO ₂ + etanol	49
4.2.1.2 CO ₂ + guaiacol	51
4.2.2 Sistema ternário (CO ₂ + guaiacol + etanol)	54
4.2.2.1 Sistema 1:1.....	55
4.2.2.2 Sistema 2:1.....	57
4.2.2.3 Sistema 3:1.....	60
4.2.2.4 Efeito da adição de cossolvente	62
4.2.3 Sistema quaternário	65
4.2.3.1 CO ₂ + Guaiacol + Etanol + Água	65
4.2.3.2 Efeito da adição de água	67
4.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	69
4.3.1 Sistemas ternários.....	75
4.3.2 Sistema quaternário	79
4.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS	80
5 CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS	84
ANEXO 1 – DADOS DE VISCOSIDADE E TEMPERATURA	91
ANEXO 2 – DADOS DE TEMPERATURA E DENSIDADE	92
ANEXO 3 – DADOS DO TESTE DO TEOR DE UMIDADE DA AMOSTRA DE GUAIACOL	93

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da demanda energética, somado ao gradual esgotamento dos combustíveis fósseis disponíveis, torna-se imprescindível a busca por novas fontes de energia (PEREIRA *et al.*, 2018, HUANG *et al.*, 2013). Dentro desse campo, a biomassa lignocelulósica (BLC) vem despertando cada vez mais atenção em virtude da sua natureza renovável (ANWAR, GULFRAZ, IRSHAD, 2014).

A BLC é composta principalmente por três tipos de polímeros: celulose, hemicelulose e lignina (FENGEL, WEGENER, 1984). A pirólise dessa mistura resulta na produção de frações sólidas, líquidas e gasosas. A fração líquida, conhecida como bio-óleo, além de ser uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis na geração de energia, devido a uma menor quantidade de poluentes emitidos durante a combustão, também contém diversos compostos de interesse industrial (PEREIRA *et al.*, 2018; KUMAR *et al.*, 2020). Desses compostos, os compostos fenólicos são de maior destaque. Derivados da lignina, suas quantidades no bio-óleo podem variar de 21,0% a 29,8% (WANG *et al.*, 2014; ROVER, BROWN, 2013).

Os compostos fenólicos são substâncias de alto valor de mercado devido às suas propriedades antioxidantes e antibacterianas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2021; PINHEIRO *et al.*, 2018). Além disso, são amplamente utilizados como matérias-primas ou reagentes em diversos processos em diferentes setores industriais, como alimentício, farmacêutico, cosmético, entre outros (TIWIKRAMA, KHUDAIDA, LONG, 2023).

Todavia, segundo Tiwikrama, Khudaida & Long (2023), extrair compostos fenólicos em misturas complexas, como o próprio bio-óleo, ainda representa um grande desafio tecnológico. Dos processos industriais disponíveis atualmente, a extração com dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) apresenta vantagens em relação a outros métodos: baixa toxicidade, menores custos e condições mais brandas de operação.

A operação de extração, como apresentou Sapkale *et al.* (2010), consiste na remoção de um material solúvel presente em resíduos insolúveis por meio de um solvente líquido. Logo, é um processo que depende fortemente do fenômeno de transferência de massa.

Nesse âmbito das extrações, os fluídos supercríticos vêm sendo cada vez mais empregados e pesquisados desde o final da década de 70 (HERRERO *et al.*, 2010).

Isso se deve ao fato das extrações convencionais frequentemente não atenderem a alguns critérios tais como rapidez, simplicidade, baixo custo, capacidade de obter uma solução concentrada do composto de interesse e permitir sua recuperação sem perdas ou degradação, além de gerar quantidades mínimas de resíduos a serem descartados (SAPKALE *et al.*, 2010). Todavia, os fluídos supercríticos, que são substâncias em condições de pressão e temperatura acima de seus pontos críticos, são empregados em extrações devido à sua capacidade variável de extração dependendo da pressão e temperatura, assim como sua baixa viscosidade que facilita a transferência de massa (LO, BAIRD, 2001). Além disso, a extração com sc-CO₂ apresenta a particularidade de o solvente ser uma substância gasosa à temperatura ambiente, o que facilita a separação em condição ambiente após a operação (HERRERO *et al.*, 2010). O uso de sc-CO₂ também pode ser otimizado com a incorporação de cossolventes, tais como etanol ou metanol (SAPKALE *et al.*, 2010). Segundo Queiroz & Cajaiba (2016), a adição de cossolventes voláteis pode potencializar a solubilidade do soluto, ao passo que a inclusão de cossolventes polares pode melhorar a seletividade e o rendimento na extração de matrizes vegetais.

No contexto descrito acima, é de grande importância a compreensão do comportamento das fases e a solubilidade de um soluto em fluídos supercríticos para viabilizar o projeto e desenvolvimento de processos de extração supercrítica (TIWIKRAMA, KHUDAIDA, LONG, 2023). Todavia, ainda são escassos os estudos sobre o comportamento de compostos fenólicos e derivados da lignina com fluídos supercríticos (TIWIKRAMA, KHUDAIDA, LONG, 2023; RICHARDS *et al.*, 2015). Porém, vários estudos têm utilizado o guaiacol como um "composto modelo" do monômero da lignina no bio-óleo e/ou dos compostos fenólicos, com o objetivo de investigar suas propriedades (TIWIKRAMA, KHUDAIDA, LONG, 2023; RICHARDS *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2013, PEREIRA *et al.*, 2018; DILEO, NEFF, SAVAGE, 2007). Segundo Richards *et al.* (2015), o guaiacol é escolhido com essa finalidade devido à presença dos grupos metoxila e hidroxila em sua estrutura, parecido com os encontrados na maioria dos monômeros da lignina.

Neste contexto e com o intuito de investigar o comportamento de fases de sistema envolvendo compostos derivados de biomassa, lignina especificamente, em sistemas contendo CO₂, água e etanol, os objetivos gerais e específicos do presente trabalho são delineados, conforme apresentado a seguir.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral servir de banco de dados para processos de extração e afins que envolvam guaiacol e dióxido de carbono em condições supercríticas, visando desenvolver processos mais eficientes, baratos e ecológicos.

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é estudar/avaliar o comportamento de fases de sistemas binários, ternários e quaternários envolvendo guaiacol, etanol, água e CO₂ a altas pressões.

1.1.2 Objetivos específicos

a) Validar o procedimento experimental a partir de dados experimentais dos sistemas binários (CO₂ + guaiacol) e dados da literatura, com temperaturas de 303,15 K e 343,15 K;

b) Realizar experimentos que determinem o comportamento das fases do sistema ternário (CO₂ + guaiacol + etanol), a partir de soluções de etanol e guaiacol nas razões molares de 1:1, 2:1 e 3:1, para a faixa de temperatura de 303,15 K a 343,15 K;

c) Realizar experimentos que determinem o comportamento das fases do sistema quaternário (CO₂ + guaiacol + etanol + água) a partir de uma solução de etanol, guaiacol e água na razão molar de 3:1:1, para uma faixa de temperatura de 303,15 K a 343,15 K;

d) Realizar a modelagem termodinâmica com base na equação de estado de Peng-Robinson (PR) com a regra de mistura de van der Waals (PR-vdW2) para os sistemas de interesse deste trabalho.

1.2 JUSTIFICATIVA

Com a demanda energética cada vez maior, a biomassa lignocelulósica (BLC) tem se mostrado cada vez mais uma fonte viável e renovável para a substituição de combustíveis fósseis. Além disso, o potencial de aplicação que os fenólicos derivados

da lignina, presentes no produto da pirólise desse material, são de grande interesse, sendo o guaiacol um dos mais importantes. Porém, para que sejam recuperadas essas substâncias valiosas, processos de extração e separação bem elaborados devem ser compreendidos e aplicados. Com base nisso, é de grande importância a investigação do comportamento desses compostos em situações encontradas em processos de extração. O uso de dióxido de carbono supercrítico como solvente, em um dos processos mais eficientes no que tange a obtenção de solutos, deve ser melhor investigado. Para tanto, é necessário entender como funciona o equilíbrio de fases dessas substâncias com o CO₂ sob altas pressões para uma dada gama de temperaturas. Diferentes concentrações de solvente, assim como a adição de outras substâncias, também devem ser melhor entendidas, visando a otimização do processo. Com base nisso, estudos mais aprofundados em sistemas binários (scCO₂ + guaiacol), ternários (scCO₂ + guaiacol + etanol) e quaternários (scCO₂ + guaiacol + etanol + água) preenchem uma grande lacuna no que diz respeito ao comportamento do guaiacol em diferentes situações. Dados de equilíbrio de fases para esse composto são raros na literatura, sendo até mesmo inexistentes quando se trata de sistemas com mais de dois componentes.

Neste trabalho foi estudado o comportamento de fases de sistemas contendo guaiacol. Também foram realizadas medidas de equilíbrio de fases em sistemas ternários (com a adição de etanol) e quaternários (contendo etanol e água).

Segundo Richards *et al.* (2015), a eficiência no processamento de lignina poderia ser otimizada conforme o cossolvente correto for utilizado junto do dióxido de carbono. Isso se deve ao potencial de redução da pressão da transição de fase que a presença de um cossolvente correto pode gerar. Além disso, de acordo com Queiroz & Cajaiba (2016), cossolventes voláteis aumentam solubilidade; cossolventes polares melhoram seletividade e rendimento na extração de matrizes vegetais. Isso é de grande interesse, visto que guaiacol e CO₂ apresentam baixa solubilidade entre si, necessitando de pressões elevadas para a solubilização. Segundo Tiwikrama (2023), a pressão nesse processo pode chegar a valores próximos de 225 bar para temperaturas mais elevadas.

Dessa forma, a justificativa desse trabalho é pesquisar o comportamento de fases de sistemas binários, ternários e quaternários formados por guaiacol, dióxido de carbono supercrítico, etanol e água, sob altas pressões, visando a obtenção de um

banco de dados que poderá ser usado em trabalhos futuros a respeito da extração de fenólicos a partir do bio-óleo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Esse capítulo detalha as características e aplicações dos componentes principais envolvidos nos equilíbrios de fase estudados, assim com uma breve descrição do bio-óleo, uma das principais fontes do fenólico guaiacol. Também será apresentado o método mais convencional de extração dessa substância, assim como essa mesma operação, porém em condições supercríticas.

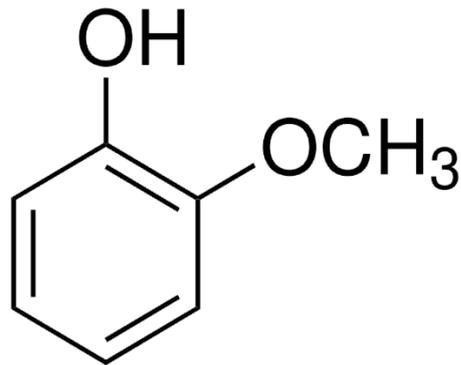
Na seção seguinte são explicados os métodos experimentais para medidas de equilíbrio de fases sob altas pressões, assim como dados da literatura de equilíbrios de fase envolvendo guaiacol, dióxido de carbono, etanol e água.

2.1 GUAIACOL

O 2-metoxifenol, também conhecido como guaiacol, é um monoetoxibenzeno cuja estrutura consiste em um fenol contendo um grupo metoxilo substituído na posição orto, conforme mostrado na FIGURA 1. Segundo Gao *et al.* (2021), é um antioxidante natural que tem sido amplamente usado em aplicações farmacêuticas e de conservação de alimentos. Essa molécula apresenta vasta empregabilidade nas áreas da saúde, uma vez que pode ser usado como expectorante, e sanitária, visto que tem papel de desinfectante, segundo o órgão governamental *National Library of Medicine* (2024). No campo da odontologia, o guaiacol é usado como coadjuvante no tratamento de dor de origem pupal, além de agir como antisséptico (MIMURA *et al.*, 2005). Ainda, assim como outros compostos formados a partir do fenol, possui propriedades analgésicas, antioxidantes, antimicrobianas e possivelmente osteoindutoras (VIEIRA, 2015).

Segundo Arroyo-Avirama *et al.* (2022), o guaiacol é um importante derivado de lignina obtido a partir do bio-óleo e é um precursor para a obtenção de moléculas de alto valor agregado por meio de catálise heterogênea. De acordo com Silva e Soares (2018), trata-se de um composto modelo representativo de bio-óleos derivados de lignina amplamente estudado na hidrodessoxigenação (HDO), uma reação na qual uma ligação simples entre carbono e oxigênio é quebrada com a remoção de um oxigênio do guaiacol, tendo como produtos água e metanol, por exemplo. Logo, produtos da HDO de guaiacol incluem fenol, anisol e benzeno.

FIGURA 1 - MOLÉCULA DE GUAIACOL



Fonte: sigmaaldrich.com (2024).

2.2 BIO-ÓLEO

Segundo Pereira (2023), o bio-óleo é um dos principais produtos do processo de pirólise de biomassa. Essa mistura complexa de moléculas de diferentes tamanhos tem um aspecto viscoso e é proveniente da despolimerização e fragmentação da celulose, hemicelulose e lignina.

O bio-óleo contém muitos componentes orgânicos que são derivados de lignina, como fenóis, álcoois, ácidos orgânicos e carbonilas, como cetonas, aldeídos e ésteres (WANG, 2013). Outra aplicação possível para essa mistura é a de combustível. Conforme Júnior (2022), essa mistura apresenta elevada densidade energética, equivalente a um percentual de 70 a 95% da energia do óleo combustível de petróleo, o que é bem maior que a biomassa original. Segundo Czernick e Bridgwater (2004), o bio-óleo tem sido usado com êxito em caldeiras, e se mostrado aplicável para motores a diesel e turbinas como fonte de energia térmica. Ainda de acordo com os dois autores, o bio-óleo se apresenta apto para ser usado como fluido transportador de energia (*energy carrier*).

É possível produzir bio-óleo em pequenas plantas de pirólise rápida próxima à fonte de matéria-prima. Nesses locais, converte-se a biomassa de baixa densidade em um líquido de maior densidade e sem a presença cinzas. Esse é transportado para uma central de processamento, onde pode ser convertido em gás de síntese para a produção de combustíveis líquidos (BRIDGWATER, 2004; BURGT, 2006). A pirólise da biomassa lignocelulósica tem potencial para produzir cerca de 30% em peso de

compostos fenólicos, tais como fenóis, cresol, guaiacóis e seringóis, o que vem aumentando o interesse por tal tecnologia (FANG *et al.* 2021).

Todavia, compostos fenólicos reduzem a qualidade do bio-óleo, devido a um baixo valor de aquecimento, corrosividade, alta acidez, alta viscosidade e instabilidade, o que pode danificar o maquinário (FARDHYANTI *et al.*, 2020). Logo, torna-se necessária a separação dos compostos fenólicos visando uma melhor qualidade de bio-óleo.

2.3 MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO GUAIACOL A PARTIR DO BIO-ÓLEO

2.3.1 Extração Convencional

Segundo Fardhyanti *et al.* (2020), um dos métodos mais econômicos para separar os compostos fenólicos do bio-óleo é o método de extração líquido-líquido. Este, de acordo com Facchin e Pasquini (1997), ocorre a partir da transferência de solutos entre duas fases que formam um sistema heterogêneo. Os principais objetivos desse processo são otimizar a seletividade de um método de detecção, a partir da separação do componente de interesse do resto da mistura ou somente a separação dos interferentes mais significativos, e elevar a sensibilidade, aumentando a concentração do analito ou isolando esse numa fase, até que seja possível observar um aumento de sinal analítico. Geralmente, a transferência dos solutos contidos numa solução aquosa ocorre para a fase orgânica por meio do contato intensivo entre as duas fases imiscíveis. Ao mesmo tempo, ocorre a formação de espécies neutras como, por exemplo, quelatos ou compostos de associação iônica (Minczewsky *et al.*, 1982; Zolotov *et al.*, 1986).

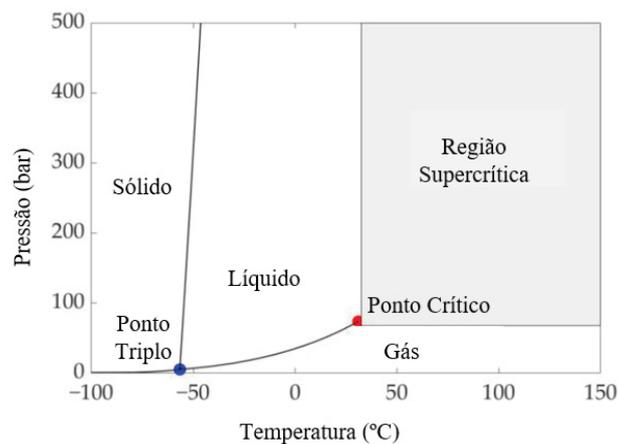
Porém, segundo Gois (2019), embora o processo apresente grande eficiência, volumes grandes de solvente e a toxicidade desses são a principal desvantagem da extração líquido-líquido (LLE) a partir do uso de solventes orgânicos. Dito isso, processos que envolvam solventes menos tóxicos se mostram como uma opção interessante de ser explorada.

2.3.2 Extração Supercrítica

Segundo Montesantos e Maschietti (2020), uma alternativa para a extração de componentes do bio-óleo é a adoção do processo que usa dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) como solvente. Ainda de acordo com os autores, o CO₂ em condições supercríticas apresenta as vantagens da fase líquida, como a densidade e alto potencial de solvatação de componentes apolares e moderadamente polares. Conforme Georgiopoulou *et al.* (2022), CO₂ é considerado um solvente facilmente disponível, de baixo custo e seguro. Sob condições supercríticas, o CO₂ apresenta melhor poder de dissolução, enquanto a degradação térmica e química do extrato é evitada.

O processo de extração envolvendo scCO₂ consiste em primeiramente elevar a pressão e a temperatura do dióxido de carbono para uma região denominada de supercrítica, conforme mostrado na FIGURA 2. Para isso, deve-se ultrapassar os pontos críticos para essa substância, que são de 73,8 bar e 31°C.

FIGURA 2 - GRÁFICO DA PRESSÃO PELA TEMPERATURA PARA DIÓXIDO DE CARBONO

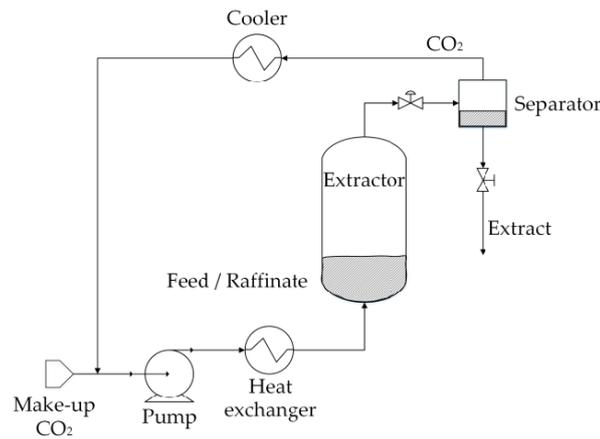


FONTE: Adaptado de Montesantos e Maschietti (2020).

Estando o CO₂ nas condições desejadas, existem alguns modos de processo para se realizar o processo de extração. As duas principais, segundo Montesantos e Maschietti (2020), são extração semi-contínua e contínua com fluxo contracorrente. O primeiro caso, representado na FIGURA 3, consiste em armazenar a substância contendo o soluto em um vaso de extração, ao passo que o fluido supercrítico é

injetado na parte inferior, saindo pelo topo do equipamento, carregando o soluto. Em uma outra câmara, o CO₂ é despressurizado, ocorrendo a separação entre soluto e solvente. O produto de interesse segue adiante no processo, enquanto o dióxido de carbono passa por um processo de reaproveitamento.

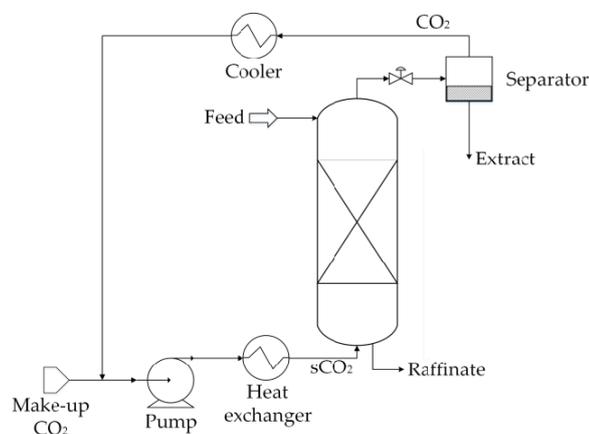
FIGURA 3 - DIAGRAMA SIMPLES DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO SEMI-CONTÍNUO.



FONTE: Montesantos e Maschietti (2020).

A operação contínua em contracorrente, esquematizada na FIGURA 4, se baseia no fluxo incessante da alimentação da substância a ser extraída a partir de um ponto de entrada no topo ou em um ponto intermediário de uma coluna de extração. O CO₂ supercrítico, por sua vez, é injetado também continuamente a partir da parte inferior (Brunner, 2009; Maschietti e Pedacchia, 2014).

FIGURA 4 - DIAGRAMA SIMPLES DE UM PROCESSO DE EXTRAÇÃO CONTÍNUO EM CONTRACORRENTE.



FONTE: Montesantos e Maschietti (2020).

2.4 DIÓXIDO DE CARBONO

O CO₂ apresenta muitas vantagens como solvente, sendo o mais estudado em processos de extração sob condições supercríticas, principalmente na indústria de alimentos. Isso se deve a algumas de suas características, como suas baixas temperatura e pressão críticas (31,1 °C e 73,8 bar, respectivamente), o que atenua em muito os custos de operação, além de não ocasionar degradações estruturais importantes em alimentos e da não toxicidade (RIZVI *et al.*, 1986; BROGLE, 1982).

O CO₂ supercrítico, como a maior parte dos fluidos supercríticos, apresenta uma densidade próxima à de um líquido, assim como uma baixa viscosidade e o potencial de difusão de um gás. Estas características conferem excelentes qualidades para o dióxido de carbono como solvente para processos de extração (FILIPPIS, 2001).

Outro fator que torna essa substância interessante, segundo Kloc (2020), o dióxido de carbono apresenta um momento quadruplo, o que o torna uma molécula ligeiramente polar. Isso permite que o CO₂ em condições supercríticas dissolva alguns compostos polares quando sob pressões elevadas. Isso permite que moléculas orgânicas com baixa polaridade, tais como ésteres, aldeídos, cetonas e fenóis possam ser extraídos usando CO₂ como solvente.

2.5 ETANOL

O etanol é uma substância pertencente a função álcool. De cadeia carbônica curta, apresenta considerável polaridade em função de um grupo hidroxila. Muito empregado como combustível ou agente asséptico, esse álcool também apresenta o potencial de agir como cossolvente em soluções (CETESB, 2020). Segundo Laurintino (2020), o etanol apresentou elevados rendimentos nas técnicas de extração soxhlet e ultrassom, mostrando-se um solvente qualificado para ser usado como cossolvente na técnica de alta pressão, extração com CO₂ em estado supercrítico. Vale ressaltar que a adição de um modificador incrementaria o potencial de solubilização de compostos polares, além de aumentar o controle da seletividade do processo de extração, fazendo com que ocorram em pressões mais brandas (DÍAZ-REINOSO *et al.*, 2006; SINKO, 2006; PEREIRA & MEIRELES, 2010). Além do que, o etanol

apresenta a vantagem de ser pouco tóxico, além de ser proveniente de uma fonte renovável, a cana-de-açúcar (CETESB, 2020).

2.6 MÉTODOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Tratando-se de experimentos envolvendo o comportamento de fluidos supercríticos, duas são as abordagens principais: métodos sintéticos e métodos analíticos (KLOC, 2020). Segundo Schneider & Deiters (1986) e Dohrn & Brunner (1995), os métodos analíticos são divididos em dois tipos: com retirada de amostra e análise à pressão ambiente, e sem retirada de amostra, sendo feita a análise por métodos físico-químicos ou dentro da célula de equilíbrio pressurizada. Já os métodos sintéticos podem utilizar ou não a mudança de fase como indicativo. Quando há transição de fase, ajusta-se a temperatura ou pressão para que o sistema apresente apenas uma fase, para logo em seguida um desses parâmetros ser variado até que seja observada a formação de uma segunda fase através de uma janela ou câmera (FORNARI *et al.*, 1990; DOHRN e BRUNNER, 1995). Já para os métodos sintéticos sem transição de fase, calcula-se a composição das fases por meio de um balanço material tendo como base os dados de temperatura, pressão, densidades e volumes das fases, considerando o sistema em equilíbrio.

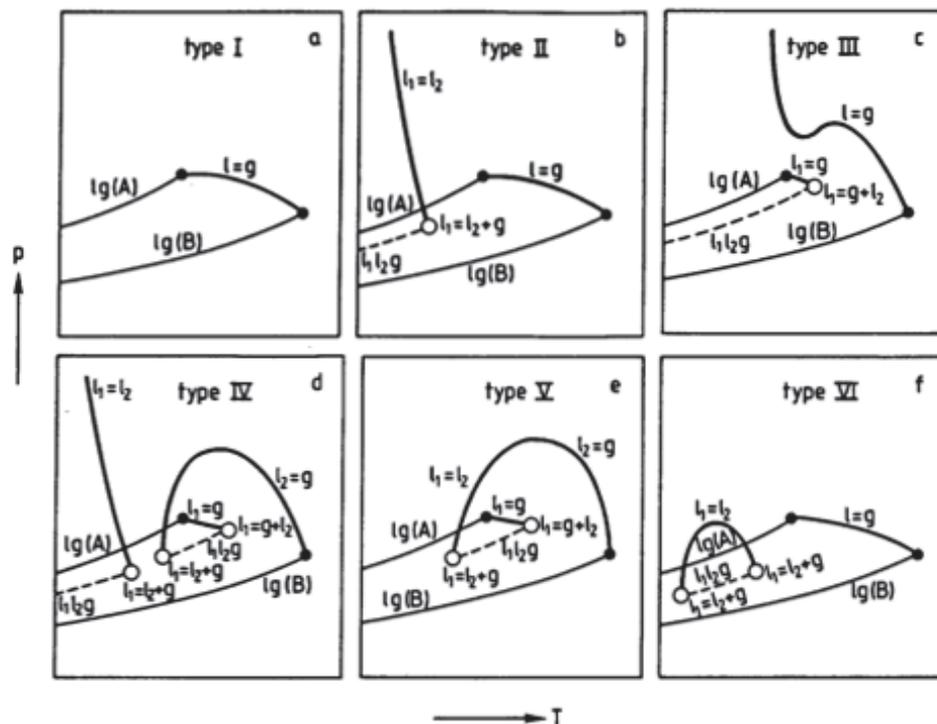
Nos métodos analíticos, a composição exata das fases não é conhecida geralmente. Dessa forma, deve-se analisar essas composições. Todavia, a retirada de amostras em altas pressões limitam a utilização desse método em virtude da dificuldade. Além disso, a retirada de amostras pode causar perturbações no equilíbrio quando próximo ao ponto crítico (FORNARI *et al.*, 1990; DOHRN e BRUNNER, 2010). Já a partir do método sintético, pode-se obter os envelopes P - T - x das misturas, a partir dos dados de pressão (P) e temperatura (T) de transição. A composição molar (x) do sistema costuma ser definida previamente. Uma vez que não há retirada de amostra, o método se torna mais viável na presença de químicos perigosos e/ou sistemas a altas temperaturas. Também não há perturbação no equilíbrio de fases do sistema, sendo uma vantagem (DOHRN *et al.*, 2010).

2.7 CLASSIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE FASES FLUIDAS

Segundo De Souza (2014), Van Konynenburg e Scott (1980) introduziram uma classificação de cinco tipos básicos de diagramas descritos qualitativamente a partir da equação de estado de van der Waals. Rowlinson e Swinton (1982) apresentaram um sexto tipo geralmente encontrado em sistemas aquosos, descrito somente por meio de funções potenciais. A

FIGURA 5, a seguir, contém os seis exemplares.

FIGURA 5 - ENVELOPES DE FASES FLUIDAS SEGUNDO A CLASSIFICAÇÃO DE VAN KONYNENBURG AND SCOTT



Fonte: Adaptado de Van Konynenburg and Scott (1980).

O Tipo I é o diagrama resultante quando os fluidos de uma mistura binária têm naturezas químicas semelhantes. É o único tipo que não apresenta imiscibilidade de tipo líquido-líquido. O Tipo II é similar ao Tipo I, porém em temperaturas mais baixas, a temperatura crítica do composto mais volátil é caracterizada pela presença de imiscibilidade líquido-líquido. O Tipo III é o diagrama que descreve misturas com considerável imiscibilidade entre os componentes. Neste caso, a linha crítica do

equilíbrio líquido-líquido é deslocada para temperaturas mais altas. O Tipo IV ocorre quando as linhas dos pontos críticos do diagrama de fases do Tipo III se curvam de forma a interceptar a curva de equilíbrio trifásico l_1l_2g , resulta em um diagrama de fase do Tipo IV com três curvas críticas ($l_1 = g$, $l_2 = g$, $l_1 = l_2$). Os diagramas de fases do Tipo V são essencialmente diagramas do Tipo IV, porém com um ponto crítico terminal de baixa temperatura oculto devido à presença de uma fase sólida. Finalmente, o Tipo VI é o comportamento observado em sistemas binários nos quais os compostos apresentam algum grau de associação. Nesse caso, há uma região de imiscibilidade líquido-líquido com uma linha crítica que começa em um ponto crítico inferior terminal e converge para um ponto crítico superior terminal. A linha crítica $l = g$ é semelhante àquela exibida pelos diagramas do Tipo I.

2.8 COMPORTAMENTO DE FASES DE SISTEMAS BINÁRIOS ENVOLVENDO GUAIACOL, ETANOL, ÁGUA E CO₂ A ALTAS PRESSÕES

Para a melhor compreensão dos sistemas mais complexos (ternários e quaternários) compostos por CO₂, guaiacol, etanol e água, é necessário analisar o comportamento de sistemas binários formados por essas mesmas substâncias. A TABELA 1 a seguir contém um compilado com as principais referências encontradas na literatura a respeito desses sistemas. Esses dados serão usados nas discussões e justificativas da parte experimental.

TABELA 1 - BASE DE DADOS EXPERIMENTAIS PARA SISTEMAS BINÁRIOS FORMADOS POR CO₂, GUAIACOL, ETANOL E ÁGUA.

Sistema	T (K)	P (bar)	Referências
CO ₂ + Guaiacol	274,75 - 353,15	66,0 – 623,0	RICHARDS <i>et al.</i> (2015)
CO ₂ + Guaiacol	313,15 – 373,15	35,6 – 230,4	TIWIKRAMA <i>et al.</i> (2023)
CO ₂ + Água	323,2 – 353,1	40,5 – 141,1	BAMBERGER <i>et al.</i> (2000)
CO ₂ + Água	298,15 – 448,15	10,9 – 175,5	HOU <i>et al.</i> (2013)
CO ₂ + Etanol	313,2 – 323,2	33,8 – 88,9	MEHL <i>et al.</i> (2011)
CO ₂ + Etanol	313,40 – 344,75	5,7 – 119,7	JOUNG <i>et al.</i> (2001)
CO ₂ + Etanol	291,15 – 313,14	24,5 – 81,8	CHIU <i>et al.</i> (2008)

FONTE: O autor (2024).

Os trabalhos referentes às misturas binárias serão utilizados como base para a discussão dos dados obtidos nesse trabalho e possíveis interpretações. Para a validação dos dados, foi usado o trabalho de MEHL *et al.* (2011), que trabalhou com um sistema binário composto por (CO₂ + etanol), também em condições supercríticas.

2.9 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O bio-óleo, a fração líquida resultante da pirólise de biomassa lignocelulósica, além de ser uma fonte alternativa de energia, apresenta um rico teor de substâncias de interesse, como fenólicos. O guaiacol, sendo um desses compostos químicos, destaca-se por ser uma “molécula modelo” dos fenólicos em geral devido a sua estrutura, além da sua empregabilidade como analgésico, antioxidante, antimicrobiano e antisséptico.

Os métodos tradicionais de obtenção de fenólicos a partir da extração líquido-líquido envolvem o uso de solventes orgânicos, que além de serem demandados em grandes quantidades, podem apresentar toxicidade e custos elevados. Assim sendo em vista, as extrações a partir de solventes em condições supercríticas se mostram uma boa alternativa. O dióxido de carbono, além de ser inerte para a maioria das substâncias, apresenta baixa toxicidade, baixo custo e condições de temperatura e pressão supercríticas relativamente brandas (31,1 °C e 73,8 bar), o que favorece extrações de compostos mais delicados. Além do que, a adição de cossolventes pode incrementar esse processo, melhorando a solubilização de compostos polares, a seletividade e redução das pressões em que ocorrem as extrações.

Tendo isso em vista, embora existam poucos trabalhos a respeito do equilíbrio de fases para o sistema binário (scCO₂ + Guaiacol), até o momento, não foram encontrados na literatura outros trabalhos que apresentem dados de equilíbrio de fases para guaiacol, dióxido de carbono e cossolventes. Destaca-se então a importância do estudo sob altas pressões desses sistemas ternários (scCO₂ + Guaiacol + Etanol) e quaternários (scCO₂ + Guaiacol + Etanol + Água), para a formação de uma base de dados para o estudo desses sistemas e possíveis otimizações em processos de extração do guaiacol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No seguinte capítulo serão apresentados os materiais utilizados para a realização dos experimentos, o detalhamento do aparato experimental e o procedimento usado para a obtenção das curvas de equilíbrio de fases.

O método estático sintético foi usado para a aquisição dos dados necessários para a montagem da curva do diagrama de fases, a partir da visualização pela janela de safira de qualquer mudança na homogeneidade do meio (formação de bolhas, turbidez ou gotas). Essas alterações ocorrem conforme mudanças de pressões e temperatura são aplicadas. As altas pressões e a dificuldade envolvida na retirada de amostras nesse tipo de situação também foram fatores decisivos para a escolha da metodologia adotada, visto que não há alteração na composição da mistura durante o andamento do experimento.

3.1 MATERIAIS

Os componentes usados neste trabalho são apresentados na TABELA 2. Com exceção da água, que passou por purificação e deionização, os outros reagentes foram usados sem qualquer alteração das especificações do fabricante.

TABELA 2 - DADOS DOS COMPOSTOS QUÍMICOS USADOS NO EXPERIMENTO.

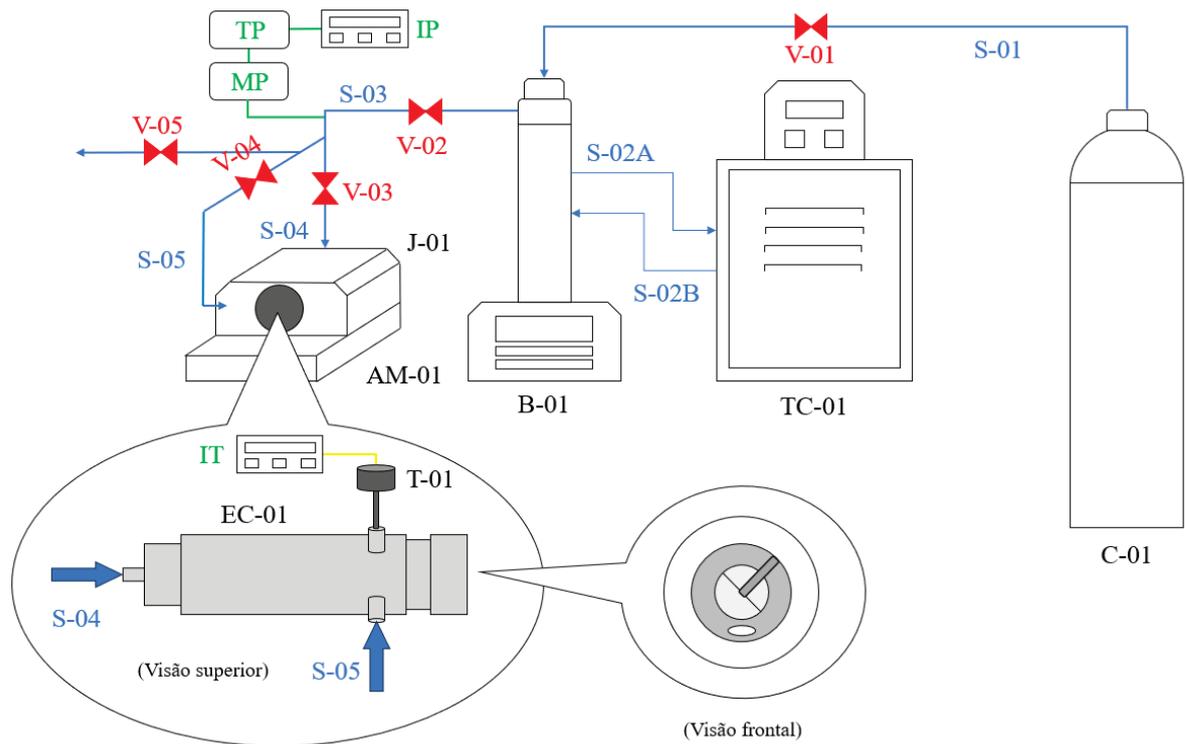
Composto	CAS nº	Fornecedor	Pureza
Dióxido de carbono (1)	124-38-9	White Martins	0,999
Guaiacol (2)	90-05-01	NEON	0,980
Etanol (3)	64-17-5	Honeywell	0,999
Água (4)	-	-	Deionizada

FONTE: o autor (2024).

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

O aparato e os procedimentos experimentais foram feitos com base nos trabalhos desenvolvidos anteriormente no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), na Universidade Federal do Paraná (LEITE, 2013; ARAÚJO, 2012; PINTO, 2011; FERREIRA, 2010, KLOC, 2020). Um diagrama esquemático do aparato experimental é apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO EXPERIMENTAL, SENDO C-01: CILINDRO DE CO₂; V-0X: VÁLVULAS; S-0X: CORRENTE 0X; TC-01: BANHO TERMOSTÁTICO; B-01: BOMBA PISTÃO; J-01: MANTO DE AQUECIMENTO; AM-01: AGITADOR MAGNÉTICO; IT: INDICADOR DE TEMPERATURA; TP: TRANSDUTOR DE PRESSÃO; IP: INDICADOR DE PRESSÃO; EC-01: CÉLULA DE EQUILÍBRIO; T-01: TERMOPAR.



FONTE: O autor (2024).

Sendo:

TP – Transdutor de Pressão (Smar, modelo LD 301, precisão $\pm 0,3$ MPa). O transdutor é conectado à linha proveniente da bomba para medir a pressão real do sistema;

IP – Indicador de Pressão (NOVUS, modelo N1500). Recebe um sinal digital do TP, indicando a pressão da linha. Uma corrente contínua alimenta ambos TP e IP entre 12 e 30 V, utilizando uma fonte de alimentação de energia (FE);

IT – Indicador de Temperatura (COELMATIC, modelo HW42000). Indica o valor da temperatura real da mistura dentro da célula de equilíbrio. A medição é feita por um sensor de temperatura (termopar) tipo K;

J-01 – Uma jaqueta de aquecimento de aço inox que contém duas resistências localizadas em seu interior e que envolve a célula de equilíbrio, garantindo a manutenção da temperatura em um nível pré-determinado;

V-01 – Válvula que permite o fluxo do dióxido de carbono do cilindro para a bomba seringa;

V-02 – Válvula de Entrada do módulo. Mantém o sistema isolado da bomba seringa;

V-03 – Válvula do tipo agulha. Permite a pressurização da célula através do fluxo de fluido pneumático para o fundo do pistão;

V-04 – Válvula de Alimentação do tipo agulha. Permite uma abertura gradual, regulando o fluxo de entrada do solvente no interior da célula;

V-05 – Válvula de Descarga. Utilizada para retirar o CO₂ do sistema após os procedimentos experimentais;

C-01 - Cilindro de dióxido de carbono usado para o armazenamento da substância usada tanto como solvente como fluido pneumático;

TC-01 - Banho de água que serve para manter constante a temperatura no cilindro da bomba seringa;

B-01 - Bomba de Seringa (modelo 260D da ISCO), responsável não apenas pela pressurização do sistema, mas também medição da quantidade de CO₂ que entra no sistema através de um cilindro interno de armazenamento. Como o controlador da bomba de seringa indica o volume de solvente presente, o volume pode ser calculado pela diferença entre o volume inicial e o volume após a alimentação da célula com CO₂. O cilindro é revestido, o que permite manter a temperatura do reservatório em

um valor pré-determinado. Dessa forma, a massa de solvente alimentada é conhecida a partir do volume alimentado e da densidade do solvente, na pressão e temperatura aplicadas.

EC-01 - Esta célula de equilíbrio consiste em um cilindro de aço inox 316 com capacidade máxima de 27 ml, diâmetro interno de 17,2 mm e comprimento de 176 mm. Um pistão localizado no fundo da célula controla o volume e, conseqüentemente, a pressão do sistema. A célula de equilíbrio utilizada nos experimentos possui duas entradas superiores, uma para conexão com o termopar e outra para a linha de alimentação (S-05), além de duas janelas de safira (lateral e frontal) e uma entrada traseira no fundo da célula.

Janelas de safira - A célula está equipada com uma janela de safira lateral (com diâmetro de 15,87 mm e espessura de 4,76 mm) que possibilita a entrada de luz para facilitar a observação da transição de fase. Além disso, possui uma janela frontal (com diâmetro de 25,4 mm e espessura de 9,52 mm) que permite a visualização do interior da célula. A FIGURA 7 mostra uma imagem da célula de equilíbrio com a parte frontal e traseira removidas.

FIGURA 7 - CÉLULA DE EQUILÍBRIO DESMONTADA.



FONTE: O autor (2024).

Fonte de iluminação - Um feixe de luz branca (proveniente de uma lâmpada dicróica) ilumina a janela lateral da célula de equilíbrio com o propósito de facilitar a observação da transição de fase do sistema em seu interior.

Pistão - Responsável por controlar o volume e, conseqüentemente, a pressão dentro da célula. Dois anéis de buna N90 permitem o seu movimento durante a pressurização e despressurização, ao mesmo tempo em que garantem a vedação entre a parte frontal e traseira da célula, mantendo a amostra isolada. A FIGURA 8 exibe o pistão desmontado juntamente com os anéis de buna.

FIGURA 8 - PISTÃO DESMONTADO



FONTE: O autor (2024).

AM-01 – O agitador magnético, posicionado logo abaixo da camisa de aquecimento, aciona a barra magnética presente dentro da célula, acelerando o processo de alcançar o equilíbrio no sistema e garantindo a homogeneidade do meio.

FIGURA 9 - CÉLULA DE EQUILÍBRIO COM SEUS LEITORES DE PRESSÃO E TEMPERATURA, BOMBA PISTÃO E BANHO DE AQUECIMENTO.



FONTE: O autor (2024).

Para além dos dispositivos previamente citados, foi empregada uma balança analítica da marca Radwag (modelo AS220/C/2) com uma precisão de 0,0001 g para a medição das amostras de soluto e a preparação das soluções destinadas aos sistemas ternários.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Procedimento experimental

A metodologia adotada para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases seguiu o método estático sintético. Desse modo, os experimentos foram realizados em uma célula de equilíbrio de volume variável e janela de safira para visualização. As etapas adotadas constam a seguir:

- 1) Preparação das soluções mães para os sistemas ternários e quaternários;
- 2) Montagem da célula de equilíbrio;
- 3) Pressurização da linha do equipamento experimental;
- 4) Carregamento da célula com as quantidades exatas de solução e solvente, garantindo uma mistura com proporções conhecidas;
- 5) Ajuste de temperatura;
- 6) Homogeneização do sistema a partir do aumento gradual da pressão;
- 7) Redução isotérmica da pressão do sistema até que fosse observada qualquer alteração do meio (bolhas, turbidez ou gotículas), indicando a transição de fases.

Antes de se iniciar o procedimento experimental, deve-se verificar se o volume de CO₂ na bomba é suficiente para alimentar a célula e servir como fluido pneumático para os aumentos e diminuições de pressão. A bomba é carregada com dióxido de carbono a partir de um cilindro localizado próximo ao equipamento. A válvula (V-01) que liga o cilindro à bomba é mantida aberta por cerca de 1 h enquanto o equipamento realiza de forma automática o procedimento de recarga. Nesse momento, todas as outras válvulas do sistema são mantidas fechadas.

Enquanto a bomba passa pelo processo de carga, deve-se dar início a montagem da célula de equilíbrio. Para isso, primeiramente, limpa-se todas as peças do equipamento com álcool etílico comercial, a fim de evitar possíveis contaminações. Em seguida, o pistão é montado, fechando as extremidades por meio de parafusos, porém tomando o cuidado para não ficar nem muito frouxo, nem muito apertado. O excesso de força faria com que a vedação ficasse muito expandida, impedido o deslizamento do pistão dentro da célula de equilíbrio. Caso fique frouxo, existirá a possibilidade de ocorrer a mistura entre o sistema estudado e o CO₂, que nesse momento serve de fluido pneumático. O próximo passo é o fechamento da parte traseira seguido da adição do agitador magnético na parte frontal, onde fica localizada a janela de safira. As conexões são vedadas com fita telho, do tipo veda-rosca, com o objetivo de evitar vazamentos.

Antes de conectar a célula, a bomba, já carregada, deve ser isolada do cilindro de CO₂. Isso é feito a partir do fechamento da válvula V-01. Feito isso, a célula de equilíbrio pode ser colocada dentro da camisa de aquecimento (J-01) da unidade experimental. As linhas do equipamento são pressurizadas em 60 bar a partir da abertura da válvula V-02, que libera o dióxido de carbono da bomba. Após o gás preencher as linhas, deve-se elevar a pressão do sistema até 100 bar. A realização desse passo neste momento garante que o CO₂ esteja nas condições de 100 bar e 288,15 K, pois definidos os valores de pressão e temperatura, é possível saber a densidade dessa substância, possibilitando a injeção do volume exato do fluido, que garantirá as razões molares exatas de CO₂ em cada mistura.

Após o ajuste da pressão, com a célula já dentro da jaqueta de aquecimento, pode-se inserir a mistura ou componente que será solubilizado pelo dióxido de carbono futuramente. Essa adição é feita por meio de uma seringa plástica, na abertura da linha de alimentação. A partir de um cálculo de volume, preenche-se a seringa aproximadamente com esse mesmo valor. A massa é mensurada através de uma balança analítica, por meio da diferença das medidas da seringa preenchida e vazia. Feito isso, deve-se conectar o termopar (T-01) e a linha de alimentação (S-05) do CO₂ à célula. Neste momento, pode-se injetar o dióxido de carbono na quantidade desejada na parte frontal da célula por meio da abertura da válvula V-04. O CO₂, nas condições mencionadas, encontra-se no estado líquido e o seu volume pode ser medido através do leitor do controlador contido na bomba. A partir desse volume, pode-se calcular a massa usando a densidade da substância. É importante preencher

a parte frontal da célula anteriormente à parte traseira, visto que o fluido lá presente impede o avanço desenfreado do pistão, que poderia quebrar tanto o termopar quanto a janela de safira.

Após a adição de todos os componentes da mistura na parte frontal, é possível conectar a linha de alimentação traseira (S-04) à célula. Essa entrada permite a adição de CO₂ na câmara onde ocorre a movimentação do pistão. Vale ressaltar que a pressão do dióxido de carbono é reduzida a 60 bar antes de liberação deste para a célula. Isso se deve ao fato que o excesso de pressão poderia movimentar de forma muito violenta o pistão, podendo danificar tanto o termopar quanto a janela de safira. Para liberar o fluido pneumático, basta abrir a válvula V-03.

Com a temperatura do sistema estabilizada no valor desejado e o agitador magnético ligado, a pressão do sistema é aumentada vagarosamente a um passo de 10 em 10 bar, até a total homogeneização do meio, observada através da janela de safira. Feito isso, programa-se a bomba para uma gradual queda de pressão mais acelerada à taxa constante (20 bar.min⁻¹) até um valor próximo da pressão onde ocorre a transição de fase. Quando o valor está próximo à pressão em que ocorre a mudança de fase, essa taxa de queda é alterada automaticamente para 4 bar.min⁻¹. O surgimento da nova fase é indicado visualmente pela formação de bolhas, gotas ou turvação do meio.

Após o sistema se tornar heterogêneo, os dados de pressão e temperatura são anotados. Cada corrida dessas de aumento até a homogeneização e redução gradual até o surgimento de uma nova fase é feita em triplicata, com o objetivo de se averiguar a reprodutibilidade da medida. A partir dos três valores para cada uma das duas variáveis, calcula-se a média de cada uma. Feito isso, a temperatura é reajustada e realiza-se o mesmo procedimento descrito.

Após os términos das medições, a pressão da bomba é reduzida até 60 bar. A válvula V-02 é fechada para isolar a bomba do sistema. Tanto a bomba quanto o banho de recirculação são desligados e desplugados da tomada. Em sequência, a válvula V-05 é aberta, liberando o CO₂ contido na câmara do pistão. Após esse procedimento, a válvula V-03 (de acesso ao fundo da célula) é fechada e a válvula V-04 (que dá acesso a parte frontal da célula) é aberta vagarosamente. Isso permite que o dióxido de carbono contido na mistura saia. A linha de alimentação, o termopar e a linha de alimentação traseira são desconectados. Após isso, a célula é totalmente desmontada e as peças são higienizadas com álcool comercial.

O procedimento foi repetido para várias composições dos diferentes sistemas dentro do limite de operação do aparato experimental, que permite medições na faixa dos 30 bar até os 250 bar.

3.3.2 Preparo das soluções

Para realizar os experimentos, soluções mães foram preparadas a partir do guaiacol, etanol e água. Isso foi feito com o objetivo de se manter uma composição constante ao longo dos experimentos dos sistemas ternário e quaternário. Quatro tipos diferentes foram preparados a partir das substâncias mencionadas. Três dessas foram para a realização dos experimentos em sistema ternário, compostas somente de guaiacol e etanol, nas razões molares (RM) de 1:1, 1:2 e 1:3. A quarta solução foi destinada aos estudos do sistema quaternário, tendo como componentes guaiacol, etanol e água. Esta seguiu a proporção molar de 1:3:1. A TABELA 3 contém as substâncias as razões molares empregadas.

TABELA 3 - SOLUÇÕES PREPARADAS E SUAS RAZÕES MOLARES.

Sistema	Solução	Razão Molar da Solução
Guaiacol + CO ₂	Guaiacol	-
Guaiacol + Etanol + CO ₂	Guaiacol + Etanol	(1:1); (1:2); (1:3)
Guaiacol + Etanol + Água + CO ₂	Guaiacol + Etanol + Água	(1:3:1)

FONTE: O autor (2024).

3.4 MODELAGEM TERMODINÂMICA

A modelagem matemática usada neste trabalho seguiu um procedimento previamente relatado por Veiga *et al.* (2017) e Giacomini *et al.* (2017), em que a equação de estado de Peng-Robinson (PR) (PENG & ROBINSON, 1976) com a regra de mistura quadrática de van der Waals (vdW) foi utilizada como modelo termodinâmico para representar as interações moleculares no sistema de interesse. A equação de estado de Peng-Robinson é indicada a seguir.

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

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

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

$$\alpha(T) = [1 + k(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (4)$$

Os parâmetros a e b , que representam os termos de atração e repulsão, respectivamente, para os componentes presentes na mistura, podem ser obtidos pela regra de mistura de van der Waals, conforme:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} \quad (5)$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (6)$$

Onde, os parâmetros a_{ij} e b_{ij} são dados pelas regras de combinação:

$$a_{ij} = \frac{a_{ii} a_{jj}}{2} (1 - k_{ij}) \quad (7)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} b_{jj}}{2} (1 - l_{ij}) \quad (8)$$

E, os parâmetros a_{ii} e b_{jj} , representados nas equações (7) e (8) são dados pelas equações de a e b para cada componente puro (equações 2 a 4).

A estimação dos parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) foi realizada fazendo-se a minimização a função objetivo de mínimos quadrados considerando os valores experimentais e calculados para as pressões de transição de fases (Equação 9) utilizando o método de *Nelder-Mead* (subrotina “*fminsearch*”), presente nas ferramentas de otimização do Matlab. Os parâmetros foram obtidos correlacionando os dados experimentais ao modelo de PR, a fim de minimizar a função objetivo representada pela Equação (9).

$$FO = \sum_{i=1}^{nobs} (P_{calc,i} - P_{exp,i})^2 \quad (9)$$

Sendo:

FO – função objetivo;

$P_{calc,i}$ e $P_{exp,i}$ – Pressão calculada pelo modelo e Pressão de transição de fases experimental;

$nobs$ – número de dados experimentais.

O desvio médio quadrático (*rmsd*, do inglês – *root mean square deviation*), segundo a Equação 10 foi utilizado como estimador estatístico da qualidade do ajuste dos parâmetros de interação binária aos dados experimentais considerados.

$$rmsd = \sqrt{\sum_{i=1}^{nobs} \frac{(P_i^{calc} - P_i^{exp})^2}{nobs}} \quad (10)$$

3.4.1 Cálculo de Pontos de Saturação

Para os cálculos dos pontos de saturação bifásico (transição de sistema monofásico – homogêneo - para duas fases, contendo uma nova fase incipiente) para sistemas binários e multicomponentes (ternários e quaternários) foram utilizados algoritmos implementados em Matlab (disponíveis no grupo do LACTA), os quais foram implementados seguindo a metodologia proposta por Michelsen (1985), o qual

se baseia na solução do seguinte sistema de equações do critério de isofugacidade (Equações 11 e 12) e da restrição do balanço de massa para fase calculada (nova fase incipiente).

$$f_i = \ln y_i + \ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{y}) - \ln z_i + \ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{z}) \quad i = 1, \dots, N \quad (11)$$

$$f_{N+1} = 1 - \sum_{i=1}^N y_i \quad (12)$$

Sendo \mathbf{z} o vetor contendo a fração molar da fase especificada (conhecida) e \mathbf{y} o vetor contendo a fração molar da fase calculada (nova fase incipiente no contexto deste trabalho). E, $\ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{z})$ e $\ln \hat{\phi}_i(T, P, \mathbf{y})$ representam o \ln dos coeficientes de fugacidade dos componentes na fase especificada (\mathbf{z}) e calculada (\mathbf{y}), respectivamente, a T e P do sistema. Então, para solução das equações (11) e (12), tem-se \mathbf{z} e T (ou P) como variáveis especificadas (ou conhecidas) e conseqüentemente \mathbf{y} e P (ou T) como variáveis calculadas.

Na proposta apresentada por Michelsen (1985), o conjunto de equações formados por (11) e (12) e resolvido fazendo-se a minimização da seguinte função:

$$Q_1 = f_{N+1} - \sum_{i=1}^N y_i f_i \quad (13)$$

A equação (13) é equivalente minimizar a equação da distância do plano tangente de Gibbs (critério necessário e suficiente para teste de estabilidade de fases).

3.4.2 Cálculo de Linhas Trifásicas (L₁-L₂-V)

Para o cálculo de linhas trifásicas foram utilizadas as subrotinas disponíveis no LACTA e implementadas conforme apresentado por Tavares *et al.* (2020). De uma maneira geral, a metodologia pode ser implementada conforme o procedimento descrito a seguir:

Considerando um sistema com N componentes e três fases ($\pi = 3$) em equilíbrio, a condição de isofugacidade pode ser dada por:

$$\begin{aligned} \ln \hat{f}_i^V - \ln \hat{f}_i^{L1} &= 0, \quad i = 1, \dots, N \\ \ln \hat{f}_i^{L1} - \ln \hat{f}_i^{L2} &= 0, \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (14)$$

Sendo a fugacidade da componente “ i ” em cada fase “ k ” calculada por:

$$\hat{f}_i^k = \hat{\phi}_i^k x_i^k P, \quad i = 1, \dots, N; \quad k = V, L_1, L_2 \quad (15)$$

E, $\hat{\phi}_i^k$ é o coeficiente de fugacidade do componente “ i ” na fase “ k ” (V: vapor; L₁: líquido 1 e L₂: líquido 2). A equação (14) com as restrições de balanço de massa (equação 16 e 17) representa a condição necessária para o equilíbrio de fases L₁L₂V.

$$\sum_k \beta^k x_i^k = z_i, \quad i = 1, \dots, N; \quad k = V, L_1, L_2 \quad (16)$$

$$\sum_i x_i^k = 1, \quad k = 1, \dots, \pi \quad \text{e} \quad \sum_k \beta^k = 1 \quad (17)$$

Sendo que x_i^k é a fração molar do componente “ i ” na fase “ k ”, β^k é a fração da fase “ k ” em equilíbrio e z_i é a fração molar global do componente “ i ” no sistema.

3.4.3 Cálculo de Linhas Críticas de Sistemas Binários

Para a análise termodinâmica e melhor compreensão do comportamento de fases dos sistemas binários envolvidos neste trabalho foi realizado o cálculo (projeção) das linhas críticas utilizando um algoritmo implementado em Matlab e disponível no LACTA. Os cálculos de linhas críticas foram implementados seguindo as metodologias apresentadas por Heidemann e Khalil (1980) e Michelsen (1981). Os resultados serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

3.4.4 Propriedades dos componentes puros

Foram estudados três tipos de sistema: um do tipo binário, três sistemas do tipo ternário e um quaternário, todos compostos a partir das substâncias dióxido de carbono, guaiacol e etanol. A água usada é do tipo deionizada e foi produzida no próprio laboratório. Na

TABELA 4, a seguir, consta um resumo das principais informações referentes aos componentes usados.

TABELA 4 - DADOS DOS COMPONENTES PUROS USADOS NOS EXPERIMENTOS.

Composto	CAS nº	Fornecedor	Massa molar [g/mol]	Tc [K]	Pc [MPa]	ω	Pureza
Dióxido de carbono (1)	124-38-9	White Martins	44,01	304,1	73,8	0,225	0,999
Guaiacol (2)	90-05-01	NEON	124,14	700,38	49,1	0,556	0,980
Etanol (3)	64-17-5	Honeywell	46,068	516,2	63,83	0,635	0,999

FONTE: O autor (2024)

3.4.5 Teor de água no guaiacol

Para a realização dos experimentos, um teste necessário é medir o teor de água no componente principal das misturas, o guaiacol. Para isso, foi realizado um teste a partir do método de Karl Fischer. De acordo com Themudo (1999), essa técnica tem sido muito aplicada para a determinação da água em vários tipos de materiais que reagem diretamente com a solução de Karl Fischer.

O equipamento usado, como consta na FIGURA 10, da marca HANNA, foi calibrado previamente com água conforme as especificações. Foi injetada uma quantidade de 10 gotas de guaiacol puro usando uma seringa. O titulante de Karl Fischer utilizado foi o CombiTitrant 5, da marca Supelco. A massa da substância foi obtida a partir da diferença das massas da seringa antes e depois da injeção no equipamento.

FIGURA 10 - EQUIPAMENTO USADO PARA MEDIR O TEOR DE ÁGUA A PARTIR DO MÉTODO DE KARL FISCHER



FONTE: O autor (2024).

3.4.6 Análise de viscosidade

Para medir a viscosidade do guaiacol, foi utilizado um reômetro digital da marca Brookfield DV-III, usando um *spindle* SC4-18, como mostra a FIGURA 11. Um banho termostático da mesma marca, modelo TC-502, foi programado para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C. Para a coleta dos dados foi usado um computador contendo um software chamado Rheocalc. A partir disso, foram obtidos os dados de viscosidade dinâmica, toque e temperatura do meio amostral. Para o procedimento, foi utilizado 7 cm³ de guaiacol, responsável pelo total preenchimento do recipiente contendo o *spindle*. A frequência de giro adotada foi de 200 rpm, garantindo um torque entre 10 e 80%, conforme o especificado pelo equipamento.

FIGURA 11 - EQUIPAMENTO USADO PARA MEDIR A VISCOSIDADE DO GUAIIACOL.



FONTE: O autor (2024).

Foram coletados quatro pontos para cada temperatura, com um intervalo de 1 min entre eles. Os dados indicam a viscosidade dinâmica, dada em centiPoise (cP). Para a determinação da viscosidade cinemática, foi empregada a seguinte equação:

$$cP = cS \cdot d \quad (18)$$

Sendo cP a viscosidade dinâmica (centiPoise), cS é a viscosidade cinemática (centiStokes) e d é a densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

3.4.7 Densidade do guaiacol

As medidas de densidade também foram medidas para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C. Para isso, foi usado um densímetro eletrônico da marca Anton Paar, modelo DMA 5000 M, mostrado na FIGURA 12. Para isso, o guaiacol era injetado através de uma seringa no equipamento, até que fosse atingido o equilíbrio térmico com a temperatura informada. A partir daí, o densímetro informava as medidas de densidade e temperatura da amostra. Foram realizadas duplicatas para cada uma das temperaturas estabelecidas.

FIGURA 12 – DENSÍMETRO ELETRÔNICO DA MARCA ANTON PAAR.



FONTE: O autor (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo contém os resultados obtidos experimentalmente para os testes realizados. Para melhor compreensão do material estudado, testes de viscosidade, densidade e teor de umidade foram feitos. Para a validação do método e dos dados, experimentos envolvendo o sistema binário (CO₂ + etanol) também foram realizados, sendo os valores obtidos bem condizentes com os dados da literatura. O outro sistema binário testado foi (CO₂ + guaiacol), também fornecendo dados bem cordiais em relação aos encontrados em outros trabalhos.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DO GUAIACOL

4.1.1 Viscosidade

Por meio do viscosímetro, foi possível obter dados da viscosidade do guaiacol para as temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C. A partir desses valores, foi possível calcular a média e o desvio padrão para cada uma das variáveis. Esses constam na TABELA 5, a seguir.

TABELA 5 - DADOS DE VISCOSIDADE DINÂMICA, TORQUE, TEMPERATURA DO MEIO E VISCOSIDADE CINEMÁTICA DO GUAIACOL PARA AS TEMPERATURAS DE 30, 40, 50, 60 E 70 °C.

Temperatura (°C)	σ (°C)	Torque (%)	σ (%)	Viscosidade (cP)	σ (cP)	Viscosidade Cinemática (cS)	σ (cS)
30,08	0,05	30,63	0,05	4,593	0,005	4,103	0,005
40,25	0,10	22,15	0,13	3,320	0,018	2,965	0,013
50,18	0,05	16,88	0,10	2,530	0,014	2,260	0,014
60,15	0,06	13,43	0,05	2,013	0,005	1,800	<0,001
70,23	0,05	11,18	0,05	1,668	0,015	1,538	0,005

FONTE: O autor (2024).

Nota-se uma redução gradual da viscosidade conforme a temperatura do meio aumenta, comportamento esperado entre a maior parte dos líquidos.

4.1.2 Densidade

A partir do densímetro, foram obtidas as seguintes densidades (ρ) para o guaiacol, nas temperaturas (T) de 30, 40, 50, 60 e 70 °C. A linha em destaque indica a média dos dois valores de temperatura e densidade medidos. Os dados constam na TABELA 6, a seguir.

TABELA 6 - DADOS DE TEMPERATURA E DENSIDADE DO GUAICOL OBTIDOS PARA AS TEMPERATURAS DE 30, 40, 50, 60 E 70 °C.

T (°C)	σ (°C)	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)
30,00	0,00	1,124	<0,001
40,00	0,00	1,114	<0,001
50,00	0,00	1,104	<0,001
70,00	0,00	1,085	<0,001

FONTE: O autor (2024).

4.1.3 Teor de água na amostra de guaiacol

Os resultados contendo os teores de água para cada um dos testes constam na TABELA 7, a seguir:

TABELA 7 - DADOS DA MÉDIA DAS MASSAS DE GUAICOL INJETADAS E TEORES DE UMIDADE OBTIDOS PELO EQUIPAMENTO

Massa de guaiacol (g)	σ (g)	Teor de umidade (%)	σ (%)
0,094	0,009	0,203	0,004

FONTE: O autor (2024).

A partir dos resultados, percebe-se que o teor de água contido no guaiacol utilizados nos experimentos está por volta dos 0,2%. Essa baixa umidade identificada permite a aproximação do guaiacol utilizado para uma substância pura.

4.2 COMPORTAMENTO DE FASES

4.2.1 Sistema binário

Nessa seção serão apresentados os resultados obtidos para os experimentos envolvendo os sistemas binários, ternários e quaternários, compostos a partir de CO₂,

guaiacol, etanol e água. Na TABELA 8, a seguir, constam os dados de pressão (P), faixa de temperatura (T), fração molar de CO₂ (x) e razões molares para os sistemas ternários e quaternários.

TABELA 8 - RESUMO DOS DADOS DOS SISTEMAS ESTUDADOS

Sistemas	T (K)	P (bar)	Fração molar de CO ₂
CO ₂ + Etanol	313 - 323	58,3 – 89,7	0,3994 – 0,7988
CO ₂ + Guaiacol	303 - 323	59,1 – 215,1	0,3989 – 0,9695
CO ₂ + Guaiacol + Etanol (1:1)	303 - 343	68,5 – 156,3	0,5024 – 0,8492
CO ₂ + Guaiacol + Etanol (1:2)	303 - 343	60,3 – 141,8	0,5014 – 0,8501
CO ₂ + Guaiacol + Etanol (1:3)	303 - 343	54,4 – 135,8	0,5017 – 0,8502
CO ₂ + Guaiacol + Etanol + Água (1:3:1)	303 - 343	61,6 – 149,4	0,4084 – 0,8997

FONTE: O autor (2024).

4.2.1.1 CO₂ + etanol

Para validar o método e o aparato experimental, foram realizados experimentos de equilíbrio de fases para o sistema (CO₂ + etanol). Os valores máximos de desvio padrão para temperatura e pressão são, respectivamente, 0,05 K e 2 bar. Os resultados, seguido dos dados obtidos na literatura para efeito de comparação, constam na TABELA 9, a seguir.

TABELA 9 - DADOS DE PRESSÃO E TEMPERATURA MÉDIOS OBTIDOS PARA O SISTEMA BINÁRIO (CO₂ + ETANOL) OBTIDOS POR ESSE TRABALHO E POR MEHL ET AL. (2011).

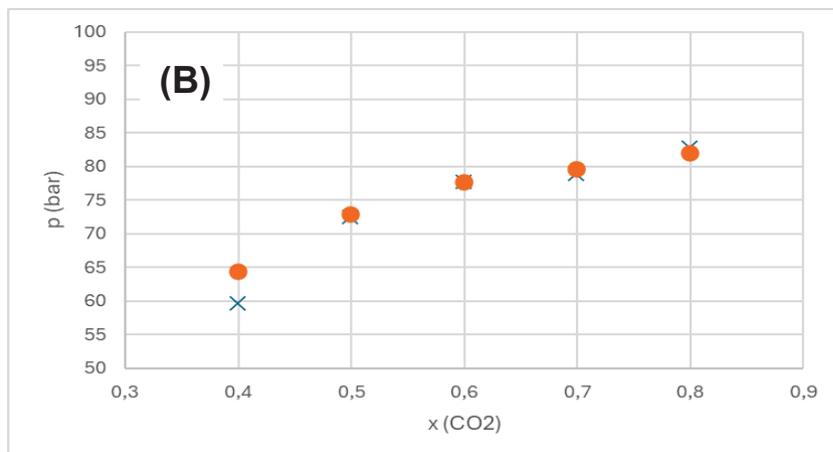
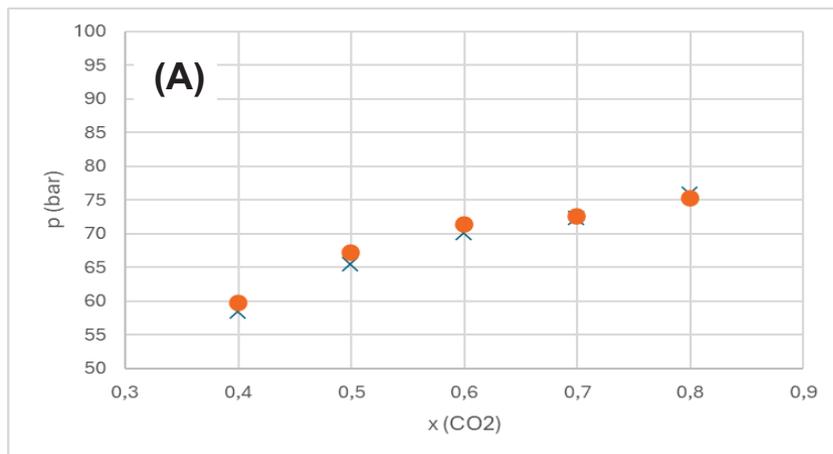
Dados do trabalho					MELH et al. (2011)				
Fração Molar de CO ₂	T (K)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição	Fração Molar de CO ₂	T (K)	P (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
0,3994	313,6	58,4	1,0	ELV (PB)	0,4110	313,2	59,8	2,0	ELV_
	318,4	59,6	0,3	ELV (PB)		318,2	64,4	6,0	ELV
	323,1	63,8	0,3	ELV (PB)		323,2	69,6	6,0	ELV
0,4990	313,4	65,5	2,0	ELV (PB)	0,5014	313,2	67,3	6,0	ELV
	318,3	72,5	1,0	ELV (PB)		318,2	73,0	1,0	ELV
	323,2	79,8	0,4	ELV (PB)		323,2	80,3	1,0	ELV
0,5990	313,5	70,1	2,0	ELV (PB)	0,6109	313,2	71,4	3,0	ELV
	318,4	77,8	2,0	ELV (PB)		318,2	77,7	2,0	ELV
	323,3	81,0	2,0	ELV (PB)		323,2	84,1	5,0	ELV
0,6992	313,5	72,4	0,3	ELV (PB)	0,7095	313,2	72,7	1,0	ELV

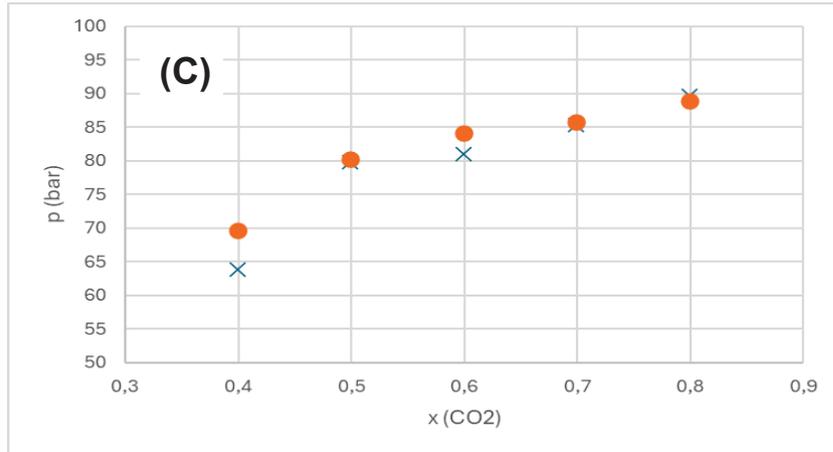
	318,4	79,0	0,1	ELV (PB)		318,2	79,7	3,0	ELV
	323,3	85,3	0,2	ELV (PB)		323,2	85,8	1,0	ELV
	313,5	75,9	0,5	ELV (PB)		313,2	75,3	2,0	ELV
0,7991	318,4	82,8	0,6	ELV (PB)	0,8072	318,2	82,1	3,0	ELV
	323,3	89,7	0,2	ELV (PB)		323,2	88,9	1,0	ELV

FONTE:O autor (2024).

Para se ter uma comparação mais visual dos valores obtidos com os valores encontrados na literatura, plotou-se três gráficos P-x, para as temperaturas de 313,15 K, 318,15 K e 323,15 K. Estes constam nas FIGURA 13.

FIGURA 13 – DIAGRAMA PRESSÃO-COMPOSIÇÃO PARA A MISTURA CO₂ E GUAICOL. COMPARAÇÃO DOS VALORES EXPERIMENTAIS (x) COM OS OBTIDOS POR MEHL ET AL. (2011) (●), PARA A TEMPERATURA DE 313,15 K (A), 318,15 K (B) e 323,15 K (C).





FONTE: O autor (2024).

O trabalho usado como comparativo foi adotado por usar o mesmo método de análise (sintético) e equipamento (célula de equilíbrio de volume variável) muito similar ao utilizado nesse trabalho para a obtenção da curva de equilíbrio de fases. Além do que, a faixa de operação (temperatura e pressão) está dentro dos limites possíveis que a célula usada pode chegar. Comparando os dados obtidos nesse trabalho com os dados do artigo de MEHL *et al.* (2011), constata-se que os valores são bem próximos, validando o sistema adotado.

4.2.1.2 CO₂ + guaiacol

Para o sistema composto por CO₂ + Guaiacol, o equilíbrio de fases foi medido entre 303,15 e 343,15 K e 5,76 e 21,51 MPa, para frações molares de dióxido de carbono (x_{CO_2}) que variam entre 0,3989 e 0,9695. Os dados obtidos constam na TABELA 10.

TABELA 10 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA BINÁRIO COMPOSTO POR CO₂ E GUAIACOL

T(K)	x_{CO_2}	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
303,17 ± 0,23	0,3989	57,6	4,0	ELV (PB)
	0,4015	60,5	3,0	ELV (PB)
	0,4563	62,1	3,5	ELV (PB)
	0,4982	64,1	3,5	ELV (PB)
	0,5046	68,6	0,7	ELV (PB)
	0,599	80,1	1,1	ELV (PB)
	0,6196	100,7	2,5	EFF (PB)

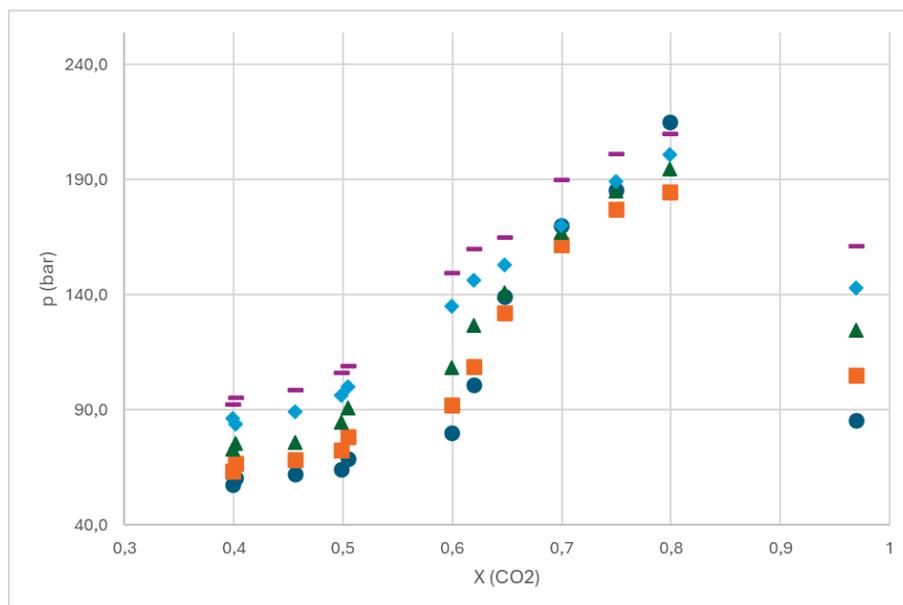
	0,6476	139,3	1,5	EFF (PB)
	0,6992	170,3	0,3	EFF (PB)
	0,7497	185,6	3,5	EFF (PB)
	0,7992	215,1	1,0	EFF (PB)
	0,9695	85,4	1,0	EFF (PO)
T(K)	xCO₂	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
313,18 ± 0,18	0,3989	63,2	1,5	ELV (PB)
	0,4015	66,6	1,1	ELV (PB)
	0,4563	68,5	2,5	ELV (PB)
	0,4982	72,5	2,0	ELV (PB)
	0,5046	78,5	0,6	ELV (PB)
	0,599	92,0	1,1	ELV (PB)
	0,6196	108,7	1,5	EFF (PB)
	0,6476	132,0	4,4	EFF (PB)
	0,6992	161,8	0,4	EFF (PB)
	0,7497	177,2	2,5	EFF (PB)
	0,7992	184,6	1,0	EFF (PB)
	0,9695	104,9	1,5	ELV (PO)
T(K)	xCO₂	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
323,16 ± 0,18	0,3989	72,9	2,0	ELV (PB)
	0,4015	75,6	1,7	ELV (PB)
	0,4563	76,0	2,5	ELV (PB)
	0,4982	84,7	2,5	ELV (PB)
	0,5046	91,0	0,7	ELV (PB)
	0,599	108,6	1,0	ELV (PB)
	0,6196	126,6	2,5	EFF (PB)
	0,6476	140,9	1,4	EFF (PB)
	0,6992	167,2	0,6	EFF (PB)
	0,7497	185,2	1,5	EFF (PB)
	0,7992	194,7	0,6	EFF (PB)
	0,9695	124,5	1,5	ELV (PO)
T(K)	xCO₂	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
333,03 ± 0,19	0,3989	86,4	2,2	ELV (PB)
	0,4015	84,0	1,5	ELV (PB)
	0,4563	89,3	2,5	ELV (PB)
	0,4982	96,3	1,5	ELV (PB)
	0,5046	100,0	1,4	ELV (PB)
	0,599	135,0	1,1	ELV (PB)
	0,6196	146,5	3,5	EFF (PB)
	0,6476	153,0	2,5	EFF (PB)
	0,6992	170,0	1,3	EFF (PB)
	0,7497	189,3	2,5	EFF (PB)
	0,7992	201,0	1,2	EFF (PB)
	0,9695	142,9	4,5	ELV (PO)
T(K)	xCO₂	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
342,98 ± 0,21	0,3989	92,6	1,5	ELV (PB)
	0,4015	95,6	0,9	ELV (PB)
	0,4563	98,9	2,5	ELV (PB)
	0,4982	106,2	1,8	ELV (PB)

0,5046	109,2	1,8	ELV (PB)
0,599	149,5	1,3	ELV (PB)
0,6196	160,3	1,2	EFF (PB)
0,6476	165,1	3,5	EFF (PB)
0,6992	190,0	2,4	EFF (PB)
0,7497	201,4	0,8	EFF (PB)
0,7992	210,0	1,9	EFF (PB)
0,9695	161,4	3,5	ELV (PO)

FONTE: O autor (2024).

Trabalhos envolvendo sistemas binários envolvendo CO₂ e guaiacol a altas pressões são escassos na literatura. Sendo assim, os dados obtidos foram comparados com o trabalho de Tiwikrama *et al.* (2023). Este utilizou um equipamento similar com o usado no estudo em questão, porém mais sofisticado, permitindo testes para faixas maiores de temperatura e pressão. Para maiores comparações, seria necessária uma célula de equilíbrio que pudesse ultrapassar os 250 bar de pressão (limite de segurança). As FIGURA 14 e FIGURA 15 contêm os dados plotados em um diagrama do tipo P-x e a comparação entre os dados obtidos com os encontrados na literatura em outro diagrama P-x, respectivamente.

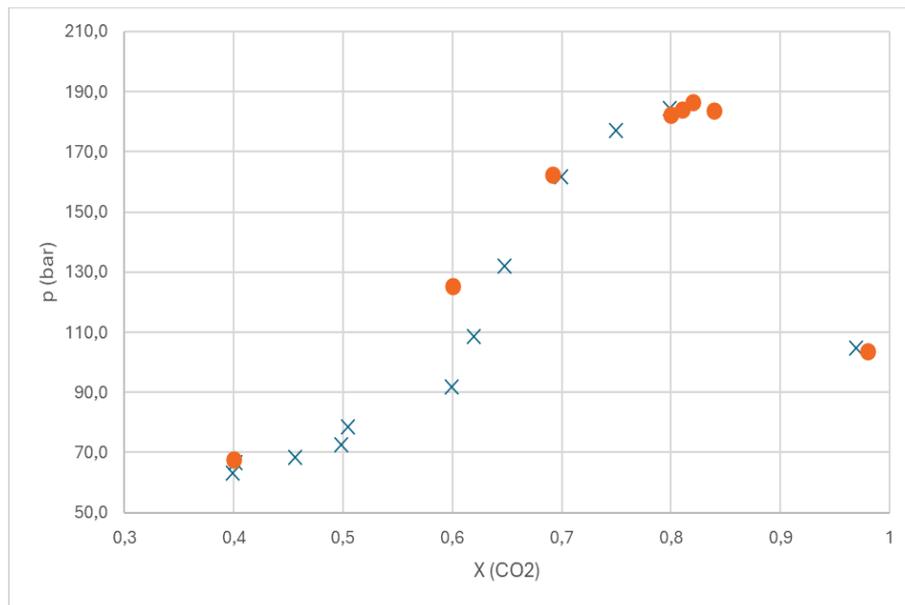
FIGURA 14 – DIAGRAMA P-x PARA A MISTURA DE CO₂ E GUAICOL PARA AS TEMPERATURAS 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).



FONTE: O autor (2024).

Para melhor visualização, os dados obtidos para a temperatura de 313,15 K foram comparados com os dados da literatura à mesma temperatura. A FIGURA 15 contém esse diagrama P-x, mostrando a sobreposição de pontos medidos. Os dados foram condizentes com os dados de Tiwikrama *et al.* (2023).

FIGURA 15 – DIAGRAMA P-X PARA COMPARAÇÃO DOS VALORES OBTIDOS POR TIWIKRAMA ET AL. (2023) (●) COM OS DADOS OBTIDOS NO TRABALHO EM QUESTÃO (X), PARA A TEMPERATURA DE 313,15 K PARA O SISTEMA BINÁRIO CO₂ + GUAIACOL.



Fonte: O autor (2024) e Tiwikrama *et al.* (2023).

4.2.2 Sistema ternário (CO₂ + guaiacol + etanol)

Nessa seção serão apresentados os dados obtidos para o sistema ternário (CO₂ + Guaiacol + Etanol), nas formas de tabela e digramas pressão versus composição (P-x). Para avaliar o efeito da adição de etanol à mistura e sua ação como cossolvente, os estudos presentes na TABELA 1 servirão de base. Para os sistemas ternários, foi possível observar a formação tanto de bolhas quanto turvação conforme os experimentos foram conduzidos.

Foram realizados experimentos para três razões molares (RM) para a mistura composta por {CO₂ (1) + Guaiacol (2) + Etanol (3)}. Para isso, três soluções preparadas previamente contendo (guaiacol + etanol) foram feitas seguindo as proporções molares de 1:1, 1:2 e 1:3. As quantidades de reagentes usados para cada mistura constam na TABELA 11, a seguir.

TABELA 11 - DADOS DAS QUANTIDADES DE ETANOL E GUIACOL USADAS PARA O PREPARO DAS MISTURAS DE RM 1:1, 2:1 E 3:1.

RM Teórica	m(Etanol) (g)	m(Guaiacol) (g)	M(Etanol) (mol)	M(Guaiacol) (mol)	RM Obtida
1:1	14,0859	37,9371	0,3057	0,3056	1,000
2:1	20,2293	27,7619	0,4391	0,2236	1,964
3:1	24,3000	22,2720	0,5275	0,1794	2,940

FONTE: O autor (2024).

A faixa de temperatura trabalhada foi de 303,15 até 343,15 K para cada um dos experimentos, com a composição variando em porcentagem molar de CO₂ de 50% até 85%. Cada tópico contém tabelas com dados detalhados do que foi obtido experimentalmente.

4.2.2.1 Sistema 1:1

Os dados de pressão e temperatura obtidos experimentalmente para a mistura (etanol + guaiacol) para a razão molar de 1:1 com scCO₂ constam na TABELA 12, assim como a composição de cada mistura estudada e o desvio padrão (σ) para os dados obtidos.

TABELA 12 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO USANDO A MISTURA DE RM 1:1 (ETANOL + GUIACOL)

T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
303,1	0,1	0,5024	0,2488	0,2487	68,5	0,8	ELV
		0,6004	0,1998	0,1997	68,6	0,3	ELV
		0,6987	0,1507	0,1506	83,1	0,6	ELV
		0,8010	0,0995	0,09947	100,9	0,6	ELV
		0,8492	0,0754	0,07537	102,6	0,2	EFF
313,1	0,2	0,5024	0,2488	0,2487	79,2	1,0	ELV
		0,6004	0,1998	0,1997	80,2	0,6	ELV
		0,6987	0,1507	0,1506	93,6	0,5	ELV
		0,8010	0,0995	0,0995	109,9	0,2	ELV
		0,8492	0,0754	0,0754	111,0	0,5	EFF
323,1	0,3	0,5024	0,2488	0,2487	86,6	0,6	ELV

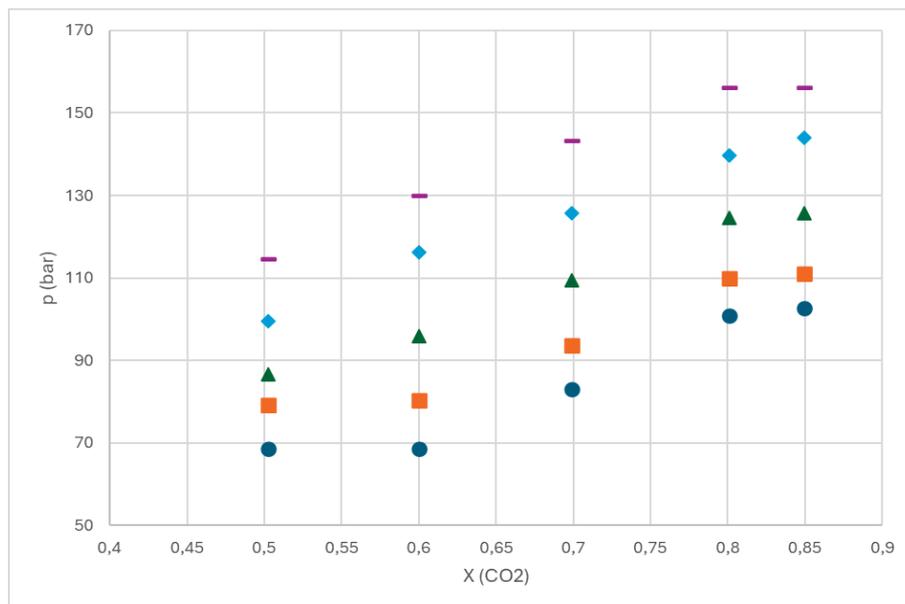
		0,6004	0,1998	0,1997	95,8	0,6	ELV
		0,6987	0,1507	0,1506	109,5	0,6	ELV
		0,8010	0,0995	0,0995	124,6	0,4	ELV
		0,8492	0,0754	0,0754	125,6	1,0	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
332,9	0,0	0,5024	0,2488	0,2487	99,5	0,3	ELV
		0,6004	0,1998	0,1997	116,3	0,4	ELV
		0,6987	0,1507	0,1506	125,7	0,6	ELV
		0,8010	0,0995	0,0995	139,7	0,6	ELV
		0,8492	0,0754	0,0754	144,0	0,7	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
342,8	0,1	0,5024	0,2488	0,2487	114,7	0,7	ELV
		0,6004	0,1998	0,1997	130,1	0,4	ELV
		0,6987	0,1507	0,1506	143,3	0,6	ELV
		0,8010	0,0995	0,0995	156,3	0,1	ELV
		0,8492	0,0754	0,0754	156,3	0,1	EFF

xCO₂: fração molar de CO₂ na mistura; xEtanol: fração molar de etanol na mistura; xGuaiacol: fração molar de guaiacol.

FONTE: O autor (2024).

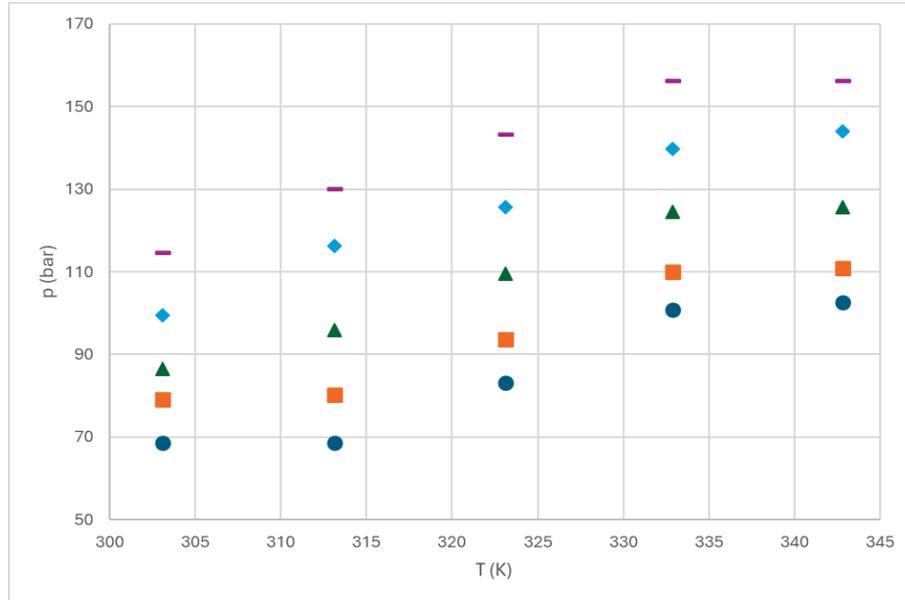
A partir dos dados acima, foi possível plotar um diagrama do tipo P-x e P-T, mostrado nas FIGURA 16 e FIGURA 17, respectivamente.

FIGURA 16 – DIAGRAMA P-x DO SISTEMA TERNÁRIO (CO₂ + GUAICOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 1:1 DE ETANOL PARA GUAICOL, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 17 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA TERNÁRIO (CO₂ + GUIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 1:1 DE ETANOL PARA GUIACOL, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).



FONTE: O autor (2024).

4.2.2.2 Sistema 2:1

Os dados de pressão e temperatura obtidos experimentalmente para a mistura (etanol + guaiacol) para a razão molar de 2:1 com CO₂ constam na TABELA 13, assim como a composição de cada mistura estudada e o desvio padrão (σ) para os dados obtidos.

TABELA 13 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO USANDO A MISTURA DE RAZÃO MOLAR (RM) 2:1 (ETANOL + GUIACOL)

T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
303,04	0,2	0,5014	0,3304	0,1683	60,4	0,2	ELV
		0,5999	0,2651	0,1350	60,5	0,4	ELV
		0,7001	0,1987	0,1012	65,0	0,1	ELV
		0,7999	0,1326	0,0675	69,3	0,6	ELV
		0,8501	0,0993	0,0506	67,7	0,1	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
313,4	0,1	0,5014	0,3304	0,1683	71,8	0,3	ELV
		0,5999	0,2651	0,1350	76,6	0,2	ELV
		0,7001	0,1987	0,1012	79,6	0,2	ELV
		0,7999	0,1326	0,0675	87,6	0,2	ELV

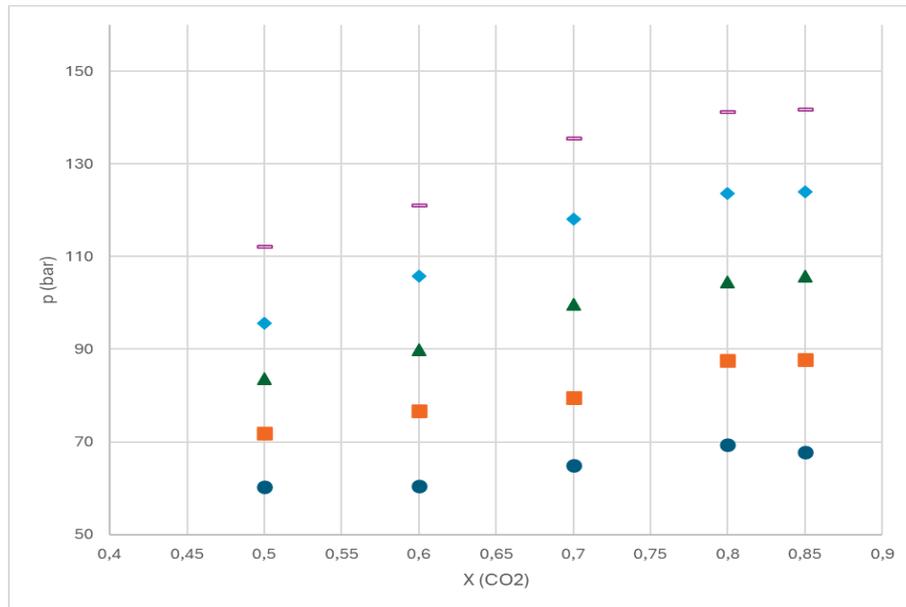
		0,8501	0,0993	0,0506	87,8	0,1	EFF
T(K)	σ (K)	xCO₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
323,0	0,2	0,5014	0,3304	0,1683	83,6	0,8	ELV
		0,5999	0,2651	0,1350	90,0	0,2	ELV
		0,7001	0,1987	0,1012	99,7	0,3	ELV
		0,7999	0,1326	0,0675	104,4	0,7	ELV
		0,8501	0,0993	0,0506	105,8	0,2	EFF
T(K)	σ (K)	xCO₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
332,9	0,1	0,5014	0,3304	0,1683	95,6	0,6	ELV
		0,5999	0,2651	0,1350	105,8	0,2	ELV
		0,7001	0,1987	0,1012	118,2	0,4	ELV
		0,7999	0,1326	0,0675	123,6	0,4	ELV
		0,8501	0,0993	0,0506	124,0	0,7	EFF
T(K)	σ (K)	xCO₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
342,8	0,1	0,5014	0,3304	0,1683	112,2	0,5	ELV
		0,5999	0,2651	0,1350	121,1	0,4	ELV
		0,7001	0,1987	0,1012	135,5	0,1	ELV
		0,7999	0,1326	0,0675	141,2	0,4	ELV
		0,8501	0,0993	0,0506	141,8	0,2	EFF

xCO₂: fração molar de CO₂ na mistura; xEtanol: fração molar de etanol na mistura; xGuaiacol: fração molar de guaiacol.

FONTE: O autor (2024).

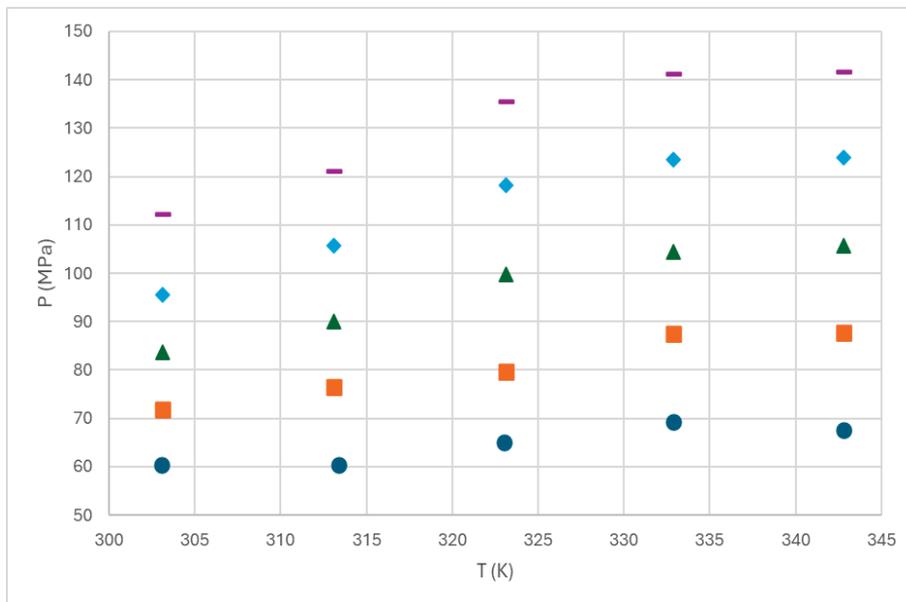
A partir dos dados acima, foi possível plotar um diagrama do tipo P-x e P-T, mostrado nas FIGURA 18 e FIGURA 19 respectivamente.

FIGURA 18 - DIAGRAMA P-X DO SISTEMA TERNÁRIO (CO_2 + GUAIACOL + ETANOL) COM RM 2:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 19 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA TERNÁRIO (CO_2 + GUAIACOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 2:1 DE ETANOL PARA GUAIACOL, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).



FONTE: O autor (2024).

4.2.2.3 Sistema 3:1

Os dados de pressão e temperatura obtidos experimentalmente para a mistura (etanol + guaiacol) para a razão molar de 3:1 com scCO₂ constam na TABELA 14, assim como a composição de cada mistura estudada e o desvio padrão (σ) para os dados obtidos.

TABELA 14 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA TERNÁRIO USANDO A MISTURA 3:1 (ETANOL + GUIACOL)

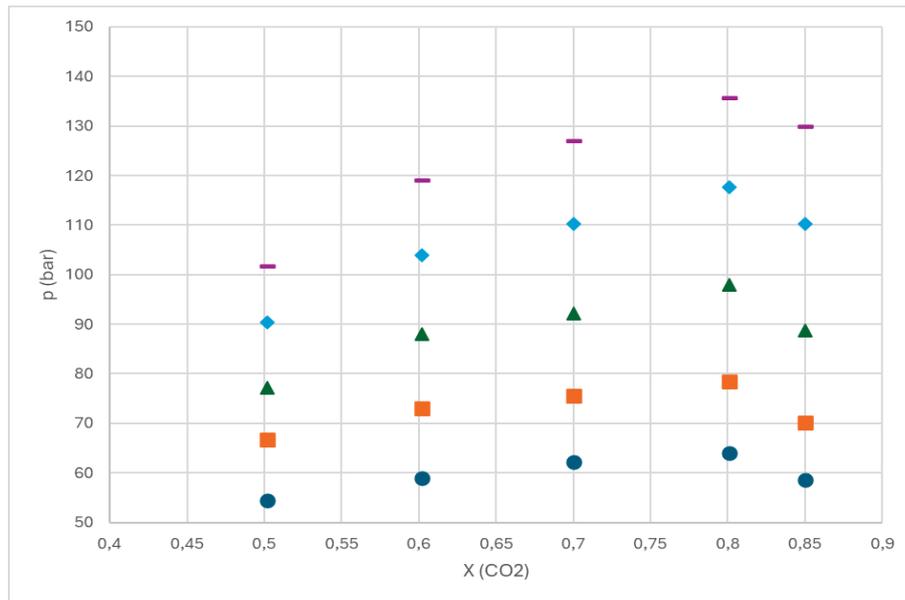
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
303,2	0,3	0,5017	0,3718	0,1265	54,4	0,1	ELV
		0,6017	0,2972	0,1011	59,0	0,5	ELV
		0,7005	0,2235	0,07601	62,2	0,5	ELV
		0,8010	0,1485	0,05050	64,0	0,5	ELV
		0,8502	0,1118	0,03803	58,5	0,1	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
313,2	0,1	0,5017	0,3718	0,1265	66,7	0,5	ELV
		0,6017	0,2972	0,1011	73,1	0,3	ELV
		0,7005	0,2235	0,07601	75,5	0,5	ELV
		0,8010	0,1485	0,05050	78,5	0,3	ELV
		0,8502	0,1118	0,03803	70,2	0,3	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
323,0	0,2	0,5017	0,3718	0,1265	77,1	0,04	ELV
		0,6017	0,2972	0,1011	88,1	0,04	ELV
		0,7005	0,2235	0,07601	92,2	0,07	ELV
		0,8010	0,1485	0,05050	98,0	0,04	ELV
		0,8502	0,1118	0,03803	88,8	0,08	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
332,9	0,2	0,5017	0,3718	0,1265	90,4	0,5	ELV
		0,6017	0,2972	0,1011	104,0	0,3	ELV
		0,7005	0,2235	0,07601	110,2	0,9	ELV
		0,8010	0,1485	0,05050	117,6	0,5	ELV
		0,8502	0,1118	0,03803	110,2	0,5	EFF
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
342,9	0,2	0,5017	0,3718	0,1265	101,7	0,4	ELV
		0,6017	0,2972	0,1011	119,1	0,8	ELV
		0,7005	0,2235	0,07601	127,1	0,6	ELV
		0,8010	0,1485	0,05050	135,8	0,4	ELV
		0,8502	0,1118	0,03803	130,0	0,3	EFF

xCO₂: fração molar de CO₂ na mistura; xEtanol: fração molar de etanol na mistura; xGuaiacol: fração molar de guaiacol.

FONTE: O autor (2024).

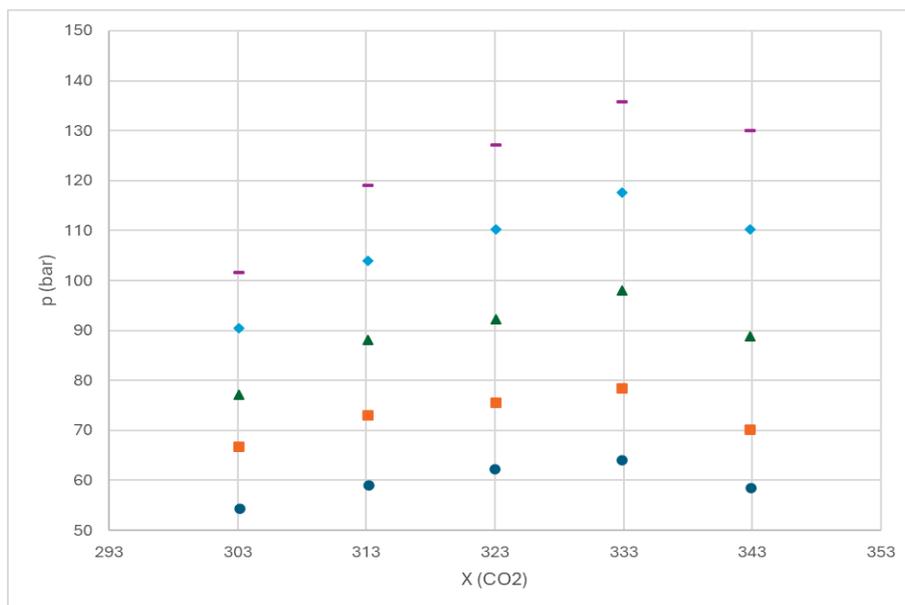
A partir dos dados acima, foi possível plotar um diagrama do tipo P-x e P-T, mostrado nas FIGURA 20 e FIGURA 21 respectivamente.

FIGURA 20 - DIAGRAMA P-X DO SISTEMA TERNÁRIO (CO_2 + GUAICOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1 DE ETANOL PARA GUAICOL, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 21 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA TERNÁRIO (CO_2 + GUAICOL + ETANOL) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1 DE ETANOL PARA GUAICOL, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—).



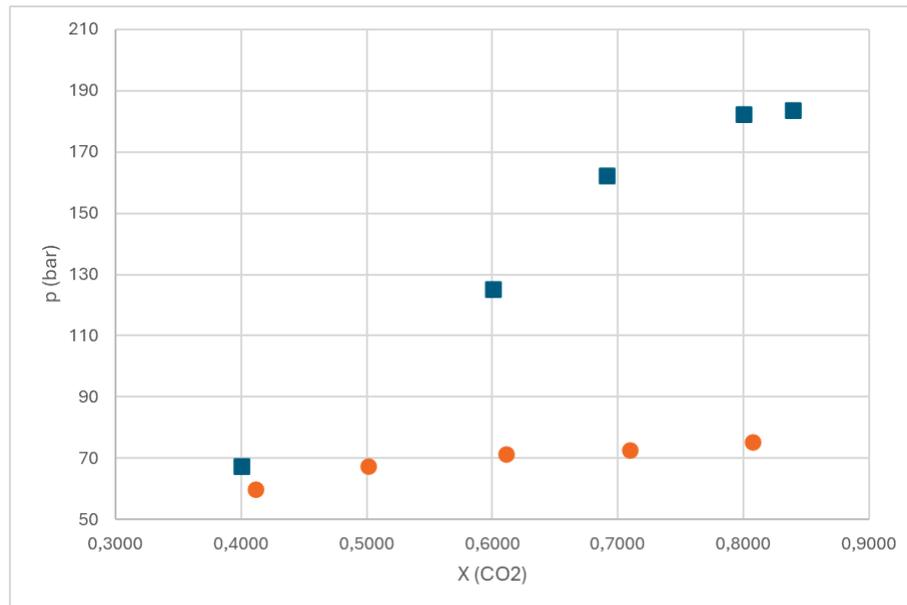
FONTE: O autor (2024).

4.2.2.4 Efeito da adição de cossolvente

Para entender o que acontece com o sistema estudado após a adição de etanol no sistema binário (CO_2 + guaiacol), deve-se fazer uma comparação entre os diagramas do tipo P-x dos sistemas (CO_2 + guaiacol) e (CO_2 + etanol), como consta na FIGURA 22. Para porcentagens molares de CO_2 inferiores a 40% pode-se considerar solubilidade de gás em líquido. Também é possível notar que para uma mesma pressão, o CO_2 é mais solúvel em etanol do que em guaiacol. Porém, quando as concentrações são superiores a 40%, o dióxido de carbono apresenta o poder de solvatar as outras duas moléculas. Nota-se também que o guaiacol apresenta baixa solubilidade em CO_2 .

Além da pressão e temperatura, outro fator que influencia na solubilidade de um composto é a estrutura química da molécula de soluto. Segundo a teoria da similaridade-intermiscibilidade, compostos com estruturas similares tendem a ser mais solúveis entre si. Segundo Richards *et al.* (2015), mesmo sob altas pressões a solubilidade entre CO_2 e guaiacol é baixa. Isso se deve à presença da hidroxila ligada ao anel benzênico, que faz com que o fenólico apresente um caráter mais polar comparado ao solvente, dificultando assim a solubilização.

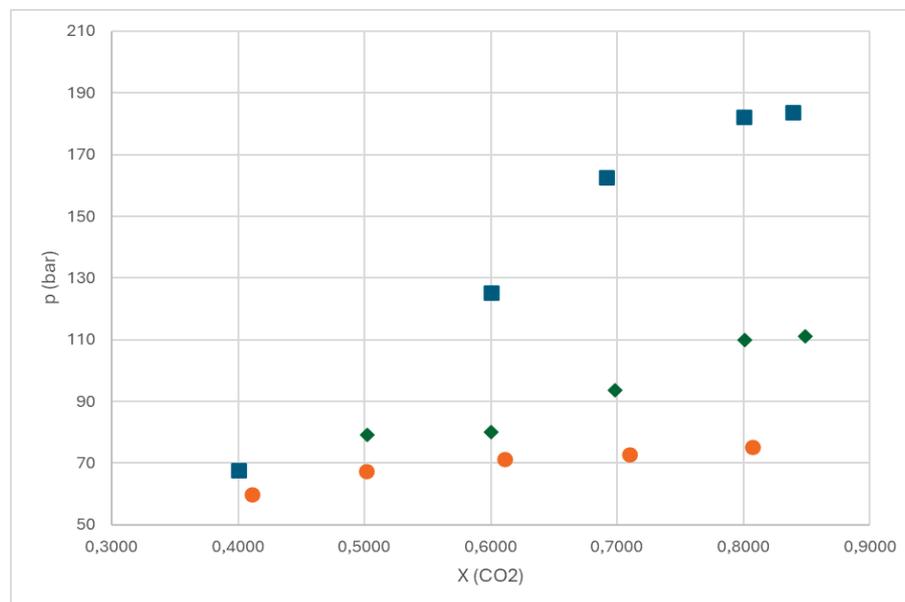
FIGURA 22 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS $\{\text{CO}_2 + \text{GUAIIACOL}\}$ (■, ELV) (TIWIKRAMA *et al.*, 2023) E $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL}\}$ (●, ELV) (MEHL *et al.*, 2011) A 313,15 K.



FONTE: TIWIKRAMA *et al.* (2023); MEHL *et al.* (2011).

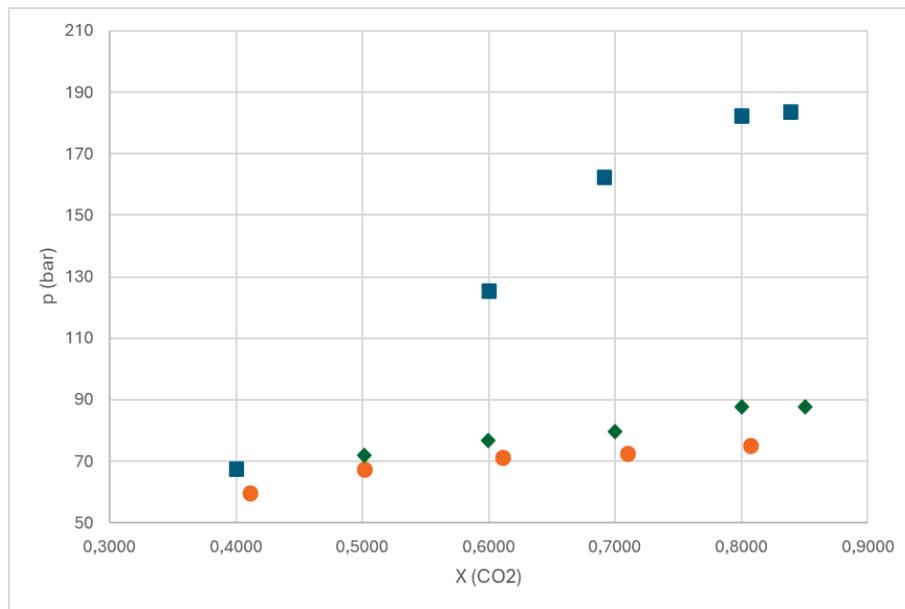
Nota-se que quanto maior for a quantidade de cossolvente adicionada à mistura, maior é a tendência dessa se comportar como um sistema binário composto por (CO_2 + cossolvente). Desse modo, é possível observar que conforme a porcentagem de etanol aumenta no sistema ternário em relação a de guaiacol, há uma clara tendência de deslocamento da curva do sistema ternário em direção à curva do sistema binário (CO_2 + etanol). Isso se deve também a maior afinidade existente entre o etanol e o guaiacol, visto que ambas as estruturas orgânicas apresentam certa polaridade, facilitando a solubilização. Vale ressaltar também que a adição de etanol reduziu consideravelmente as pressões de transição de fases nas regiões próximas à região crítica da mistura, diminuindo progressivamente conforme foi aumentada a quantidade do álcool adicionada. Para isso, basta comparar as curvas do digrama P-x do binário composto por (CO_2 + guaiacol) com o ternário (CO_2 + guaiacol + etanol), conforme as FIGURA 23, FIGURA 24 e FIGURA 25 mostram.

FIGURA 23 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS $\{\text{CO}_2 + \text{GUAIACOL}\}$ (■, ELV) (TIWIKRAMA ET AL., 2023), $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL}\}$ (●, ELV) (MEHL ET AL., 2011) E TERNÁRIO $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL} + \text{GUAIACOL}\}$ (◆, ELV) DA SOLUÇÃO DE RAZÃO MOLAR (RM) IGUAL A 1:1, A 313,15 K.



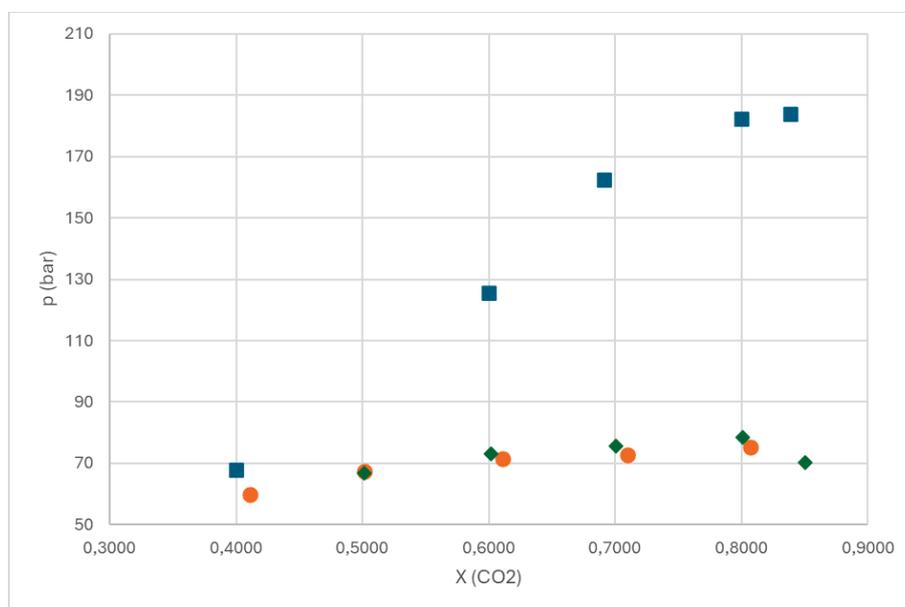
FONTE: O autor (2024).

FIGURA 24 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS $\{\text{CO}_2 + \text{GUAIACOL}\}$ (■, ELV) (TIWIKRAMA ET AL., 2023), $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL}\}$ (●, ELV) (MEHL ET AL., 2011) E TERNÁRIO $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL} + \text{GUAIACOL}\}$ (◆, ELV) DA SOLUÇÃO DE RAZÃO MOLAR (RM) IGUAL A 2:1, A 313,15 K.



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 25 - COMPARAÇÃO GRÁFICA ENTRE OS SISTEMAS BINÁRIOS $\{\text{CO}_2 + \text{GUAIACOL}\}$ (■, ELV) (TIWIKRAMA ET AL., 2023), $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL}\}$ (●, ELV) (MEHL ET AL., 2011) E TERNÁRIO $\{\text{CO}_2 + \text{ETANOL} + \text{GUAIACOL}\}$ (◆, ELV) DA SOLUÇÃO DE RAZÃO MOLAR (RM) IGUAL A 3:1, A 313,15 K.



FONTE: O autor (2024).

Assim, comparando os três sistemas ternários estudados contendo sc-CO₂ mais (etanol + guaiacol) nas proporções de 1:1, 2:1 e 3:1, fica evidente a redução nas pressões de transição conforme foi se adicionando mais etanol à mistura, resultando

em uma quase sobreposição entre as curvas do sistema binário (CO₂ + etanol) e o ternário (CO₂ + guaiacol + etanol).

4.2.3 Sistema quaternário

Nesta seção são apresentados os dados de equilíbrio de fases para o sistema quaternário (CO₂ + guaiacol + etanol + água). Para as concentrações de dióxido de carbono e temperaturas estudadas, foram observadas transições do tipo vapor-líquido com presença de ponto de bolha (PB), assim como ponto de orvalho (PO) para as transições do tipo fluido-fluido para as maiores frações molares de CO₂. Para melhor análise, foram comparadas as curvas dos sistemas ternários e quaternários, evidenciando melhor a influência da água na mistura.

4.2.3.1 CO₂ + Guaiacol + Etanol + Água

As medidas de equilíbrio de fases para o sistema (CO₂ + guaiacol + água + etanol) foram realizadas para a faixa de temperatura de 303,15 até 343,15K. A solução usada tinha uma RM de 3:1:1 (etanol + guaiacol + água). A fração molar de CO₂ variou de 0,4084 a 0,8997. A TABELA 15 a seguir contém os dados obtidos.

TABELA 15 - DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA O SISTEMA QUATERNÁRIO USANDO A MISTURA DE RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 (ETANOL + GUIACOL + ÁGUA)

T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	xÁgua	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
303,3	0,1	0,4084	0,3535	0,1197	0,1184	61,7	0,8	ELV
		0,5996	0,2393	0,0810	0,0802	82,1	0,2	ELV
		0,6990	0,1798	0,0609	0,0603	115,1	0,2	ELL
		0,8005	0,1192	0,0404	0,0399	130,6	0,4	ELL
		0,8997	0,0600	0,0203	0,0201	151,0	0,9	ELL
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	xÁgua	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
313,2	0,1	0,4084	0,3535	0,1197	0,1184	73,6	0,4	ELV
		0,5996	0,2393	0,0810	0,0802	90,0	0,2	ELV
		0,6990	0,1798	0,0609	0,0603	113,9	0,3	ELL
		0,8005	0,1192	0,0404	0,0399	125,1	0,1	ELL
		0,8997	0,0600	0,0203	0,0201	133,8	0,1	ELL
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	xÁgua	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
323	0,2	0,4084	0,3535	0,1197	0,1184	84,6	0,8	ELV
		0,5996	0,2393	0,0810	0,0802	102,3	0,7	ELV

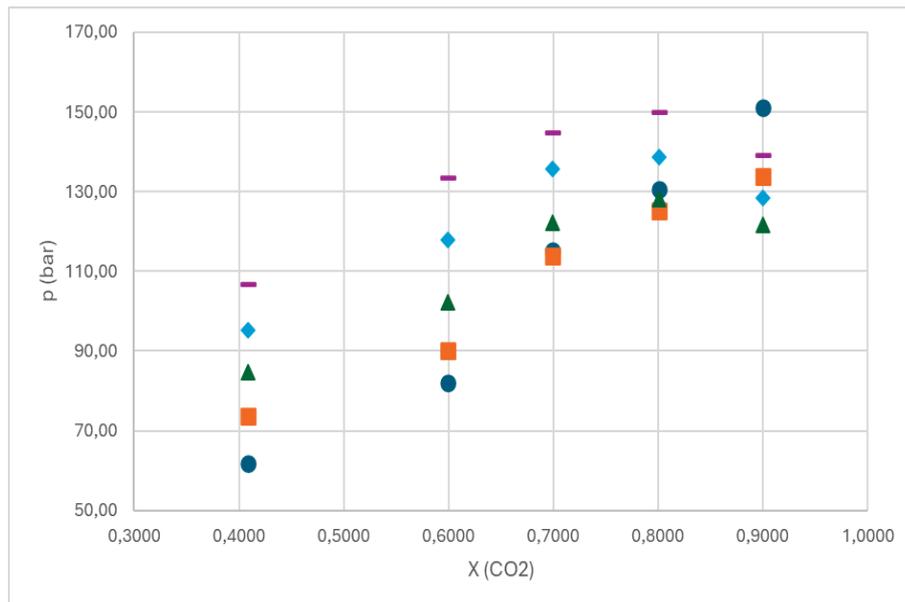
		0,6990	0,1798	0,0609	0,0603	122,2	1,0	ELL
		0,8005	0,1192	0,0404	0,0399	128,2	0,3	ELL
		0,8997	0,0600	0,0203	0,0201	121,7	0,9	ELL
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	xÁgua	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
332,9	0,1	0,4084	0,3535	0,1197	0,1184	95,1	0,2	ELV
		0,5996	0,2393	0,0810	0,0802	118,0	0,1	ELV
		0,6990	0,1798	0,0609	0,0603	135,7	1,1	ELL
		0,8005	0,1192	0,0404	0,0399	138,7	1,1	ELL
		0,8997	0,0600	0,0203	0,0201	128,6	0,9	ELL
T(K)	σ (K)	xCO ₂	xEtanol	xGuaiacol	xÁgua	p (bar)	σ (bar)	Tipo de transição
343	0,2	0,4084	0,3535	0,1197	0,1184	106,8	0,8	ELV
		0,5996	0,2393	0,0810	0,0802	133,5	0,7	ELV
		0,6990	0,1798	0,0609	0,0603	145,0	1,0	ELL
		0,8005	0,1192	0,0404	0,0399	149,9	0,5	ELL
		0,8997	0,0600	0,0203	0,0201	139,1	0,7	ELL

xCO₂: fração molar de CO₂ na mistura; xEtanol: fração molar de etanol na mistura; xGuaiacol: fração molar de guaiacol; xÁgua: fração molar de água na mistura.

FONTE: O autor (2024).

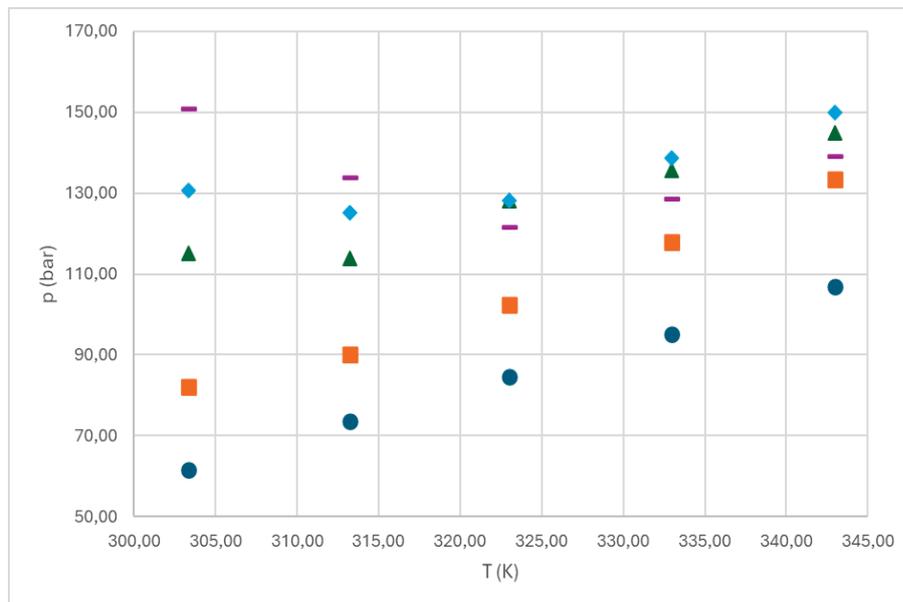
A partir dos dados acima, foi possível plotar diagramas do tipo P-x e P-T, como mostrado na FIGURA 26 e FIGURA 27, respectivamente.

FIGURA 26 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA QUATERNÁRIO (CO₂ + GUAIACOL + ETANOL + ÁGUA) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 DE ETANOL, GUAIACOL E ÁGUA, PARA AS TEMPERATURAS DE 303,15 K (●), 313,15 K (■), 323,15 K (▲), 333,15 K (◆) E 343,15 K (—).



FONTE: O autor (2024).

FIGURA 27 - DIAGRAMA P-T DO SISTEMA QUATERNÁRIO (CO₂ + GUAIACOL + ETANOL + ÁGUA) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 DE ETANOL, GUAIACOL E ÁGUA, PARA AS FRAÇÕES MOLARES DE 0,50 (●), 0,60 (■), 0,70 (▲), 0,80 (◆) E 0,85 (—)



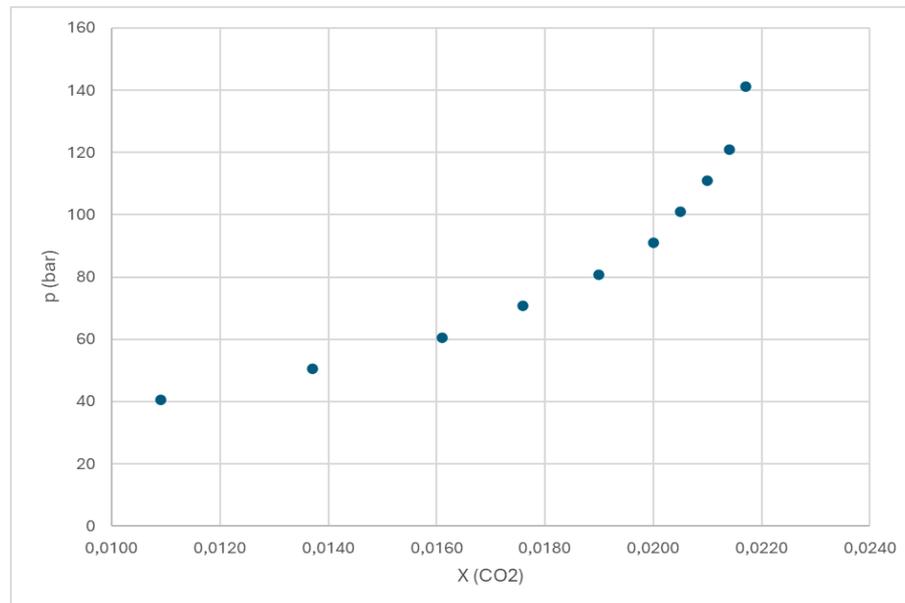
Fonte: O autor (2024).

4.2.3.2 Efeito da adição de água

Uma das substâncias mais presentes no bio-óleo é água. Como um dos objetivos desse trabalho é a formação de uma base sólida de dados termodinâmicos para possíveis otimizações do processo de extração de fenólicos, é interessante trabalhar sobre um sistema contendo essa molécula. Para isso, foi adicionada água à mistura dos sistemas ternários, formando assim uma solução contendo (etanol + guaiacol + água), na RM de 3:1:1.

De forma geral, dados de equilíbrio de fases para o sistema (CO₂ + água) são abrangentes na literatura. A FIGURA 28 a seguir contém os dados obtidos por Bamberger *et al.* (2000). A partir desse diagrama, fica evidente a baixa miscibilidade entre o dióxido de carbono e água.

FIGURA 28 - DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES PARA O SISTEMA BINÁRIO {CO₂ + ÁGUA} A 323 K SEGUNDO BAMBERGER ET AL. (2000) (●, ELV).



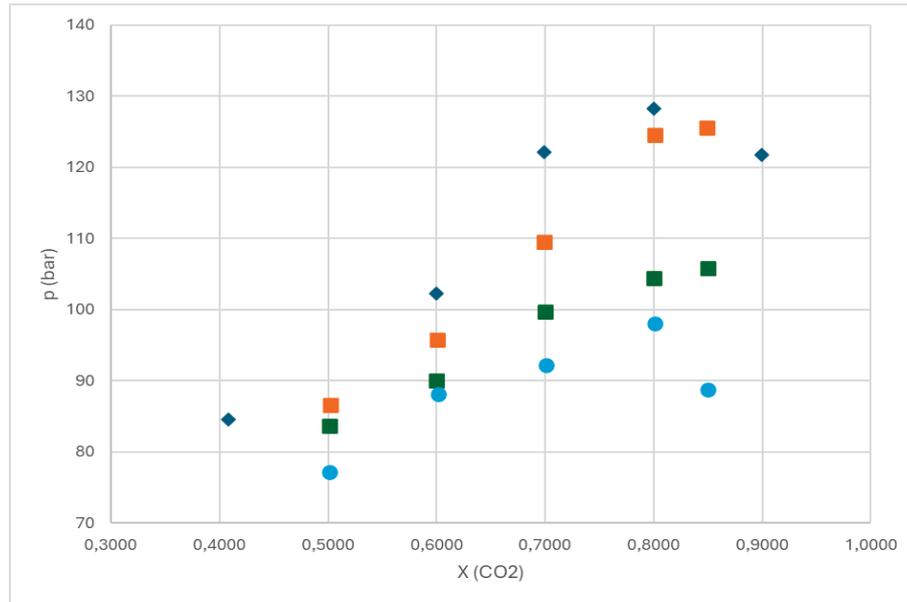
FONTE: Bamberger *et al.* (2000).

Água e CO₂ não apresentam boa solubilidade entre si em virtude do efeito hidrofóbico. A água, em seu estado líquido, realiza ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, que são bem fortes. A partir do momento em que ocorre a adição de moléculas apolares, como é o caso do CO₂, mais intensa se torna a interação que ocorre entre as moléculas de água, em função de um aumento da ordem na configuração das moléculas da substância líquida, o que dificulta ainda mais a solubilização de compostos não polares. Todavia, essas mesmas moléculas apolares são atraídas de forma mais intensa entre si a partir do momento que são colocadas na presença de água do que seriam caso estivessem em um meio não aquoso. Esse comportamento é conhecido como interação hidrofóbica.

Sendo assim, vale ressaltar que as pressões registradas para o sistema quaternário foram maiores do que para qualquer um dos ternários. Destaca-se também que a distância entre as pressões do sistema ternário e quaternário se distanciam cada vez mais na medida em que a quantidade de etanol é aumentada. Essa redução de pressão se deve a afinidade existente entre etanol e água, sendo ambos solúveis entre si independente das quantidades. A molécula orgânica, devido a sua hidroxila, consegue realizar ligações de hidrogênio com a água. Logo, observa-se que o etanol consegue baixar as pressões de transição, além de agir como

cossolvente. Para melhor visualização, um diagrama do tipo P-x foi plotado a partir dos dados obtidos, como consta na FIGURA 29.

FIGURA 29 - DIAGRAMA P-x DO SISTEMA QUATERNÁRIO (CO₂ + GUAIACOL + ETANOL + ÁGUA) COM RAZÃO MOLAR (RM) 3:1:1 DE ETANOL, GUAIACOL E ÁGUA (♦), E DOS SISTEMAS TERNÁRIOS COMPOSTOS A PARTIR DAS SOLUÇÕES {ETANOL + GUAIACOL} DE RAZÕES MOLARES (RM) IGUAIS A 1:1 (▲), 2:1 (■) E 3:1 (●), PARA A TEMPERATURA DE 323,15 K.



FONTE: O autor (2024).

4.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Os dados binários do sistema CO₂ (1) + guaiacol (2) foram modelados conforme descrito no Capítulo 3, Item 3.4. Para este sistema binário, a complexidade das interações moleculares entre CO₂ e guaiacol, as quais respondem por interações do tipo forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações dipolo (guaiacol) – quadrupolo (CO₂) levou a necessidade de considerar os parâmetros de interação binária (k_{ij} e l_{ij}) dependentes da temperatura. A TABELA 16 apresenta os valores dos parâmetros ajustados e os valores de *rmsd* para as diferentes estratégias (valores) dos parâmetros considerados.

É importante salientar que para o ajuste dos parâmetros de interação binárias somente dados de ponto de bolha (ELV ou EFF) foram utilizados (dados apresentados na TABELA 10) das temperaturas de 313 K a 343 K. Os dados a 303 K foram selecionados para o teste de capacidade de extrapolação do modelo.

TABELA 16 - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA PARA O SISTEMA CO₂(1) + GUAIACOL(2).

	T (K)	k_{12}	l_{12}	rmsd (MPa)
Set 1	-	0	0	3,96
Set 2	313 - 373	0,023895	0,026148	1,48
Set 3	313 - 373	$0,186187 - 5,00615 \times 10^{-4} T$	$-0,0195389 - 2,97979 \times 10^{-5} T$	0,57

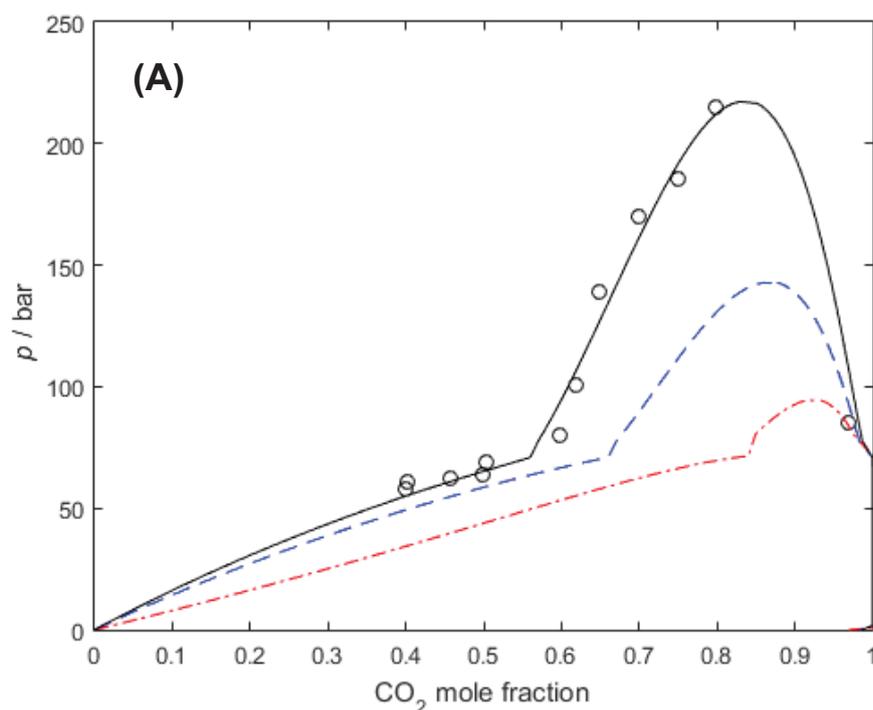
Set 1: modelagem realizada desconsiderando os parâmetros de interação binária; Set 2: modelagem realizada considerando os parâmetros de interação binária constantes ; Set 3: modelagem realizada considerando os parâmetros de interação binária dependentes da temperatura.

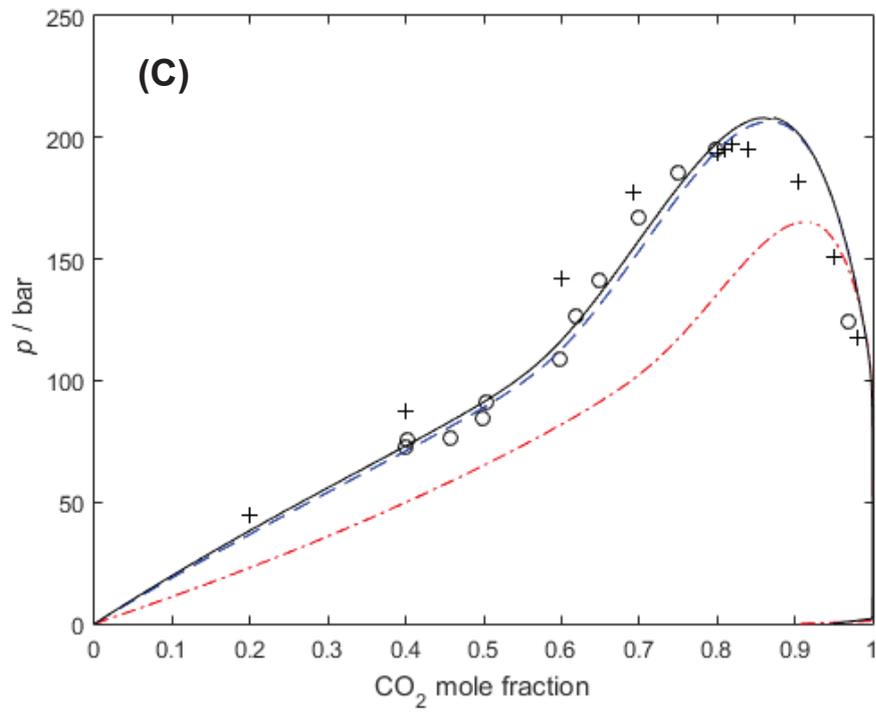
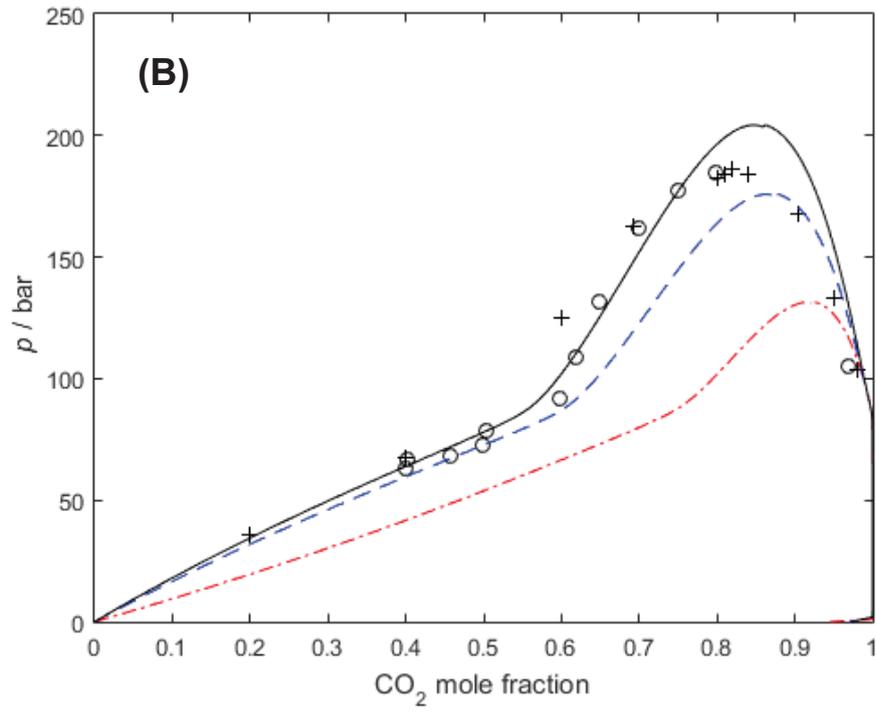
Fonte: o autor (2024).

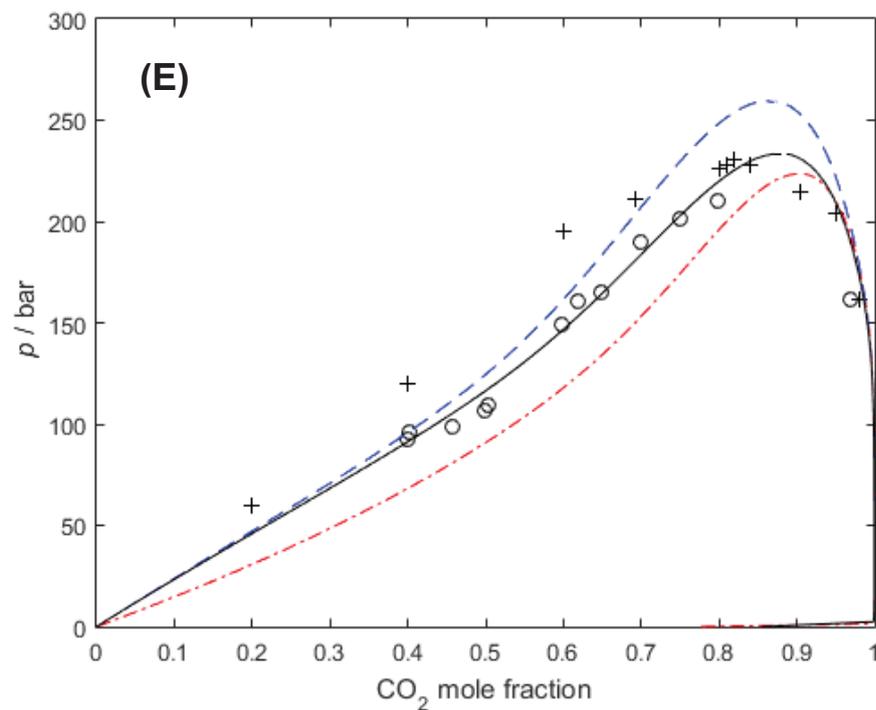
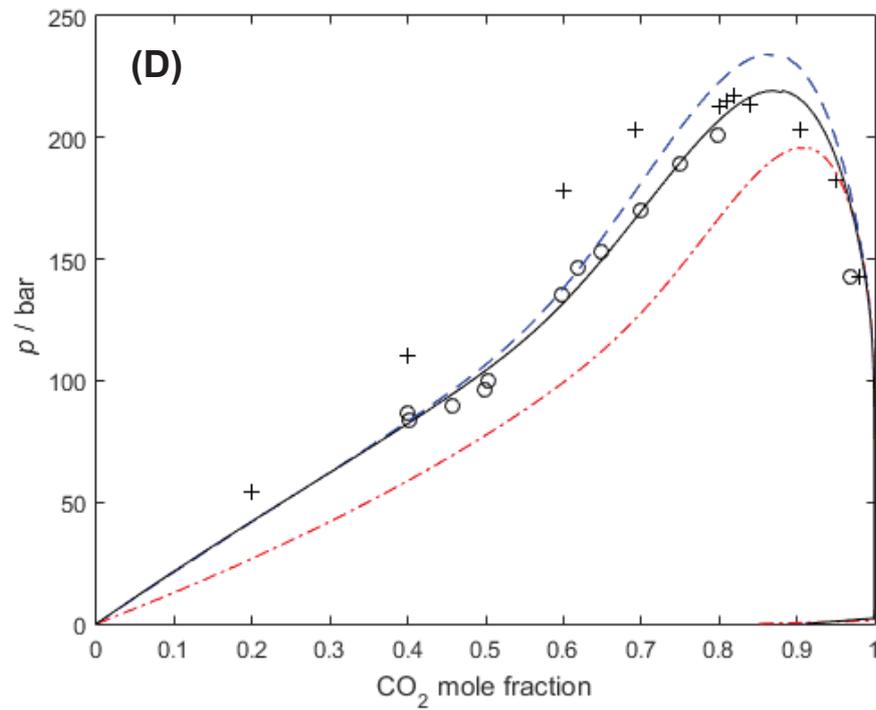
Pode ser observado na TABELA 16 que o ajuste considerando os parâmetros com dependência na temperatura (Set 3) foi substancialmente melhor do que quando considerando os parâmetros de interação constantes (Set 2).

Na FIGURA 30 a seguir são apresentados os diagramas de fases para o sistema CO₂ (1) + guaiacol (2) para as temperaturas de medidas de 303 K até 343 K.

FIGURA 30 - DIAGRAMAS P-x-y PARA O SISTEMA BINÁRIO CO₂(1) + GUAIACOL(2) A DIFERENTES ISOTERMAS: (A) 303 K; (B) 313 K, (C) 323 K, (D) 333 K E (E) 343 K. COMPARAÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS (○: ESTE TRABALHO; +: TIWIKIRAMA ET AL. (2023)) E CALCULADOS PELO MODELO (LINHA VERMELHA TRAÇO PONTO: SET 1; LINHA AZUL PONTILHADA: SET 2; LINHA PRETA CONTINUA: SET 3 DA TABELA 16).







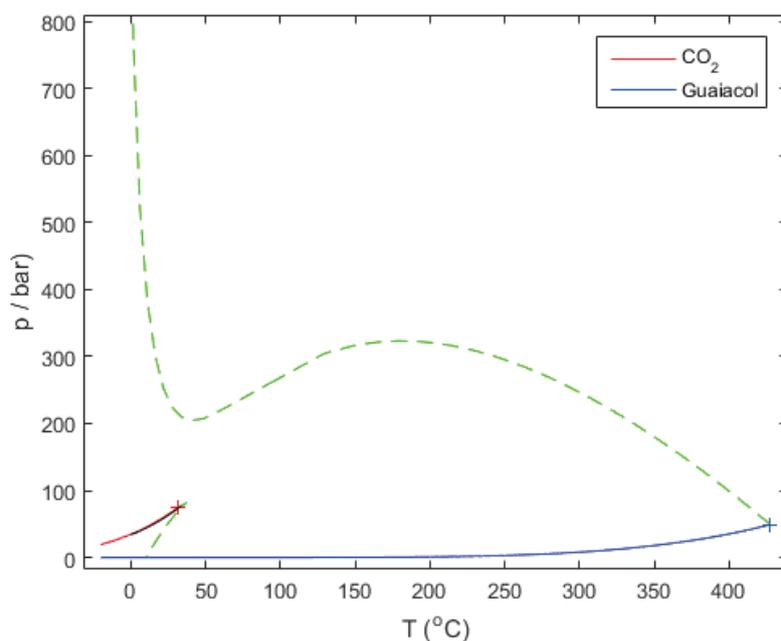
Fonte: o autor (2024).

Os dados da FIGURA 30(A) não foram usados no ajuste dos parâmetros do modelo, indicando que o ajuste é bem fiel ao que foi obtido experimentalmente, validando o uso da equação de Peng-Robinson com a regra de mistura de van der Waals. Para os outros diagramas, é possível observar que tanto as linhas vermelhas

(set 1), modeladas desconsiderando os parâmetros de interação binária, quanto as linhas azuis (set 2), cujos parâmetros de interação são independentes de T, apresentam certa distância em relação aos dados obtidos experimentalmente para todas as temperaturas. Já a modelagem envolvendo parâmetros dependentes de T (set 3), representados pela curva contínua preta, é a que melhor representa o que foi observado nesse trabalho e no de Tiwikrama *et al.* (2023). Isso demonstra a forte dependência que a interação entre CO₂ e guaiacol apresenta com a temperatura.

Na FIGURA 31 é apresentado o diagrama global para o sistema CO₂ (1) + guaiacol (2), em que foram considerados os parâmetros com dependência na temperatura para esta análise. Este diagrama demonstra claramente que o comportamento de fases deste sistema binário segue a classificação do Tipo III, para os diagramas de fase segundo Scott e Van Konynenburg, indicando uma mistura com componentes de larga imiscibilidade. Nota-se também que um aumento de temperatura a partir do ponto crítico do guaiacol (cruz azul) altera a configuração da região bifásica, com uma transição gradual ocorrendo das formas típicas de equilíbrio líquido-gás para aquelas com um domínio característico do ELL. Vale ressaltar que a região crítica vai desde o ponto crítico do componente menos volátil (guaiacol) até a zona de alta pressão.

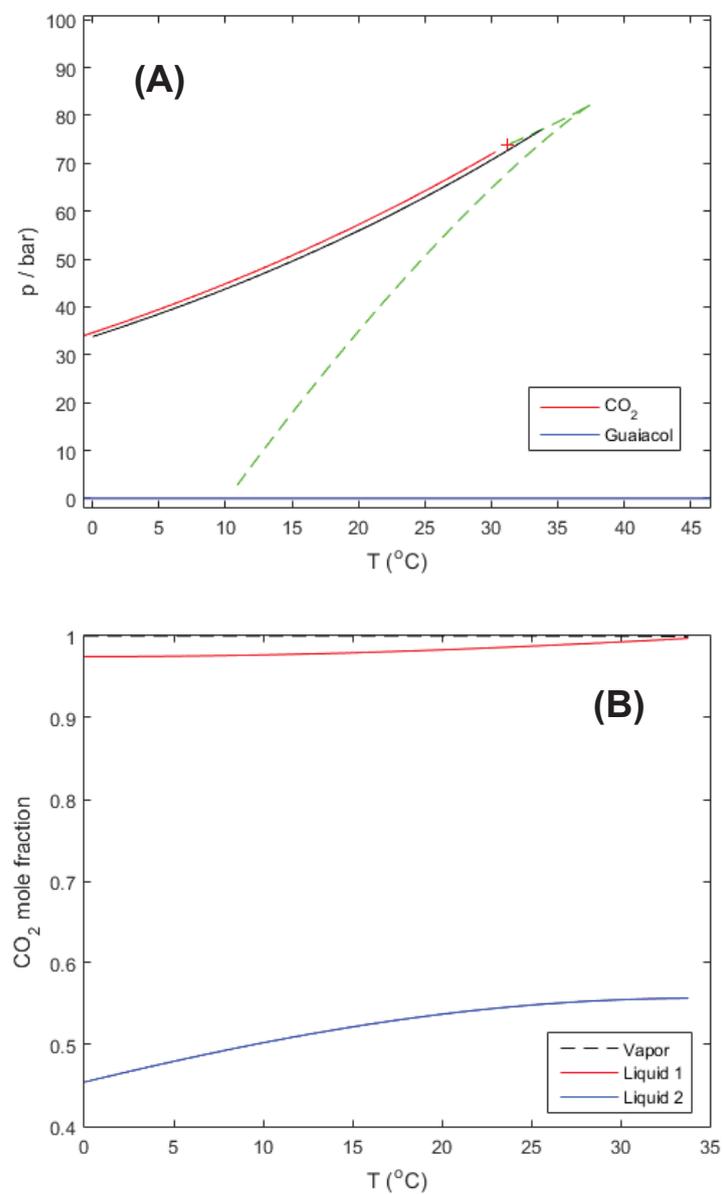
FIGURA 31 – DIAGRAMA DE FASES GLOBAL PARA O SISTEMA CO₂(1) + GUAIACOL.



Fonte: O autor (2024).

A FIGURA 32(A) mostra a região de ocorrência da linha trifásica (L1L2V) nas proximidades da pressão de vapor do CO₂, enquanto a FIGURA 32(B) mostra a composição das três fases em equilíbrio até o UCEP (*upper critical end point*). Sendo um diagrama do Tipo III de acordo Scott e Van Konynenburg, é natural que haja a interseção de regiões de coexistência de fases, assim como uma linha divergente de pontos críticos.

FIGURA 32(A) - DIAGRAMA GLOBAL PARA O SISTEMA CO₂(1) + GUAIACOL(2). (B) REGIÃO DA LINHA TRIFÁSICA L1L2V.



Fonte: o autor (2024).

4.3.1 Sistemas ternários

Para a modelagem dos sistemas ternários foram considerados os parâmetros apresentados na TABELA 17.

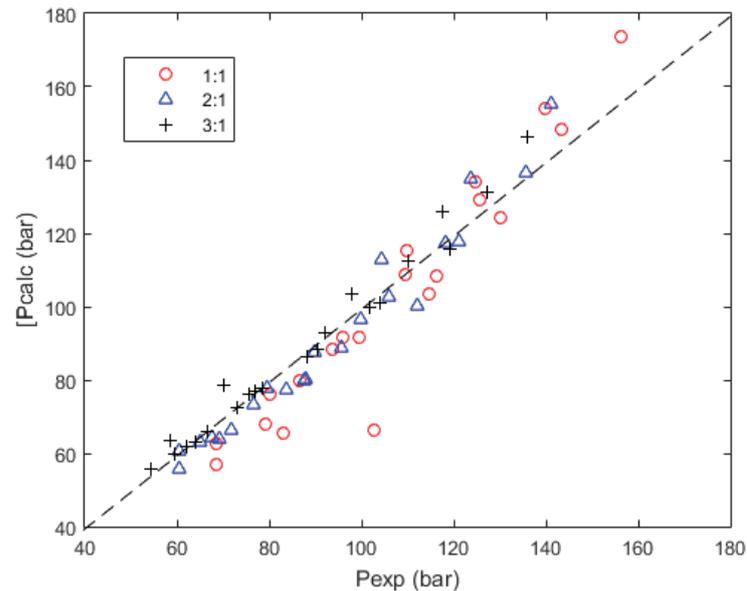
TABELA 17 - PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA USADOS PARA MODELOS OS SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

Sistema	T / K	k_{ij}	l_{ij}	Referência
CO ₂ (1)+etanol(2)	303,15-343,15	$7,8332 \times 10^{-2}$	$-3,0999 \times 10^{-2}$	Araújo <i>et al.</i> (2012)
CO ₂ (1)+guaiacol(3)	313,15-343,15	$0,186187 - 5,00615 \times 10^{-4}T$	$-0,0195389 - 2,97979 \times 10^{-5}T$	Este trabalho
CO ₂ (1)+água(4)		0,0	0,0	Este trabalho
Etanol(2)+guaiacol(3)	303,15-343,15	0,035	0,0	Este trabalho
Etanol(2)+água(4)	-	0,0	0,0	Este trabalho
Guaiacol(3)+água(4)	-	0,0	0,0	Este trabalho

Fonte: o autor (2024); Araújo *et al.* (2012);

O parâmetro de interação binária para o sistema etanol(2)+guaiacol(3), apresentado na TABELA 17, foi ajustado diretamente a partir dos dados experimentais medidos no presente trabalho. O valor do *rmsd* por conjunto de dados, nas razões molares de etanol:guaiacol fixadas de 1:1, 2:1 e 3:1, foram de 12,2, 6,36 e 4,05 bar, respectivamente, indicando como a presença das interações intermoleculares têm forte influência sobre a modelagem do problema. A FIGURA 33 apresenta os valores das pressões de saturação versus os respectivos valores medidos experimentalmente.

FIGURA 33 - VALORES DE PRESSÃO DE SATURAÇÃO CALCULADOS VERSUS EXPERIMENTAIS PARA O SISTEMA TERNÁRIO $\text{CO}_2(1) + \text{ETANOL}(2) + \text{GUAIACOL}(3)$ A DIFERENTES RAZÕES MOLARES DE ETANOL:GUAIACOL.

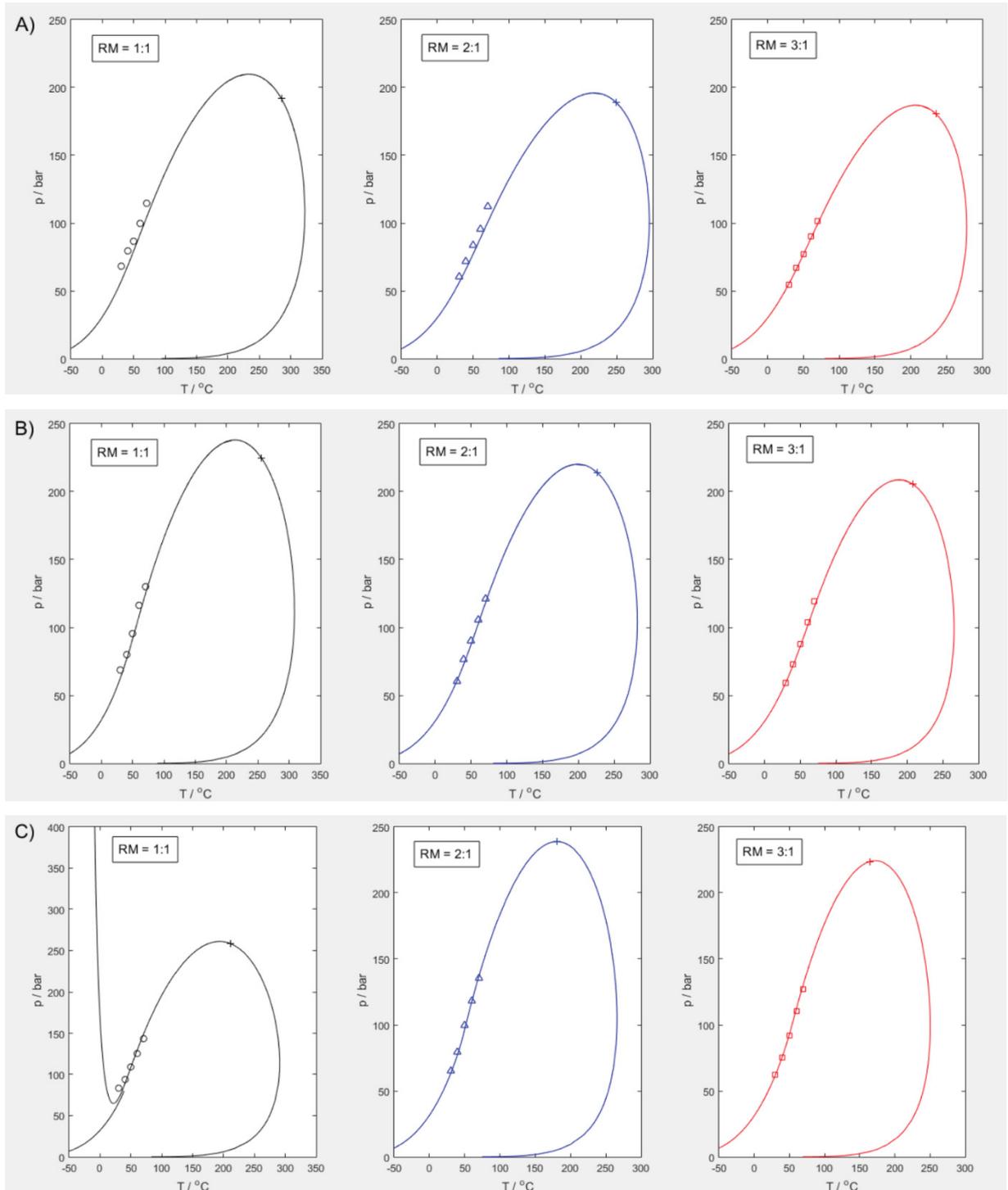


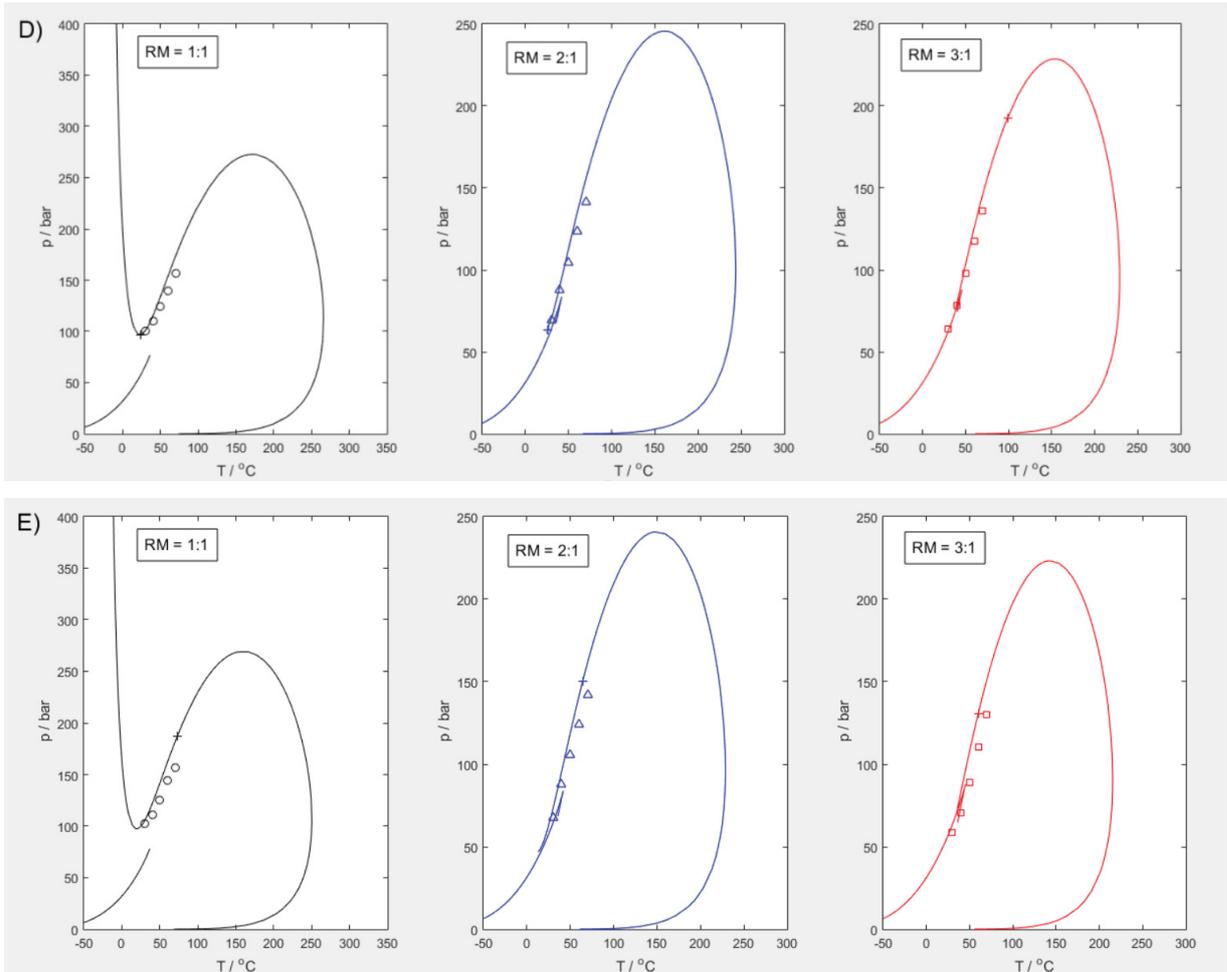
Fonte: O autor (2024).

A partir da FIGURA 33 pode ser observado que o modelo termodinâmico é capaz de representar os dados ternários a partir dos parâmetros de interação ajustados aos sistemas binários, pelo menos de forma qualitativa. Cabe ressaltar que se considerado ambos os parâmetros de interação binária etanol (2) + guaiacol (3) os valores dos *rmsd* calculados aumentam consideravelmente (1:1: 26,28 bar, 2:1: 16,16 e 3:1: 12,79 bar). Desta forma, tem-se uma forte indicação da necessidade de correção da energia de atração entre etanol e guaiacol no sistema.

Na FIGURA 34 são apresentados diagramas de fases nas coordenadas pressão-temperatura para diferentes composições globais de $\text{CO}_2 + \text{etanol} + \text{guaiacol}$ estudadas.

FIGURA 34 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA TERNÁRIO $\text{CO}_2(1) + \text{ETANOL}(2) + \text{GUAIACOL}(3)$ PARA DIFERENTES RAZÕES MOLARES (RM) DE ETANOL:GUAIACOL CONCENTRAÇÕES GLOBAIS DE CO_2 : (A) $z_{\text{CO}_2} = 0,50$; (B) $z_{\text{CO}_2} = 0,60$; (C) $z_{\text{CO}_2} = 0,70$; (D) $z_{\text{CO}_2} = 0,80$; (E) $z_{\text{CO}_2} = 0,85$. SIMBOLOS SÃO DADOS EXPERIMENTAIS DESTES TRABALHOS E LINHAS CONTINUAS REPRESENTAM VALORES CALCULADOS PELO MODELO (PR-VDW).





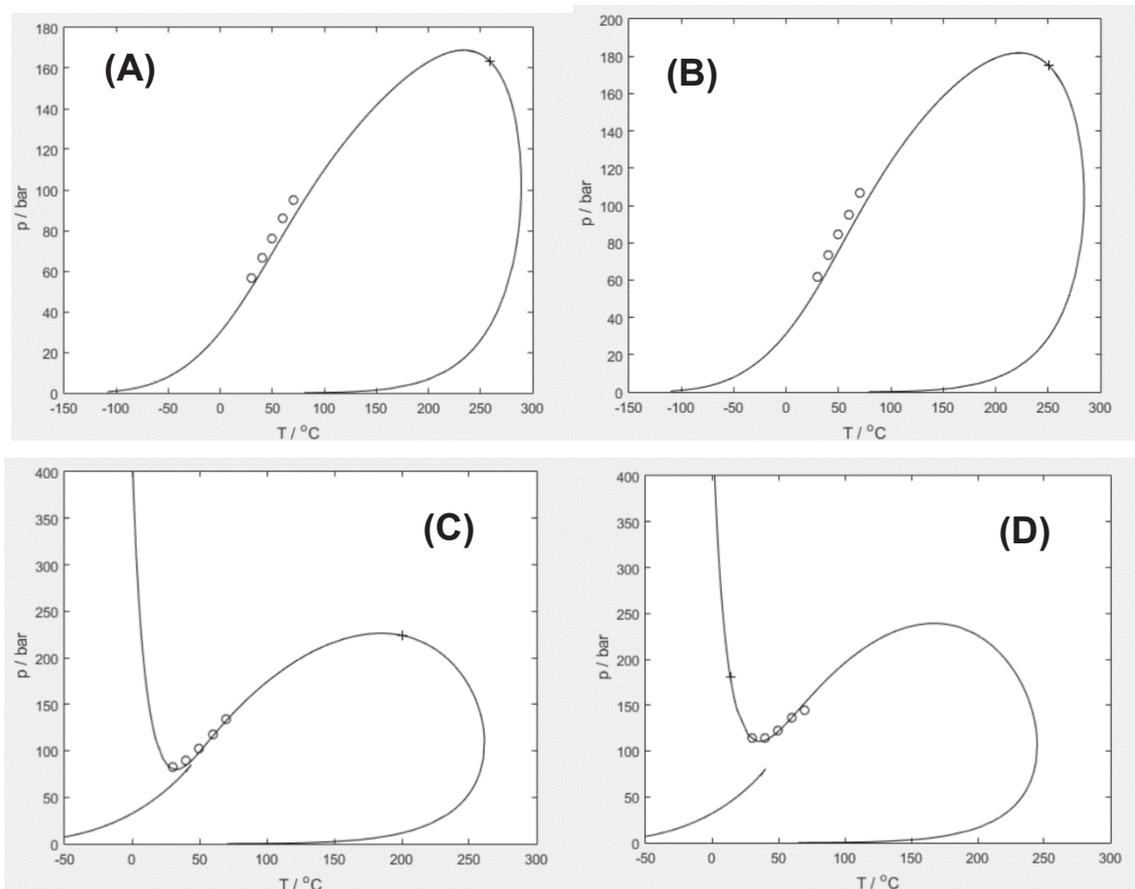
Fonte: o autor (2024).

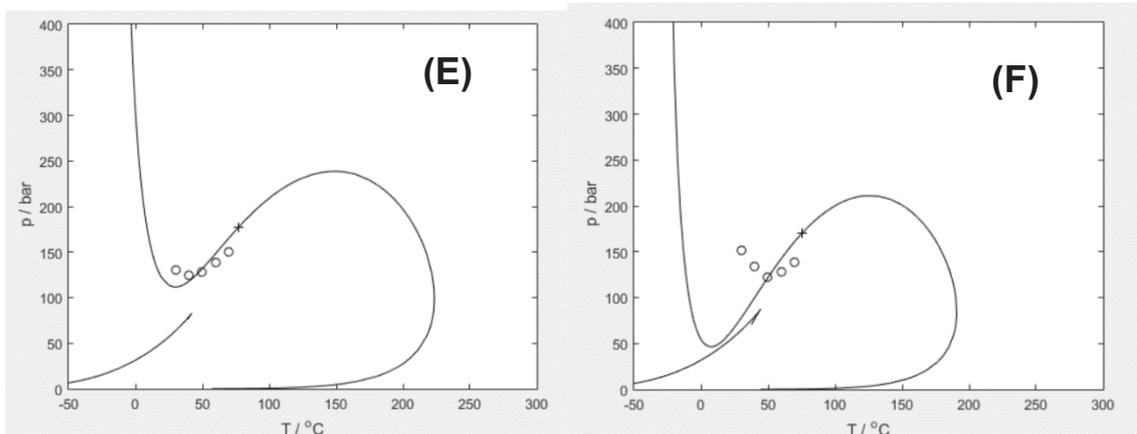
É possível notar que a presença de etanol reduz as pressões onde ocorrem as transições de fase, sendo essa queda diretamente proporcional a quantidade de etanol adicionada. A adição do álcool faz com que essas curvas migrem de um Tipo III, segundo Scott e Van Konynenburg, de misturas com baixa miscibilidade para um Tipo I, característico de misturas compostas por substâncias de naturezas químicas similares. Isso se deve a afinidade que o etanol apresenta com o CO_2 , e o aumento da quantidade do álcool mostra uma tendência do comportamento esperado pelo sistema binário (CO_2 + etanol). Nota-se também que para o (A) e (B), não há a presença de transições do tipo LL. Isso só é percebido a partir de frações molares maiores de CO_2 na mistura.

4.3.2 Sistema quaternário

A modelagem matemática usada para o sistema quaternário seguiu o mesmo passo a passo explicado no item 3 deste trabalho. Os parâmetros usados foram os mesmos da TABELA 17. A seguir, a FIGURA 35 contém os diagramas do tipo P-T obtidos para as frações molares de 0,3595, 0,4084, 0,5996, 0,6990, 0,8005 e 0,8997.

FIGURA 35 - DIAGRAMA P-T PARA O SISTEMA QUATERNÁRIO $\text{CO}_2(1)$ + ETANOL(2) + GUAIACOL(3) + ÁGUA(4) PARA A RAZÃO MOLAR ETANOL:GUAIACOL:ÁGUA (3:1:1) E CONCENTRAÇÕES GLOBAIS DE CO_2 : (A) $z_{\text{CO}_2} = 0,3595$; (B) $z_{\text{CO}_2} = 0,4084$; (C) $z_{\text{CO}_2} = 0,5996$; (D) $z_{\text{CO}_2} = 0,6990$; (E) $z_{\text{CO}_2} = 0,8005$; (E) $z_{\text{CO}_2} = 0,8997$. SIMBOLOS SÃO DADOS EXPERIMENTAIS DESTES TRABALHOS E LINHAS CONTINUAS REPRESENTAM VALORES CALCULADOS PELO MODELO (PR-VDW).





Fonte: o autor (2024).

Só foi possível modelar este sistema quaternário (encontrar convergência para o cálculo das linhas de saturação) para o sistema quaternário usando os parâmetros da TABELA 17 considerando também $k_{23} = 0$ e $l_{23} = 0$ (diferentemente do sistema ternário $\text{CO}_2 + \text{etanol} + \text{guaiacol}$). Nota-se que a equação de estado de Peng-Robinson consegue descrever bem a mistura, com exceção da última composição (FIGURA 35 (F)). Conforme o teor de CO_2 aumenta, o comportamento de fases apresentado é mais complexo, com inclusive o surgimento de um *upper critical end point* (ponto crítico final superior), ou UCEP. Esse tipo de comportamento é comum em diagramas do tipo III, segundo a definição de Scott e Van Konynenburg, para substâncias com baixa miscibilidade.

4.4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho foi analisado o comportamento de fases sob altas pressões para compostos de diferentes polaridades. Segundo a teoria da similaridade-intermiscibilidade, compostos com estruturas similares são mais solúveis entre si. Para o estudo em questão, esse comportamento foi somente observado para os casos em que havia a presença de etanol. O guaiacol puro em contato com o dióxido de carbono mostrou, como esperado, baixa solubilidade. Somente com a adição do álcool, que agiu como cossolvente, é que houve um incremento da solvatação. Vale destacar que a quantidade de etanol adicionado à mistura teve impacto direto nas pressões de transição de fases, sendo os maiores teores responsáveis pelas menores pressões. Para o sistema ternário feito a partir da mistura 3:1 (Etanol + Guaiacol), houve quase uma sobreposição da linha do sistema binário ($\text{CO}_2 + \text{Etanol}$) no

diagrama P-x, indicando a forte tendência de um sistema ternário se aproximar de um binário quando a substância comum a ambos é adicionada em maior quantidade na mistura de três componentes.

Ao se adicionar água à mistura, aproximando esta a uma condição de bio-óleo, ficou evidente a presença de um efeito hidrofóbico no comportamento do sistema. As pressões para o sistema quaternário foram maiores que as identificadas em qualquer um dos sistemas ternários. Esse efeito, porém, foi minimizado conforme os teores de etanol cresciam. Isso indica que o álcool em questão tem um potencial como cossolvente em processos de extração de fenólicos a partir do bio-óleo usando CO_2 supercrítico, reduzindo pressões e, por consequência, custos.

Quanto à modelagem termodinâmica, pode-se concluir que a equação de estado cúbica descreve relativamente bem os sistemas (CO_2 + guaiacol) e (CO_2 + etanol), porém, tratando-se das outras interações binárias (guaiacol + etanol, etanol + água e CO_2 + água) seria necessário um modelo mais robusto para modelar melhor esse sistema.

5 CONCLUSÕES

A demanda energética cada vez maior, unida com a crescente conscientização ambiental, tem pressionado cada vez mais o desenvolvimento de combustíveis renováveis e melhor aproveitamento de cada subproduto gerado. Sendo assim, a compreensão do comportamento dessas fontes energéticas é imprescindível. O bio-óleo, sendo um desses possíveis combustíveis, é uma rica fonte de fenólicos de grande interesse industrial. Dentre esses, o guaiacol é uma das moléculas de destaque em virtude da sua versatilidade e estrutura química, sendo considerada uma molécula modelo para os fenólicos em geral e seus comportamentos. Extrações dessa substância usualmente envolvem solventes de custos mais elevados, maiores toxicidade e volume. Na contramão disso, extrações envolvendo solventes em condições supercríticas têm se mostrado uma alternativa válida, em virtude da sua maior eficiência e facilidade de separação do soluto do solvente. O dióxido de carbono é um dos principais solventes nesse aspecto, porém estudos envolvendo o equilíbrio de fases entre o guaiacol e CO₂ são raros na literatura, considerando somente o sistema binário. Tratando-se do equilíbrio de fases envolvendo a presença de cossolventes além das duas substâncias mencionadas, as informações são, até o momento, inexistentes. Embora o dióxido de carbono e o guaiacol tenham baixa solubilidade entre si, a presença de etanol fez com que as pressões de transição de fase ocorressem de forma mais branda.

O método de análise do equilíbrio de fases usado nesse trabalho foi o sintético, envolvendo somente a observação das transições de fase, sem a necessidade da retirada de amostra. Para a validação desse método, foi usado o sistema binário composto por (CO₂ + Etanol), com resultados bem satisfatórios comparados ao encontrado na literatura. Embora tenham sido realizados experimentos com um sistema binário composto por (CO₂ + Guaiacol), divergências para as pressões obtidas em algumas composições em comparação ao visto na literatura, além de condições experimentais mais severas (pressão e temperatura) do que as permitidas pelo equipamento usado nesse estudo fizeram com que esse sistema não fosse utilizado para a validação do experimento. Comparado ao trabalho de Tiwikrama *et al.* (2023), que chegou a explorar pressões superiores a 23 MPa e temperaturas na casa dos 373,15 K, pouco poderia ser reproduzido com o equipamento em questão.

Tratando-se dos sistemas ternários (CO_2 + Guaiacol + Etanol), foi observada uma redução considerável das pressões de transição de fases em comparação ao sistema binário (CO_2 + Guaiacol). A adição cada vez maior de etanol fez com que a curva do diagrama P-x migrasse cada vez mais em direção à curva do sistema binário (CO_2 + Etanol). Para a análise que envolveu o ternário composto a partir da solução 3:1 (Etanol + Guaiacol), houve uma queda de 11,35 MPa se comparado ao sistema binário (CO_2 + Guaiacol) nas mesmas condições de temperatura e RM de CO_2 .

Quando foi adicionada água ao sistema ternário, houve uma elevação das pressões de vapor em comparação a qualquer um dos ternários abordados no estudo em questão. Isso se deve a imiscibilidade da água e CO_2 , que só foi atenuada com o aumento do teor de etanol à mistura, com o qual a água tem afinidade. Trabalhos futuros podem abordar outras composições referentes a quantidade de água ao sistema, visto que o bio-óleo pode conter até 40% dessa substância em sua composição.

A modelagem termodinâmica foi realizada utilizando a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura de clássica de van der Waals. Este modelo previu de forma satisfatória o sistema binário (CO_2 + guaiacol) e (CO_2 + etanol), porém apresentou problemas com interações cruzadas entre componentes (guaiacol + etanol, etanol + água e CO_2 + água). Para trabalhos futuros, melhores ajustes podem ser obtidos com o uso de um modelo mais robusto, como *PC-SAFT*.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, B. R.; HELENO, S. A.; OLIVEIRA M. B. P. P.; BARROS, L.; FERREIRA, I. C. F. R. Phenolic compounds: Current industrial applications, limitations and future challenges. **Food & function**, v. 12, n. 1, p. 14-29, 2021.
- ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. **Journal of radiation research and applied sciences**, v. 7, n. 2, p. 163-173, 2014.
- ARAÚJO, O. A. S. Equilíbrio de fases do sistema CO₂ + biodiesel + etanol e CO₂ + glicerol + etanol a altas pressões. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- 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. *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 47, 412–419. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.11.029>.
- ARROYO-AVIRAMA, A. F., ORMAZÁBAL-LATORRE, S., JOGI, R., GAJARDO-PARRA, N. F., PAZO-CARBALLO, C., ASCANI, M., VIRTANEN, P., GARRIDO, J. M., HELD, C., MÄKI-ARVELA, P., CANALES, R. I. Improving the separation of guaiacol from n-hexane by adding choline chloride to glycol extracting agents. **Journal of Molecular Liquids**, Volume 355, 1 de junho de 2022, 118936. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118936>.
- BAMBERGER, A.; SIEDER, G.; MAURER, G. High-pressure (vapor + liquid) equilibrium in binary mixtures of (carbon dioxide + water or acetic acid) at temperatures from 313 to 353 K. **The Journal of Supercritical Fluids**, v, 17, p. 97-110, 2000.
- BRIDGWATER, A.V. Biomass fast pyrolysis. **THERMAL SCIENCE**: v. 8, n. 2, p. 21-49, 2004.
- BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.
- BROGLE, H. CO₂ in solvent extraction. **Chemistry and Industry**, [s.l.], n.12, p.385-390, 1982.
- BRUNNER, G. Counter-current separations. **J. Supercrit. Fluids**. 47, 574–582, 2009.
- BURGT, M.J.V.D., **ThermalNet newsletter**. ISSUE 01, p.24, 2006.
- CETESB. Toxicologia, genotoxicidade e microbiologia ambiental. Etanol. Abril de 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Etanol.pdf>. Acesso em: 23/06/2024.
- CHIES, V. Bio-óleo: alternativa para extrair combustíveis líquidos e químicos renováveis do eucalipto. **Agroenergia em Revista**, v. 9, 16/17, p. 14 -15, 2015.

CHIU, H-Y.; LEE, M-J.; LIN, H. Vapor-Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.53. p. 2393-2402, 2008.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

DEITERS, U.K.; SCHNEIDER, G.M. High pressure phase equilibria: experimental methods. **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, p. 145-160, out. 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)85018-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)85018-X).

DE SOUSA, V.A.; BITTENCOURT, E.M., TOUSSAINT, O., CHIAVONE-FILHO, O., MEIRELES, M.A.A., PETERS, C.J. Fluid phase behavior of systems of carbon dioxide and certain essential oils. **ResearchGate**, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/242141652>. Acesso em: 26 de jul. 2024.

DÍAZ-REINOSO, B.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J.C. Supercritical CO₂ extraction and purification of compounds with antioxidant activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, p. 2441-2469, 2006.

DILEO, G. J.; NEFF, M. E.; SAVAGE, P. E. Gasification of guaiacol and phenol in supercritical water. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 4, p. 2340-2345, 2007.

DOHRN, R.; BUNNER, G. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (1988-1993). **Fluid Phase Equilibria**, v. 106, p. 213-282, 1995.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração Líquido-Líquido em Sistemas de Fluxo. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

FANG X, SHI Y, WU K, LIANG J, WU Y, YANG M, Upgrading of palmitic acid over MOF catalysts in supercritical fluid of n-hexane. **RSC Adv.**, v. 7, n. 64, p. 40581-40590, 2017.

FARDHYANTI, D. S.; IMANI, N. A. C.; DAMAYANTI, A.; MARDHOTILLAH, S. N.; AFIFUDIN, M.; MULYANINGTYAS, A.; AKHIR, A. E.; NURAMALIA, W.; MAULANA, P. The Separation of Phenolic Compounds From Bio-Oil Produced From Pyrolysis of Corncobs. **AIP Conference Proceedings**, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/5.0001078>>. Acesso em: 24 jun. 2024.

FARDHYANTI, D. S.; IMANI, N. A. C.; DAMAYANTI, A.; MARDHOTILLAH, S. N.; AFIFUDIN, M.; MULYANINGTYAS, A.; AKHIR, A. E.; NURAMALIA, W.; MAULANA, P. The separation of phenolic compounds from bio-oil produced from pyrolysis of corncobs. **AIP Conference Proceedings**, vol. 2243, no. 1, June 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0001078>.

FENGEL, D.; WEGENER, G. Wood: chemistry, ultrastructure. **Reactions**, v. 613, p. 1960-1982, 1984.

FERREIRA, F. M. **Equilíbrio de fases a altas pressões do ácido láurico e metanol em CO₂**. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

FILIPPIS, F. M. **Extração com CO₂ supercrítico de óleos essenciais de hon-sho e ho-sho – Experimentos e modelagem**. 2001. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/3161/000333226.pdf?sequence=1>. Acesso em: 01 out. 2023.

FORNARI, R. E.; ALESSI, P. Review High Pressure Fluid Phase Equilibria: Experimental Methods And Systems Investigated (1978-1987). **Fluid Phase Equilibria**, v. 57, p. 1–33, 1990.

GAO, T., ZHANG, Y., SHI, J., MOHAMED, S. R., XU, J., LIU, X. The Antioxidant Guaiacol Exerts Fungicidal Activity Against Fungal Growth and Deoxynivalenol Production in *Fusarium graminearum*. **Frontiers in Microbiology**, seção Food Microbiology, Volume 12, 14 de novembro de 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.762844>.

GEORGIOPULOU, L.; TZIMA, S.; LOULI, V.; MAGOULAS, K. Supercritical CO₂ Extraction of High-Added Value Compounds from *Chlorella vulgaris*: Experimental Design, Modelling and Optimization. **MDPI**. 2022. Disponível em: [10.3390/molecules27185884](https://doi.org/10.3390/molecules27185884).

GIACOMIN J. W. R.; CAPELETTO, C. A.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L. Phase Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling of the Systems (CO₂ + Ethyl Levulinate) and (CO₂ + Levulinic Acid). **Journal of Chemical and Engineering**, 2019.

GOIS, A. R. dos S. Estudo Da Extração Assistida Por Micro-Ondas Para Compostos Fenólicos Presentes Na Fração Aquosa De Bio-Óleo Da Pirólise Da Semente De Goiaba. Relatório de estágio supervisionado. Orientador: Prof^ª. Dra. Lisiane Dos Santos Freitas. Universidade Federal de Sergipe, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, São Cristóvão, SE. Janeiro, 2019.

HEIDEMANN R.A.; AHMED M. K. The Calculation of Critical Points. **AIChE Journal** 26.5: 769-79, 1980.

HERRERO, M.; MENDIOLA, J. A.; CIFUENTES, A.; IBÁÑEZ, E. Supercritical fluid extraction: Recent advances and applications. **Journal of Chromatography a**, v. 1217, n. 16, p. 2495-2511, 2010.

HOU, S.; MAITLAND, G. C.; TRUSLER, J. P. M. Measurement and modeling of the phase behavior of the (carbon dioxide + water) mixture at temperatures from 298.15 K to 448.15 K. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 73, p. 87–96, 2013.

HUANG, J.; LI, X.; WU, D.; TONG, H.; LI, W. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of guaiacol as lignin model compound. **Journal of renewable and sustainable energy**, v. 5, n. 4, 2013.

JOUNG, S. M.; et al. Measurements and correlation of high-pressure VLE of binary CO₂-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). **Fluid Phase Equilibria**, v. 185, p. 219-230, 2001.

KLOC, A. P. **Comportamento de fases de sistemas envolvendo CO₂ supercrítico, ácido levulínico e solventes orgânicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para a Engenharia Química**. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2016. Pág 174.

KORSON, L; DROST-HANSEN, W; MILLERO, F J. Viscosity of water at various temperatures. **J. Phys. Chem.**, v. 73, n. 1, p. 34-39, jan. 1969. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100721a006>. Acesso em 11/07/2024.

KUMAR, R.; STREZOV, V.; WELDEKIDAN, H.; HE, J.; SINGH, S.; KAN, T.; DASTJERDI, B. Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: A review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 123, p. 109763, 2020.

LAURINTINO, T. K. S. **Avaliação de compostos bioativos e potencial antioxidante da folha e caule da Cana do Brejo (*Costus spicatus*) por diferentes métodos de extração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (SC), 2020.

LEITE, P. S. G. **Estudo do equilíbrio de fases a altas pressões de sistemas binários e ternários contendo: CO₂, ésteres etílicos, etanol e acetona**. 98 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LO, T. C.; BAIRD, M.H.I. **Supercritical-fluid extraction**. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology. 3. ed. 2001. Capítulo III.A.4.c.

MASCHIETTI, M.; PEDACCHIA, A. Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. **J. Supercrit. Fluids**, v. 86, p. 76–84, 2014. Acesso em: 10.1016/j.supflu.2013.12.003

MEHL, A; NASCIMENTO, F. P.; FALCÃO, P. W.; PESSOA, F. L. P.; CARDOZO-FILHO, L. Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling. **Journal of Thermodynamics**, 2011, Article ID 251075, 24 May 2011. DOI: <https://doi.org/10.1155/2011/251075>.

MICHELSEN M.L.; ROBERT A. H.; Calculation of Critical Points from Cubic Two-constant Equations of State. **AIChE Journal**. 27.3:521-23, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/aic.690270326>.

MICHELSEN, M. L. **Saturation point calculations**. Fluid Phase Equilibria, Volume 23, 181-192, 1985.

MICHELTSEN, M. L.; ROBERT, A. H. **Calculation of Critical Points from Cubic Two-constant Equations of State**. *AIChE Journal* 27.3:521-23, 1981.

MIMURA, T., YAZAKI, K., SAWAKI, K., OZAWA, T., KAWAGUCHI, M. Hydroxyl radical scavenging effects of guaiacol used in traditional dental pulp sedation: reaction kinetic study. **Biomed Res.** 2005; 26:139-45.

MINCZEWSKY, J.; CHWASTOWSKO, J.; DYBCZYWKI, R.; **Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis**; John Wiley: New York, 1982.

MONTESANTOS, N; MASCHIETTI, M. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Lignocellulosic Bio-Oils: The Potential of Fuel Upgrading and Chemical Recovery. Department of Chemistry and Bioscience, Aalborg University, Niels Bohrs Vej 8A, 6700 Esbjerg, Denmark. **Energies**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en13071600>.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** 1976, 15, 59–64.

PENIDO, R. G.; NUNES, R. C.; SANTOS, E. N. Solventes Sustentáveis Para Processos Químicos. **Revista Química Virtual**. Belo Horizonte, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20220085>.

PEREIRA, C. G.; FÉJEAN, C.; BETOULLE, S.; FERRANDO, N.; LUGO, R.; DE HEMPTINE, J. C.; MOUGIN, P. Guaiacol and its mixtures: New data and predictive models part 1: Phase equilibrium. **Fluid Phase Equilibria**, v. 470, p. 75-90, 2018.

PEREIRA, L. G. G. **Valorização do bio-óleo do resíduo de sisal**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador (BA), 2023.

PEREIRA, V. F. F. **Dióxido de Carbono e Clima**. Dissertação (Mestrado em História e Filosofia das Ciências) - Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de História e Filosofia das Ciências, 2023.

PEREIRA; C. G., MEIRELES; M. A. A. Economic analysis of rosemary, fennel and anise essential oils obtained by supercritical fluid extraction. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 22, p. 407-413, 2007.

PINHEIRO, P. F.; MENINI, L. A. P.; BERNARDES, P. C.; SARAIVA, S. H.; CARNEIRO, J. W. M.; COSTA, A. V.; ARRUDA, T. R.; LAGE, M. R.; GONÇALVES, P. M.; BERNARDES, C. de O.; ALVARENGA, E. S.; MENINI, L.. Semisynthetic phenol derivatives obtained from natural phenols: antimicrobial activity and molecular properties. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 66, n. 1, p. 323-330, 2018.

PINTO, L. F. **Medidas experimentais de equilíbrio de fases do sistema biodiesel (glicerol) + metano em CO₂ supercrítico**. 88 f. Dissertação (Mestrado em

Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

QUEIROZ, A.; CAJAIBA, J. A sustainable process for (-)- α -bisabolol extraction from *Eremanthus erythropappus* using supercritical CO₂ and ethanol as co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 110, p. 39-46, 2016.

RICHARDS, J. R.; VELEZ, J. G.; SONGTIPYA, L.; SANE, A.; THIES, M. C. Fluid-phase behavior of the guaiacol+ CO₂ system at high pressures. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 109, p. 95-99, 2016.

RIZVI, S. S. H., BENADO, A. L., ZOLLWEG, J. A., DANIELS, J. A. Supercritical fluid extraction: fundamental principles and modeling methods. **Food Technology**, [s.l.], v. 40, n.6, p. 55-64, 1986.

ROVER, M. R.; BROWN, R. C. Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin-Ciocalteu method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 366-371, 2013.

SAPKALE, G. N.; PATIL, S. M.; SURWASE, U. S.; BHATBHAGE, P. K. Supercritical fluid extraction. **Int. J. Chem. Sci**, v. 8, n. 2, p. 729-743, 2010.

SILVA JUNIOR, R. A. **Produção de bio-óleo a partir de bagaço de cana-de-açúcar por liquefação térmica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia e Geociências. Universidade Federal de Pernambuco, Recife (PE), 2022.

SILVA, N. K. G.; SOARES, R. R. Estudo da hidroxidação de guaiacol com o catalisador Pt/Nb₂O₅. In: COBEQ 2018 – XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2018, São Paulo. **Anais...** São Paulo: UFU - Faculdade de Engenharia Química, 2018.

SINKO, P.J. **Martin's Physical Pharmacy and Pharmaceutical Sciences: Physical Chemical and Biopharmaceutical Principles in the Pharmaceutical Sciences**, 5.ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2006.

TAVARES M. V. L.; GIACOMIN-JUNIOR W. R., VANDENBERGHE L. P. S., CHAPMAN W. G., CORAZZA, M. L. Phase-Equilibrium Measurements and Thermodynamic Modeling of CO₂ + Geraniol, CO₂ + Geraniol + Acetic Acid, and CO₂ + Geraniol + Ethyl Acetate. **Journal of Chemical Engineering Data** 2020, 65, 1721–1729. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.9b01060>.

THEMUDO, M. E. C. F. **Aplicação do método de Karl Fischer a materiais que só libertam água a temperaturas elevadas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 1999.

TIWIKRAMA, A. H.; KHUDAIDA, S. H.; LONG, C.-Y. Vapor-Liquid Equilibrium Phase Behavior of Binary Systems of Carbon Dioxide with Eugenol or Guaiacol. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 68, n. 12, p. 3298-3305, 2023.

VAN KONYNENBURG P.H.; SCOTT, R.L. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. **Philosophical Transaction of the Royal Society of London**. 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.1980.0266>.

VEIGA, B. A.; DOS SANTOS, J. T. F.; JUNIOR, L. F. D. L. L.; CORAZZA, M. L. Phase equilibrium measurements and thermodynamic modelling for the systems involving valeric acid, ethanol, ethyl valerate and water plus CO₂. **Journal of Chemical Engineering Thermodynamics**. 2017, 112, 240– 248.

VIEIRA, P. V. A. **Complexação de guaiacol com β -ciclodextrina para tratamento de alveolite seca: avaliação *in vitro* e *in vivo***. 2015. Tese (Mestrado em Odontologia) – Faculdade de odontologia da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/23/23147/tde-24052016-114506/publico/PatriciaVeronicaAulestiaVieraVersaoCorrigida.pdf>. Acesso: 01 out. 2023.

WANG, D.; LI, D.; LIU, Y.; LV, D.; YE, Y.; ZHU, S.; ZHANG, B. Study of a new complex method for extraction of phenolic compounds from bio-oils. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 132-138, 2014. Disponível em: [10.1016/j.seppur.2014.07.033](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.033).

WANG, S. **High-Efficiency Separation of Bio-Oil**. In: MATOVIC, Miodrag Darko (Ed.). *Biomass Now - Sustainable Growth and Use*. 2013. DOI: 10.5772/51423.

ZOLOTOV, Y. A.; KUZ'MIN, N. M.; PETRUKHIN, O. M.; SPIVAKOV, B. Y. A. Liquid-liquid extraction in inorganic analysis: current status and prospects. **Analytica Chimica Acta**, v. 180, p. 137-161, 1986. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(86\)80005-8](https://doi.org/10.1016/0003-2670(86)80005-8).

ANEXO 1 – Dados de viscosidade e temperatura

Viscosidade (cP)	σ (cP)	Torque (%)	σ (%)	Temperatura (°C)	σ (°C)	Viscosidade Cinemática (cS)	σ (cS)
4,600	0,005	30,70	0,05	30,00	0,05	4,110	0,005
4,590		30,60		30,10		4,100	
4,590		30,60		30,10		4,100	
4,590		30,60		30,10		4,100	
4,593		30,63		30,08		4,103	
3,340	0,018	22,30	0,13	40,10	0,10	2,980	0,013
3,330		22,20		40,30		2,970	
3,310		22,10		40,30		2,960	
3,300		22,00		40,30		2,950	
3,320		22,15		40,25		2,965	
2,550	0,014	17,00	0,10	50,10	0,05	2,280	0,014
2,530		16,90		50,20		2,260	
2,520		16,80		50,20		2,250	
2,520		16,80		50,20		2,250	
2,530		16,88		50,18		2,260	
2,020	0,005	13,50	0,05	60,10	0,06	1,800	<0,001
2,010		13,40		60,10		1,800	
2,010		13,40		60,20		1,800	
2,010		13,40		60,20		1,800	
2,013		13,43		60,15		1,800	
1,680	0,015	11,20	0,05	70,20	0,05	1,549	0,005
1,680		11,20		70,20		1,549	
1,660		11,20		70,20		1,531	
1,650		11,10		70,30		1,521	
1,668		11,18		70,23		1,538	

ANEXO 2 – Dados de temperatura e densidade

T (°C)	σ (°C)	ρ (g/cm ³)	σ (g/cm ³)
30,002		1,124	
30,002	0,000	1,124	0,000
30,002		1,124	
T (°C)		ρ (g/mL)	
39,997		1,114	
40,003	0,004	1,114	0,000
40,000		1,114	
T (°C)		ρ (g/mL)	
49,995		1,104	
50,000	0,004	1,104	0,000
49,998		1,104	
T (°C)		ρ (g/mL)	
59,998		1,094	
59,999	0,001	1,094	0,000
59,999		1,094	
T (°C)		ρ (g/mL)	
69,998		1,085	
70,000	0,001	1,085	0,000
69,999		1,085	

**ANEXO 3 – Dados do teste do teor de umidade da amostra de
guaiacol**

Massa de guaiacol (g)	σ (g)	Teor de umidade (%)	σ (%)
0,0879	0,009	0,1998	0,004
0,1010		0,2053	
0,094		0,203	