

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Parecer

Fernando Antonio Cabral (12)

Este exemplar corresponde a redação final da
Tese defendida por Fernando Antonio Cabral
e aprovada pela Comissão Julgadora em
25/10/93.

[Assinatura]

Uso de Equações de Estado Cúbicas para Estimativas
de Solubilidade de Óleos Essenciais e de Seus
Componentes em Dióxido de Carbono

Orientadora:

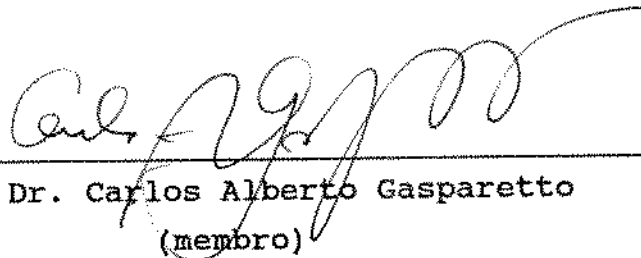
Prof^a Dr^a Maria Angela de Almeida Meireles

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do Título de
Doutor em Engenharia de Alimentos.

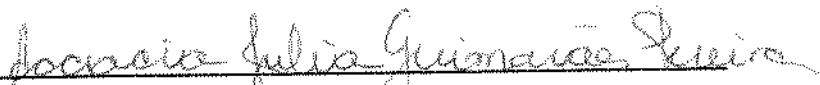
Campinas - SP - 1993

BANCA EXAMINADORA


Prof.^a Dr.^a Maria Angela de Almeida Meireles
(orientadora)

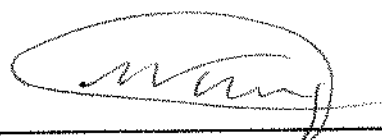

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(membro)


Prof. Dr. José Carlos Gubulin
(membro)


Prof.^a Dr.^a Accacia Júlia Guimarães Pereira
(membro)


Prof. Dr. Saul d'Avila
(membro)


Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart
(membro)


Prof. Dr. Satoshi Tobinaga
(membro)

Campinas, 25, de outubro de 1993

AGRADECIMENTOS

- A Prof^a Dr^a Maria Angela de Almeida Meireles, pela orientação no presente trabalho.
- Ao Eng^o Sidney R. de Souza Jr, pela colaboração em programas computacionais.
- Aos colegas de pós graduação: Lúcio Cardoso Filho e Sandra Regina S. Ferreira, pelo auxílio em discussões de assuntos pertinentes.
- A Prof^a Marilena Emmi Araujo (UFPA), pela colaboração na correção do texto.
- À Faculdade de Engenharia de Alimentos, que possibilitou o desenvolvimento da pesquisa.
- Aos professores e funcionários do DEA/FEA - UNICAMP, colegas de pós graduação e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.
- À FAPESP, pelo apoio financeiro em trabalhos correlatos.
- À ABIA, pela doação das cópias deste trabalho.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
NOMENCLATURA	x
RESUMO	xv
SUMMARY	xvii
 I - INTRODUÇÃO	 01
II - OBJETIVOS	02
III - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
1 - Aspectos gerais	03
2 - Extração de óleos essenciais em leito fixo	04
3 - Equações de estado	06
4 - Equações auxiliares	24
5 - Equilíbrio de fases	27
6 - Diagrama de fases e equações de estado	29
IV - METODOLOGIA DE CÁLCULOS.....	32
1 - Estimativa das propriedades críticas	32
2 - Estimativa do fator acêntrico (ω)	32
3 - Predição do equilíbrio de fases	33
4 - Ajuste dos parâmetros de interação binária.....	38
5 - Estimativa de η_{ij} entre componentes e dióxido de carbono, para equação de Peng-Robinson utilizando-se da técnica de contribuição de grupos	40
V - MODELAGEM MATEMÁTICA PARA UM EXTRATOR DE LEITO FIXO	41
VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
1 - Equilíbrio de fases	49
2 - Curvas de extração	81

VII - CONCLUSÕES	93
1 - Conclusões finais	93
2 - Sugestões para trabalhos futuros	95
VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	97
ANEXO A - Parâmetros <u>a</u> e <u>b</u> das equações de estado	108
ANEXO B - Solução analítica de equações de estado do tipo cúbica	110
ANEXO C - Coeficientes de fugacidade a partir de equações de estado	114
ANEXO D - Índice de grupos para estimativa de propriedades críticas	117
ANEXO E - Métodos SIMPLEX básico e SIMPLEX modificado.....	122
ANEXO F - Estimativas de propriedades críticas e fator acêntrico	127
ANEXO G - Dados de equilíbrio entre componentes de óleos essenciais e entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono.....	136
ANEXO H - Dados de pressão de vapor de componentes de óleos essenciais	145
ANEXO I - Correção empírica de parâmetros da equação de Peng-Robinson	156

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Teores de óleo essencial em condimentos e principais componentes (ROSENGARTEN, 1969).	04
Tabela 3.2 - Constantes para a equação (3.59).	25
Tabela 4.1 - Contribuição de grupos (Δi) para parâmetro de interação binária η_{ij} de componentes com CO_2 utilizando-se da equação de Peng-Robinson com $\xi_{ij}=0$	40
Tabela 6.1 - Propriedades críticas (T_c , P_c , V_c) e fator acêntrico (ω) de dióxido de carbono e valores estimados para componentes de óleos essenciais.	50
Tabela 6.2 Valores da função objetivo $S(\eta, \xi)$ em função dos parâmetros de interação binária nulos ou ajustados a pontos experimentais: soluto/soluto.	53
Tabela 6.3 Valores da função objetivo $S(\eta, \xi)$ em função dos parâmetros de interação binária nulos ou ajustados a pontos experimentais: soluto/solvente.	59
Tabela 6.4 - Valores de parâmetros de interação binária ajustados e desvios médios quadráticos. Obtidos quando a equação de Peng-Robinson foi empregada sem ou com correção de " $a(T)$ " que prediz corretamente a pressão de vapor dos solutos.	63
Tabela 6.5 - Parâmetros de interação binária ajustados e desvios médios quadráticos para os sistemas: CO_2 /limoneno e CO_2 /1,8-cineol a 323,2 K e $P < 97,5$ bar. Utilizando, todos os dados experimentais x^e , y^e (*) ou apenas os dados x^e (**) de MATOS et alii (1989) e a equação de Peng-Robinson sem ou com correção de " $a(T)$ " que prediz corretamente a pressão de vapor dos solutos.	68

Tabela 6.6 - Composição na fase vapor do equilíbrio ternário $\text{CO}_2(1)/\text{limoneno}(2)/\text{citral}(3)$ predita pelas equações de estado com parâmetros nulos e parâmetros ajustados (PR* e SRK*) comparada a valores experimentais. 71

Tabela 6.7 - Composição na fase vapor do equilíbrio ternário $\text{CO}_2(1)/\text{limoneno}(2)/\text{citral}(3)$ predita pelas equações de estado com parâmetros nulos e parâmetros ajustados (PR* e SRK*), comparada a valores experimentais. 72

Tabela 6.8 - Composição do sistema $\text{CO}_2/\text{óleo de limão}$ para o equilíbrio líquido-vapor. 74

Tabela 6.9 - Predição da composição na fase vapor para o equilíbrio de fases entre dióxido de carbono e óleo de limão. Comparação com dados experimentais gerados empregando-se a Tabela 6.8. PR e SRK: com parâmetros de interação nulos, PR*: com parâmetros ajustados para os componentes (2) e (3) e estimados para os componentes (3) e (4) e PR**: todos os parâmetros estimados. 75

Tabela 6.10 - Estimativa do parâmetro de interação binária η_{ij} com $\xi_{ij}=0$ para a equação de Peng-Robinson, entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono, estimados a partir do método de contribuição de grupos apresentado por CARLESON *et alii* (1991). 76

Tabela 6.11 - Composições adotadas para os óleos essenciais de cravo-da-índia e da pimenta-do-reino. 76

Tabela 6.12 - Valores de solubilidade experimental (Kg óleo/ Kg CO_2) para o óleo de cravo em $\text{CO}_2(1)$ comparada a valores preditos pela equação de Peng-Robinson, quando se considerou o óleo como constituído apenas de eugenol(2) e cariofileno(3), a 63,7 bar. . 77

Tabela 6.13 - Valores de solubilidade experimental (Kg óleo/ Kg CO_2) de óleo de cravo em $\text{CO}_2(1)$ comparada a valores preditos pela equação de Peng-Robinson com: (a) correção de "a(T)" para pressão de vapor e (b) correção de "a(T)" e "b(T)" para volumes molares.78

Tabela 6.14 - Composição na fase leve e solubilidade Y^* (Kg óleo/Kg CO_2) do equilíbrio de fases entre CO_2 e óleo essencial de pimenta-do-reino, calculadas pela equação de Peng-Robinson sem correção de "a(T)" e "b". Considerando o sistema: $CO_2(1)/\beta$ -cariofileno(2)/ β -felandreno(3)/ limoneno(4). 79

Tabela 6.15 - Equilíbrio de fases e solubilidade Y^* (Kg óleo/Kg CO_2) do óleo essencial de pimenta-do-reino, calculadas pela equação de Peng-Robinson com correção de "a(T)" e "b" para predição correta de volume molar de líquido e vapor saturados do solvente, considerando o sistema: $CO_2(1)/\beta$ -cariofileno(2)/ β -felandreno(3)/ limoneno(4). 80

Tabela 6.16 - Valores de solubilidade Y^* (Kg óleo/kg CO_2) do óleo essencial de pimenta-do-reino calculadas pela equação de Peng-Robinson sem e com correção de "a(T)" e "b(T)" para volumes e comparação a valores experimentais. 80

Tabela 6.17 - Composição do óleo de cravo na fase pesada em função da quantidade molar extraída e composição na fase leve, considerando o sistema $CO_2(1)/$ eugenol(2)/ β -cariofileno(3) a 25°C e 68,6 bar. 87

Tabela 6.18 - Composição do óleo de pimenta na fase pesada em função da quantidade molar extraída e composição na fase leve, considerando o sistema $CO_2(1) / \beta$ -cariofileno(2) / β -felandreno(3) / limoneno(4) a 18°C e 63,3 bar. 88

Tabela 6.19 - Solubilidade Y^* (Kg óleo/Kg CO_2) em função da variação na concentração de óleo no suporte sólido. 88

Tabela 6.20 - Perfil de concentração X/X_0 obtido por simulação no leito fixo, para a frente de fluido que sai do extrator após 30 minutos de extração. 90

Tabela 6.21 - Balanço de material para o óleo de pimenta e composição obtida por simulação para 30 minutos de extração em CO_2 , considerando o óleo constituído de β -cariofileno/ β -felandreno/ limoneno. 91

Tabela 6.22 - Composição em fração mássica dos componentes mais voláteis e menos voláteis, pela análise de cromatogramas. 92

Tabela G.1 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária (-) α -pineno(1) / (+)-limoneno(2) a 1,0132 bar (FARELO et alii, 1991). 136

Tabela G.2 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / s(-)-limoneno(2) a 1,0132 bar (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989). 136

Tabela G.3 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária (-) α -pineno(1) / 1,8-cineol(2) a 1,0132 bar (FARELO et alii, 1991). 137

Tabela G.4 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária (+)-limoneno(1) / 1,8-cineol(2) a 1,0132 bar (FARELO et alii, 1991). 137

Tabela G.5 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / β -pineno(2). (TUCKER & HAWKINS, 1954) ... 138

Tabela G.6 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / β -pineno(2) a 1.0133 bar (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989). 139

Tabela G.7 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / p-cimeno(2) a 1.0133 bar (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989). 139

Tabela G.8 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / limoneno(2) (MATOS et alii, 1989). 139

Tabela G.9 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / limoneno(2) (Di GIACOMO et alii, 1989). 140

Tabela G.10 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / 1,8 cineol(2) (MATOS et alii, 1989). 140

Tabela G.11 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária $\text{CO}_2(1)/\text{citral}(2)$ (Di GIACOMO et alii, 1989). 141

Tabela G.12 - Composição $y(2)$ na fase vapor do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias entre alguns componentes de óleos essenciais e CO_2 . Valores extraídos de gráficos apresentados por STAHL & GERARD (1985). 141

Tabela G.13 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura ternária $\text{CO}_2(1) / \text{limoneno}(2) / \text{citral}(3)$ (Di GIACOMO et alii, 1989). (*) base livre de solvente. 142

Tabela G.14 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura ternária $\text{CO}_2(1) / \text{limoneno}(2) / \text{citral}(3)$ (KALRA et alii, 1987). (*) base livre de solvente. 142

Tabela G.15 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para $\text{CO}_2(1) / \text{óleo de limão}(2)$ (KALRA et alii, 1987). 143

Tabela G.16 - Solubilidade de óleo essencial de cravo-da-índia em dióxido de carbono subcrítico a 64 ± 5 bar (GERMER, 1989). 144

Tabela G.17 - Solubilidade de óleo essencial de pimenta-do-reino em dióxido de carbono (FERREIRA et alii, 1993). 144

Tabela H.1 - Valores de pressão de vapor de componentes de óleos essenciais em função da temperatura (PERRY & CHILTON, 1986). 145

Tabela H.2 - Equações para pressão de vapor de alguns componentes de óleos essenciais. 145

Tabela H.3 - Dados de pressão de vapor para α -pineno (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989). 146

Tabela H.4 - Dados de pressão de vapor para α -pineno (HAWKINS & ARMSTRONG, 1954).	146
---	-----

Tabela H.5 - Dados de pressão de vapor para β -pineno (HAWKINS & ARMSTRONG, 1954).	146
--	-----

Tabela H.6 - Valores dos parâmetros m e c da equação de OTHMER et alii (1957) para pressão de vapor em (atm) de alguns componentes de óleos essenciais.	147
--	-----

Tabela H.7 - Pressão de vapor para água entre 0 a 200°C. .	147
--	-----

Tabela H.8 - Pressão de vapor para d-limoneno.	148
---	-----

Tabela H.9 - Pressão de vapor para 1,8-cineol.	149
---	-----

Tabela H.10 - Pressão de vapor para citral.	150
--	-----

Tabela H.11 - Pressão de vapor para carvone.	151
---	-----

Tabela H.12 - Pressão de vapor para eugenol.	152
---	-----

Tabela H.13 - Pressão de vapor para α -pineno.	153
--	-----

Tabela H.14 - Pressão de vapor para β -pineno.	154
---	-----

Tabela I.2.1 - Correção C(T) e D(T) dos parâmetros da equação de Peng-Robinson entre 273,15 < T(K) < 303,15. Valores calculados de fugacidades pela equação com parâmetros corrigidos e utilizando os volumes molares do líquido e vapor saturados e respectivos desvios da fugacidade do líquido em relação ao vapor.	159
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema representativo de um extrator de leito fixo e curvas típicas de extração com diferentes granulometrias do material sólido ($\phi_1 < \phi_2 < \phi_3$) para uma dada massa de sólidos. 04

Figura 3.2 - Representação esquemática do diagrama de fases líquido-vapor e isothermas para um componente puro. 29

Figura 3.3 - Representação de isothermas de uma mistura com composição fixa: (--) curva de instabilidade material, (—) curva de instabilidade mecânica, (1) ponto pseudocrítico para a mistura, (2) ponto crítico real para a mistura (LEVELT-SENGERS *et alii*, 1983). 31

Figura 4.1 - Representação esquemática da superfície de respostas (função objetivo S) em função de duas variáveis. 39

Figura 5.1 - Equivalência de perfis de concentração após redução do comprimento efetivo do leito. 44

Figura 6.1 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre componentes de óleos essenciais a 1,0132 bar. (°) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$ 51

Figura 6.2 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre α -pineno(1)/ β -pineno(2). (°) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$ 52

Figura 6.3 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. (° Δ) valores experimentais nas fases líquida e vapor, respectivamente e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$ 54

Figura 6.4 - Composição em fração molar de limoneno na fase vapor para o equilíbrio líquido-vapor entre $\text{CO}_2(1)/\text{limoneno}(2)$. (°) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j}=\xi_{1j}=0$ 55

Figura 6.5 - Composição em fração molar de citral na fase vapor para o equilíbrio líquido-vapor entre $\text{CO}_2(1)/\text{citral}(2)$. (°) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j}=\xi_{1j}=0$ 56

Figura 6.6 - Composição em fração molar de alguns componentes de óleos essenciais na fase vapor do equilíbrio líquido-vapor entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. (°) valores extraídos de gráficos apresentados por STAHL & GERARD (1985) e (--) valores preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j}=\xi_{1j}=0$ 57

Figura 6.7 - Composição em fração molar de 1,8-cineol na fase vapor do equilíbrio líquido-vapor entre $\text{CO}_2(1)/1,8\text{-cineol}(2)$. (°) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j}=\xi_{1j}=0$ 58

Figura 6.8 - Composição em fração molar de limoneno e carvone na fase vapor no equilíbrio líquido-vapor com CO_2 . Valores preditos pela equação de Peng-Robinson: (--) $\eta_{1j}=\xi_{1j}=0$, (—) η_{1j} e ξ_{1j} ajustados e (°) valores experimentais. 58

Figura 6.9 - Correção do parâmetro "a(T)" da equação de Peng-Robinson. Valores para o CO_2 e para alguns componentes de óleos essenciais. 62

Figura 6.10 - Comparação entre valores experimentais (°) e preditos (—) pela equação de Peng-Robinson com correção empírica do parâmetro "a(T)". (a) $\eta_{12}=-0,00113$, $\xi_{12}=0$, $C(T)=0.99957$ e equação (6.11) para limoneno e 1,8-cineol respectivamente, (b) $\eta_{12}=0,341$, $\xi_{12}=0$, $C(T)=1$ e $C(T)=0,978$ para CO_2 e cariofileno, respectivamente. 64

Figura 6.11 - (a) Fração molar na fase leve para o equilíbrio de fases entre $\text{CO}_2(1)$ e componentes(2) de óleos essenciais, (b) diagrama P-V-T para o solvente contendo uma isoterma supercrítica. 66

Figura 6.12 - Diagrama P-V-T para o CO_2 com: (—) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson.66

Figura 6.13 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. ($\circ$, Δ) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com parâmetros η_{1j} e ξ_{1j} ajustados a partir dos dados experimentais só da fase líquida. 69

Figura 6.14 - Diagrama P-V-T para o CO_2 com: (—) valores experimentais e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com parâmetros ajustados que predizem corretamente os volumes molares de líquidos e vapores saturados. 78

Figura 6.15 - Curvas de extração: (—) preditas pelo modelo com K_a e Y^* constantes, comparada a ($\circ$) valores experimentais. (a) cravo-da-índia, (b) pimenta-do-reino. 82

Figura 6.16 - Representação esquemática da variação de K_a em função de X , adotada como representativa do fenômeno. 83

Figura 6.17 - Curvas de extração: (--) preditas pelo modelo com $K_a=f(X)$ e Y^* constante, comparada a (—) curvas preditas pelo modelo com K_a e Y^* constantes e ($\circ$) valores experimentais. (a) cravo-da-índia, (b) pimenta-do-reino. 85

Figura 6.18 - Solubilidade do óleo de cravo e do óleo de pimenta em função da concentração de óleo no suporte sólido. ... 89

Figura E.1. - Diagrama esquemático de aplicação do método simplex básico com duas variáveis (#1, #2). 123

Figura E.2 - Exemplo ilustrativo de aplicação do método simplex modificado a duas variáveis. 125

NOMENCLATURA

$a \equiv a_{i,j} \equiv a(i,j)$	Parâmetro de atração intermolecular (EOS), $\text{bar} \cdot \text{cm}^6 / \text{g} \cdot \text{mol}^2$
$a(T)$	Parâmetro "a" em função da temperatura (EOS)
$a(T)^{\text{cor}}$	Parâmetro "a(T)" da equação de Peng-Robinson corrigido para prever corretamente pressões de vapor (EOS), equação (6.1)
$a(T)^{\text{PR}}$	Parâmetro "a(T)" da equação original de Peng-Robinson (EOS)
a_m	Parâmetro "a" para mistura de componentes (EOS)
$A = (a \cdot P) / (RT)^2$	Equação (3.13), adimensional
A	Energia livre de Helmholtz, equação (3.45)
$b \equiv b_{i,j} \equiv b(i,j)$	Parâmetro que representa o volume ocupado pelas moléculas (EOS), $\text{cm}^3 / \text{g} \cdot \text{mol}$
$b(T)$	Parâmetro "b" em função da temperatura (EOS)
b_m	Parâmetro "b" para mistura de componentes (EOS)
$B = (b \cdot P) / (RT)$	Equação (3.14), adimensional
$C(T) = a(T) / a(T)^{\text{PR}}$	Correção do parâmetro "a(T)" da equação de Peng-Robinson para predição correta da pressão de vapor, equação (6.1), ou para predição correta de volumes molares de líquidos e vapores saturados equação (I.2.8), adimensional
$D(T) = b(T) / b^{\text{PR}}$	Correção do parâmetro "b" da equação de Peng-Robinson para predição correta de volumes molares de líquidos e vapores saturados, equação (I.2.9), adimensional
ECN	Número de carbonos efetivos
f_c	Função definida pela equação (3.39), $\text{cm}^3 / \text{g} \cdot \text{mol}$
f_i	Fugacidade do componente (i), bar
f_i^L, f_i^V	Fugacidades do componente (i) nas fases pesada e leve
$f(T) = \log_{10} P_w^V$	Equação (6.2)
g^E	Excesso da energia livre de Gibbs

g_{∞}^E	Excesso da energia livre de Gibbs à infinita diluição
h	Posição axial no leito fixo, m
H	Comprimento total do leito fixo, m
$k = dz/dt$	Taxa de deslocamento do perfil de concentração (leito fixo), adimensional
k	Constante de Boltzman, equação (3.45)
km	Constantes específicas de componentes, função do fator acêntrico, equações (3.24) e (3.34), adimensional
Ka	Coefficiente volumétrico e transferência de massa (leito fixo), $\text{Kg CO}_2/(\text{m}^3.\text{s})$
Ka^{∞}	Coefficiente volumétrico de transferência de massa "Ka" definido pela equação (6.18), $\text{Kg CO}_2/(\text{m}^3.\text{s})$
$K_i = K(i) = y_i/x_i$	Coefficiente de distribuição, equação (4.7)
$\dot{m}$	Vazão mássica de solvente (leito fixo), $\text{Kg CO}_2/\text{s}$
$m(t)$	Massa total de solvente que sai do extrator em função do tempo (leito fixo), Kg
$m_s(t)$	Massa total de óleo extraída em função do tempo (leito fixo), Kg
M	Massa molecular
n_t, n_p, n_v	Índice de temperatura, pressão e volume de um grupo em uma molécula
N_t, N_p, N_v	Índice de temperatura, pressão e volume de uma molécula
P	Pressão, bar
P_c	Pressão crítica, bar
$P_r = P/P_c$	Pressão reduzida
$P_r^{sat} = P^v/P_c$	Pressão de vapor reduzida, adimensional
P_R	Contribuição repulsiva para pressão (EOS), equação (3.7)
P_A	Contribuição atrativa para pressão (EOS), equação (3.7)

p^V	Pressão de vapor, bar
p_W^V	Pressão de vapor da água, equação (6.3), Pa
p_b	Pressão de vapor do ponto de ebulição normal, bar
q	Função de partição por molécula (EOS)
Q	Função de partição (EOS)
R	Constante dos gases
$S = S(\eta_{ij}, \xi_{ij})$	Função objetivo, adimensional
t	Tempo
t^M	Tempo máximo de extração (leito fixo), s
t^t	Tempo definido pela equação (6.20), s
$t' = t - Z$	Definição (leito fixo), s
t^*	Tempo para esgotamento de soluto na fase sólida, na posição inicial do leito fixo, equação (5.18)
T	Temperatura, K
T_c	Temperatura crítica, K
T_b	Temperatura do ponto de ebulição normal, K
$Tr = T/T_c$	Temperatura reduzida, adimensional
U	Velocidade superficial do solvente (leito fixo), m/s
$\bar{V}_i$	Volume parcial molar do componente (i), $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
v^d	Volume molar do gás ideal, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
v_m	Volume molar de uma mistura de componentes, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
v	Volume molar, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
v_f	Volume molar de líquidos saturados, equação (3.68)
v_c	Volume crítico, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
v^v	Volume molar de vapor saturado, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
v^L	Volume molar de líquido saturado, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$
$\%w^*$	Porcentagem em massa, em base livre de solvente

$x_i = x(i)$	Fração molar do componente (i) na fase pesada, adimensional
$x^c(i)$	Fração molar calculada do componente (i) na fase pesada, adimensional
$x^e(i)$	Fração molar experimental do componente (i) na fase pesada, adimensional
$x_i^* = x^*(i)$	Fração molar do componente (i) na fase pesada em base livre de solvente, adimensional
$X = X(Z, t)$	Concentração de soluto no sólido, Kg soluto/Kg sólidos
X_o	Concentração (X) inicial de soluto no sólido
X^m	Concentração residual de óleo essencial na matriz sólida (óleo não extraível), Kg óleo/Kg sólidos
X^t	Concentração de soluto na fase sólida, na qual começa ocorrer falhas na camada superficial de óleo
$y_i = y(i)$	Fração molar do componente (i) na fase leve
$y^c(i)$	Fração molar calculada do componente (i) na fase leve, adimensional
$y^e(i)$	Fração molar experimental do componente (i) na fase leve, adimensional
$Y = Y(Z, t)$	Concentração de soluto na fase solvente (Kg soluto/Kg solvente)
Y^*	Solubilidade (leito fixo), Kg soluto/ Kg solvente
Y_o^*	Solubilidade inicial do óleo (leito fixo)
$Z = ch/U$	Definição (leito fixo), s
$Z = PV/RT$	Fator de compressibilidade (EOS), adimensional
$Z_c = P_c.V_c/RT_c$	Fator (Z) no ponto crítico, adimensional
Z_{hs}	Fator (Z) da equação de Carnahan e Starling, equação (3.43)
Z_{rep}	Fator de compressibilidade (Z) para repulsão
Z_{RA}	Constante da equação de Rackett modificada (equação 3.70), adimensional

$Z_s = cH/U$	Z na posição final do extrator (leito fixo)
EOS	Equação de estado
vdW	van der Waals EOS
RK	Redlich-Kwong EOS
S-RK	Soave-RK EOS
PR	Peng-Robinson EOS
PT	Patel-Teja EOS
PHCT	<i>Perturbed-hard-chain theory</i>
COR	<i>Chain-of-rotators</i> EOS
CCOR	<i>Cubic chain-of-rotators</i> EOS
BACK	Boublik-Alder-Chen-Kreglewski EOS
CORGC	<i>Chain-of-rotators contribution</i> EOS

Símbolos gregos:

$\alpha = \alpha(T_r, \omega)$	Fator de correção do parâmetro "a" com a temperatura, adimensional
ε	Porosidade no leito fixo, adimensional
Δi	Contribuição de grupos, para o parâmetro de interação binária η_{ij} com $\xi_{ij}=0$, equação (4.17)
$\phi_i, \phi_{mix}, \phi_i^0$	Coefficientes de fugacidade: componente i em solução, mistura de componentes e componente i puro, adimensional
$\eta_{ij} = \eta(i, j)$	Parâmetro de interação binária entre moléculas "i" e "j" (EOS)
Λ	Comprimento de onda de "de Broglie", equação (3.48)
μ_i	Potencial químico do componente "i"
ρ	Densidade da fase solvente (leito fixo), Kg/m^3
ρ_s	Densidade da fase sólida (leito fixo), Kg/m^3
$\xi_{ij} = \xi(i, j)$	Parâmetro de interação binária entre moléculas "i" e "j" (EOS), adimensional
ω	Fator acêntrico, adimensional

RESUMO

Foi desenvolvida uma metodologia para a estimativa da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono líquido e supercrítico, empregando uma única equação de estado para representar as fases fluidas no equilíbrio. Quatro equações de estado (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave e Peng-Robinson) foram testadas. Foi estudada a modelagem matemática dos perfis de concentração e das curvas de extração para o processo de obtenção de óleos essenciais em leito fixo. Foi obtida uma solução analítica para a modelagem no extrator para o caso específico em que a solubilidade " y^* " e o coeficiente volumétrico de transferência de massa " K_a " podem ser considerados independentes da concentração de óleo no suporte sólido. Para casos diferentes deste, empregou-se a solução numérica para o balanço de massa.

Dados de equilíbrio binário entre componentes de óleos essenciais e entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono foram coletados na literatura. Propriedades críticas e fator acêntrico de componentes de óleos essenciais foram estimados empregando-se a técnica de contribuição de grupos. Valores experimentais destas propriedades foram utilizados para o CO_2 . Dois programas computacionais foram desenvolvidos, um para cálculo do equilíbrio de fases denominado "ELV" e outro para ajuste de parâmetros de interação binária denominado "Ajuste_Parâmetros".

Os resultados mostraram que as equações de estado de Soave e de Peng-Robinson são adequadas para o cálculo do equilíbrio de fases entre CO_2 líquido e supercrítico e componentes de óleos essenciais, enquanto que as equações de van der Waals e de Redlich-Kwong são inadequadas. Utilizou-se da equação de Peng-Robinson para simulação do equilíbrio de fases.

A equação de Peng-Robinson predisse a ordem de grandeza da solubilidade de componentes de óleos essenciais em CO_2 , quando se utilizou parâmetros de interação nulos ou ajustados. As condições de temperatura e pressão em que os valores preditos foram piores, situaram-se na região próxima ao ponto crítico do solvente, na qual a equação de Peng-Robinson é pior para a predição de propriedades P-V-T. As estimativas da solubilidade de óleos essenciais foram obtidas, considerando o óleo constituído apenas pelos componentes presentes em maior quantidade.

A modelagem considerando a solubilidade do óleo em CO_2 e o coeficiente volumétrico de transferência de massa constantes, foi razoavelmente eficiente para descrever o processo de extração para óleo de cravo, porém ineficiente para descrever o processo para o óleo de pimenta. É importante na modelagem, o conhecimento da composição inicial dos óleos essenciais presentes no material sólido (especiarias).

S U M M A R Y

The estimation of the solubility of essential oils in subcritical and supercritical carbon dioxide was studied employing cubic equations of state to represent the fluid phases. Four equations were tested (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave, and Peng-Robinson). The mathematical modelling of the mass transfer kinetics was also studied for the fixed bed extraction process. An analytical solution for the mass transfer equations was obtained for the situation where " Y^* " the solubility, and " K_a ", the volumetric overall mass transfer coefficient were considered constants. For the situations where " K_a " and/or Y^* varies with composition the mass transfer equations were numerically solved.

Binary equilibrium data for the systems essential oil components/carbon dioxide were collected from literature. Critical properties and accentric factors were estimated using the group contribution technique. For the carbon dioxide experimental values of the critical properties were used. Two computer programs were developed, one for the phase equilibria calculations which was called "ELV", and the other one called "Ajuste_Parameter" was developed to adjust binary interactions parameters.

The results show that the Soave and Peng-Robinson equations are suitable for the phase equilibria calculations for the systems CO_2 and essential oil components, whereas the van der Waals and Redlich-Kwong equations are not suitable for these calculations. For the simulation of the phase equilibria, the Peng-Robinson equation was used.

The solubilities calculated by the Peng-Robinson equation using null or adjusted binary interaction parameters were within the same order of magnitude of the experimental values. The worse predicted values were near the critical region of the solvent. In this region the Peng-Robinson is not very good. The solubilities were estimated considering only the major components of the essential oil.

The kinetics modelling of the system for constant solubility and overall mass transfer coefficient described well the clove essential oil extraction, but did not described the black pepper oil extraction process. The knowledge of the correct oil composition is important for this modelling.

I. INTRODUÇÃO

Óleos essenciais são comumente obtidos por extração com solventes orgânicos ou extração por arraste de vapor e, ultimamente, vem crescendo o interesse da extração a altas pressões. No caso específico de óleos essenciais para fins alimentícios, o dióxido de carbono a alta pressão, é o solvente mais adequado, devido às suas características: solvente inerte, atóxico e facilmente separável do produto. Apresenta ainda temperatura crítica baixa (31°C), possibilitando a utilização de temperaturas amenas na extração de componentes termolábeis.

A extração a alta pressão pode ser conduzida em um extrator de leito fixo, constituído de material sólido (especiarias) contendo o óleo a ser extraído, triturado em granulometria apropriada, no qual se faz escoar o solvente. Neste tipo de extração, formam-se normalmente duas fases fluidas: fase aderida aos sólidos e fase em escoamento. O desempenho da extração é caracterizado pelos fenômenos de transferência de massa e pela solubilidade do óleo essencial no solvente, que é função das variáveis de processo (temperatura, pressão e vazão de solvente).

A obtenção experimental de valores de solubilidade $Y^*(T,P)$ mais adequados ao processo, exige um grande número de experimentos para que se estabeleça o comportamento da solubilidade em função das variáveis (T, P) . Fica interessante, então, desenvolver uma metodologia que possa prever o equilíbrio de fases, empregando-se um mínimo de informações experimentais sobre os componentes que compõem a mistura.

O equilíbrio de fases é tradicionalmente resolvido de duas formas: a) tratamento distinto das fases líquida e vapor, utilizando-se de uma equação de estado para a fase vapor e correlações para o coeficiente de atividade que consideram a não idealidade na fase líquida (método γ - ϕ). b) uma única equação de estado para representar todas as fases fluidas.

O método γ - ϕ tem sido aplicado a uma grande variedade de misturas e é preciso a pressões baixas ou moderadas (ao redor da pressão atmosférica). Aplicação deste método em sistemas a altas pressões contendo componentes supercríticos é impossível se não se admitir estados de referência hipotéticos. Por outro lado, do ponto de vista termodinâmico, o método utilizando uma única equação de

estado requer um tratamento mais simples, pois pode representar propriedades de ambas as fases por uma única equação, além disso não exige restrições nas faixas de temperatura e pressão.

Quando se utiliza de uma única equação de estado na determinação do equilíbrio de fases, informações sobre propriedades físicas dos componentes puros e dados de equilíbrio de fases dos pares de componentes de interesse, são necessárias. As equações de estado do tipo de van der Waals, mais simples, exigem propriedades críticas dos componentes puros e dados de equilíbrio de fases experimentais da permuta de pares de componentes que compoem a mistura. Já as equações de estado mais complexas, exigem além destas propriedades, dados P-V-T experimentais da curva de saturação (envelope de fases) dos componentes puros.

Estrutura molecular, peso molecular e temperatura do ponto de ebulição normal de componentes de óleos essenciais são propriedades encontradas na literatura, mas valores de pressão de vapor são escassos e volumes molares de líquidos ou vapores saturados são inexistentes.

Nesse sentido, o método que utiliza uma única equação de estado, tais como (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-RK e Peng-Robinson), na predição do equilíbrio de fases envolvendo óleos essenciais é o mais apropriado. Como os componentes de óleos essenciais são substâncias termolábeis, não são disponíveis suas propriedades críticas, que portanto, devem ser estimadas.

II. OBJETIVOS

- a) Verificar a possibilidade de estimar valores da solubilidade de óleos essenciais em dióxido de carbono, considerando apenas os componentes principais do óleo.
- b) Predição do equilíbrio de fases entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono, empregando-se uma única equação de estado do tipo cúbica na representação das fases fluidas.

- c) Obtenção de parâmetros de interação binária (η_{ij} e ξ_{ij}), a partir do ajuste do modelo termodinâmico a dados experimentais de equilíbrio de fases de misturas binárias.
- d) Apresentar solução analítica da modelagem matemática para o extrator de leito fixo, aplicando-a em situações reais mostradas na literatura. Analisar estas curvas de extração.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Aspectos Gerais

Há muito tempo descobriu-se que os princípios ativos dos odores podiam ser separados como óleos voláteis por aquecimento ou por arraste com vapor e deu-se a estes o nome de "óleos essenciais". Posteriormente, ampliou-se esta classificação para caracterizar, de forma genérica, os compostos obtidos por processos de extração. Uma classificação geral dos tipos de componentes químicos presentes nos óleos essenciais pode ser subdividida em: 1) terpenos - hidrocarbonetos de fórmula geral $(C_5H_8)_n$, derivados oxigenados dos terpenos, 3) compostos aromáticos tendo uma estrutura benzênica e 4) compostos contendo nitrogênio e/ou enxofre (FUNDAÇÃO CARGILL, 1986).

Observou-se, quimicamente, que as frações mais voláteis de muitos óleos essenciais tinham a fórmula $C_{10}H_{16}$ a que se deu o nome de terpenos. Mais tarde foram incluídos os seus derivados oxigenados, classificando ambas as formas como terpenóides (GROS et alii, 1985). Apesar de serem quantitativamente significantes na composição de muitos óleos essenciais, os hidrocarbonetos terpênicos possuem pouco valor odorizante e saborizante, relativamente a seus derivados oxigenados.

A composição típica e o componente principal de óleos essenciais de condimentos podem ser vistos, como ilustração, na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Teores de óleo essencial em condimentos e principais componentes (ROSENGARTEN, 1969).

condimento	% de óleo	principal componente
cravo	14 - 24	Eugenol
canela	0,5 - 2	aldeído cinâmico
erva-doce	2 - 3	anetol
menta	0,3	carvone
pimenta do reino	1 - 2,4	piperina
baunilha	1,5 - 2	vanilina
hortelã	0,1 - 0,8	mentol

2. Extração de óleos essenciais em leito fixo

A Figura 3.1, mostra de forma esquemática um extrator de leito fixo fixo, empacotado com material sólido contendo o soluto a ser extraído e curvas típicas de extração.

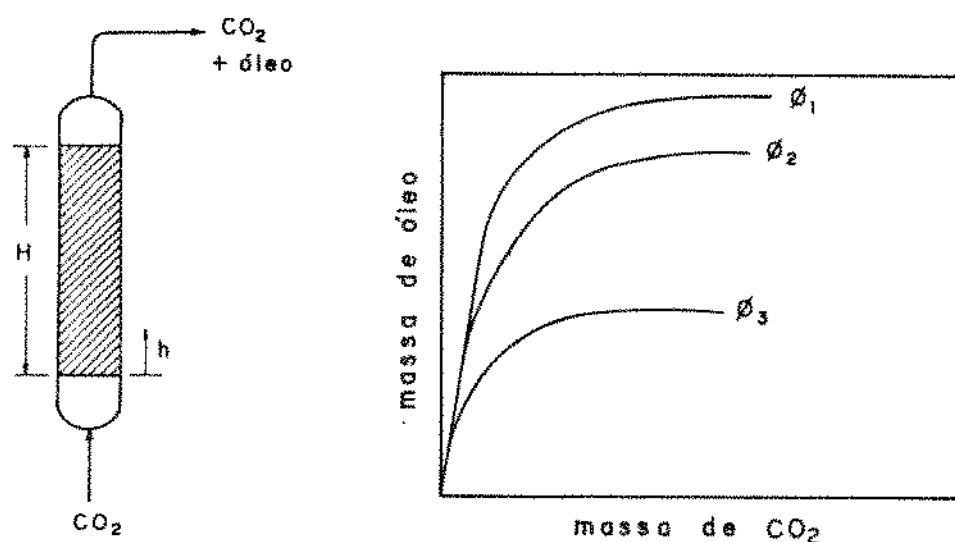


Figura 3.1 Esquema representativo de um extrator de leito fixo e curvas típicas de extração com diferentes granulometrias do material sólido ($\phi_1 < \phi_2 < \phi_3$) para uma dada massa de sólidos.

Curvas típicas de extração com CO_2 a alta pressão, massa de óleo em função do tempo ou da massa de solvente na saída do extrator, para uma condição fixa de temperatura, pressão e vazão do solvente e para diferentes granulometrias do material sólido, são observadas experimentalmente como as curvas mostradas esquematicamente na Figura 3.1. EGGERS et alii (1985), GERMER & MEIRELES PETENATE (1988) e GERMER (1989), mostram que o rendimento total de extração é fortemente dependente da granulometria do material sólido, evidenciando que apenas a fração de óleo contida na parte superficial das partículas é extraível e ainda que a extração é caracterizada pela transferência de massa por convecção entre a superfície do material sólido e a fase solvente, podendo-se desprezar o transporte por difusão do interior das partículas sólidas para sua superfície.

As curvas de extração, mostram no início, uma taxa de extração constante, cujo valor é dependente da temperatura e pressão mas independente da granulometria. Nesta etapa, a concentração do óleo na fase solvente (massa óleo/massa solvente) representa a solubilidade (Y^*) do óleo no solvente, ou seja, concentração e composição do óleo na fase solvente em equilíbrio com a fase fluida aderida aos sólidos.

Aplicando-se um balanço de massa em um elemento de volume do leito fixo, com as considerações: a) escoamento pistonar (tubular ideal), b) transferência de massa exclusivamente por convecção entre a superfície das partículas sólidas e a fase solvente, c) temperatura, pressão e vazão do solvente constantes e d) uma relação de equilíbrio $Y^*=f(X)$, representando a concentração de equilíbrio, na superfície da matriz sólida, as seguintes relações podem ser obtidas (BULLEY et alii, 1984):

Para fase solvente

$$\epsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial Y}{\partial h} = K_a \cdot (Y^* - Y) \quad 0 < h < H \text{ e } t > \epsilon h/U \quad (3.1)$$

Para fase sólida

$$(1 - \epsilon) \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = - K_a \cdot (Y^* - Y) \quad 0 < h < H \text{ e } t > \epsilon h/U \quad (3.2)$$

onde: Y = Concentração de soluto na fase solvente (soluto/solvente)
 X = Concentração de soluto na fase sólida (soluto/sólidos)
 ϵ, ρ, ρ_s = Porosidade do leito, densidade nas fases solvente e sólida respectivamente.
 K_a = Coeficiente volumétrico de transferência de massa.
 U = Velocidade superficial do solvente.
 h = Posição no leito.

Para um material sólido inicialmente homogêneo com solvente entrando puro no extrator, as condições de contorno e inicial serão:

$$Y = 0 \quad \text{para } h=0 \text{ e } t \geq 0 \quad (3.3)$$

$$X = X_0 \quad \text{para } 0 \leq h \leq H \text{ e } t \leq \epsilon h/U \quad (3.4)$$

Na modelagem da extração de óleo vegetal de colza e extração de óleo essencial de cravo-da-índia em extrator de leito fixo, LEE et alii (1986) e GERMER (1989), respectivamente, resolveram numericamente as equações (3.1) e (3.2) usando o "método das características" (ACRIVOS, 1956). Consideraram que o óleo era um pseudo componente puro (Y^* constante) e obtiveram boa representação das curvas de extração, empregando um coeficiente de transferência de massa " K_a " constante e ajustado aos valores experimentais.

3. Equações de Estado

A equação dos gases ideais, que inter-relaciona propriedades P - V - T , na forma:

$$P = RT/V \quad \text{ou} \quad Z = PV/RT = 1 \quad (3.5)$$

é amplamente utilizada em muitas situações práticas, entretanto, sua aplicabilidade se restringe exclusivamente a gases e em condições tais, que as interações intermoleculares possam ser desprezadas.

O desenvolvimento de equações de estado para fluidos reais tem em geral seguido três tipos de abordagens: a) equações de estado do tipo de van der Waals, b) equações do tipo do virial e c) equações que utilizam a teoria dos estados correspondentes. A equação do virial tem sido frequentemente utilizada na forma truncada no

segundo coeficiente virial. A forma dessa equação tem inspirado o desenvolvimento de equações empíricas, tais como as de: BEATTIE & BRIDGEMAN (1927), BENEDICT-WEBB-RUBIN (1940) e a equação BWR modificada de COX et alii (1971) e de STARLING & HAN (1972) que são os exemplos mais populares deste tipo de equação. Já nas equações que empregam a teoria dos estados correspondentes, as propriedades de um fluido de interesse são obtidas a partir de um fluido de referência que deve ser bem descrito por alguma equação de estado (ANDERKO, 1990; KUMAR & STARLING, 1982).

As equações empíricas do tipo do virial são muito eficientes para cálculo de propriedades P-V-T de componentes puros, visto que os parâmetros da equação são obtidos a partir do ajuste a pontos experimentais. Porém quando aplicada a mistura de componentes, nem sempre é satisfatória, já que a regra de mistura é aplicada a parâmetros sem significado físico.

As equações que empregam a teoria dos estados correspondentes são eficientes quando o fluido de interesse é similar ao fluido de referência. Os cálculos utilizando este método são melhores para hidrocarbonetos de baixo peso molecular, que são similares à substância de referência (metano). A precisão decresce quando a dimensão, forma e polaridade dos componentes de interesse são significativamente diferentes da substância de referência. Este método não é recomendado para componentes altamente polares ou com componentes que se associam.

Nas duas últimas décadas, grande atenção tem sido dada às equações semi-empíricas do tipo de van der Waals. Em 1873, van der Waals dá a primeira grande contribuição às equações de estado, introduzindo duas correções (repulsão e atração) para o gás ideal, desprezando todavia os efeitos de rotação e vibração das moléculas, apresenta a primeira equação de estado:

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.6)$$

que qualitativamente admite as fases líquida e vapor, introduzindo dois parâmetros a e b , relacionados à força de atração intermolecular e volume das moléculas, respectivamente.

A pressão na equação (3.6) pode ser representada por um termo de natureza repulsiva (P_R) e outro de natureza atrativa (P_A)

$$P = P_R + P_A \quad (3.7)$$

Os parâmetros "a" e "b" da equação (3.6) foram originalmente admitidos como independentes da temperatura e relacionados às propriedades críticas,

$$a = (27 \cdot R^2 \cdot T_c^2) / (64 P_c) \quad (3.8)$$

$$b = (R \cdot T_c) / (8 P_c) \quad (3.9)$$

sendo obtidos a partir dos critérios de equilíbrio e estabilidade no ponto crítico:

$$\frac{\partial P}{\partial V} \bigg|_{T_c, P_c} = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \bigg|_{T_c, P_c} = 0 \quad (3.11)$$

A equação de estado preve um valor universal (independente dos fluidos) para o fator de compressibilidade no ponto crítico ($Z_c=3/8$). A equação (3.6) também pode ser reescrita em termos do fator de compressibilidade "Z", na forma cúbica, como:

$$Z^3 - (B+1) \cdot Z^2 + A \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad (3.12)$$

$$\text{onde: } A = (a \cdot P) / (R \cdot T)^2 \quad (3.13)$$

$$B = (b \cdot P) / (R \cdot T) \quad (3.14)$$

$$Z = (P \cdot V) / (R \cdot T) \quad (3.15)$$

Apesar desta historicamente importante equação, predizer as fases líquida e gasosa, grandes desvios são observados entre valores de propriedades P-V-T calculadas e experimentais, exceto em alguns casos particulares.

REDLICH & KWONG (1949) desenvolveram a primeira equação de estado (RK) cúbica com dois parâmetros e do tipo de van der Waals, a qual obteve ampla aceitação para cálculos de fugacidades de fluidos apolares. A equação, escrita na forma:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{T^{1/2} \cdot V(V+b)} \quad (3.16)$$

$$\text{onde: } a = 0,42748 (R^2 \cdot T_c^{2,5}) / P_c \quad (3.17)$$

$$b = 0,0867 \cdot (R \cdot T_c) / P_c \quad (3.18)$$

$$Z_c = 1/3$$

foi proposta para satisfazer as condições de contorno nos limites de alta e baixa densidades. A baixas densidades a equação fornece um segundo coeficiente virial razoável. A densidades elevadas fez-se $b = 0,26 \cdot V_c$, onde se tem notado que o volume reduzido é aproximadamente 0,26. Introduziu-se também a dependência da temperatura no termo que representa a contribuição atrativa.

De forma geral, como a dependência do termo de contribuição atrativa com a temperatura é essencial para reproduzir valores experimentais de pressão de vapor, surgiram nesse sentido, novas equações de estado do tipo cúbicas melhoradas, fazendo-se $a = f(T)$, sendo que as de SOAVE (1972) e de PENG & ROBINSON (1976) foram as equações cúbicas com dois parâmetros mais difundidas.

SOAVE (1972), modificou o termo $a/T^{1/2}$ da equação (RK), reescrevendo-o em forma mais geral como $a(T)$. Fez com que a equação predissesse a pressão de vapor de substâncias apolares para $T=0,7 \cdot T_c$, com o intuito de correlacionar este parâmetro com a temperatura e com o fator acêntrico (ω). A equação cúbica com dois parâmetros (S-RK) foi escrita de forma análoga a (RK), como:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V+b)} \quad (3.19)$$

$$\text{onde: } a(T_c) = 0,42747 \cdot (R^2 \cdot T_c^2) / P_c \quad (3.20)$$

$$b = 0,08664 \cdot (R \cdot T_c) / P_c \quad (3.21)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.22)$$

$$Z_c = 1/3$$

$\alpha(T_r, \omega)$ = função da temperatura e fator acêntrico, com valor unitário para $T=T_c$.

A função $\alpha(\text{Tr}, \omega)$ foi escrita em função da temperatura reduzida, como:

$$\alpha^{1/2} = 1 + km \cdot (1 - \text{Tr}^{1/2}) \quad (3.23)$$

onde km é uma constante específica para cada substância. Para fluidos apolares, os valores de km puderam ser correlacionados ao fator acêntrico (ω), pela expressão:

$$km = 0,480 + 1,574 \cdot \omega - 0,176 \cdot \omega^2 \quad (3.24)$$

Quando estas equações são aplicadas a misturas, adota-se geralmente a mistura resultante como sendo um pseudo componente puro à mesma temperatura e pressão do sistema, como inicialmente sugerido por van der Waals em 1890. As constantes características da mistura são obtidas a partir de uma regra de mistura clássica relacionada às constantes dos componentes puros, na forma:

$$a_m = \sum_i \sum_j a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (3.25)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j \quad (3.26)$$

$$a_{ij} = (1 - \eta_{ij}) \cdot (a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \quad (3.27)$$

$$b_{ij} = (1 - \xi_{ij}) \cdot (b_{ii} + b_{jj})/2 \quad (3.28)$$

Os parâmetros de interação binária η_{ij} e ξ_{ij} são obtidos pelo ajuste da equação a dados experimentais de equilíbrio binário de todos os pares de componentes da mistura, normalmente adota-se $\xi_{ij}=0$, ajustando-se apenas η_{ij} .

As equações cúbicas com dois parâmetros mostram-se eficientes para descrever o equilíbrio de fases entre componentes apolares e predizem satisfatoriamente bem pressões de vapor de componentes puros. Falham entretanto nas proximidades do ponto crítico, visto que não predizem corretamente o ponto crítico.

PENG & ROBINSON (1976) argumentaram que as equações (RK) e (S-RK) admitem um fator de compressibilidade no ponto crítico ($Z_c=1/3$) de valor muito elevado, comparativamente a valores

normalmente observados na prática. Com isto sugerem uma mudança na forma do termo de atração da equação, de tal sorte que o valor de Z_c predito pela equação seja ($Z_c=0,307$), no mais, mantém as mesmas características da equação de Soave (S-RK). A equação (PR) foi escrita na forma:

$$P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (3.26)$$

$$\text{onde: } a(T_c) = 0,45724 \cdot (R^2 T_c^2) / P_c \quad (3.29)$$

$$b = 0,07780 \cdot R.T_c / P_c \quad (3.30)$$

$$a(T) = a(T_c) \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (3.31)$$

$$\alpha^{1/2} = 1 + km \cdot (1 - T_r^{1/2}) \quad (3.32)$$

$$km = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (3.33)$$

$$Z_c = 0,307$$

HARMENS (1977), seguindo o mesmo caminho, modificou o termo atrativo da equação de van der Waals, obtendo $Z_c = 0,286$. MATHIAS & COPEMAN (1983), propuseram uma modificação do termo $\alpha(T_r, \omega)$ da equação (PR) para correlacionar pressão de vapor de substâncias altamente polares, tais como água e metanol. STRYJEK & VERA (1986a, b), de forma análoga, propuseram expressões para $\alpha(T_r, \omega)$ sobre a equação de Peng-Robinson denominando-as de PRSV e PRSV2.

As equações de Peng-Robinson e Soave são amplamente utilizadas para predição do equilíbrio líquido-vapor de mistura de componentes apolares, todavia a predição de propriedades tais como densidades de líquidos são relativamente pobres e os piores valores são encontrados principalmente para líquidos próximos ao ponto crítico, pois as equações contêm apenas dois parâmetros e no ponto crítico um fator de compressibilidade universal.

Devido a deficiências teóricas, uma equação de estado semi-empírica com dois parâmetros não tem flexibilidade para satisfazer concomitantemente a igualdade de fugacidades e o cálculo correto de volumes molares em ambas as fases coexistentes, satisfazendo em qualquer situação um sistema de equações do tipo:

$$\begin{cases} P = f(V^L, T, a, b) = f(V^V, T, a, b) \\ f_{sat}^L(V^V, T, a, b) = f_{sat}^V(V^L, T, a, b) \end{cases}$$

FULLER (1976), MARTIN (1979), SCHMIDT & WENZEL (1980) e PATEL & TEJA (1982) introduziram um terceiro parâmetro nas equações de estado, com o intuito de fazer com que estas ficassem mais flexíveis na previsão de todas as propriedades termodinâmicas.

PATEL & TEJA (1982) propuseram a equação de estado (PT), que engloba as equações de Peng-Robinson (PR) e a de Soave (S-RK), introduzindo dois parâmetros (ζ_c e F) para cada substância, onde $\zeta_c = (P_c \cdot V_c) / (R \cdot T_c)$ é um parâmetro ajustável e não necessariamente coincidente com o valor de Z_c experimental. Com isto a equação satisfaz a igualdade de fugacidades na curva de saturação de forma análoga as equações PR e S-RK e minimizam os desvios dos valores experimentais da densidade de líquidos saturados. A equação (PT) resultante ficou escrita na forma:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + C(V-b)} \quad (3.35)$$

Esta equação reduz-se a equação (S-RK) com $C=0$ e à de (PR) quando $C=b$. SOAVE (1990) apresenta uma equação de estado de quarta ordem que engloba as equações anteriores (S-RK, PR e PT). Entretanto, estes modelos obtêm modestas melhoras nos valores de densidades e quando assumem um valor para o terceiro parâmetro que calcula corretamente o ponto crítico, os valores preditos para as densidade de líquidos se tornam pobres. É evidente que a deficiência teórica destes modelos impede a predição simultânea de todas as propriedades termodinâmicas. Além disto, próximo ao ponto crítico do componente puro, a natureza assimétrica do "envelope de fases" necessita de uma equação não analítica para uma representação precisa (SENGERS & LEVELT-SENGERS, 1986).

Um método simples e eficiente para cálculo de volumes molares, é o que usa o conceito do "volume trasladado". Foi proposto inicialmente por MARTIN (1979) e elaborado posteriormente por PÉNELOUX & RAUZY (1982) (ANDERKO, 1990). MATHIAS *et alii* (1989), utilizando-se deste conceito, introduziram um termo empírico simples

para corrigir o volume molar de líquidos preditos pela equação de Peng-Robinson modificada de MATHIAS & COPEMAN (1983). Notaram que, os volumes molares de líquidos calculados pela equação, na faixa de temperatura que vai desde o ponto triplo até $T=0,85.T_c$, diferiam dos valores experimentais por um fator aproximadamente constante, escreveram então, o volume corrigido nesta faixa de temperatura como:

$$V^{corr} = V + S \quad (3.36)$$

onde: S = Pequena correção do volume molar (componente)

V = Volume molar predito pela equação de estado.

V^{corr} = Volume molar corrigido.

Os valores do parâmetro "S", mostraram-se positivos para substâncias apolares de baixo peso molecular e negativos para grandes moléculas apolares e para todas as substâncias polares. Acima de $Tr = 0,85$ a diferença entre V^{corr} e V aumenta até atingir um máximo no ponto crítico. Propuseram então, um termo adicional para prever o volume molar próximo ao ponto crítico, ficando a equação escrita como:

$$V^{corr} = V + S + f_c \left(\frac{0,41}{0,41 + \delta} \right) \quad (3.37)$$

$$\delta = \frac{-V^2}{RT} \left(-\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.38)$$

δ é uma função apropriada, onde seu valor é relativamente alto a Tr baixa e f_c é obtido a partir do ponto crítico, com $(\partial P / \partial V)_{T_c} = 0$

$$f_c = V_c - (V_c^{PR} + S) \quad (3.39)$$

$$= V_c - (3,946.b + S) \quad (3.40)$$

e para mistura de componentes:

$$S = \sum_i x_i . S_i \quad (3.41)$$

$$V_c = \sum_i x_i \cdot V_{c_i} \quad (3.42)$$

A correção proposta por MATHIAS & COPEMAN (1983) apresenta uma melhoria significativa nos valores calculados de densidades de líquidos saturados, e melhora insignificante nos valores de densidade de vapor saturado. CHOU & PRAUSNITZ (1989), corrigem a equação de estado nas proximidades do ponto crítico utilizando o conceito do "volume trasladado", introduzindo também a contribuição da energia livre de Helmholtz residual, que contempla as anomalias nas proximidades do ponto crítico. Obtiveram excelentes resultados tanto para componentes puros quanto para misturas. Todavia, quando aplicado para o cálculo do equilíbrio de fases de mistura de componentes, o método não tem efeito apreciável de melhora, visto que os parâmetros de interação binária intermolecular obtidos pelo ajuste a dados experimentais, apresentam um efeito dominante sobre os resultados calculados.

Todas as equações de estado descritas até o momento, contém o termo de repulsão da equação de van der Waals, expresso em termos do volume excluído $RT/(V-b)$, o que é uma super simplificação da realidade, sendo válida apenas para densidades baixas, podendo não fornecer estimativas corretas para densidades elevadas, como no caso de líquidos.

CARNAHAN & STARLING (1969) apresentaram uma expressão mais realista do termo de repulsão, obtida para o movimento de translação de moléculas (como esferas rígidas), na forma:

$$Z_{hs} = \frac{(1 + \eta + \eta^2 - \eta^3)}{(1 - \eta)^3} \quad (3.43)$$

onde: $\eta = b/4V$

$b/4$ = Volume do corpo rígido

Para corpos rígidos convexos não esféricos, BOUBLIK & NEZBEDA (1977) deduziram a forma mais geral:

$$Z_{rep} = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2\xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad (3.44)$$

onde: $\xi = 0,7408 V^0/V$ (densidade reduzida)
 V^0 = Volume de empacotamento compacto
 α = Parâmetro de não esfericidade do corpo rígido
para $\alpha=1$ (equação de Carnahan e Starling)

Do ponto de vista da termodinâmica estatística, a idéia essencial de van der Waals pode ser representada por uma função de partição na forma:

$$A = -k.T. \ln Q \quad (3.45)$$

$$P = k.T. \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T, N_1} \quad (3.46)$$

onde: A = Energia livre de Helmholtz
k = Constante de Boltzmann
Q = Função de partição na forma canônica

Para fluidos puros:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \cdot \left(q_{rep} \right)^N \cdot \left(q_{at} \right)^N \cdot \left(q_{r,v} \right)^N \quad (3.47)$$

$$\text{onde: } \Lambda = \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}} \quad (3.48)$$

N = Número total de moléculas
 Λ = Comprimento de onda de "de Broglie"
q = Função de partição por molécula
m = Massa por molécula
h = Constante de Plank
 $q_{r,v}$ = Contribuição por vibração e rotação das moléculas.

A equação (3.47) é geral e inclui repulsão, atração e movimentos rotacionais e vibracionais das moléculas. Para o gás ideal monoatômico, os três últimos termos da equação são unitários, para a equação de van der Waals o último termo é unitário e para um fluido real denso os três últimos termos são funções da temperatura e densidade, $q = f(T, \rho)$.

Equações de Estado do tipo Perturbada:

Admitem que a estrutura de um fluido determina primeiramente as forças repulsivas de curto alcance. As forças atrativas de longo alcance dependem menos da estrutura e podem ser consideradas como uma perturbação.

BERET & PRAUSNITZ (1975) desenvolveram a teoria da cadeia rígida perturbada PHC (*Perturbed-hard-chain theory*) para fluidos puros, a qual é a síntese da teoria de polímeros de FLORY (1970) e PRIGOGINE (1957) e a teoria da esfera rígida perturbada de ALDER et alii (1972) e de BARKER & HENDERSON (1972). A equação resultante (PHC) é aplicável tanto para moléculas simples quanto complexas bem como para cálculos de propriedades de gases e líquidos. O modelo obedece as seguintes condições de contorno: a) a baixas pressões segue a lei dos gases ideais, b) a densidades moderadas satisfaz a equação do virial, c) obtém a densidade de fluidos comuns, tal como as obtidas pelas teorias da perturbação de ALDER et alii (1972) e de BARKER & HENDERSON (1972) e d) obtém a densidade de fluidos de moléculas complexas (polímeros) descrita pelas teorias de PRIGOGINE (1957) e FLORY (1970).

DONOHUE & PRAUSNITZ (1978), modificaram um pouco a equação (PHC) ampliando-a para misturas multicomponentes. Esta modificação usa apenas três parâmetros moleculares para cada fluido puro e admite que o termo final da função de partição (equação 3.47), pode ser calculado através de um movimento translacional equivalente. E pode ser fatorado em termos denominados externos (dependentes da densidade) e internos (independentes da densidade) e escritos como:

$$\left(q_{r,v} \right) = \left(q_{r,v} \right)_{\text{ext}} \cdot \left(q_{r,v} \right)_{\text{int}} \quad (3.49)$$

CHIEN et alii (1983), apresentam uma equação do tipo perturbada denominada COR (*Chain-of-rotators Equation of State*), a qual inclui contribuição do movimento rotacional em adição ao movimento de translação e de contribuição atrativa. A função de partição adotada para tais contribuições foi escrita na forma:

$$Q_{\text{conf}} = Q_t \cdot q_r^{\text{NC}} \cdot Q_{\text{at}} \quad (3.50)$$

onde: Q_t = Função de partição translacional
 q_r = Função de partição rotacional para um elemento
 N = Número de moléculas.
 c = Graus de liberdade rotacional da cadeia molecular
 Q_{at} = Função de partição para atração intermolecular

A equação COR resultante foi obtida a partir da equação (3.47) com: a) a função de partição translacional de NITTA et alii (1977), a qual foi obtida a partir da equação de estado da esfera rígida de CARNAHAN & STARLING (1969), b) a função de partição rotacional obtida pela combinação da equação (3.50) com a equação de estado de BOUBLIK & NEZBEDA (1977) e c) termo de atração como perturbação, obtido pela expressão de ALDER et alii (1972) em termos de uma série de potência do potencial do poço quadrado. Três parâmetros são ajustados para os componentes puros a partir de dados P-V-T. Para uma mistura de componentes, usa-se um parâmetro de interação binária.

A equação de estado COR tem boa precisão tanto para propriedades de equilíbrio quanto para propriedades volumétricas, mas é complexa na forma. KIM et alii (1986) desenvolveram uma equação do tipo perturbada a partir de uma simplificação da equação COR, tornando-a cúbica. A equação de estado denominada CCOR (Cubic Chain-of-rotators) obtida, foi escrita como:

$$P = \frac{RT(1 + 0,77 \, b/V)}{V - 0,42 \, b} + C^R \cdot \frac{0,055 \cdot RT \cdot b/V}{V - 0,42b} - \frac{a}{V(V+c)} - \frac{bd}{V(V+c) \cdot (V-0,42b)} \quad (3.51)$$

O primeiro termo da equação (3.51) representa o termo de repulsão e é uma simplificação do termo não atrativo da equação de CARNAHAN & STARLING (1969, 1972) para a esfera rígida. O segundo termo expressa a contribuição rotacional de moléculas poliatômicas, sendo uma simplificação da expressão da equação COR. O terceiro e quarto termos representam a contribuição por atração.

Quando aplicada a substâncias apolares com $a = f(T)$ e $c = f(T)$ e demais parâmetros independentes da temperatura, os parâmetros a , b , c , d e C^R puderam ser correlacionados com ω , P_c , T_c . Para mistura

de componentes, dois parâmetros de interação binária $k_{a_{ij}}$ e $k_{c_{ij}}$ foram introduzidos para a regra de mistura clássica nos parâmetros "a" e "c" e análogas às equações (3.27) e (3.28), respectivamente.

A pressão de vapor e o volume de líquidos saturados para n-parafinas (metano a n-hexadecano) calculados com a equação CCOR mostraram um desvio médio entre 1-2% para a pressão de vapor e um desvio um pouco menor para o volume de líquidos saturados (do ponto triplo ao ponto crítico).

Comparação entre a equação CCOR e as equações de Soave e Peng-Robinson para argônio, nitrogênio, dióxido de carbono, benzeno, tolueno e m-xileno, mostram que a pressão de vapor obtida pelas três equações são comparáveis entre si. A equação CCOR apresenta melhores resultados para moléculas grandes, tal como n-hexadecano. Quanto à predição de volumes molares de líquidos saturados a equação CCOR foi superior. Bons valores de densidades de mistura (metano + propano) foram obtidos usando os parâmetros de interação binária obtidos através do equilíbrio líquido-vapor.

GUO et alii (1985a, b) aplicaram a equação CCOR para componentes polares e para mistura de componentes polares. Propriedades P-V-T e pressão de vapor para água e amônia foram quantitativamente representadas pela equação nas fases líquida e gasosa com quatro constantes ajustadas. Os autores apresentam uma correlação generalizada para as constantes em função do fator acêntrico e momento de dipolo reduzido (μ^*), recomendando o uso de dois parâmetros ajustados para cada componente a partir da pressão de vapor e usando correlações para outros dois. Quando se utiliza tais correlações generalizadas para substâncias apolares ($\mu^*=0$), estas reduzem-se às formas originais.

Para misturas a baixas pressões, a equação CCOR é comparável à equação de Wilson (método γ - ϕ). Para misturas a altas pressões na qual o método γ - ϕ é impraticável, a equação CCOR dá bons resultados com parâmetros de interação binária dependentes da temperatura. A maior diferença entre misturas de componentes polares e apolares está nos parâmetros de interação, onde valores constantes são aplicáveis para misturas apolares e estes são geralmente dependentes da temperatura para misturas polares.

LEET et alii (1986) modificaram a equação CCOR obtendo a equação CCOR II, com a mesma forma original, porém introduzindo um terceiro parâmetro para satisfazer precisamente o estado crítico. As

quatro constantes da equação foram determinadas através da pressão de vapor e densidade de líquidos saturados para substâncias polares. Para as 24 substâncias estudadas, a pressão de vapor divergiu em 1% dos dados e a densidade de líquidos discordou em 2%.

CHEN & KREGLEWSKI (1977) e KREGLEWSKI & CHEN (1978) desenvolveram a mais complexa equação de estado do tipo perturbada, pela combinação da equação para corpos rígidos convexos não esféricos de BOUBLIK & NEZBEDA (1977) com a equação de ALDER et alii (1972), obtendo a equação de estado denominada BACK (Boublik-Alder-Chen-Kreglewski) com cinco parâmetros ajustáveis para cada substância. A equação BACK foi muito estudada por SIMNICK et alii (1979) e MACHAT & BOUBLIK (1985a, b). Foram determinadas correlações dos parâmetros com as propriedades críticas e o fator acêntrico. A equação emprega parâmetros moleculares, é altamente precisa e tem sido utilizada na preparação de tabelas de propriedades termodinâmicas da "American Petroleum Institute Research Project 44 (API-44)" (MARSH et alii, 1987).

Como as equações de estado geralmente não descrevem bem fluidos polares a altas pressões e, como os métodos que utilizam-se do coeficiente de atividade (método γ - ϕ) não são apropriados a altas pressões, LEE & CHAO (1988a, b) partiram da equação BACK que decreve precisamente fluidos apolares e propuseram a equação denominada ABACK (*Augmented BACK Equation of State*) que é uma extensão da equação BACK a fluidos polares, fazendo a contribuição de pressão atrativa ser a soma das contribuições polares e apolares, na forma:

$$P = P_{rep} + P_{at,np} + P_{at,p} \quad (3.52)$$

A equação foi normalizada para a água, a partir de 89 constantes. Seis parâmetros são requeridos para cada substância pura. Para substâncias apolares a equação (3.52) simplifica-se na equação BACK original. Cálculos da pressão de vapor e densidade de líquidos saturados para 26 substâncias pela equação ABACK mostraram desvios médios absolutos entre 1 a 2%.

Sendo muito complexa a expressão que representa a pressão da água na equação ABACK, PENG & CHAO (1991), simplificam a mesma, apresentando a equação SABACK (*Simplification of the Augmented BACK Equation of State*).

Uma das limitações das equações de estado é encontrada quando as mesmas são aplicadas a uma mistura com grande número de componentes. Em muitos processos, tais como fracionamento de petróleo, o fluido de interesse é formado por centenas de diferentes componentes com ampla faixa de pesos moleculares. Para uma mistura complexa como esta, há dificuldade de ordem prática na obtenção de todos os parâmetros de interação binária dos pares de componentes que compõem a mistura. Entretanto, verifica-se comumente que há nas moléculas um número relativamente pequeno de grupos.

Como as moléculas são constituídas de um pequeno número relativo de grupos, fica interessante o desenvolvimento de equações de estado baseadas no conceito de contribuição de grupos. Este método requer um número menor de parâmetros comparado aos métodos baseados nas propriedades moleculares. Além disso, propriedades de fluidos em que dados experimentais são inexistentes, podem ser estimadas a partir de parâmetros dos grupos conhecidos, necessitando-se apenas o conhecimento da estrutura molecular.

Dentro deste tipo de equações, pode-se citar: a equação "GC-EOS" de SKJOLD-JORGENSEN (1984), derivada da combinação da equação de estado de van der Waals, da expressão para esfera rígida de Carnahan-Starling, da equação NRTL e do princípio de contribuição de grupos, a equação GSPHCT de GEORGETON & TEJA (1988), baseada na teoria da cadeia rígida perturbada (PHCT) de Prausnitz e colaboradores, mas na forma simplificada (SPHCT) por KIM et alii (1986b) e no conceito de contribuição de grupos.

PULTS et alii (1989a, b) desenvolveram a "Chain-of-Rotators Contribution Equation of State" (CORGC). Nesta equação a pressão de repulsão é representada pela equação de estado COR de CHIEN et alii (1983), a qual combina a pressão repulsiva para movimento de translação de moléculas de CARNAHAN & STARLING (1969) com um segundo termo para a rotação de moléculas poliatômicas. A contribuição atrativa para a pressão é representada por uma equação na forma da equação de REDLICH & KWONG (1949).

As equações de estado, como relatadas até o momento, quando aplicadas a misturas, são geralmente utilizadas com uma regra de mistura clássica, quadrática em fração molar, na forma:

$$q = \sum \sum x_i \cdot x_j q_{ij} \quad (3.53)$$

onde "q" representa as constantes para a mistura e q_{ij} ($i \neq j$) é determinado para uma regra apropriada com ou sem parâmetros binários.

Esta regra de mistura tem sido eficiente na predição de equilíbrio de fases para substâncias apolares ou fracamente polares na maioria das equações de estado.

HAN et alii (1988) analisaram equações de estado, quanto a habilidade de predição de equilíbrio líquido-vapor em cinco sistemas (misturas simétricas, misturas com hidrogênio, misturas com metano, misturas com dióxido de carbono e misturas com nitrogênio) utilizando-se de sete equações de estado, sendo cinco cúbicas (SOAVE, 1972); (PENG & ROBINSON, 1976); (KUBIC, 1982); (HEYEN, 1983) e CCOR (KIN et alii, 1986) e duas não cúbicas, a equação COR (CHIEN et alii, 1983) e a equação empírica do tipo virial HCBKS (COX et alii, 1971) e (STARLING & HAN, 1972). Os resultados mostraram que não existe grande diferença entre as equações, concluindo-se que isto se deve a aplicação da mesma regra de mistura. Foi observada apenas uma exceção para a equação de Heyen, na qual os resultados foram piores. A aplicação de uma equação complexa como a HCBKS não oferece nenhuma vantagem, dado que seus resultados foram inferiores às equações mais simples como as de Soave e Peng-Robinson. No trabalho não foi analisada a capacidade do modelo para predição de outras propriedades termodinâmicas (volume molar, entalpia, etc), onde se espera que as equações mais complexas, como a COR e a CCOR, forneçam melhores resultados.

A regra de mistura clássica, quando aplicada a mistura contendo componentes polares, nem sempre é eficiente. A inabilidade da regra de mistura clássica para representar o equilíbrio de fases para misturas altamente polares, pode ser analisada pelo cálculo do excesso de energia livre de Gibbs. Se uma equação de estado puder descrever propriedades de componentes puros ou de mistura para uma determinada condição (T,P), a energia livre de Gibbs pode ser calculada como:

$$g^E(T, P, x) = RT (\ln \phi_{mix} - \sum x_i \ln \phi_i^0) \quad (3.54)$$

HURON & VIDAL (1979) propuseram um método que combina o uso de equações de estado com expressões para g^E de mistura líquida, como:

$$\frac{a}{RTb} = \frac{1}{RT} \sum_i \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{RT} \quad (3.55)$$

Outros autores propuseram algumas variações do método: MOLLERUP (1986), GUPTE et alii (1986), SOAVE (1986), HEIDEMAN & KOKAL (1988), como citação de WILCZEK-VERA & VERA (1989).

GUPTE et alii (1986), combinaram a equação de van der Waals com o método por contribuição de grupo da equação UNIFAC modificada e propuseram a equação denominada UNIWAALS.

$$\left. \frac{g^E}{RT} \right|_{EOS} = \left. \frac{g^E}{RT} \right|_{\text{modelo}} \quad (3.56)$$

Esta equação preserva a alta qualidade da equação UNIFAC modificada para pressões baixas e moderadas e dá excelentes resultados a altas pressões quando, for boa a dependência do modelo de g^E com a temperatura.

OHTA (1989) propõe o uso da equação PRSV2 de STRYJEK & VERA (1986b) para predição do equilíbrio ternário líquido-vapor e líquido-líquido de uma variedade de misturas a baixa temperatura reduzida usando a regra de mistura da equação NRTL. A boa capacidade da equação de estado foi ilustrada em exemplos típicos de misturas altamente não ideais contendo substâncias não polares, polares e com componentes associados. A equação de estado deu bons resultados, comparáveis com os obtidos pela equação UNIQUAC. Isto indica que o método é tão bom quanto o método (γ - ϕ) para baixa pressão e pode ser empregado também a alta temperatura reduzida.

HOLDERBAUM & GMEHLING (1991) propuseram a PSRK (Predictive - Soave - Redlich - Kwong), uma equação de estado por contribuição de

grupos baseada na UNIFAC para calcular o parâmetro de mistura "a" e incluiu todos os parâmetros UNIFAC existentes. A equação de estado utilizada foi a de Soave com a modificação de MATHIAS & COPEMAN (1983) para determinação de $a(T)$. O parâmetro "a" foi obtido como:

$$a = b \left[\frac{g_a^E}{A_1} + \sum x_i \cdot \frac{a_i}{b_i} + \frac{R \cdot T}{A_1} \sum x_i \cdot \ln \frac{b_i}{b_1} \right] \quad (3.57)$$

com $A_1 = -0,64663$

Outros trabalhos que utilizam a regra de mistura em função de g^E foram apresentados, tais como os de HEIDEMAN & KOKAL (1990), MICHELSEN (1990a, b), TOCHIGI et alii (1990) e DAHL & MICHELSEN (1990) entre outros.

Os métodos combinando modelos de g^E e equações de estado são equivalentes a expressar os parâmetros (a_{ij}) de uma equação de estado por uma função adequada de composição. É possível construir modelos com regras de mistura empíricas dependentes da composição. Regra de mistura deste tipo são superiores à regra de mistura clássica, já que são muito mais flexíveis com respeito a representação do coeficiente de atividade à infinita diluição (ANDERKO, 1990). Os trabalhos de STRYJEK & VERA (1986a, b, c), ADACHI & SUGIE (1986) e PANAGIOTOPOULOS & REID (1986) são exemplos, com regra de mistura contendo dois parâmetros binários.

4. Equações Auxiliares

As equações de estado quando aplicadas a mistura de componentes, necessitam de dados de equilíbrio de cada par de componentes presentes na mistura e dados dos componentes puros. Para as equações mais simples como as de Soave (S-RK) e de Peng-Robinson (PR), dados de propriedades críticas (T_c , P_c) e fator acêntrico (ω) devem ser conhecidos. Para as equações melhoradas de Soave e de Peng-Robinson, necessita-se também de dados de pressão de vapor para o componente puro. As equações mais complexas, também exigem valores de volumes molares de líquidos saturados para o ajuste dos parâmetros da equação.

Valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, são normalmente apresentados em correlações, como as de ANTOINE (1888), WAGNER (1973), THOMAS (1976), AMBROSE *et alii* (1970), RIEDEL (1954), MILLER (1977), THEK-STIL (1966), GOMEZ-NIETTO & THODOS (1977) (Mc GARRY, 1983).

OTHMER *et alii* (1957) correlacionaram a pressão de vapor de substâncias com a pressão de vapor da água, usando a equação:

$$\log_{10} P^V(T) = m \cdot \log_{10} P_w^V(T) + C \quad (3.58)$$

onde: $P^V(T)$ = Pressão de vapor da substância a temperatura T.

$P_w^V(T)$ = Pressão de vapor da água a temperatura T.

m, C = Constantes específicas para cada substância.

WILLMAN & TEJA (1985) apresentaram um método para predição de pressão de vapor baseado no conceito do número de carbonos efetivos "ECN", para representar a pressão de vapor de parafinas, compostos naftalênicos, aromáticos e compostos contendo enxofre, para a faixa de pressão entre 1 kPa até a pressão crítica. O método exige apenas a temperatura do ponto de ebulição normal (T_b) e calcula o número de carbonos efetivos (ECN), T_c , P_c e constantes da equação de Wagner, pelas expressões:

$$T_b(K) = A_0 + A_1 \cdot (ECN) + A_2 \cdot (ECN)^{0,667} + A_3 \cdot (ECN)^{0,5} + \\ A_4 \cdot \ln(ECN) + A_5 \cdot (ECN)^{0,8} + A_6 \cdot (ECN)^{0,9} \quad (3.59)$$

onde as constantes A_0 a A_6 são fornecidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Constantes para a equação (3.59) *

$A_0 = 95,504\ 418\ 92007$	$A_4 = -22,662\ 298\ 239\ 25$
$A_1 = 3,742\ 203\ 001\ 499$	$A_5 = -1660,893\ 846\ 582$
$A_2 = 2295,530\ 315\ 13$	$A_6 = 439,132\ 269\ 615$
$A_3 = -1042,572\ 560\ 808$	

* WILLMAN & TEJA (1985)

$$T_c(K) = T_b [1,0 + (1,25157 + 0,137242 \cdot ECN)^{-1}] \quad (3.60)$$

$$P_c(MPa) = (2,33761 + 8,16448 \cdot ECN) / (0,873159 + 0,54285 \cdot ECN)^2 \quad (3.61)$$

e para a equação de Wagner:

$$\ln P_r^{sat} = [A(1-Tr) + B(1-Tr)^{1,5} + C(1-Tr)^3 + D(1-Tr)^6] / Tr \quad (3.62)$$

$$\text{onde: } A = -6,90237 - 0,041529 \cdot ECN - 0,006503 \cdot ECN^2 \quad (3.63)$$

$$B = 3,55130 - 0,534943 \cdot ECN + 0,021867 \cdot ECN^2 \quad (3.64)$$

$$C = -4,26807 + 0,460198 \cdot ECN - 0,029179 \cdot ECN^2 \quad (3.65)$$

$$D = 5,54103 - 1,93188 \cdot ECN + 0,029081 \cdot ECN^2 \quad (3.66)$$

Propriedades críticas podem ser estimadas (quando não existem valores experimentais) através de métodos de contribuição de grupos. SOMAYAJULU (1989) propôs um método empregando contribuição de grupos, no qual revisa os métodos desenvolvidos por LYDERSEN (1955) e AMBROSE (1974; 1978; 1979) para o cálculo das constantes críticas de componentes orgânicos e combina com o método desenvolvido por KREGLEWSKI (1966) de séries homólogas de componentes. O método foi estendido para componentes inorgânicos. O método requer apenas o conhecimento da estrutura molecular (grupos na molécula), peso molecular e temperatura do ponto de ebulição normal. Constantes críticas para 600 componentes foram estimadas pelo processo e comparadas com valores experimentais. Em geral, os resultados foram bons para T_c , com maior incerteza na pressão e volume críticos. Para componentes de alto peso molecular, o método estima valores de P_c maiores que os observados experimentalmente.

VETERE (1987a, b, 1989) utiliza um caminho diferente na determinação do ponto crítico. Descreve um método para calcular as constantes críticas a partir de dados de densidades de líquidos e "Z_{RA}" da equação de Rackett, desde que tais dados estejam disponíveis.

O fator acêntrico (ω) é calculado conhecendo-se ou estimando-se a pressão de vapor à temperatura reduzida $Tr = 0,7$ e aplicando a definição dada por Pitzer.

$$\omega = - \log_{10} Pr^{\text{sat}} \Big|_{Tr=0,7} - 1,000 \quad (3.67)$$

RACKETT (1970) apresenta uma equação empírica para predição de volumes molares de líquidos puros saturados na forma:

$$V_f = V_c \cdot Z_c (1-Tr)^{2/7} \quad (3.68)$$

a qual é razoável para predizer volumes molares de líquidos puros de muitas substâncias, variando do ponto triplo ao ponto crítico.

SPENCER & DANNER (1972), propuseram uma modificação na equação de Rackett, escrevendo-a na forma:

$$V_f = \frac{RT_c}{P_c} \cdot Z_c [1 + (1-Tr)^{2/7}] \quad (3.69)$$

e reescrevendo Z_c como sendo um parâmetro Z_{RA} de ajuste, na forma:

$$V_f = \frac{RT_c}{P_c} \cdot Z_{RA} [1 + (1-Tr)^{2/7}] \quad (3.70)$$

onde Z_{RA} (constante da equação de Rackett modificada), é uma constante particular da equação, determinada através de ajuste a dados experimentais. SPENCER & ADLER (1978) relatam valores de Z_{RA} para 75 hidrocarbonetos, outros 71 componentes orgânicos e 19 inorgânicos.

5. Equilíbrio de fases

O equilíbrio de fases implica em uma situação na qual não ocorrem modificações macroscópicas no sistema em relação ao tempo. Os critérios de equilíbrio para uma mistura de N componentes nas fases $\alpha, \beta, \dots, \pi$ são:

$$\text{Equilíbrio térmico} \implies T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi$$

$$\text{Equilíbrio mecânico} \implies p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\pi$$

$$\text{Equilíbrio químico} \implies \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi$$

onde: $i = 1, 2, \dots, N$ (componentes na mistura)

μ_i = potencial químico do componente "i"

Outra forma equivalente para o terceiro critério, é escrevê-lo em termos de fugacidade, como:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Em uma condição fixa de temperatura e pressão (T,P), a fugacidade de cada componente f_i em uma mistura de componentes pode ser obtida a partir de dados do volume parcial molar pela relação:

$$\ln \phi_i = \ln \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{v}_i - v^d) \cdot dP \quad (T \text{ constante}) \quad (3.71)$$

onde: ϕ_i = Coeficiente de fugacidade

x_i = Fração molar do componente i na mistura de N componentes.

$\bar{v}_i$ = Volume parcial molar do componente i na mistura.

$v^d = RT/P$ = Volume molar de gás ideal.

Para uma mistura de N componentes com volume molar v_m , o volume parcial molar $\bar{v}_i$ pode ser escrito como:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial v_m}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = v_m + \left(\frac{\partial v_m}{\partial x_i} \right)_{T,P,x_{j \neq i}} - \sum_{j=1}^k x_j \left(\frac{\partial v_m}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{i \neq j}} \quad (3.72)$$

$$\text{onde: } v_m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{v}_i = f(T, P, x_1, \dots, x_k) \quad (3.73)$$

SZARAWARA & GAWDZIK (1989) apresentam uma teoria geral para obter expressões para o coeficiente de fugacidade a partir de equações de estado do tipo:

$$P = f(v_m, T, a_m, b_m, c_m, \dots) \quad (3.74)$$

onde: $a_m, b_m, c_m, \dots$ = parâmetros de mistura das equações de estado.

Aplicando a regra de mistura clássica, obtém-se a expressão geral:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \frac{P \cdot v_m}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{v_m}^{\infty} P \cdot dv - \int_{v_m}^{\infty} \frac{dv}{v} + \\ & + \frac{2(\sum_j x_j a_{ij} - a_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial a_m} \cdot dv + \frac{2(\sum_j x_j b_{ij} - b_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial b_m} \cdot dv + \\ & + \frac{2(\sum_j x_j c_{ij} - c_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial c_m} \cdot dv + \dots \end{aligned} \quad (3.75)$$

O "ANEXO C" mostra o procedimento e expressões para cálculo de ϕ_i com algumas equações de estado.

6. Diagrama de Fases e Equações de Estado

A Figura 3.2, representa esquematicamente um diagrama P-V-T líquido-vapor para um componente puro. As curvas AG e GD (envelope de fases) representam as curvas de saturação para o líquido e vapor respectivamente. Os segmentos AB e CD representam o estado metaestável (líquido superaquecido e vapor subresfriado), que podem ser obtidos em condições especiais. Os pontos B, C e G admitem a condição $(\partial P / \partial V)_T = 0$ e representam o limite de estabilidade. A curva que contém os pontos B, G e C (---) é denominada curva do limite de estabilidade ou "curva espinodal" que para componentes puros é a curva de instabilidade mecânica.

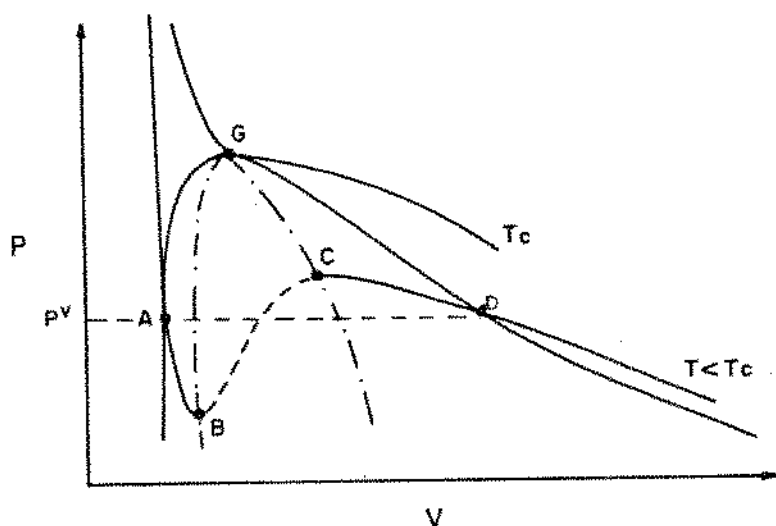


Figura 3.2 Representação esquemática do diagrama de fases líquido-vapor e isotermas para um componente puro.

O ponto crítico, representado por G, contido na "curva espinodal" admite além da condição $(\partial P / \partial V)_{T_c} = 0$ a condição $(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_c} = 0$. Os pontos A e D, representam o equilíbrio entre o líquido (A) e o vapor (D), onde a pressão correspondente P^V é a pressão de vapor do líquido a temperatura T. Nesta situação as fugacidades se igualam ($f^L = f^V$).

Se uma equação de estado (p.ex. do tipo cúbica em volume) puder representar as isotermas no diagrama P-V-T, esta poderá prever a pressão de vapor (P^V) igualando-se as fugacidades. Como a equação é cúbica em volume, obtém-se 3 raízes para o volume molar (uma raiz real e duas complexas) ou (três raízes reais). As seguintes situações podem ser encontradas:

- a) $T < T_c$ - A isoterma pode admitir três valores reais de volume molar a uma temperatura fixa T, ou uma raiz real e duas complexas.
 - a.1) Se $P < P^V$ - a maior raiz representa o volume molar do vapor superaquecido e as menores raízes reais (se houver) ficam sem sentido físico
 - a.2) Se $P = P^V$ - a maior raiz representa o volume molar do vapor saturado, a menor raiz representa o volume molar do líquido saturado e a raiz intermediária fica sem sentido físico.
 - a.3) Se $P > P^V$ - a menor raiz representa o volume molar do líquido subresfriado e as outras duas raízes reais (se houver) ficam sem sentido físico.
- b) $T = T_c$ - Para $P = P_c$, a isoterma admite três valores reais e iguais de volume molar, o qual representa o volume molar do ponto crítico. Para $P \neq P_c$ a isoterma admite uma raiz real e duas complexas, se $P \geq P_c$, a raiz representa o fluido supercrítico e se $P < P_c$, a raiz representa a fase gasosa.
- c) $T > T_c$, a isoterma admite uma raiz real e duas complexas. Se $P > P_c$ a raiz representa o fluido supercrítico e se $P < P_c$ a raiz representa fase gasosa.

Para uma mistura de componentes, as isotermas podem ser representadas como sendo de um pseudo componente puro. A Figura 3.3, mostra isotermas em um diagrama P-V-T para uma mistura de componentes com composição fixa. O diagrama é semelhante ao diagrama para fluidos puros, porém diferem quanto à curva de separação de fases, onde o fluido puro separa-se na curva de instabilidade mecânica (curva de pressão de vapor), enquanto que para mistura a separação ocorre na curva de instabilidade material.

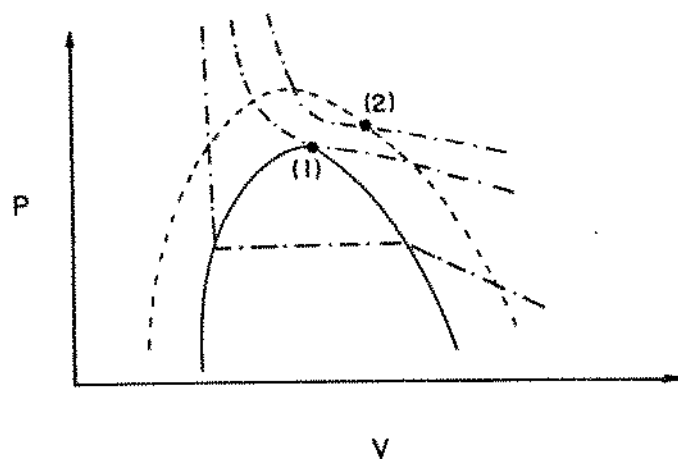


Figura 3.3 Representação de isotermas de uma mistura com composição fixa: (- -) curva de instabilidade material, (—) curva de instabilidade mecânica, (1) ponto pseudocrítico para a mistura, (2) ponto crítico real para a mistura. (LEVELT-SENGERS et alii, 1983).

IV. METODOLOGIA DE CÁLCULOS

1. Estimativa das propriedades críticas

Propriedades críticas (T_c , P_c , V_c) dos componentes puros foram estimadas pelo método de contribuição de grupos como descrito por SOMAYAJULU (1989). Para este método, necessita-se apenas do conhecimento da estrutura molecular e da temperatura do ponto de ebulição normal (T_b).

sendo: T_b = Temperatura do ponto de ebulição normal (K).

T_c , P_c e V_c = Temperatura, pressão e volume críticos
(K, bar, $\text{cm}^3/\text{g-mol}$)

M = Massa molecular (g/g-mol)

as propriedades críticas foram obtidas pelas relações:

$$\frac{T_b}{T_c - T_b} = 1,242 + 0,138.N_t \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{M}{P_c} \right)^{1/2} = 0,339 + 0,226.N_p \quad (4.2)$$

$$V_c = 40,00 + 55.N_v \quad (4.3)$$

onde: $N_t = \sum n_t$ = índice de temperatura de uma molécula.

$N_p = \sum n_p$ = índice de pressão de uma molécula.

$N_v = \sum n_v$ = índice de volume de uma molécula.

Valores de n_t , n_p e n_v foram tabelados para 179 grupos por SOMAYAJULU (1989) e são mostrados no ANEXO D.

2. Estimativa do fator acêntrico (ω)

Pela definição de Pitzer,

$$\omega = - \log_{10} Pr^{sat} \Big|_{Tr=0,7} - 1,000 \quad (4.4)$$

a) Tendo-se dados de $P^{sat} = f(T)$ pode-se obter ou estimar $Pr^{sat}(Tr=0,7)$

b) Quando não se tem valores de $P^{sat}=f(T)$, mas conhece-se T_b e as propriedades críticas, a seguinte equação para pressão de vapor pode ser utilizada:

$$\log_{10} Pr^{sat} = a \left\{ 1 - \frac{1}{Tr} \right\} \quad (4.5)$$

$$\text{obtendo-se: } \omega = \frac{3}{7} \cdot \left(\frac{T_b}{T_b - T_c} \right) \cdot \log_{10} \frac{P_b}{P_c} - 1,000 \quad (4.6)$$

onde: P_b = Pressão normal de ebulição (1,0133 bar).

a = Constante específica de cada componente.

3. Predição do Equilíbrio de Fases

Atendo-nos à predição de solubilidade de óleos essenciais em CO_2 , onde o óleo (composição conhecida) originalmente contido em uma matriz sólida (especiarias, supostamente inerte), sobre a qual se escoar CO_2 em condições preestabelecidas de temperatura e pressão. Interessa-nos prever a composição da fase que escoar pela saída do extrator, na etapa de taxa de extração constante.

No início da extração, admitiu-se que uma quantidade desprezível de soluto(s) foi transportada para a fase em escoamento (principalmente na parte final do extrator). Desta forma, na fase aderida à matriz, a proporção entre os componentes do óleo essencial é mantida constante, sendo esta a proporção encontrada originalmente na matriz sólida (excluindo-se os sólidos inertes).

Para duas fases em equilíbrio (L-L ou L-V) e denominadas: fase pesada "L" e fase leve "V" (líquido ou vapor) com n componentes e fazendo-se:

$i = 1, 2, \dots, n$ (número de componentes no sistema)

$i = 1$ (número adotado para o solvente CO_2)

$i = 2, 3, \dots, n$ (números adotados para os componentes do óleo).

$x_1, x_2, \dots, x_n$ = Fração molar na fase pesada (L)

$y_1, y_2, \dots, y_n$ = Fração molar na fase leve (V)

$x_2^*, x_3^*, \dots, x_n^*$ = Fração molar dos componentes do óleo essencial em base livre de solvente = composição original do óleo (valor conhecido)
($\sum x_i^* = 1$ p/ $i=2,3,\dots,n$)

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \text{Coeficiente de distribuição (definição)} \quad (4.7)$$

Estabelecido o equilíbrio mecânico e térmico:

$$T^L = T^V \quad \text{e} \quad P^L = P^V \quad (4.8)$$

o critério de equilíbrio químico em conjunto com o balanço de massa, definem um sistema de $2n$ equações com $2n$ incógnitas, na forma:

$$f_i^L = f_i^V \quad \text{para } i=1,2,\dots,n \quad (4.9)$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 \quad (4.10)$$

$$y_1 + y_2 + \dots + y_n = 1 \quad (4.11)$$

$$x_2 / \sum_{i=2}^n x_i = x_2^* \quad x_3 / \sum_{i=2}^n x_i = x_3^* \quad \dots \quad x_n / \sum_{i=2}^n x_i = x_n^* \quad (4.12)$$

o seguinte procedimento iterativo foi utilizado para a solução do sistema de equações:

- a) Conhecendo-se x_i^* e dando-se uma estimativa inicial para x_i , a composição ($x_2, x_3, \dots, x_n$) da fase (L) fica definida.
- b) Estimativas iniciais para $K_i = y_i/x_i$ ($i = 1, 2, \dots, n$) definem a composição ($y_1, y_2, \dots, y_n$) na fase leve "V".
- c) Calcula-se as fugacidades de todos os componentes em ambas as fases e verifica o critério de equilíbrio $f_i^L = f_i^V$
- d) Se $f_i^L \neq f_i^V$, corrige-se os valores de $K_i(s)$ (HEIDEMAN, 1983)

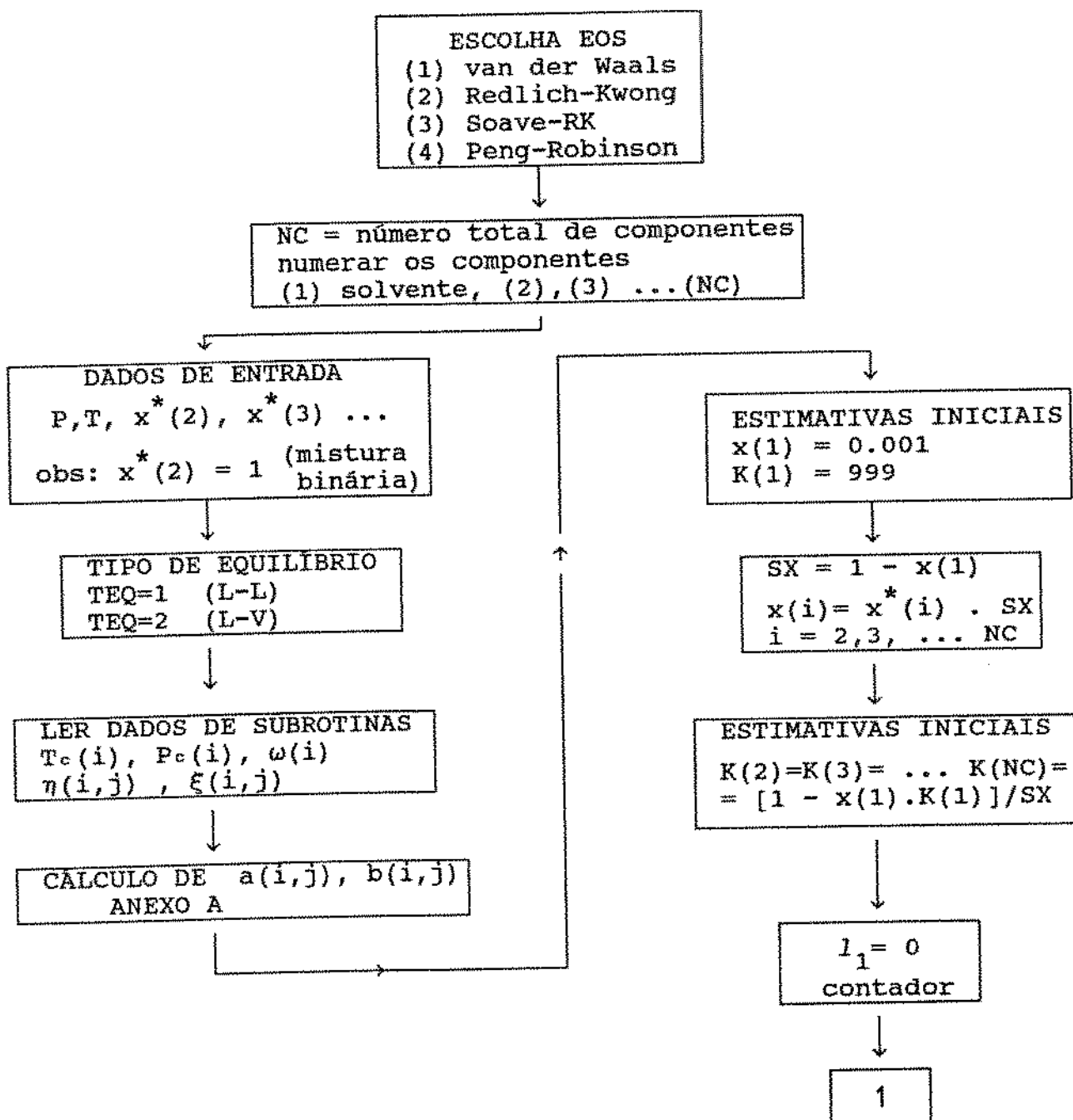
$$K_i^{(NOVO)} = K_i^{(ANTERIOR)} \cdot (f_i^L / f_i^V) \quad (4.13)$$
- e) Com os novos valores de $K_i(s)$, recalcula-se a composição nas fases L e V (através de um balanço de massa).
- f) Repete-se os cálculos dos itens (c), (d) e (e) até a igualdade de fugacidades.

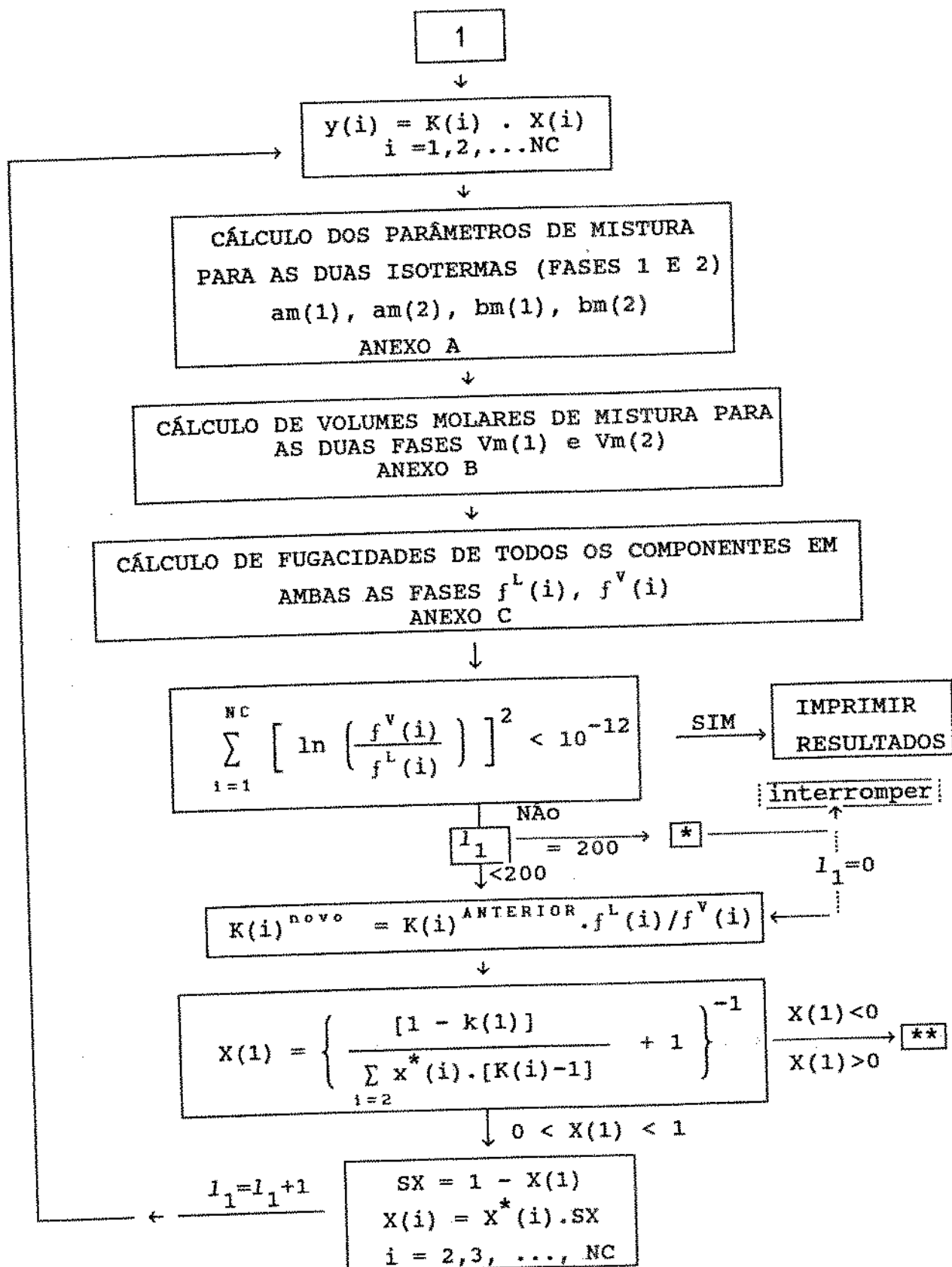
Este algoritmo foi empregado para desenvolvimento do programa ELV.

Fluxograma de Cálculo do Equilíbrio de Fases

"PROGRAMA ELV"

O Programa determina o equilíbrio de fases (composição x, y) a (T, P) , quando se coloca em contato uma mistura de componentes de composição conhecida $x_2^*, x_3^*, \dots, x_n^*$ com um solvente (1), podendo formar duas fases (L-L ou L-V), sendo que a fase pesada (L), mantém a proporção entre os componentes $x_2^*, x_3^*, \dots, x_n^*$ (base livre de solvente).





** quando $X(1) > 0$ ou $X(1) < 0$, o programa reinicia as iterações com novas estimativas iniciais de $X(1)$, sendo:

se $x(1) > 0 \Rightarrow X(1) = (\text{estimativa inicial anterior})^{1/2}$

se $x(1) < 0 \Rightarrow X(1) = (\text{estimativa inicial anterior})^2$

$K(1) = 999/X(1)$

4. Ajuste dos Parâmetros de interação binária (η_{ij} e ξ_{ij})

As composições (x,y) do equilíbrio de fases, líquido-vapor ou líquido-líquido a (T,P) de componentes de óleos essenciais entre si e entre dióxido de carbono, foram coletados da literatura (ANEXO G) e denominados valores experimentais (T^e , P^e , x^e, y^e).

Os valores de η_{ij} e ξ_{ij} que melhor reproduzem os pontos experimentais foram obtidos a partir da minimização de uma função objetivo denominada $S=S(\eta, \xi)$, definida em termos dos pontos experimentais disponíveis: [T^e , P^e , $x^e(1)$, $x^e(2)$, $y^e(1)$, $y^e(2)$] ou [T^e , P^e , $y^e(1)$, $y^e(2)$] e dos valores da composição calculados pelo programa "ELV" nas mesmas condições de temperatura e pressão dos pontos experimentais: [$T=T^e$, $P=P^e$, $x^c(1)$, $x^c(2)$, $y^c(1)$, $y^c(2)$] com critério de igualdade de fugacidade entre as fases :

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1,2) \quad S = \min \left[S(\eta_{ij}, \xi_{ij}) \right] \quad (4.14)$$

A função objetivo (S), pode ser definida como:

a) Para pontos experimentais: [T^e , P^e , $x^e(1)$, $x^e(2)$, $y^e(1)$, $y^e(2)$]

$$(T, P) = (T^e, P^e) \xrightarrow[\text{"ELV"}]{\eta_{12} \xi_{12}} x^c(1), x^c(2), y^c(1), y^c(2)$$

$$S(\eta_{12}, \xi_{12}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left[\left(\frac{x^c(i) - x^e(i)}{x^e(i)} \right)^2 + \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2 \right]_j \quad (4.15)$$

b) Para pontos experimentais: [T^e , P^e , $y^e(1)$, $y^e(2)$]

$$(T, P) = (T^e, P^e) \xrightarrow[\text{"ELV"}]{\eta_{12} \xi_{12}} x^c(1), x^c(2), y^c(1), y^c(2)$$

$$S(\eta_{12}, \xi_{12}) = \sum_{j=1}^{NPE} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{y^c(i) - y^e(i)}{y^e(i)} \right)^2_j \quad (4.16)$$

onde: $i = 1, 2$ (número de componentes)

NPE = número de pontos experimentais

A Figura 4.1, mostra esquematicamente uma superfície de respostas (função objetivo S) em função das variáveis η e ξ , onde as projeções rebatidas no plano, representam as isolinhas S (conjunto de variáveis η e ξ que resultam no mesmo valor da função objetivo S). As variáveis η_0 e ξ_0 fornecem a função objetivo mínima, portanto sendo estes os parâmetros procurados.

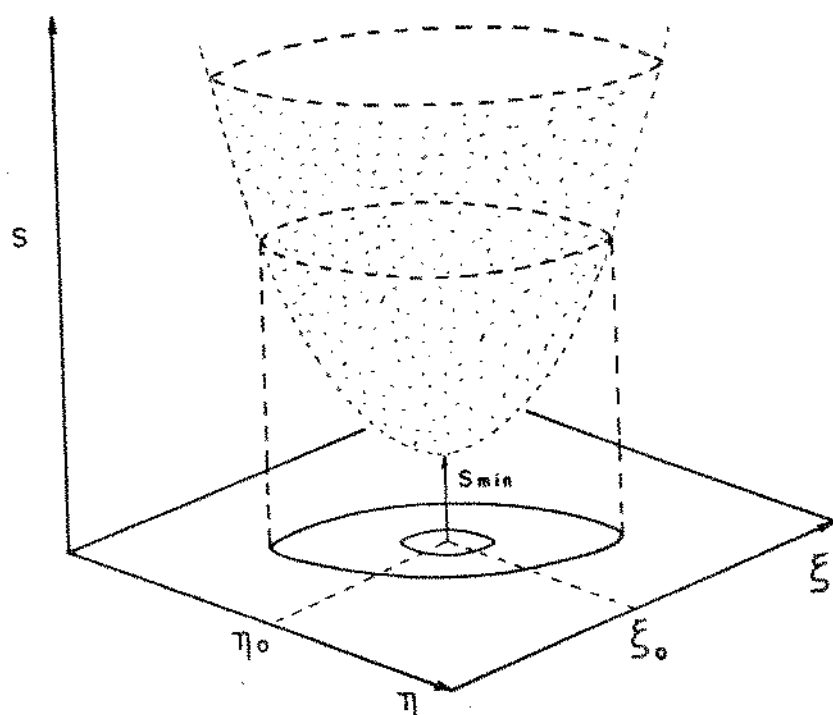


Figura 4.1 . Representação esquemática da superfície de respostas (função objetivo S) em função de duas variáveis.

O ajuste dos parâmetros de interação binária aos pontos experimentais foi obtido através de um programa computacional denominado "Ajusta_Parametros", que consiste em aplicar o método SIMPLEX modificado de NELDER & MEAD (1965) na localização dos melhores valores de η_{12} e ξ_{12} que minimizam a função objetivo $S(\eta_{12}, \xi_{12})$ e utilizando como subrotina o programa "ELV" para cálculo do equilíbrio de fases $[x^C(1), x^C(2), y^C(1), y^C(2)]$.

O ANEXO E, descreve os métodos do simplex básico e do simplex modificado, bem como o algoritmo utilizado neste trabalho.

5. Estimativa do parâmetro η_{ij} entre componentes e dióxido de carbono, para a equação de Peng-Robinson com $\xi_{ij}=0$, utilizando-se da técnica de contribuição de grupos (CARLESON et alii, 1991).

$$\eta_{ij} = 0,0470 + \sum_{i=1}^k \Delta i \quad (4.17)$$

onde: Δi = contribuição do grupo i , relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Contribuição de grupos (Δi) para parâmetro de interação binária η_{ij} de componentes com CO_2 utilizando-se da equação de Peng-Robinson com $\xi_{ij}=0$.

incremento	Δi
Benzeno	0,0100
-H (substituído do benzeno)	0,0112
>C= -CH< -CH= >CH ₂	0,0027
-CH ₃	-0,0038
-C ₂ H ₅	0,0002
=O	-0,0184
-OH	0,0184

V. MODELAGEM MATEMÁTICA PARA UM EXTRATOR DE LEITO FIXO

O problema consiste em resolver o sistema de equações diferenciais, equações (3.1) e (3.2), obtendo-se os perfis de concentração X e Y nas fases aderida aos sólidos e em escoamento, respectivamente e em função da posição no leito e do tempo de extração. Através dos valores de Y na saída do extrator, construir as curvas de extração, definidas em termos da massa total de soluto extraído (m_s) em função da massa total de solvente (m) que deixa o extrator.

A solução analítica (CABRAL & MEIRELES PETENATE, 1990) para o sistema de equações foi obtida para quatro etapas distintas da extração:

- 1) período inicial necessário para o solvente atingir a posição (h) do extrator,
- 2) período entre o instante definido no item (1) e o tempo (t^*) em que se esgota o soluto na fase sólida na posição inicial ($h=0$) do extrator,
- 3) período entre o tempo (t^*) e o tempo para esgotamento de soluto na posição (h), e
- 4) tempo posterior ao esgotamento de soluto na posição (h).

Partindo-se do sistema de equações diferenciais descrito pelas equações (3.1) e (3.2), na forma:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial Y}{\partial t} + \rho U \frac{\partial Y}{\partial h} = K_a (Y^* - Y) \quad \text{fase solvente} \quad (5.1)$$

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \frac{\partial X}{\partial t} = - K_a (Y^* - Y) \quad \text{fase sólida} \quad (5.2)$$

Para solvente puro ($Y=0$) entrando no sistema com vazão constante, e material sólido inicialmente homogêneo (concentração X_0), as condições de contorno são:

$$Y = 0 \quad \text{para } h=0 \quad \text{a qualquer tempo} \quad (5.3)$$

$$X = X_0 \quad \text{para } t \leq ch/U \quad \text{qualquer } h \quad (5.4)$$

onde: ch/U = período de tempo necessário para que o solvente entre no extrator e atinja a posição h
 U = velocidade superficial do solvente.

Definindo-se a variável $Z = ch/U$, o sistema de equações pode ser reescrito como:

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial Z} = \frac{Ka}{\epsilon \rho} (Y^* - Y) \quad (5.5)$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{-Ka}{(1 - \epsilon)\rho_s} (Y^* - Y) \quad (5.6)$$

Condições de contorno:

$$Y = 0 \quad \text{para } Z=0 \quad \text{qualquer } t \quad (5.7)$$

$$X = X_0 \quad \text{para } t \leq Z \quad \text{qualquer } Z \quad (5.8)$$

Desde que ambos X e Y são funções de (t) e (Z) , suas diferenciais totais serão:

$$dY = \left. \frac{\partial Y}{\partial t} \right|_Z dt + \left. \frac{\partial Y}{\partial Z} \right|_t dZ \quad (5.9)$$

$$dX = \left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_Z dt + \left. \frac{\partial X}{\partial Z} \right|_t dZ \quad (5.10)$$

fazendo-se $t' = t - Z$

para $t' = \text{constante} \longrightarrow dt/dZ = 1$

para $Z = \text{constante} \longrightarrow dt'/dt = 1$

$$\left. \frac{dY}{dZ} \right|_{t'} = \left. \frac{\partial Y}{\partial t} \right|_Z \cdot \frac{dt}{dZ} + \left. \frac{\partial Y}{\partial Z} \right|_t \implies \left. \frac{dY}{dZ} \right|_{t'} = \left. \frac{\partial Y}{\partial t} \right|_Z + \left. \frac{\partial Y}{\partial Z} \right|_t \quad (5.11)$$

$$\left. \frac{dX}{dt'} \right|_Z = \left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_Z \cdot \frac{dt}{dt'} \implies \left. \frac{dX}{dt'} \right|_Z = \left. \frac{\partial X}{\partial t} \right|_Z \quad (5.12)$$

logo, as equações (5.5) e (5.6) podem ser reescritas como:

$$\left. \frac{dY}{dZ} \right|_{t'} = \frac{Ka}{\epsilon \rho} (Y^* - Y) \quad (5.13)$$

$$\left. \frac{dx}{dt} \right|_Z = \frac{-K_a}{(1-\varepsilon)\rho_s} (Y^* - Y) \quad (5.14)$$

Para K_a e Y^* constantes e $(X-X^m) > 0$, onde X^m é a concentração que se verifica como residual no material sólido (fração não extraível), a integração da equação (5.13) em Z , com $Y(0,t)=0$, obtém-se:

$$Y(Z,t) = Y^* [1 - \exp(-K_a.Z/\varepsilon\rho)] \quad (5.15)$$

A concentração de soluto Y na fase solvente, como mostra a equação (5.15) é independente do tempo t , desde que não haja esgotamento de soluto na fase sólida, ou seja, desde que $(X-X^m) > 0$ na posição inicial do extrator ($Z=0$).

Substituindo-se a equação (5.15) em (5.14) e integrando no intervalo de tempo entre $t=Z$ a $t=t$,

$$X(Z,t) = X_0 - \frac{K_a}{(1-\varepsilon)\rho_s} \cdot (t - Z) \cdot Y^* \cdot \exp(-K_a.Z/\varepsilon\rho) \quad (5.16)$$

As equações (5.15) e (5.16) podem ser aplicadas no intervalo:

$$0 \leq t-Z \leq t^* \quad \text{ou} \quad Z \leq t \leq t^*+Z \quad (5.17)$$

onde t^* é o tempo necessário para que haja o esgotamento de soluto na fase sólida na posição inicial do leito, que pode ser determinado pela equação (5.16), fazendo-se $X(0,t^*) = X^m$ na posição $Z=0$, obtendo-se:

$$t^* = \frac{(X_0 - X^m) \cdot (1-\varepsilon) \cdot \rho_s}{K_a \cdot Y^*} \quad (5.18)$$

A partir do instante t^* , o solvente que entra no extrator encontrará soluto na fase sólida em posições posteriores à inicial, ocorre diminuição do comprimento efetivo do leito, e a taxa de decréscimo do leito é igual à velocidade da frente de esgotamento.

Definindo -se

$$k = dz/dt \quad (5.19)$$

como sendo a velocidade de deslocamento do perfil, então k será igual a velocidade com que a posição Z com concentração X^m se desloca em função do tempo.

Sabendo-se que em $Z=0$ e em $(t-Z)=t^*$ a concentração de soluto na fase sólida é $X(0,t^*) = X^m$, e da equação (5.10), levando-se em conta que:

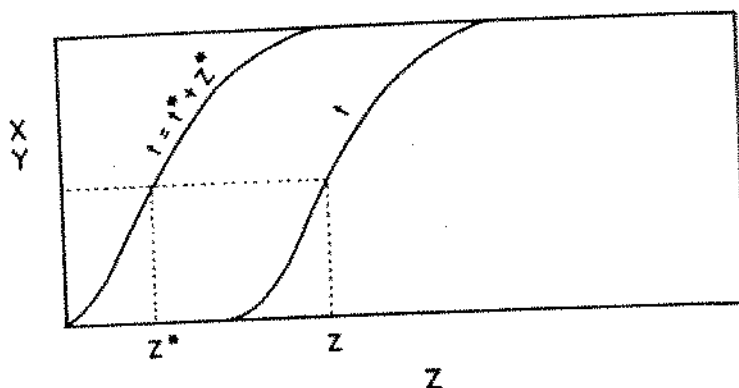
para $t \rightarrow t^* \implies X(Z,t) = X(0,t^*) = X^m$ e $dX=0$, obtém-se

$$k = dz/dt = \frac{\left[\frac{-\partial X}{\partial t} \Big|_{\substack{Z=0 \\ t \rightarrow t^*}} \right]}{\left[\frac{\partial X}{\partial Z} \Big|_{\substack{Z=0 \\ t \rightarrow t^*}} \right]} \quad (5.20)$$

Das equações (5.14) e (5.16), obtém-se:

$$k = \frac{\epsilon \rho}{\epsilon \rho + K a \cdot t^*} \quad (5.21)$$

Após o tempo $(t-Z)=t^*$, haverá um deslocamento dos perfis de concentração $X(Z,t)$ e $Y(Z,t)$ em relação ao comprimento total do leito (H) ou (Z) , como esquematizado na Figura 5.1. Havendo uma correspondência de perfis entre (t) e $(t=t^*+Z^*)$



$$X(Z^*, t^* + Z^*) \equiv X(Z, t)$$

$$Y(Z^*, t^* + Z^*) \equiv Y(Z, t)$$

Figura 5.1 - Equivalência de perfis de concentração após deslocamento do comprimento efetivo do leito.

$$k = \frac{dz}{dt} = \frac{Z - Z^*}{t - (t^* + Z^*)} \implies Z^* = \frac{Z - k(t - t^*)}{1 - k} \quad (5.22)$$

Para o tempo máximo de extração t^M na posição Z , ($Z^* = 0$)

$$t^M = t^* + Z/k \quad (5.23)$$

Pela equivalência de perfis de concentração, obtém-se para o intervalo: $t^* \leq t - Z \leq t^M - Z$, as seguintes expressões:

$$Y(Z, t) = Y(Z^*, t^* + Z^*) \quad (5.24)$$

$$Y(Z, t) = Y^* [1 - \exp(-Ka \cdot Z^* / \varepsilon \rho)] \quad (5.25)$$

$$Y(Z, t) = Y^* \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-Ka}{\varepsilon \rho} \left[\frac{Z - k(t - t^*)}{1 - k} \right] \right) \right\} \quad (5.26)$$

$$X(Z, t) = X_0 - \frac{Ka \cdot Y^* \cdot t^*}{(1 - \varepsilon) \rho_s} \cdot \exp(-Ka \cdot Z^* / \varepsilon \rho) \quad (5.27)$$

$$X(Z, t) = X_0 - \frac{Ka \cdot Y^* \cdot t^*}{(1 - \varepsilon) \rho_s} \cdot \exp \left(\frac{-Ka}{\varepsilon \rho} \left[\frac{Z - k(t - t^*)}{1 - k} \right] \right) \quad (5.28)$$

e para $t - Z \geq t^M - Z$, pela substituição da equação (5.24) nas equações (5.26) e (5.28), pode-se demonstrar que:

$$X(Z, t^M) = X^m \quad (5.29)$$

$$Y(Z, t^M) = 0 \quad (5.30)$$

Resumo das Equações:

Os perfis de concentração (X e Y) podem ser obtidos para cada intervalo, segundo as seguintes expressões:

1ª) $t < Z$

$$X = X_0 \quad Y = (\text{sem sentido físico})$$

2ª) $Z \leq t \leq t^* + Z$ (equações 5.15 e 5.16)

$$Y(Z, t) = Y^* [1 - \exp(-Ka \cdot Z / \epsilon \rho)]$$

$$X(Z, t) = X_0 - \frac{Ka}{(1-\epsilon)\rho_s} \cdot Y^* \cdot (t-Z) \cdot \exp(-Ka \cdot Z / \epsilon \rho)$$

3ª) $t^* + Z \leq t \leq t^M$ (equações 5.26 e 5.28)

$$Y(Z, t) = Y^* \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-Ka}{\epsilon \rho} \left[\frac{Z - k(t-t^*)}{1-k} \right] \right) \right\}$$

$$X(Z, t) = X_0 - \frac{Ka \cdot Y^* \cdot t^*}{(1-\epsilon)\rho_s} \cdot \exp \left(\frac{-Ka}{\epsilon \rho} \left[\frac{Z - k(t-t^*)}{1-k} \right] \right)$$

4ª) $t \geq t^M$ (equações 5.29 e 5.30)

$$X(Z, t) = X^M \quad Y(Z, t^M) = 0$$

CURVAS DE EXTRAÇÃO

Curvas de extração, definidas em termos de massa total de soluto extraído (m_s) em função da massa de solvente (m) que sai do extrator na posição Z_s , podem ser obtidas pelas relações:

$$m_s(t) = \int_{Z_s}^t m \cdot Y(Z_s, t) \cdot dt \quad (5.31)$$

$$m(t) = \int_{Z_S}^t \dot{m}.dt \quad (5.32)$$

onde $\dot{m}$ = vazão mássica de solvente

$$Z_S = \varepsilon H/U$$

Utilizando as equações apropriadas de $Y(Z_S, t)$ e $\dot{m}$ constante, (m_S) e (m) podem ser obtidas segundo as seguintes etapas:

$$1^a) \quad t \leq Z_S$$

$$m_S(t) = 0 \quad (5.33)$$

$$m(t) = 0 \quad (5.34)$$

$$2^a) \quad Z_S \leq t \leq t^* + Z_S$$

$$m_S(t) = \dot{m}.Y^*(t-Z_S) \cdot \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-Ka}{\varepsilon\rho} \cdot Z_S \right] \right\} \quad (5.35)$$

$$m(t) = \dot{m} (t-Z_S) \quad (5.36)$$

$$3^a) \quad t^* + Z_S \leq t \leq t^M$$

$$m_S(t) = \dot{m}.Y^*.t^*.[1 - \exp(-Ka.Z_S/\varepsilon\rho)] + \dot{m}.Y^*.(t - Z_S - t^*) -$$

$$- \frac{\dot{m}.Y^*.\varepsilon\rho(1-k)}{Ka.k} \left\{ \exp \left[\frac{-Ka}{\varepsilon\rho(1-k)} [Z_S - k(t-t^*)] \right] - \exp \left[\frac{-Ka.Z_S}{\varepsilon.\rho} \right] \right\} \quad (5.37)$$

$$m(t) = \dot{m}.(t-Z_S) \quad (5.38)$$

$$4^a) \quad t \geq t^M$$

Substituindo-se $t = t^M = t^* + Z_S/k$ na equação (5.37), obtém-se:

$$m_S(t) = \dot{m} \cdot Y^* \cdot t^* \cdot [1 - \exp(-K_a \cdot Z_S / \epsilon \rho)] + \dot{m} \cdot Y^* \cdot Z_S \cdot (1/k - 1) - \frac{\dot{m} \cdot Y^* \cdot \epsilon \rho (1-k)}{K_a \cdot k} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{-K_a \cdot Z_S}{\epsilon \cdot \rho} \right] \right\} \quad (5.39)$$

pode-se demonstrar que o primeiro e o último termo da equação (5.39) se anulam, logo:

$$m_S(t) = \dot{m} \cdot Y^* \cdot Z_S \cdot (1/k - 1) \quad (5.40)$$

$$m(t) = \dot{m} \cdot (t^M - Z_S) \quad (5.41)$$

VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - Equilíbrio de Fases

A Tabela 6.1, relaciona as propriedades críticas e o fator acêntrico para alguns componentes de óleos essenciais, obtidas empregando-se a técnica de contribuição de grupos, vide ANEXO F. Estas propriedades para o dióxido de carbono representam valores experimentais (IUPAC, 1976).

Dados experimentais de equilíbrio de fases entre componentes de óleos essenciais e entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais obtidos da literatura (relacionados no ANEXO G) foram utilizados na verificação da capacidade das equações de estado em predizer o equilíbrio.

Inicialmente adotou-se parâmetros de interação binária (η_{ij} e ξ_{ij}) nulos e o programa computacional (ELV) de cálculo de equilíbrio de fases nas mesmas condições de temperatura e pressão dos dados experimentais. Verificou-se que as equações de estado de van der Waals e a de Redlich-Kwong não foram eficientes em descrever as propriedades volumétricas do sistema. Estimativas melhores foram obtidas com as equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson, sendo que a última apresentou resultados com desvios menores em relação aos pontos experimentais.

Nas Figuras 6.1 e 6.2, comparam-se valores experimentais e calculados pela equação de Peng-Robinson com parâmetros de interação binária (definidos pelas equações 3.27 e 3.28) nulos e a Tabela 6.2 mostra valores da função objetivo $S(\eta, \xi)$ com parâmetros nulos e parâmetros ajustados para o equilíbrio binário entre alguns componentes de óleos essenciais. Verificou-se nestes casos que os parâmetros nulos foram suficientes na predição do equilíbrio, apresentando desvios médios quadráticos ao redor de 7% para α -pineno/limoneno e α -pineno/1,8-cineol, 13% para α -pineno/ β -pineno e α -pineno/p-cimeno e 27% para limoneno/1,8-cineol, entretanto para este último caso, os pontos experimentais foram obtidos em uma estreita faixa de temperatura.

Os parâmetros de interação ajustados aos pontos experimentais, como mostrados na Tabela 6.2, apresentaram valores relativos baixos e não diminuíram significativamente os desvios em relação aos pontos experimentais quando comparados com os cálculos empregando

parâmetros nulos. Nota-se também que a predição do equilíbrio foi pior quando $x(1) \rightarrow 0$ e $y(1) \rightarrow 1$, evidenciando com isto que as equações de estado não predisseram bem a pressão de vapor dos componentes puros, os desvios apresentados se devem principalmente a deficiência da equação em predizer a pressão de vapor.

Tabela 6.1 - Propriedades críticas (T_c , P_c e V_c) e fator acêntrico (ω) de dióxido de carbono e valores estimados para componentes de óleos essenciais.

componente	M	T_b (K)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c $\text{cm}^3/\text{g-mol}$	ω
CO_2	44,01		304,1	73,75	94,0	0,225
ANETOL	148,20	507,15	726,92	29,63	477,5	0,450
β -BISABOLENO	204,36	535,15	722,05	19,77	736,25	0,583
CANFENO	136,24	433,35	638,83	29,24	497,99	0,320
β -CARIOFILENO	204,36	529,15	734,79	21,88	714,85	0,471
Δ_3 CARENO	136,24	444,75	655,61	29,39	500,35	0,322
CARVONE	150,21	500,65	691,55	26,59	504,86	0,595
p-CIMENO	134,22	449,0	651,08	28,13	480,1	0,374
1,8-CINEOL	154,24	449,6	649,72	28,35	527,85	0,393
CITRAL	152,23	501,15	682,73	24,86	545,45	0,644
CITRONELAL	154,24	479,15	656,73	23,67	563,27	0,582
EUGENOL	164,20	526,65	735,73	35,5	476,76	0,667
β -FELANDRENO	136,23	446,15	644,55	27,01	491,77	0,374
GERANIOL	154,24	503,15	693,72	27,67	552,82	0,625
ISOEUGENOL	164,20	540,65	759,37	34,20	476,76	0,619
LIMONENO	136,23	450,6	650,38	27,87	488,86	0,391
LINALOL	154,24	471,15	653,46	26,62	554,3	0,572
MENTOL	156,26	489,65	688,8	28,90	541,30	0,533
MIRCENO	136,24	440,81	636,25	27,88	487,81	0,392
NEROL	154,28	500,15	689,58	27,68	552,82	0,625
α -PINENO	136,24	428,8	632,10	29,39	500,35	0,322
β -PINENO	136,24	438,3	646,13	29,24	497,99	0,320
SABINENO	136,24	436,65	638,05	28,58	498,26	0,348
SAFROL	162,18	506,15	728,33	31,95	483,85	0,463
α -TERPINENO	136,24	447,15	645,97	27,14	493,09	0,376
γ -TERPINENO	136,24	456,15	658,97	27,14	493,09	0,376
TIMOL	150,22	505,7	713,54	32,15	479,34	0,566

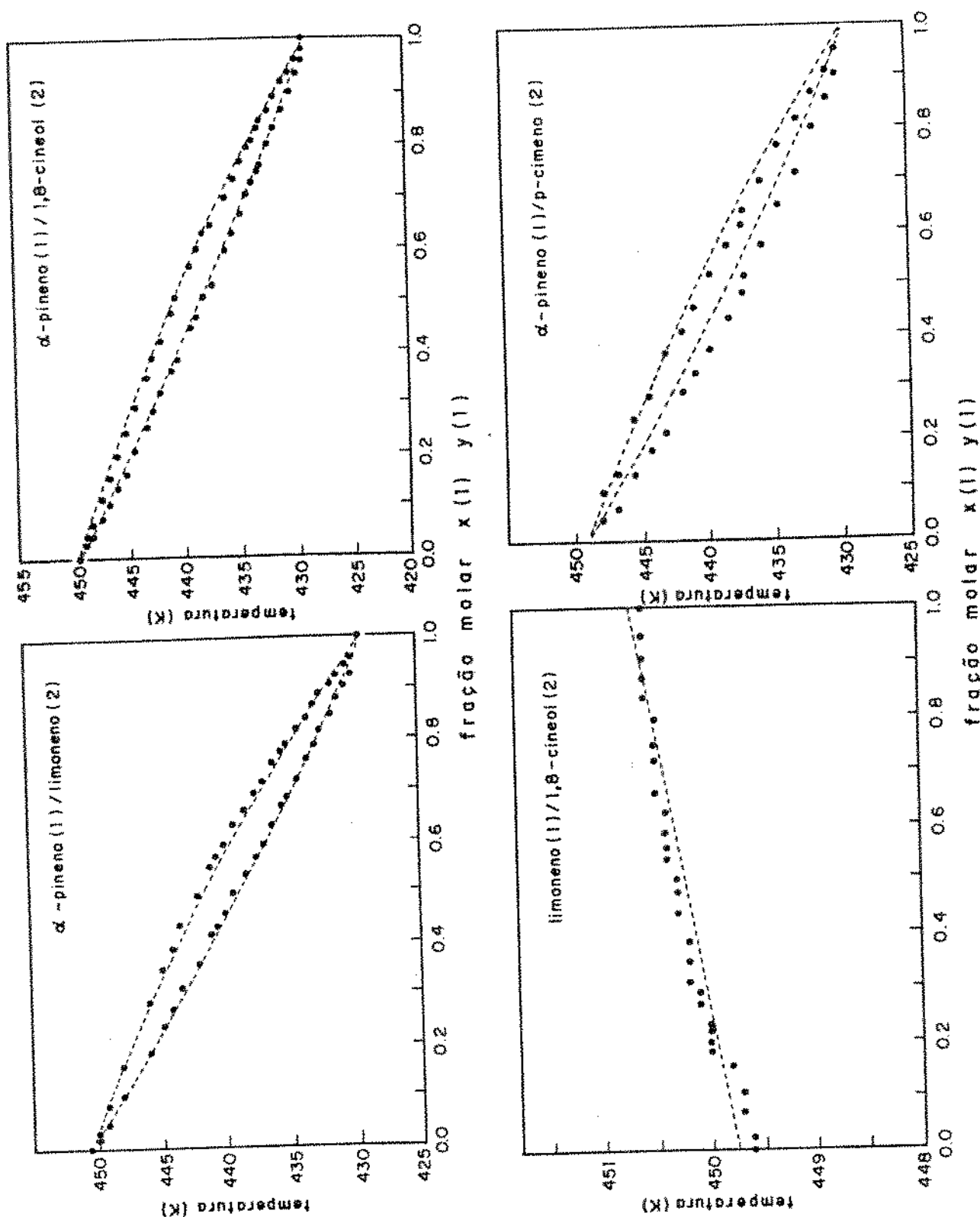


Figura 6.1 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre componentes de óleos essenciais a 1,0132 bar. (--) valores preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$ e (•) valores experimentais de FARELO et alii (1991) e de BERNARDO-GIL & RIBEIRO (1989).

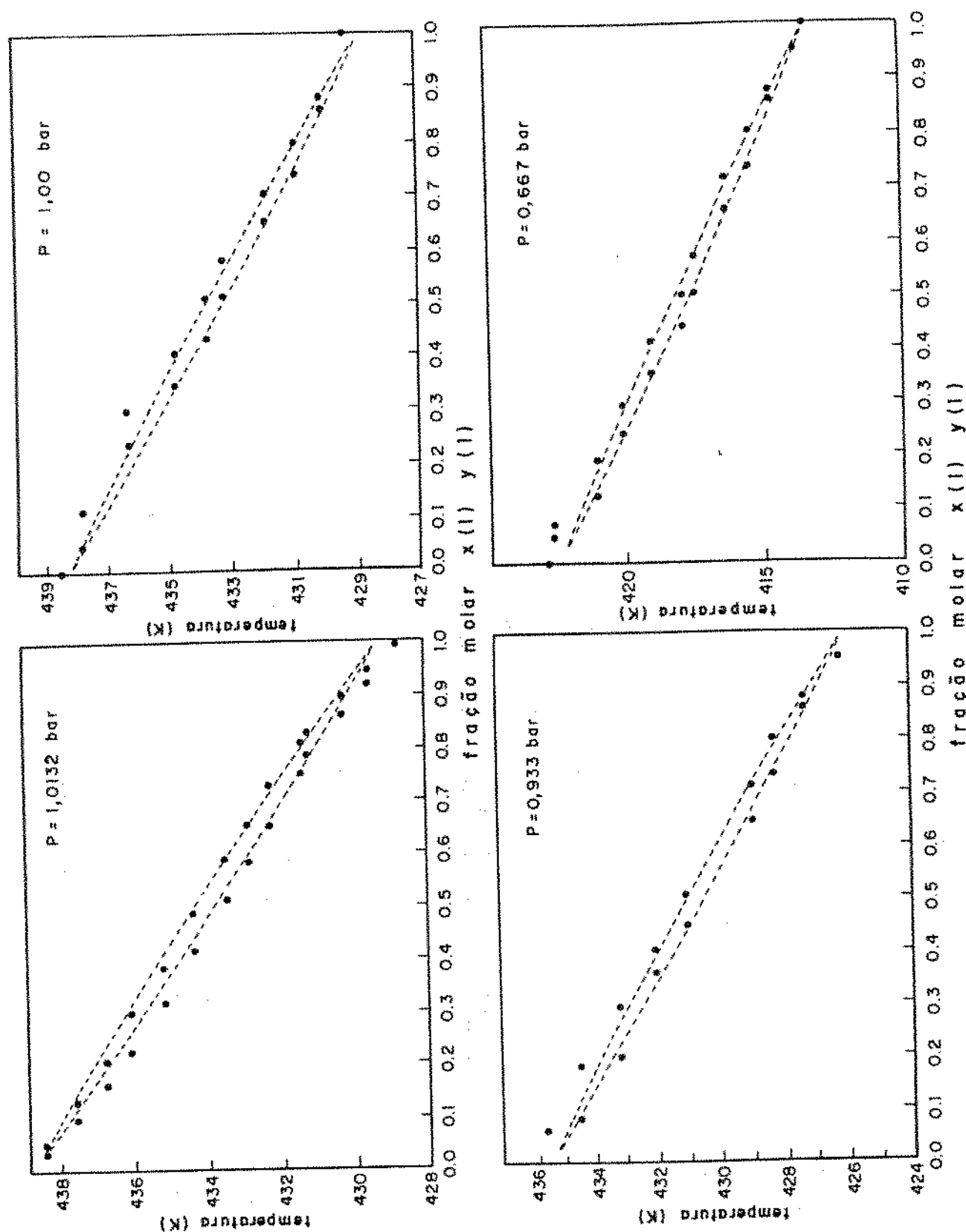


Figura 6.2 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre α -pineno(1)/ β -pineno(2). (--) Valores preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$ e (o) valores experimentais de BERNARDO-GIL & RIBEIRO (1989) e de TUCKER & HAWKINS (1954).

Tabela 6.2 Valores da função objetivo $S(\eta, \xi)$ em função dos parâmetros de interação binária nulos ou ajustados a pontos experimentais: soluto/soluto.

componentes	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
	η_{12}	ξ_{12}	$S(\eta, \xi)$	$\sqrt{S/NP^*}$	η_{12}	ξ_{12}	$S(\eta, \xi)$	$\sqrt{S/NP^*}$
α -pineno/ limoneno	0	0	0,561	0,0696	0	0	1,221	0,1026
	0,0005	0	0,556	0,0692	0,0025	0	1,102	0,0975
	0,0102	0,0117	0,552	0,0690	0,0157	0,0000	1,100	0,0974
α -pineno/ 1,8-cineol	0	0	0,715	0,0785	0	0	1,405	0,1101
	0,0032	0	0,465	0,0633	0,0506	0	0,837	0,0850
	0,0062	0,0036	0,465	0,0633	0,0506	-0	0,837	0,0850
limoneno/ 1,8-cineol	0	0	8,086	0,286	0	0	28,76	0,5161
	-0,0002	0	7,763	0,268	0,00096	0	16,86	0,3951
	-0,0002	-0,0001	7,763	0,268	0,00081	-0	16,86	0,3951
α -pineno/ β -pineno	0	0	2,084	0,132	0	0	3,240	0,164
	0,0008	0	2,026	0,130	0,0021	0	2,853	0,154
	0,0041	0,0040	2,021	0,130	0,0050	0,0035	2,850	0,154
α -pineno/ p-cimeno	0	0	1,789	0,162	0	0	2,128	0,177
	0,0096	0	0,702	0,102	0,0112	0	0,766	0,106
	0,0165	0,0083	0,690	0,101	0,0113	0,0001	0,766	0,106

Obs: NP* = número total de pontos analisados [x(1),x(2),y(1),y(2)]

Nas Figuras 6.3 a 6.7, comparam-se valores experimentais e calculados do equilíbrio binário entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono. Verifica-se nestes casos um desvio significativo entre valores experimentais e valores preditos pela equação de Peng-Robinson com parâmetros de interação nulos. A predição do equilíbrio de fases é apenas qualitativa e mostra a tendência da curva de solubilidade em função da temperatura e pressão. Valores da função objetivo $S(\eta, \xi)$ com parâmetros nulos e parâmetros ajustados, relacionados na Tabela 6.3, mostram que não houve redução significativa do desvio médio quadrático com parâmetros ajustados em relação aos parâmetros nulos, exceto para β -cariofileno e carvone. O ajuste, redistribuiu melhor os desvios entre os pontos experimentais, o que pode ser observado na Figura 6.8. Para o sistema CO_2 /eugenol, os parâmetros de interação negativos resultantes, estão aparentemente inconsistentes.

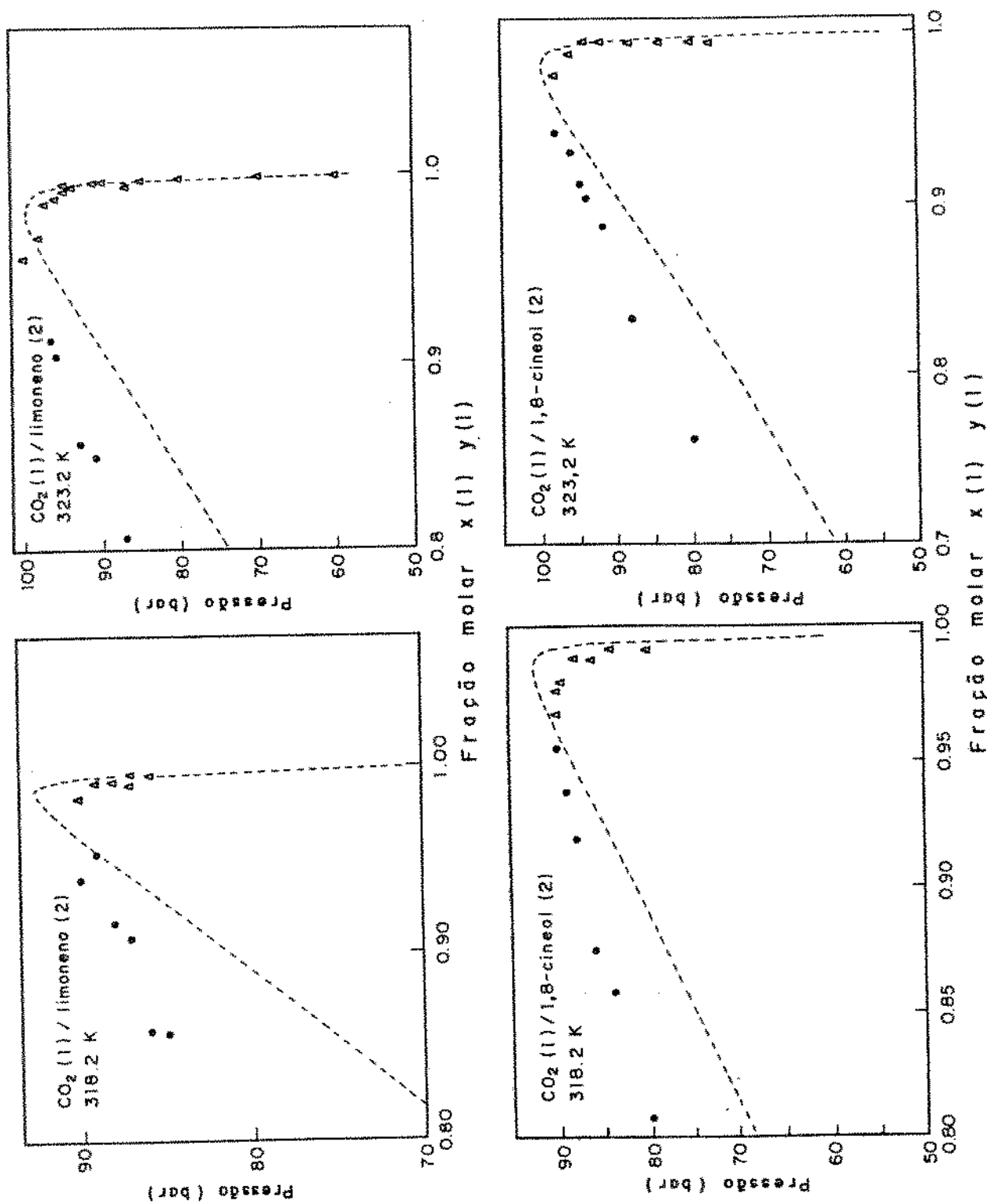


Figura 6.3 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. (• Δ) valores experimentais de MATOS et alii (1989) nas fases líquida e vapor, respectivamente e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$.

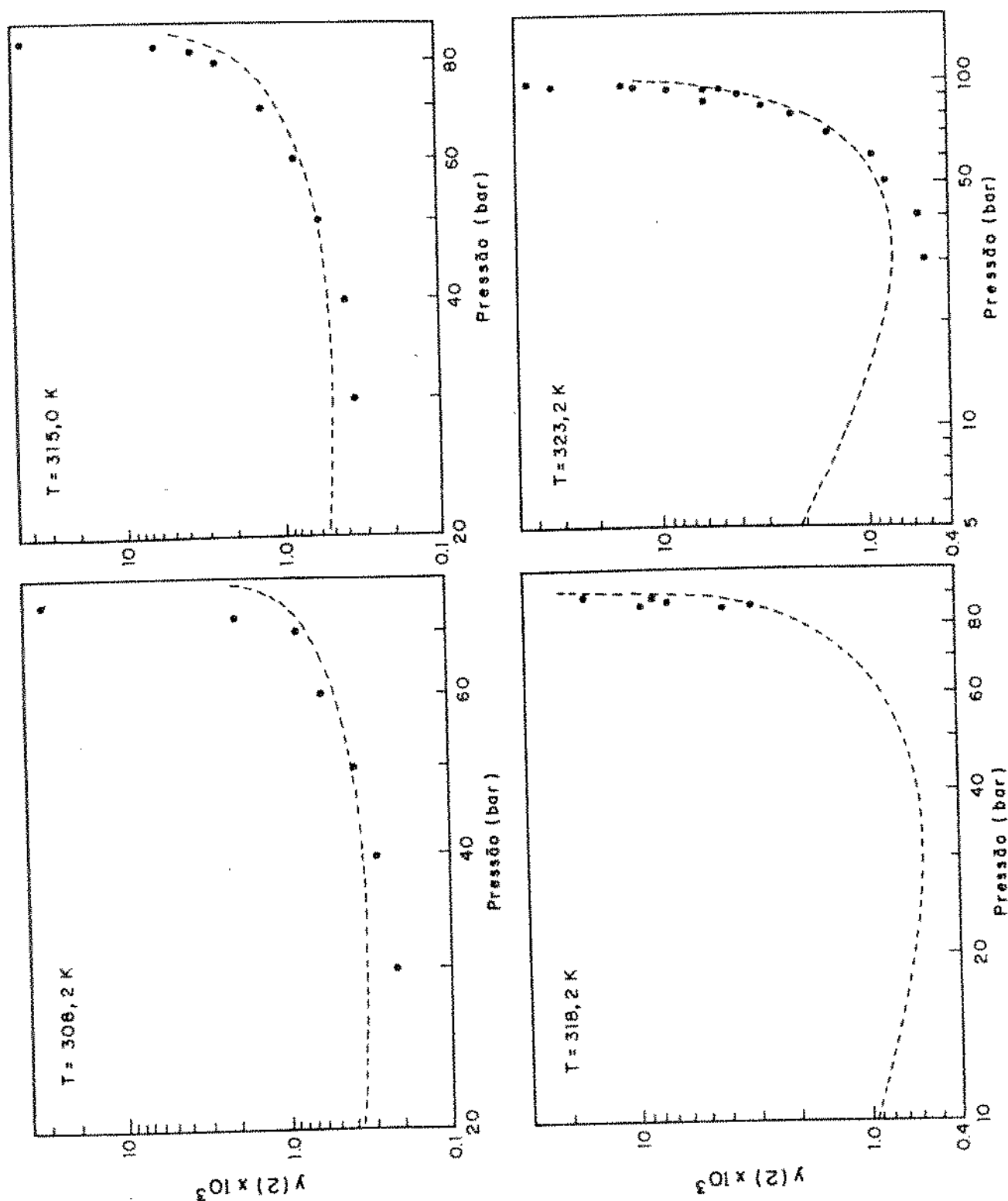


Figura 6.4 - Composição em fração molar de limoneno na fase vapor para o equilíbrio líquido-vapor entre $\text{CO}_2(1)$ /limoneno(2). (--) valores preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$ e (°) valores experimentais de Dí GIACOMO et alii (1989) e de MATOS et alii (1989).

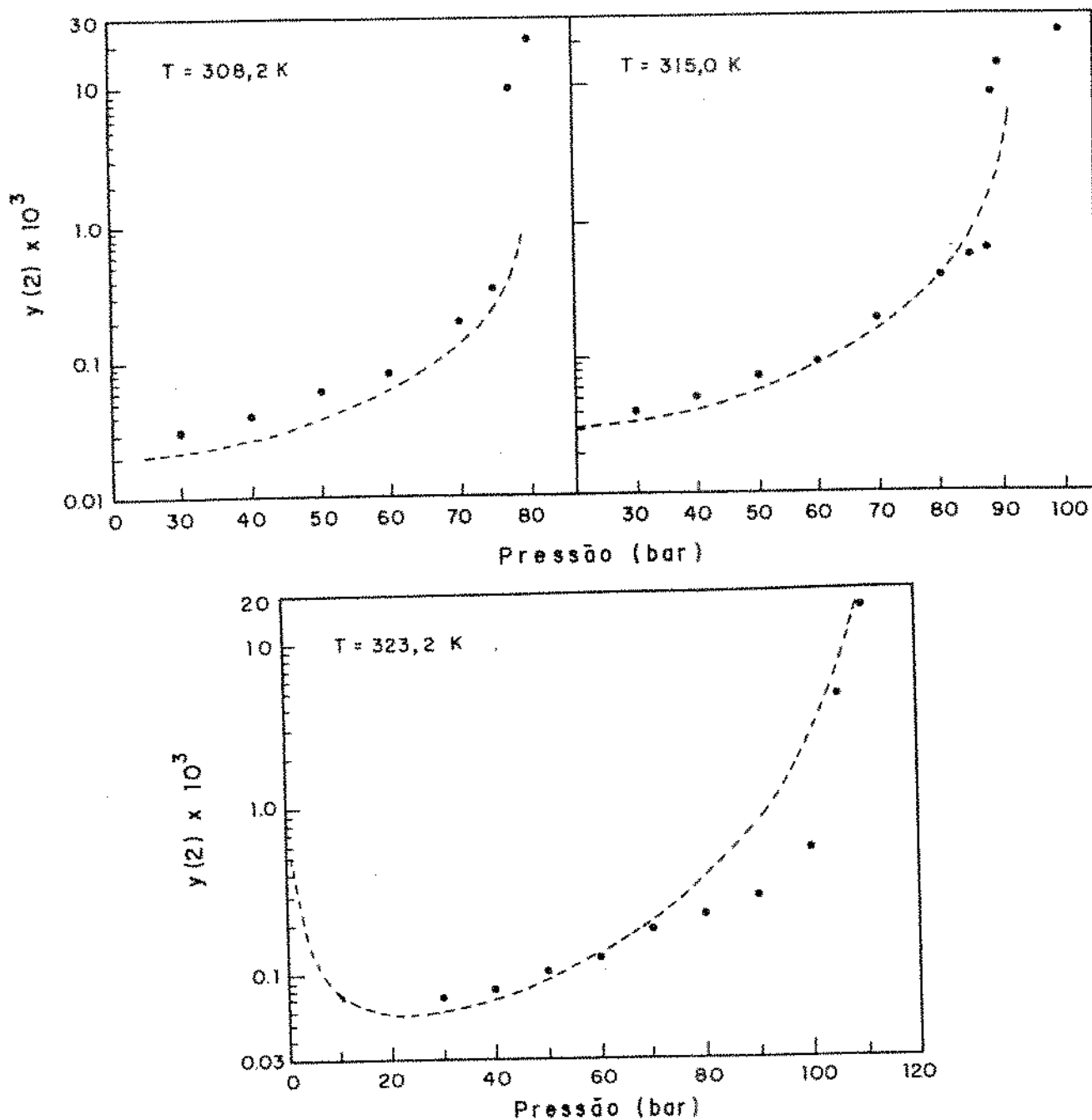


Figura 6.5 - Composição em fração molar de citral na fase vapor para o equilíbrio líquido-vapor entre $\text{CO}_2(1)$ /citral(2). (•) valores experimentais de Di GIACOMO et alii (1989) e (--) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$.

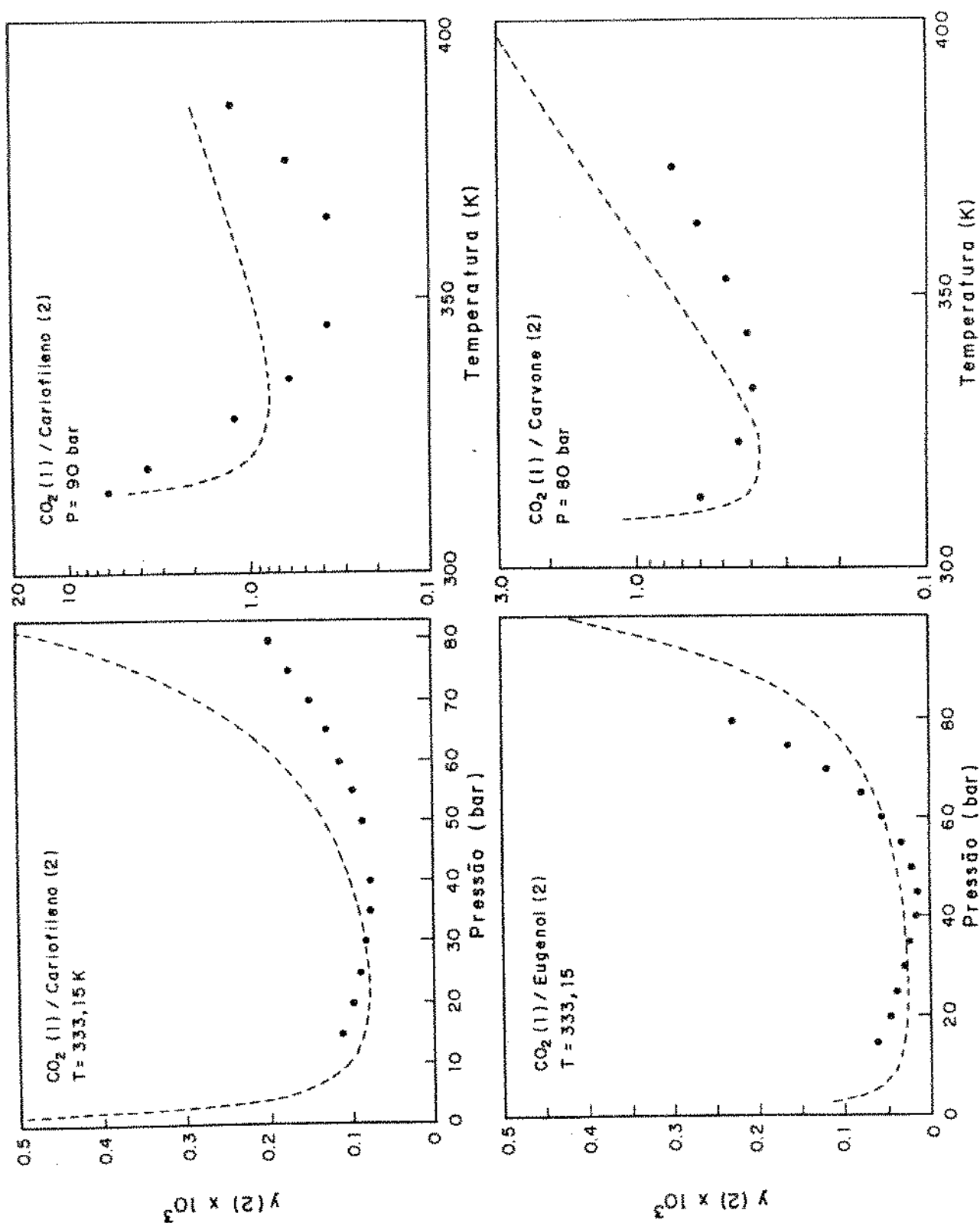


Figura 6.6 - Composição em fração molar de alguns componentes de óleos essenciais na fase vapor para o equilíbrio líquido-vapor entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. (•) valores extraídos de gráficos apresentados por STAHL & GERARD (1985) e (---) valores preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1,j} = \xi_{1,j} = 0$.

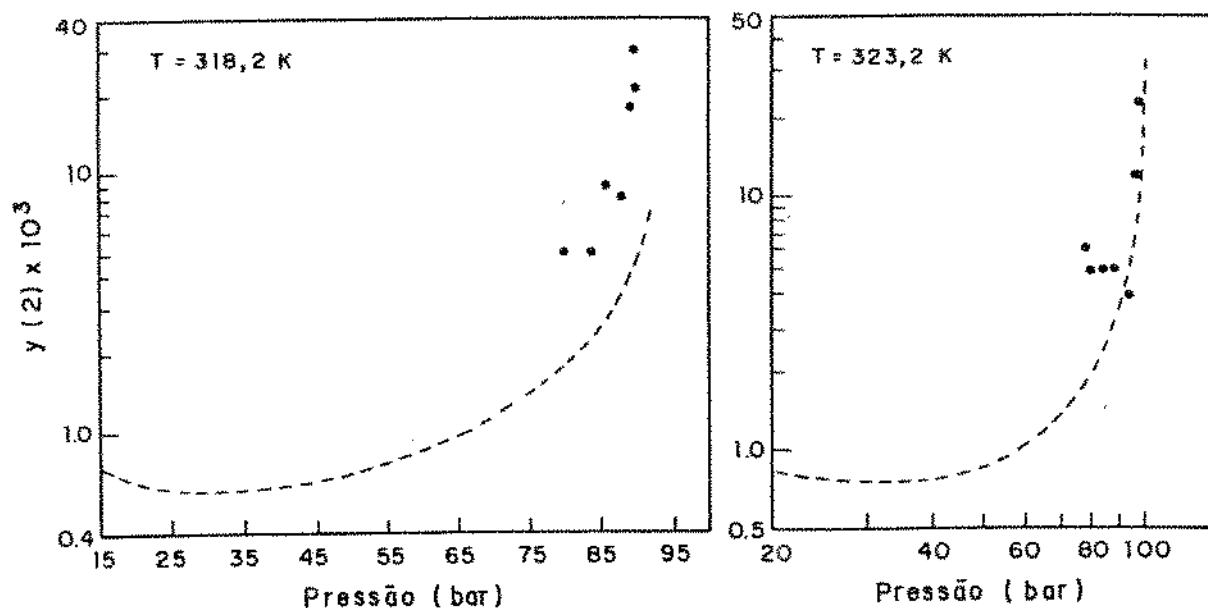


Figura 6.7 - Composição em fração molar de 1,8-cineol na fase vapor do equilíbrio líquido-vapor entre $\text{CO}_2(1)/1,8\text{-cineol}(2)$. (•) valores experimentais de MATOS et alii (1989) e (---) preditos pela equação de Peng-Robinson com $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$.

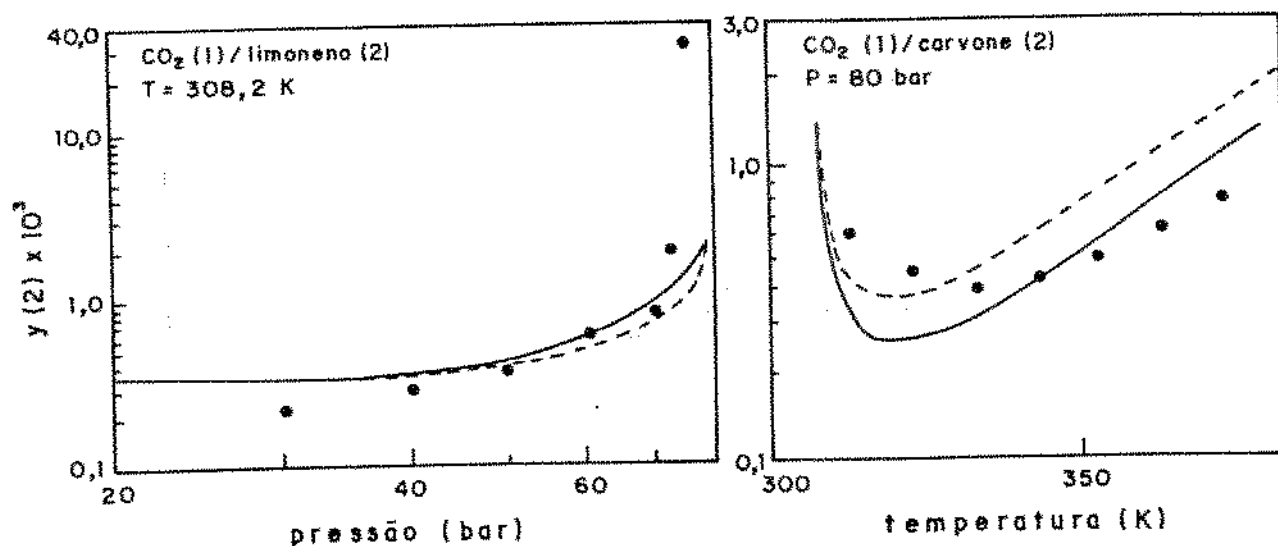


Figura 6.8 - Composição em fração molar de limoneno e carvone na fase vapor no equilíbrio líquido-vapor com CO_2 . Valores preditos pela equação de Peng-Robinson: (---) $\eta_{1j} = \xi_{1j} = 0$, (—) η_{1j} e ξ_{1j} ajustados e (•) valores experimentais de Di GIACOMO et alii (1989) e de STAHL & GERARD (1985).

Tabela 6.3 Valores da função objetivo $S(\eta, \xi)$ em função dos parâmetros de interação binária nulos ou ajustados a pontos experimentais: soluto/solvente.

componentes	Peng-Robinson				Soave-Redlich-Kwong			
	η_{12}	ξ_{12}	$S(\eta, \xi)$	$\sqrt{S/NP^*}$	η_{12}	ξ_{12}	$S(\eta, \xi)$	$\sqrt{S/NP^*}$
CO ₂	0	0	5,706	0,252	0	0	6,437	0,267
limoneno	0,0469	0	4,001	0,211	0,0582	0	2,722	0,174
	0,0489	0,0141	3,245	0,190	0,0649	0,0065	2,529	0,168
CO ₂	0	0	5,559	0,333	0	0	6,085	0,349
1,8-cineol	0,0387	0	3,866	0,278	0,0472	0	3,967	0,282
	0,0464	$\sim 10^{-5}$	3,564	0,267	0,0549	0,0079	3,907	0,279
CO ₂	0	0	2,123	0,230	0	0	4,131	0,321
citral	0,0304	0	1,697	0,206	0,0677	0	2,924	0,270
	0,0616	-0,0003	1,491	0,193	0,0770	-0,044	1,756	0,210
CO ₂	0	0	2,822	0,318	0	0	3,418	0,349
eugenol	-0,0485	0	2,787	0,316	0,00875	0	3,413	0,349
	-0,0150	0,0091	2,772	0,315	-0,0030	-0,081	2,699	0,311
CO ₂	0	0	18,457	0,663	0	0	8,519	0,450
β -cario-	0,2802	0	3,446	0,286	0,2268	0	3,602	0,293
fileno	0,2592	0,0352	3,431	0,286	0,2100	0,0722	3,601	0,293
CO ₂	0	0	2,519	0,424	0	0	1,099	0,280
carvone	0,2039	0	0,766	0,234	0,1316	0	0,577	0,203
	0,1394	0,0544	0,694	0,223	0,1272	0,0038	0,577	0,203

Obs: NP* = número total de pontos analisados [x(1),x(2),y(1),y(2)]

A Figura 6.8 também mostra que para dados isotérmicos de solubilidade, os valores preditos a baixas pressões (< 30 bar) são praticamente independentes dos valores dos parâmetros de interação. Fica evidente que para pressões baixas, a curva de solubilidade é dependente apenas da pressão de vapor do soluto. Para pressões intermediárias (20 a 60 bar), valores preditos com parâmetros nulos são bons, os maiores desvios são observados a altas pressões. Para pressões altas os parâmetros ajustados melhoram a predição e verifica-se também que resultados mais consistentes foram obtidos para grupos de dados experimentais isotérmicos a temperaturas mais elevadas, exceção observada apenas para o eugenol. Para os sistemas CO₂/limoneno, CO₂/1,8-cineol e CO₂/citral, menores desvios são observados a temperaturas maiores e para os sistemas isobáricos CO₂/ β -cariofileno e CO₂/carvone, os parâmetros ajustados reduziram mais a função objetivo (Tabela 6.3).

Com o intuito de melhorar a predição do equilíbrio, propôs-se corrigir empiricamente o parâmetro energético " $a(T)$ " da equação de Peng-Robinson de tal forma que a equação pudesse prever corretamente a pressão de vapor dos componentes puros. Para tanto, o parâmetro foi reescrito como:

$$a(T)^{cor} = a(T)^{PR} \cdot C(T) \quad (6.1)$$

onde: $a(T)^{cor}$ = Parâmetro " $a(T)$ " corrigido.

$a(T)^{PR}$ = Parâmetro " $a(T)$ " original da equação de Peng-Robinson

$C(T)$ = Correção em função da temperatura para que $f^V = f^L$ a (T, P^V) .

O ANEXO H, relaciona dados de pressão de vapor de alguns componentes de óleos essenciais, bem como, correlações e valores interpolados e extrapolados a partir da equação de OTHMER et alii (1957) com constantes específicas para os componentes mostradas na Tabela H.6 e ainda valores estimados pelo método preditivo de WILLMAN & TEJA (1985). Dados de pressão de vapor para o dióxido de carbono, foram obtidos pela equação de Wagner, equação 3.62, com parâmetros:

$$A = -6,95626 \quad B = 1,19695 \quad C = -3,12614 \quad D = 2,99448$$

Para carvone e citral, como existem apenas alguns valores de pressão de vapor, interpolou-se e extrapolou-se valores, correlacionando os dados disponíveis de forma análoga à expressão apresentada por OTHMER et alii (1957), escrevendo-as como:

$$\ln(P^V) = m \cdot f(T) + c \quad (6.2)$$

onde: P^V = pressão de vapor (bar)

$$f(T) = \log_{10} P_w^V \quad \text{ou}$$

$$f(T) = 31,51 - 3129,8/T - 3,1002 \cdot \ln(T) + 1,757 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad (6.3)$$

P_w^V = pressão de vapor da água em (Pa).

obtendo-se:

$$\begin{aligned} \text{carvone} \quad \ln(P^V) &= 3,1178 \cdot f(T) - 19,979 \\ \text{para } 330K < T < 430K \end{aligned} \quad (6.4)$$

$$\begin{array}{ll} \text{citral} & \ln(P^v) = 3,1575.f(T) - 20,318 \\ & \text{para } 335\text{K} < T < 435\text{K} \end{array} \quad (6.5)$$

Valores de $C(T)$ para CO_2 e componentes de óleos essenciais foram obtidos (vide ANEXO I) a partir dos dados de pressão de vapor, e são mostrados na Figura 6.9 e pelas equações (6.7) a (6.16), satisfazendo a função objetivo:

$$\left[\ln \frac{f^v}{f^L} \right]^2 < 10^{-12} \quad \text{a } T, P^v \quad (6.6)$$

dióxido de carbono:

$$\begin{array}{ll} C(T) = 0,97823 + 7,65 \cdot 10^{-5} \cdot T & (6.7) \\ 260 \text{ K} < T \leq 287,15 \text{ K} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} C(T) = 0,73986 + 1,7488 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,9333 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 & (6.8) \\ 287,15 \text{ K} \leq T \leq 296,15 \text{ K} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} C(T) = 0,016747 + 6,614 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,1117 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 & (6.9) \\ 296,15 \text{ K} \leq T \leq 304,15 \text{ K} \end{array}$$

limoneno:

$$\begin{array}{ll} C(T) = 1,0356 - 3,0361 \cdot 10^{-4} \cdot T + 5,0975 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 & (6.10) \\ 280 \text{ K} < T < 460 \text{ K} \end{array}$$

1,8 cineol:

$$\begin{array}{ll} C(T) = 0,92335 + 3,0507 \cdot 10^{-4} \cdot T - 3,093 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 & (6.11) \\ 300 \text{ K} < T < 460 \text{ K} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{carvone:} & C(T) = 0,95956 + 0,9400 \cdot 10^{-4} \cdot T \\ & 390 \text{ K} < T < 430 \text{ K} \end{array} \quad (6.12)$$

$$\begin{array}{ll} \text{citral:} & C(T) = 0,94468 + 1,5157 \cdot 10^{-4} \cdot T \\ & 375 \text{ K} < T < 435 \text{ K} \end{array} \quad (6.13)$$

$$\begin{array}{ll} \text{eugenol:} & C(T) = 0,86380 + 2,8750 \cdot 10^{-4} \cdot T \\ & 408 \text{ K} < T < 460 \text{ K} \end{array} \quad (6.14)$$

$$\begin{array}{ll} \alpha\text{-pineno:} & C(T) = 0,96388 + 1,0467 \cdot 10^{-4} \cdot T \\ & 340 \text{ K} < T < 365 \text{ K} \end{array} \quad (6.15)$$

$$\begin{array}{ll} \beta\text{-pineno:} & C(T) = 1,0054 - 0,48667 \cdot 10^{-4} \cdot T \\ & 420 \text{ K} < T < 460 \text{ K} \end{array} \quad (6.16)$$

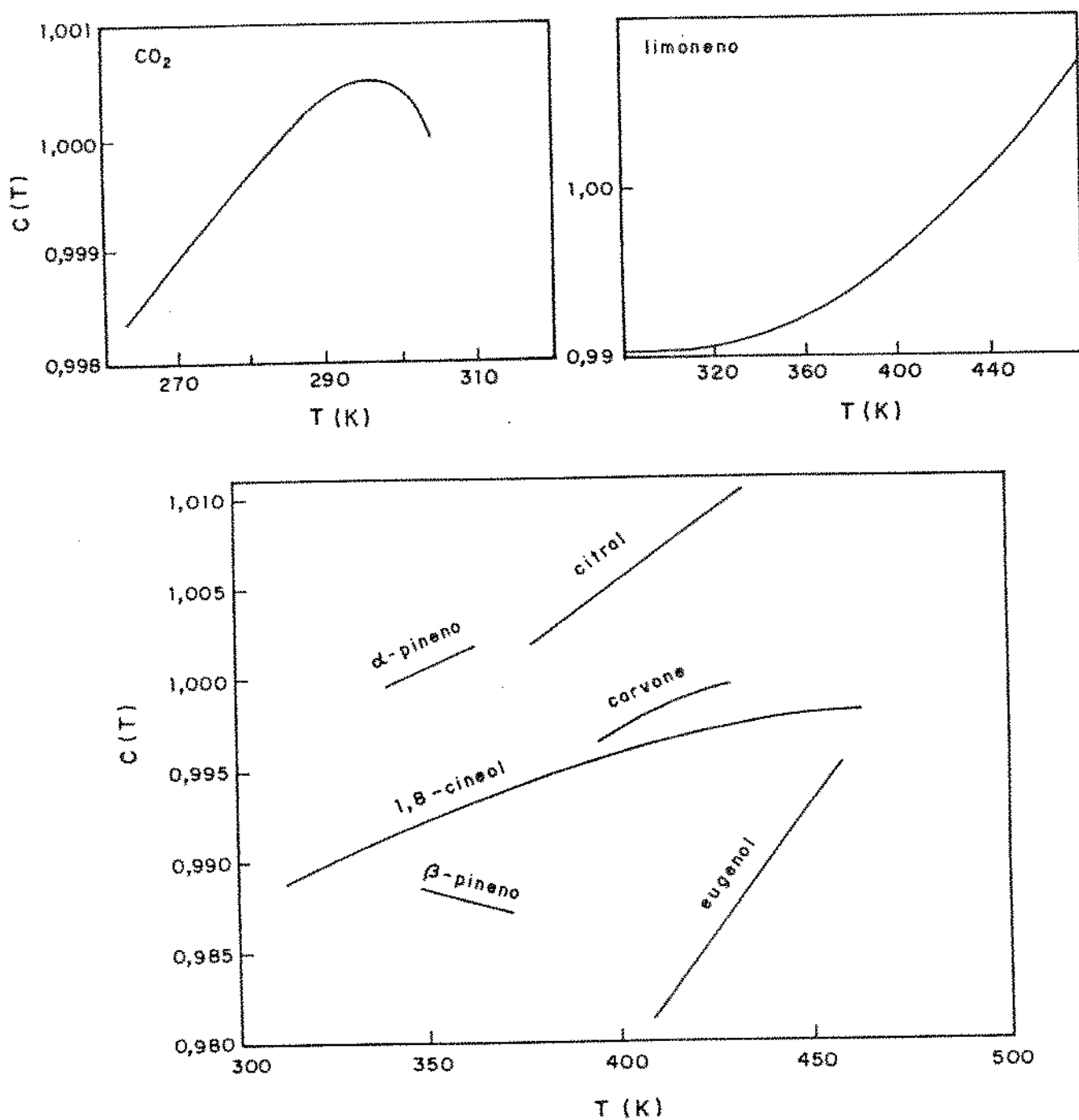


Figura 6.9 - Correção do parâmetro " $a(T)$ " da equação de Peng-Robinson. Valores para o CO₂ e para alguns componentes de óleos essenciais.

A Figura 6.10, mostra que a correção no parâmetro " $a(T)$ " da equação de Peng-Robinson quando foi aplicada ao sistema limoneno(1)/1,8-cineol(2), reduziu consideravelmente o desvio médio quadrático de 26,8% para 10,6% . Para o sistema CO_2 /cariofileno, onde não existem dados de pressão de vapor para o cariofileno, adotou-se $C(T)=1$ para o CO_2 e ajustou-se o melhor valor de $C(T)$ para o cariofileno à temperatura fixa de 333,15 K, obtendo-se $C(T)=0,978$, com desvio médio quadrático de 6,1% contra 10,5% para o mesmo sistema sem correção.

Para os sistemas estudados em condições supercríticas com temperaturas na faixa de 308 a 350 K, não se obteve valores de $C(T)$. Para esta faixa de temperatura, que é de interesse para todos os componentes de óleos essenciais não se conseguiu ajustar um parâmetro " $a(T)$ " com " b " constante que predissesse a pressão de vapor de componentes de óleos essenciais para pressões de vapor inferiores a 0.001 bar. Para esta situação, o ajuste resultou em que a estimativa para o volume molar do componente puro na fase líquida seria menor que o parâmetro " b " da equação de Peng-Robinson, o que não seria consistente com as equações de estado.

A Tabela 6.4, mostra valores dos parâmetros de interação binária ajustados sem e com correção de " $a(T)$ " para os componentes de óleos essenciais, considerando $C(T)=1$ para o dióxido de carbono em condições supercríticas.

Tabela 6.4 - Valores de parâmetros de interação binária ajustados e desvios médios quadráticos. Obtidos quando a equação de Peng-Robinson foi empregada sem ou com correção de " $a(T)$ " que prediz corretamente a pressão de vapor dos solutos.

sistemas	sem correção			com correção		
	$\eta_{1,1}$	$\xi_{1,1}$	$(S/NP^*)^{1/2}$	$\eta_{1,1}$	$\xi_{1,1}$	$(S/NP^*)^{1/2}$
CO_2 /limoneno	0,0489	0,0141	0,190	0,0593	0,0305	0,193
CO_2 /1,8-cineol	0,0464	10^{-5}	0,267	0,0524	0,0203	0,265
CO_2 /citral	0,0616	-0,0003	0,193	0,0601	0,00802	0,187
CO_2 /eugenol	-0,0150	0,0091	0,315	-0,1876	0,0251	0,541
CO_2 /carvone	0,1394	0,0544	0,223	0,1443	0,068	0,219

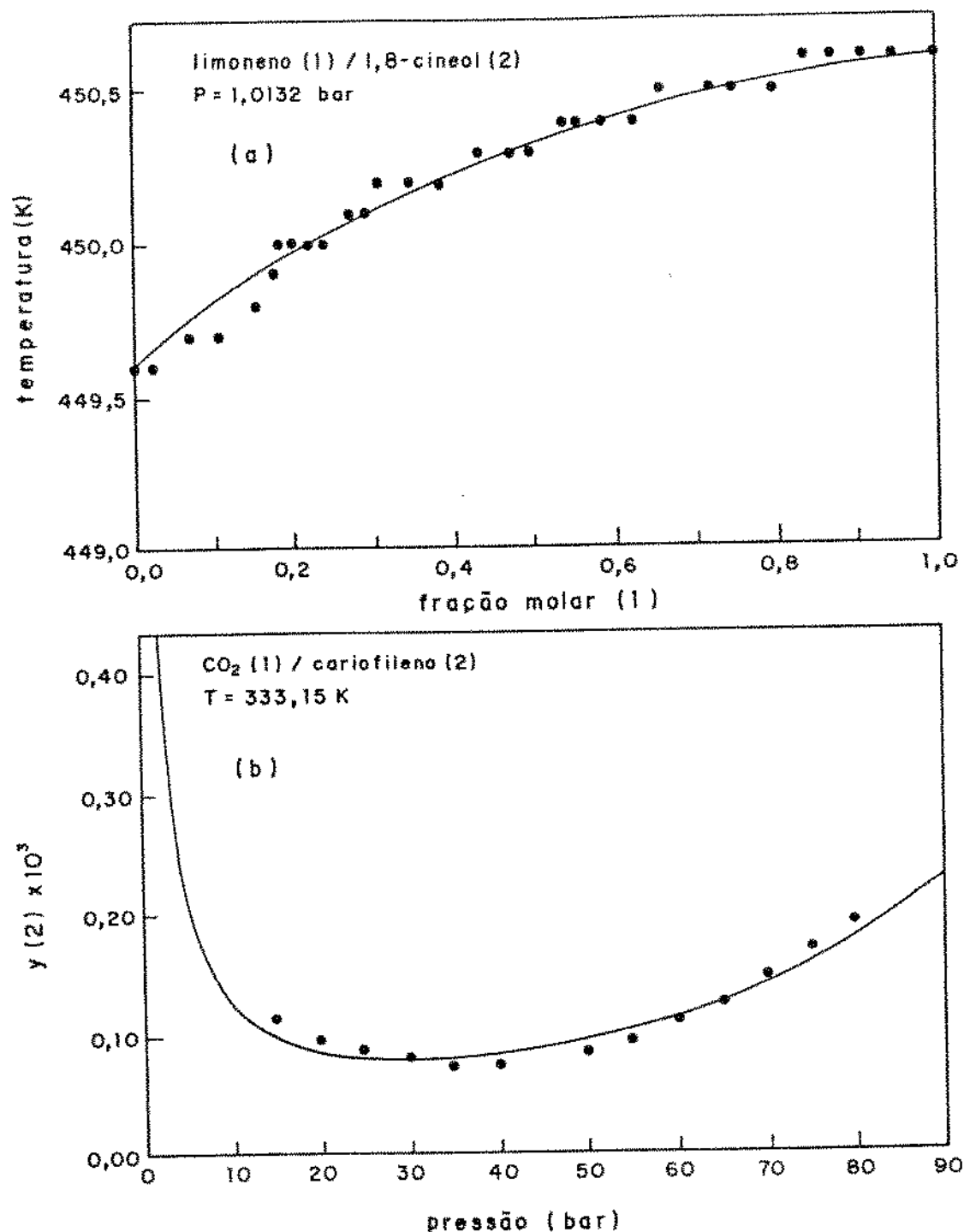


Figura 6.10 - Comparação entre valores experimentais (•) de FARELO et alii (1991) e de STAHL & GERARD (1985) com valores preditos (—) pela equação de Peng-Robinson com correção empírica do parâmetro "a(T)". (a) $\eta_{12} = -0,00113$, $\xi_{12} = 0$, $C(T) = 0.999567$ e equação (6.11) para limoneno e 1,8-cineol respectivamente, (b) $\eta_{12} = 0,341$, $\xi_{12} = 0$, $c(T) = 1$ e $C(T) = 0,978$ para CO₂ e cariofileno, respectivamente.

As correções dos parâmetros " $a(T)$ ", para citral, eugenol e carvone foram extrapoladas através das equações (6.12) a (6.14). Para todos os casos analisados, a correção não melhorou o ajuste aos pontos experimentais. Foi observada uma melhora para baixas pressões. A altas pressões, os parâmetros de interação ajustados absorvem a deficiência da equação de estado em predizer a pressão de vapor dos solutos. Para o sistema CO_2 /eugenol, o uso da correção piorou sensivelmente o desvio médio quadrático. Neste caso, esta piora pode ser proveniente da extrapolação utilizada.

As propriedades volumétricas dos componentes de óleos essenciais com pressão e temperatura críticas ao redor de 28 bar e 670 K, diferem substancialmente das do solvente (CO_2) com propriedades críticas de 73,75 bar e 304,15 K. Nas condições T, P analisadas, o solvente puro apresenta-se no estado supercrítico enquanto que os solutos na forma pura apresentam-se no estado líquido, com pressão de vapor muito baixas, ao redor de 10^{-4} a 10^{-2} bar.

A Figura 6.11 (a), mostra de forma esquemática, uma curva típica da fração molar na fase leve de um componente de óleo essencial para o equilíbrio de fases com o CO_2 a temperatura constante. Uma isoterma do solvente na mesma temperatura é mostrada na Figura 6.11 (b) no diagrama P-V-T. A Figura 6.12 mostra um diagrama P-V-T do CO_2 comparando isotermas obtidas com dados experimentais e aquelas obtidas pela equação de Peng-Robinson.

Para pressões muito baixas, região I (Figura 6.11), forma-se um equilíbrio líquido-vapor, em que a fração molar na fase leve aumenta com a redução da pressão, tendendo a unidade quando a pressão do sistema tende a pressão de vapor do componente puro. Nesta região, a predição correta da pressão de vapor do soluto pela equação de estado torna-se importante. Para a região II (Figura 6.11), a densidade da mistura na fase leve ainda é reduzida e não há apreciável variação da solubilidade com a pressão. A região III (Figura 6.11), caracteriza-se como tendo um acréscimo abrupto da solubilidade e localiza-se na região em que há grande variação da densidade do solvente com a pressão. A região IV, caracteriza-se pela alta densidade do solvente, mas com pequena variação da densidade em relação à pressão.

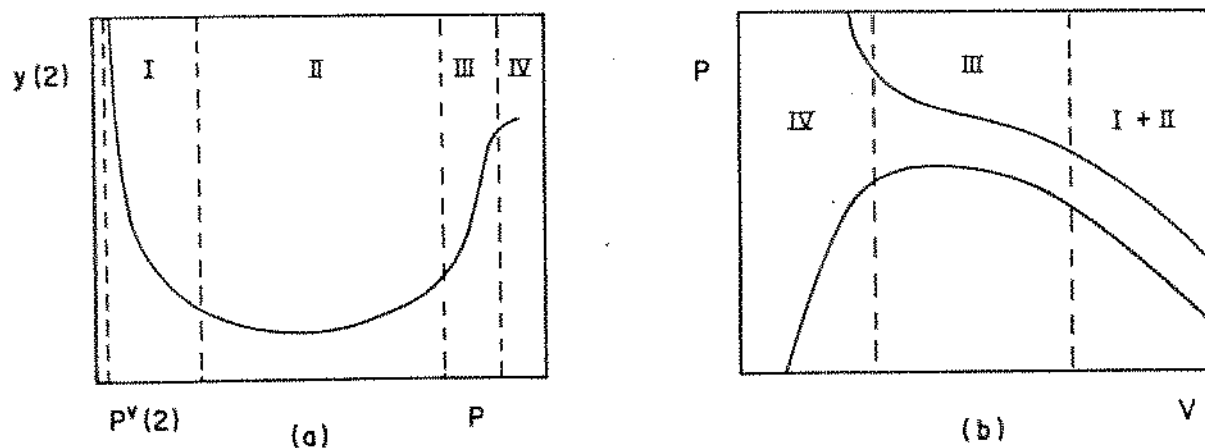


Figura 6.11 - (a) Fração molar na fase leve para o equilíbrio de fases entre $\text{CO}_2(1)$ e componentes(2) de óleos essenciais, (b) diagrama P - V - T para o solvente contendo uma isoterma supercrítica.

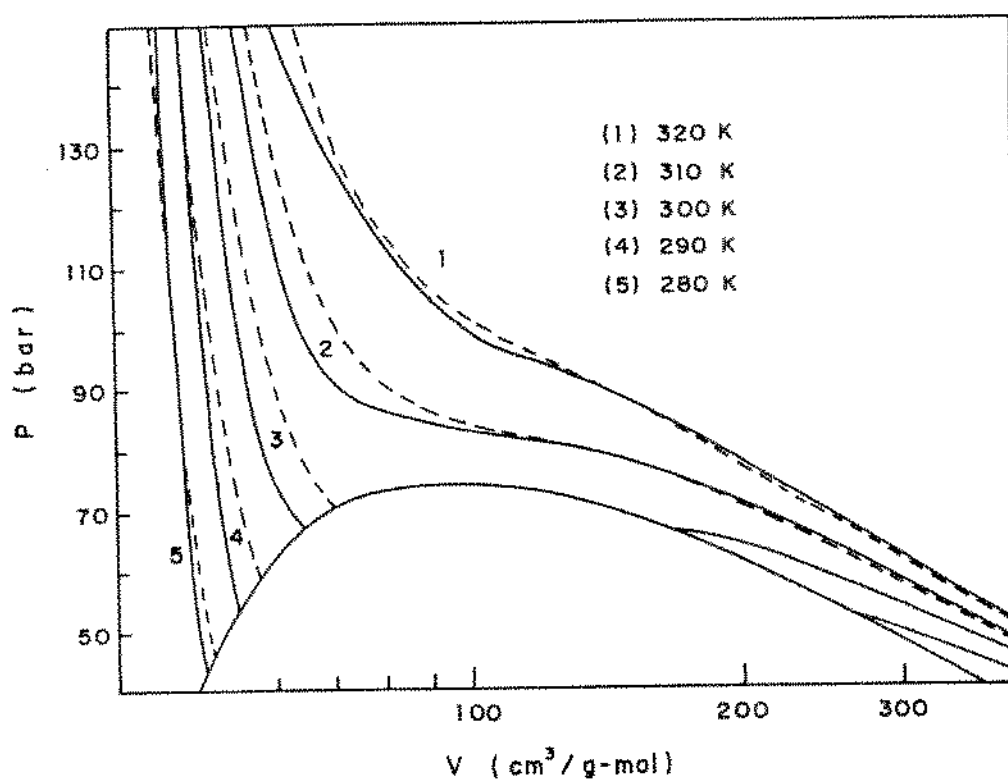


Figura 6.12 - Diagrama P - V - T para o CO_2 com: (—) valores experimentais (IUPAC, 1976) e (---) preditos pela equação de Peng-Robinson.

A densidade do solvente é um dos fatores importantes na determinação da solubilidade. Por outro lado, a temperatura afeta a solubilidade, pois varia a pressão de vapor dos componentes, isto pode ser observado com os dados de solubilidade do limoneno a 30 bar a diferentes temperaturas, mostrados na Tabela G.9 do ANEXO G. Quando a temperatura varia de 308,2 a 315 e a 323,2 K, a variação de densidade do solvente é desprezível, mas a pressão de vapor do limoneno cresce em 51% e 136% respectivamente, quando comparada à pressão de vapor a 308,2 K e as solubilidades crescem em 59% e 140%, respectivamente.

A Figura 6.12, mostra que quando se trabalha na região de alta densidade próxima ao ponto crítico, as isotermas experimentais para o CO_2 desviam-se das isotermas preditas pela equação de estado de Peng-Robinson, isto contribui para a discrepância entre valores experimentais de solubilidade e valores preditos pelas equações de estado.

Analizando as Figuras 6.4 a 6.7, verifica-se que a predição da solubilidade falha principalmente na região onde há acréscimo acentuado da solubilidade com a pressão (região III da Figura 6.11 que contém o ponto de inflexão), onde o desvio pode ser associado principalmente a valores incorretos de volume molar (ou densidade), já que a equação de Peng-Robinson não prediz corretamente as isotermas para o solvente.

Analizando as isotermas da Figura 6.12 a 310 K e a 320 K, verifica-se que a equação original de Peng-Robinson prediz razoavelmente bem volumes molares para o CO_2 para pressões inferiores a 80 bar a 310 K e 95 bar a 320 K, portanto sendo boa para cálculo de volumes molares e fugacidades dentro destes limites de pressão. Na região de líquidos, verifica-se uma melhora nas isotermas preditas pela equação de estado a medida que se diminui a temperatura, ou seja, quando se distancia do ponto crítico. Melhoram as estimativas para o volume molar sem predizer porém corretamente a pressão de vapor.

Se analisarmos isotermas para o soluto, onde as temperaturas normalmente utilizadas estão ao redor de $T_r=0,5$, portanto distante do ponto crítico, estas isotermas terão qualidade aceitável para predizer volumes molares de líquidos e apenas uma correção do parâmetro " $a(T)$ " para predizer pressão de vapor torna a equação apropriada para o cálculo do equilíbrio de fases.

Retomando-se os dados experimentais de equilíbrio dos sistemas CO_2 /limoneno e CO_2 /1,8-cineol apresentados por MATOS et alii (1989), porém tomando-se apenas dados a 323,2 K e pressão máxima de 97,5 bar, onde a equação original de Peng-Robinson prediz razoavelmente bem as isotermas para o CO_2 , verifica-se uma melhora no ajuste de parâmetros de interação como mostra a Tabela 6.5, quando comparada à Tabela 6.3, na qual comparou-se também o efeito do parâmetro "a(T)" corrigido que prediz corretamente a pressão de vapor.

Tabela 6.5 - Parâmetros de interação binária ajustados e desvios médios quadráticos para os sistemas: CO_2 /limoneno e CO_2 /1,8-cineol a 323,2 K e $P < 97,5$ bar. Utilizando todos os dados x^e , y^e (*) ou apenas os dados x^e (**) de MATOS et alii (1989) e a equação de Peng-Robinson sem ou com a correção de "a(T)" para predizer corretamente a pressão de vapor dos solutos.

sistemas	sem correção			com correção		
	$\eta_{1,1}$	$\xi_{1,1}$	$(S/NP^*)^{1/2}$	$\eta_{1,1}$	$\xi_{1,1}$	$(S/NP^*)^{1/2}$
CO_2 /limoneno *	0,0595	0,0119	0,144	0,0645	0,0217	0,139
CO_2 /limoneno **	0,0642	0,0137	0,023	0,0669	0,0193	0,023
CO_2 /1,8-cineol *	0,0404	0,0181	0,155	0,0414	0,0278	0,156
CO_2 /1,8 cineol **	0,0554	0,0013	0,025	0,0500	~ 0	0,029

Analisando-se os dados experimentais utilizados na obtenção dos parâmetros mostrados na Tabela 6.5 verifica-se que pela dispersão dos valores experimentais de composição na fase leve, o ajuste não pode reduzir consideravelmente o desvio médio quadrático. Ajustando-se os parâmetros para estes mesmos dados, mas utilizando-se apenas os valores de composição na fase pesada, obtêm-se desvios médios quadráticos entre 2 a 3%, portanto bem ajustado aos valores experimentais, como mostrados na Figura 6.13. Observa-se também, pela análise da Tabela 6.5 que o ajuste com ou sem correção do parâmetro "a(T)" não diferem entre si quanto ao desvio, visto que os parâmetros ajustados sem a correção podem absorver a imperfeição da equação de estado em predizer pressão de vapor do soluto.

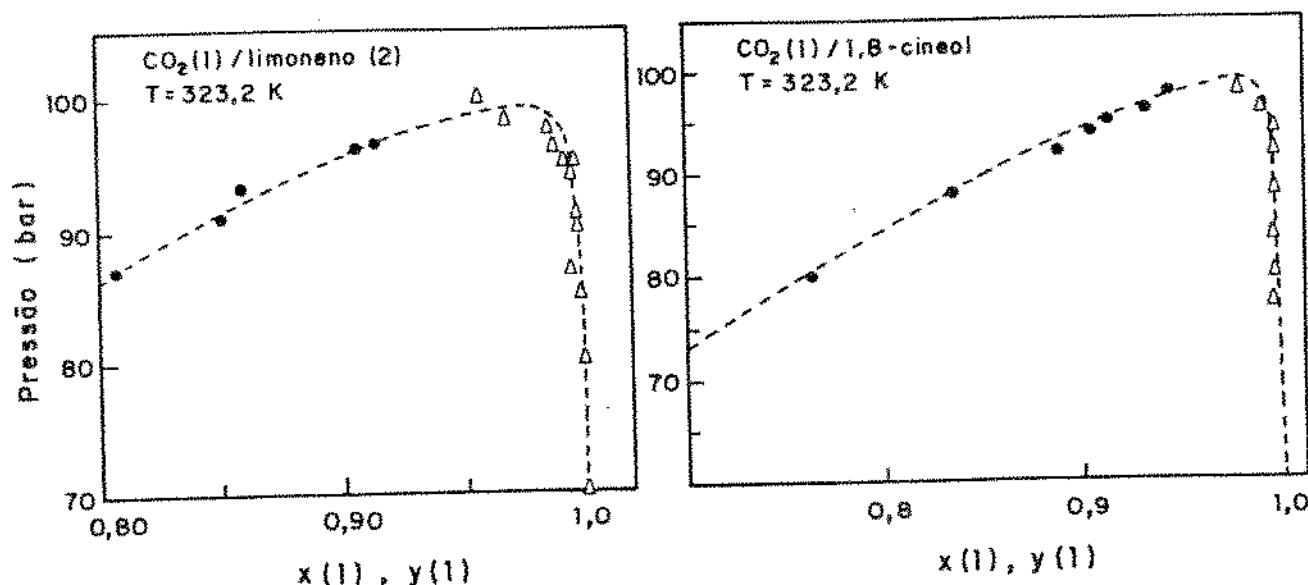


Figura 6.13 - Equilíbrio de fases líquido-vapor entre dióxido de carbono e componentes de óleos essenciais. (•, Δ) valores experimentais de MATOS et alii (1989) e (---) preditos pela equação de Peng-Robinson com parâmetros η_{1j} e ξ_{1j} ajustados a partir dos dados experimentais só da fase líquida.

Em termos gerais, nas condições de temperatura e pressão dos dados analisados neste trabalho, a equação de Peng-Robinson tem boa qualidade para o soluto com ou sem uma correção do parâmetro " $a(T)$ " para pressão de vapor e podendo ou não ser boa para propriedades P-V-T do solvente CO_2 , ficando neste último caso dependente das condições de temperatura e pressão. Como o fator limitante na predição de solubilidade consiste principalmente na qualidade da predição das isothermas do solvente pelas equações de estado, seria interessante corrigir empiricamente os parâmetros da equação de Peng-Robinson, para que a equação pudesse prever corretamente as isothermas do solvente, mantendo os parâmetros da equação na forma original para os solutos.

A dependência da solubilidade com a temperatura e densidade, pode ser melhor analisada pela equação de CHRASTIL (1982), que deduziu uma expressão a partir da lei de associação soluto/solvente para correlacionar solubilidade de sólidos e líquidos em fluidos densos.

$$C = d^k \cdot \exp\left[\frac{a}{T} + b\right] \quad (6.17)$$

onde: C = Concentração de um soluto no fluido (g/l)

d = Densidade do fluido em (g/l)

k = Número de associação

a, b = Constantes específicas dos componentes, associados ao solvente.

Para temperatura constante, $C \propto d^k$, e para densidade constante, a equação fica diretamente proporcional a uma expressão, escrita de forma semelhante a equação de Clausius-Clapeyron para pressão de vapor.

As Tabelas 6.6 e 6.7, comparam valores experimentais para o equilíbrio ternário CO₂(1)/limoneno(2)/citral(3) na fase vapor com valores calculados pelas equações de estado com todos os parâmetros nulos e com parâmetros ajustados (Tabela 6.3), considerando sempre parâmetros nulos entre os componentes limoneno e citral. Os resultados evidenciam que o ajuste apenas redistribuiu os desvios, sendo que os parâmetros ajustados apresentaram valores piores na Tabela 6.4 e valores melhores na Tabela 6.5 em relação aos parâmetros nulos, quando ambos foram comparados aos valores experimentais, indicando com isto a aleatoriedade dos resultados. Nestes casos a qualidade das isotermas do CO₂ preditas pela equação de Peng-Robinson pode explicar a qualidade destes resultados. A Figura 6.12, ilustra bem a melhora na qualidade das isotermas preditas pela equação quando a temperatura aumenta de 310 a 320 K com pressão ao redor de 100 bar, para temperatura maiores, espera-se melhores isotermas. Os valores calculados pela equação a 354,15 K e 106,2 bar foram excelentes e neste caso a equação de Peng-Robinson prediz bem a isoterma para o solvente, para esta situação os parâmetros de interação binária ajustados melhoraram a predição.

Tabela 6.6 - Composição na fase vapor do equilíbrio ternário $\text{CO}_2(1)/\text{limoneno}(2)/\text{citral}(3)$ predita pelas equações de estado com parâmetros nulos e parâmetros ajustados (PR* e SRK*), comparadas a valores experimentais de Di GIACOMO et alii (1989).

P(bar)	T (K)	$x^*(2)$	$x^*(3)$	y(1)	$y(2) \times 10^3$	$y(3) \times 10^3$	
94,9	323,2	0,775	0,225	0,99592	3,85	0,23	Experimental
				0,99564	3,92	0,44	Peng-Robinson
				0,99479	4,67	0,55	PR*
				0,99628	3,38	0,34	Soave- RK
				0,99479	4,63	0,58	SRK*
95,0	323,2	0,972	0,028	0,99539	4,56	0,05	Experimental
				0,99458	5,35	0,066	Peng-Robinson
				0,99359	6,35	0,084	PR*
				0,99534	4,61	0,052	Soave- RK
				0,99364	6,27	0,09	SRK*
96,5	323,2	0,776	0,224	0,99596	3,81	0,23	Experimental
				0,99478	4,65	0,58	Peng-Robinson
				0,99364	5,63	0,73	PR*
				0,99551	4,03	0,46	Soave- RK
				0,99350	5,71	0,79	SRK*
100	323,2	0,028	0,972	0,99865	0,13	1,22	Experimental
				0,99729	0,186	2,53	Peng-Robinson
				0,99684	0,248	2,92	PR*
				0,99777	0,167	2,07	Soave- RK
				0,99669	0,274	3,04	SRK*

Tabela 6.7 - Composição na fase vapor do equilíbrio ternário $\text{CO}_2(1)/\text{limoneno}(2)/\text{citral}(3)$ predita pelas equações de estado com parâmetros nulos e parâmetros ajustados (PR* e SRK*), comparadas a valores experimentais de Di GIACOMO et alii (1989) e de KALRA et alii (1987).

P(bar)	T (K)	$x^*(2)$	$x^*(3)$	$y(1)$	$y(2) \times 10^3$	$y(3) \times 10^3$	
100	323,2	0,779	0,221	0,98223	14,6	3,17	Experimental
				0,99077	7,86	1,37	Peng-Robinson
				0,98758	10,50	1,91	PR*
				0,99203	6,87	1,10	Soave- RK
				0,98456	12,73	2,71	SRK*
94,9	322,95	0,783	0,217	0,99164	7,32	1,05	Experimental
				0,99553	4,03	0,44	Peng-Robinson
				0,99462	4,83	0,55	PR*
				0,99618	3,48	0,35	Soave- RK
				0,99460	4,81	0,586	SRK*
103,2	333,35	0,784	0,216	0,99251	6,69	0,798	Experimental
				0,99433	5,17	0,503	Peng-Robinson
				0,99398	5,48	0,538	PR*
				0,99517	4,43	0,395	Soave- RK
				0,99420	5,27	0,536	SRK*
106,2	354,15	0,780	0,220	0,99407	5,48	0,453	Experimental
				0,99345	6,05	0,506	Peng-Robinson
				0,99368	5,82	0,493	PR*
				0,99442	5,18	0,397	Soave- RK
				0,99414	5,40	0,460	SRK*

Na predição da solubilidade de óleos essenciais, formada por um grande número de componentes, estudou-se a possibilidade de se considerar o óleo como contendo apenas alguns componentes principais. Foi empregada para os cálculos a composição experimental dos componentes principais em base livre dos componentes secundários.

A partir de dados de equilíbrio líquido-vapor de CO_2 /óleo de limão (Tabela G.15. ANEXO G) e considerando que o óleo de limão é formado por apenas quatro componentes principais, construiu-se a Tabela 6.8.

A Tabela 6.9 compara os valores experimentais com valores preditos por equações de estado com parâmetros de interação nulos ou ajustados. Parâmetros de interação para os componentes γ -terpineno e sabineno em que dados experimentais de equilíbrio não estão disponíveis, foram estimados a partir dos grupos das moléculas, segundo o método descrito por CARLESON et alii (1991) e são mostrados na Tabela 6.10. Os resultados da Tabela 6.9 mostram que houve uma estimativa da ordem de grandeza, tanto com parâmetros nulos quanto ajustados e/ou estimados, sendo que os melhores valores foram obtidos para as temperaturas de 333,35 e 354,15 K, onde as isotermas do CO_2 preditas pela equação de Peng-Robinson são de boa qualidade. Para a condição 97,5 bar e 323,15 K, pode-se observar na Figura 6.12, que a 320 K a qualidade da isoterma começa a piorar ao redor desta pressão, explicando com isto a piora nos valores estimados.

De forma análoga, adotou-se para o óleo de cravo-da-índia apenas dois componentes principais e para o óleo de pimenta-do-reino, três componentes principais. A Tabela 6.11, resume a composição adotada para ambos os óleos essenciais baseando-se na composição apresentada por LAWRENCE & REYNOLDS (1988) para cravo-da-índia e para os voláteis da pimenta-do-reino, os principais componentes foram identificados por CABRAL et alii (1991) como sendo: β -cariofileno, β -felandreno, limoneno, β -pineno ou α -tujeno, elemeno, humuleno($\alpha+\beta$) e copaeno, porém sem fornecer a proporção entre estes. Avaliou-se qualitativamente valores a partir dos dados disponíveis, o que foi relatado na Tabela 6.11.

Valores de solubilidade de óleo essencial de cravo e pimenta em condições subcríticas, mostradas nas Tabelas G.16 e G.18 do ANEXO G, não puderam ser qualitativamente estimadas empregando-se parâmetros nulos.

Tabela 6.8 - Composição do sistema CO₂/óleo de limão para o equilíbrio líquido-vapor.

		líquido				vapor		
i	componente	%w*	%W*	x*(i)	x(i)	%w*	%W*	y(i)
P = 97,5 bar		T = 323,15 K		solubilidade = 0,0438 Kg óleo/Kg CO ₂				
1	CO ₂	-	-	-	0,91054	-	-	0,98618
2	limoneno	64,48	69,05	0,70175	0,06278	68,80	72,60	0,01014
3	citral	14,23	15,24	0,13860	0,01240	9,83	10,37	0,00130
4	γ-terpineno	7,90	8,46	0,08597	0,00769	8,23	8,69	0,00121
5	sabineno	6,77	7,25	0,07368	0,00659	7,90	8,34	0,00116
Σ		93,38	100,0			94,76	100,0	
P = 103,1 bar		T = 333,25 K		solubilidade = 0,0242 Kg óleo/Kg CO ₂				
1	CO ₂	-	-	-	0,76258	-	-	0,99231
2	limoneno	65,13	69,58	0,70657	0,16775	71,64	74,81	0,00580
3	citral	13,56	14,49	0,13168	0,03126	6,93	7,24	0,00050
4	γ-terpineno	7,95	8,49	0,08621	0,02047	8,15	8,51	0,00066
5	sabineno	6,96	7,44	0,07555	0,01794	9,04	9,44	0,00073
Σ		93,6	100,0			95,76	100,0	
P = 103,8 bar		T = 353,55 K		solubilidade = 0,0181 Kg óleo/Kg CO ₂				
1	CO ₂	-	-	-	0,60069	-	-	0,99421
2	limoneno	65,55	69,91	0,71015	0,28357	74,01	76,67	0,00446
3	citral	13,87	14,79	0,13445	0,05369	5,35	5,54	0,00029
4	γ-terpineno	7,67	8,18	0,08309	0,03318	7,72	8,00	0,00047
5	sabineno	6,68	7,12	0,07232	0,02888	9,45	9,79	0,00057
Σ		93,77	100,0			96,53	100,0	

Tabela 6.9 - Predição da composição na fase vapor para o equilíbrio de fases entre dióxido de carbono e óleo de limão. Comparação com dados experimentais gerados empregando-se a Tabela 6.8. PR e SRK com parâmetros de interação nulos. PR* com parâmetros ajustados para os componentes (2) e (3) com CO₂ e estimados para os componentes (4) e (5). PR** todos os parâmetros estimados.

		y(i)				
		Experimental	PR	SRK	PR*	PR**
P = 97,5 bar T = 323,15 K						
1	CO ₂	0,98618	0,99318	0,99411	0,99123	0,99003
2	limoneno	0,01014	0,00509	0,00441	0,00641	0,00748
3	citral	0,00130	0,00051	0,00040	0,00068	0,00069
4	γ-terpineno	0,00121	0,00061	0,00053	0,00082	0,00089
5	sabineno	0,00117	0,00062	0,00055	0,00086	0,00092
Kg óleo/Kg CO ₂		0,0438	0,0215	0,0185	0,0276	0,0314
P = 103,1 bar T = 333,25 K						
1	CO ₂	0,99231	0,99370	0,99460	0,99318	0,99264
2	limoneno	0,00580	0,00478	0,00409	0,00508	0,00561
3	citral	0,00050	0,00033	0,00026	0,00035	0,00033
4	γ-terpineno	0,00066	0,00056	0,00050	0,00065	0,00066
5	sabineno	0,00073	0,00064	0,00055	0,00075	0,00077
Kg óleo/Kg CO ₂		0,0242	0,0198	0,0168	0,0214	0,0231
P = 103,8 bar T = 353,55 K						
1	CO ₂	0,99421	0,99323	0,99423	0,99339	0,99306
2	limoneno	0,00446	0,00521	0,00445	0,00502	0,00535
3	citral	0,00029	0,00029	0,00023	0,00028	0,00027
4	γ-terpineno	0,00047	0,00058	0,00049	0,00059	0,00059
5	sabineno	0,00057	0,00070	0,00061	0,00073	0,00073
Kg óleo/Kg CO ₂		0,0181	0,0212	0,0181	0,0207	0,0217

Tabela 6.10 - Estimativa do parâmetro de interação binária η_{ij} , com $\xi_{ij}=0$ para equação de Peng-Robinson, entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono, estimados a partir do método de contribuição de grupos apresentado por CARLESON et alii (1991).

sistema	η_{ij}	sistema	η_{ij}
CO ₂ / limoneno	0,0610	CO ₂ / sabineno	0,0610
CO ₂ / 1,8-cineol	0,0361	CO ₂ / Δ -careno	0,0545
CO ₂ / citral	0,0399	CO ₂ / α -pineno	0,0610
CO ₂ / eugenol	0,0949	CO ₂ / β -pineno	0,0545
CO ₂ / β -cariofileno	0,0680	CO ₂ / γ -terpineno	0,0610
CO ₂ / carvone	0,0426	CO ₂ / β -felandreno	0,0610

Tabela 6.11 - Composições adotadas para os óleos essenciais de cravo-da-índia e da pimenta-do-reino.

i	componentes	$x^*(i)$	$x^*(i)$
CRAVO-DA-ÍNDIA			
2	Eugenol	0,882	0,917
3	β -cariofileno	0,08	0,083
	Σ	0,962	1,0
Voláteis da PIMENTA-DO-REINO			
2	β -cariofileno		0,80
3	β -felandreno		0,10
4	limoneno		0,10
	Σ		1,0

Cálculos da solubilidade do óleo de cravo, em condições subcríticas, só foram possíveis quando se utilizou os parâmetros de interação binária estimados, conforme a Tabela 6.10. O fato de não ser possível os cálculos com parâmetros ajustados, deve-se ao valor negativo encontrado para a interação CO₂/eugenol. Os resultados apresentados na Tabela 6.12, calculados considerando correção de "a(T)" para predição correta da pressão de vapor para o CO₂, mostram valores da ordem de grandeza da solubilidade experimental, porém discordam da temperatura experimental onde ocorre um máximo para a solubilidade. Quando não se utilizou a correção de "a(T)" para o

CO₂, os resultados praticamente não diferiram dos valores mostrados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12 - Valores de solubilidade experimental (Kg óleo/Kg CO₂) para o óleo de cravo em CO₂(1) comparada a valores preditas pela equação de Peng-Robinson, quando se considerou o óleo como constituído apenas de eugenol(2) e cariofileno(3), a 63,7 bar.

T(K)	experimental(a)	predição		
	solubilidade	y(2)	y(3)	solubilidade
264,00	-	0,008867	0,013561	0,0983
267,00	-	0,008920	0,013581	0,0986
280,00	-	0,008087	0,012500	0,0901
286,00	-	0,007031	0,011271	0,0800
287,65	0,0662	0,006653	0,010829	0,0764
288,15	0,0671	0,006530	0,010685	0,0753
289,25	0,0732	0,006249	0,010350	0,0726
289,65	0,1137	0,006142	0,010222	0,0716
291,15	0,0653	0,005717	0,009708	0,0674
292,05	0,0355	0,005444	0,009371	0,0645
294,15	-	0,004748	0,008487	0,0579
298,15	-	0,003127	0,006228	0,0292

(a) GERMER (1989)

Como a densidade é uma variável importante para a estimativa de solubilidade, testou-se corrigir os parâmetros "a(T)" e "b" da equação de Peng-Robinson para o CO₂ de tal forma que a equação pudesse calcular corretamente a densidade de líquidos e vapores saturados. Relaxando-se contudo o requisito de igualdade das fugacidades. O ANEXO I mostra a metodologia empregada para esta correção e a Figura 6.14 mostra isothermas assim obtidas e comparadas a isothermas experimentais. A Tabela 6.13, mostra, para o óleo de cravo, os valores experimentais obtidos por GERMER (1989) comparados a valores obtidos pelo modelo, considerando: correção de "a(T)" para predição correta de pressão de vapor e correção de "a(T)" e "b(T)" para predição correta de volumes molares. A correção dos parâmetros da equação de Peng-Robinson para volumes, aumentam o valor calculado de solubilidade, visto que a equação de estado, neste caso obtém valor menor de volume molar de líquidos quando comparada a equação original ou com correção para pressão de vapor, entretanto não é conclusiva quanto a melhora da predição, visto que os valores estimados foram obtidos com a composição adotada que não é

necessariamente correta.

Tabela 6.13 - Valores de solubilidade experimental (Kg óleo/ Kg CO_2) de óleo de cravo em $\text{CO}_2(1)$ comparada a valores preditos pela equação de Peng-Robinson com: (a) correção de "a(T)" para pressão de vapor e (b) correção de "a(T)" e "b(T)" para volumes molares, a 63,7 bar.

T(K)	solubilidade (Kg óleo / Kg CO_2)		
	experimental ^(a)	(a)	(b)
287,65	0,0662	0,0764	0,0842
288,15	0,0671	0,0753	0,0834
289,25	0,0732	0,0726	0,0815
289,65	0,1137	0,0716	0,0808
291,15	0,0653	0,0674	0,0779
292,05	0,0355	0,0645	0,0759

(a) GERMER (1989)

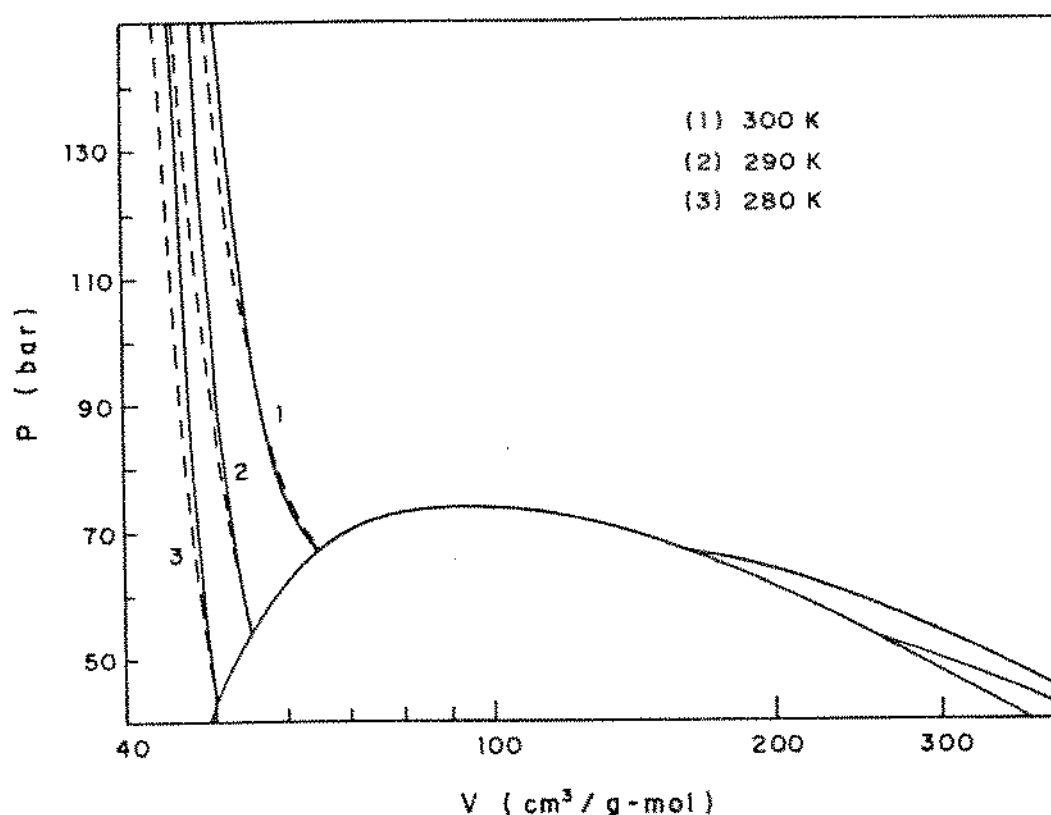


Figura 6.14 - Diagrama P-V-T para o CO_2 com: (—) valores experimentais (IUPAC, 1976) e (---) preditos pela equação de Peng-Robinson com parâmetros ajustados que predizem corretamente os volumes molares de líquidos e vapores saturados.

Para a predição da solubilidade do óleo de pimenta-do-reino, utilizou-se dos parâmetros de interação binária para o par CO_2/β -cariofileno com valores de $\eta_{11}=0,2592$ e $\xi_{11}=0,0352$ (Tabela 6.3) e para os pares $\text{CO}_2/\text{limoneno}$ e CO_2/β -felandreno os valores iguais a 0,0642 e 0,01364 para η_{11} e ξ_{11} respectivamente obtidos do ajuste (Tabela 6.4) para o sistema $\text{CO}_2/\text{limoneno}$. Adotou-se parâmetros para o β -felandreno iguais aos do limoneno, visto que as estruturas moleculares de ambos são muito similares.

As Tabelas 6.14 e 6.15 mostram valores de solubilidade preditas pelo modelo, sendo que a Tabela 6.14 mostra valores calculados sem nenhuma correção dos parâmetros "a(T)" e "b(T)" da equação original e a Tabela 6.15, mostra valores com correção dos parâmetros que predizem corretamente volumes molares de líquidos e vapores saturados. A Tabela 6.16 compara os valores calculados com valores experimentais obtidos por FERREIRA et alii (1993).

Tabela 6.14 - Composição na fase leve e solubilidade Y^* (Kg óleo/ Kg CO_2) do equilíbrio de fases entre CO_2 e óleo essencial de pimenta-do-reino, calculadas pela equação de Peng-Robinson sem correção de "a(T)" e "b", considerando o sistema: $\text{CO}_2(1)/\beta$ -cariofileno(2)/ β -felandreno(3)/limoneno(4).

T(K)	P (bar)	Y(1)	Y(2) $\times 10^3$	Y(3) $\times 10^3$	Y(4) $\times 10^3$	Y [*]
288,15	71	0,979482	0,530	10,30	9,688	0,0657
288,15	78	0,979006	0,528	10,528	9,939	0,0657
289,15	63,5	0,980410	0,553	9,843	9,194	0,0627
291,15	"	0,981118	0,596	9,449	8,775	0,0603
293,15	"	0,982114	0,634	8,972	8,280	0,0574
291,15	73,5	0,980164	0,599	9,942	9,295	0,0636
293,15	"	0,980875	0,644	9,576	8,905	0,0613

Tabela 6.15 - Equilíbrio de fases e solubilidade Y^* (Kg óleo/Kg CO_2) do óleo essencial de pimenta-do-reino, calculadas pela equação de Peng-Robinson com correção de "a(T)" e "b" para predição correta de volume molares de líquido e vapor saturados, considerando o sistema: $CO_2(1)/\beta$ -cariofileno(2)/ β -felandreno(3)/limoneno(4).

T(K)	P (bar)	y(1)	y(2) $\times 10^3$	y(3) $\times 10^3$	y(4) $\times 10^3$	Y^*
288,15	71	0,978363	0,501	10,826	10,309	0,0692
288,15	78	0,978009	0,496	10,993	10,503	0,0704
289,15	63,5	0,978994	0,530	10,519	9,957	0,0673
291,15	"	0,979448	0,578	10,283	9,691	0,0639
293,15	"	0,980032	0,626	9,982	9,360	0,0684
291,15	73,5	0,978707	0,572	10,638	10,083	0,0682
293,15	"	0,979143	0,623	10,410	9,824	0,0669

Tabela 6.16 - Valores de solubilidade Y^* (Kg óleo/kg CO_2) de óleo essencial de pimenta-do-reino calculadas pela equação de Peng-Robinson sem e com correção de "a(T)" e "b(T)" para volumes e comparação a valores experimentais de FERREIRA et alii (1993).

T(K)	P (bar)	experimental	sem correção	com correção
288,15	71 - 78	0,07 $\pm$ 0,01	0,0657	0,0692-0,0704
289,15	63,5	0,09 $\pm$ 0,01	0,0627	0,0673
291,15	"	0,09 $\pm$ 0,01	0,0603	0,0639
293,15	"	0,10 $\pm$ 0,01	0,0574	0,0684
291,15	73,5	0,07 $\pm$ 0,01	0,0636	0,0682
293,15	"	0,08 $\pm$ 0,01	0,0613	0,0669

2. Curvas de Extração

A Figura 6.15(b) mostra que a solução do sistema de equações para o leito fixo considerando Y^* e K_a constantes, é inadequada para descrever a curva de extração do óleo essencial de pimenta-do-reino, portanto, é oportuno investigar as discrepâncias entre o modelo e as curvas experimentais de extração.

Com este intuito, analisou-se duas curvas de extração de óleos essenciais em extrator de leito fixo, utilizando-se do dióxido de carbono como solvente. Uma para óleo de cravo-da-índia e outra para pimenta-do-reino, obtidas dos trabalhos de GERMER (1989) e de FERREIRA (1991), respectivamente, onde as condições de processo foram:

Cravo-da-índia

$P = 68,6$ bar

$T = 25^\circ\text{C}$

$H = 0,30$ m

$U = 9,99 \cdot 10^{-4}$ m/s

$\epsilon = 0,47$

$(X_o - X^m) = 0,2687 \frac{\text{Kg óleo}}{\text{Kg sólidos}}$

$\rho = 695$ Kg/m³

$\rho_s = 548$ Kg sólidos/m³

$\dot{m} = 2,75 \cdot 10^{-5}$ Kg CO₂/s

$Z_s = 141$ s

Pimenta-do-reino

$P = 63,7$ bar

$T = 18^\circ\text{C}$

$H = 0,65$ m

$U = 2,24 \cdot 10^{-5}$ m/s

$\epsilon = 0,35$

$(X_o - X^m) = 0,0272 \frac{\text{Kg óleo}}{\text{Kg sólidos}}$

$\rho = 792,9$ Kg/m³

$\rho_s = 680,6$ Kg sólidos/m³

$\dot{m} = 7,39 \cdot 10^{-6}$ Kg CO₂/s

$Z_s = 10216$ s

As equações (5.34) a (5.41) foram empregadas para obtenção das curvas de extração, considerando constantes o coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_a) e a solubilidade (Y^*) do óleo no solvente. Devido a uma vazão não uniforme no início da extração, o tempo de residência experimental para o solvente escoando pelo extrator, não coincide com o valor $Z_s = \epsilon H/U$, calculado com base na vazão constante de CO₂. Decorrente disto, fez-se com que o tempo ($t - Z_s$) do modelo coincidisse com o tempo obtido a partir dos pontos experimentais em que a tangente à curva cruza o eixo das abscissas.

A solubilidade experimental do óleo essencial em dióxido de carbono, considerada constante, foi obtida a partir da tangente aos

pontos experimentais no período de taxa de extração constante, obtendo valores para Y^* de 0,020 e 0,14 Kg óleo/Kg CO_2 para os óleos de cravo e pimenta respectivamente.

Na Figura 6.15, comparam-se curvas de extração obtidas pelo modelo com curvas experimentais para os óleos de cravo-da-índia e pimenta-do-reino. Os valores dos coeficientes volumétrico de transferência de massa (K_a) foram obtidos como o menor valor deste que melhor ajustou o modelo aos valores experimentais na etapa linear da curva. Obteve-se $K_a=20 \text{ Kg CO}_2/\text{m}^3.\text{s}$ para o cravo e $K_a=0,16 \text{ Kg CO}_2/\text{m}^3.\text{s}$ para a pimenta-do-reino.

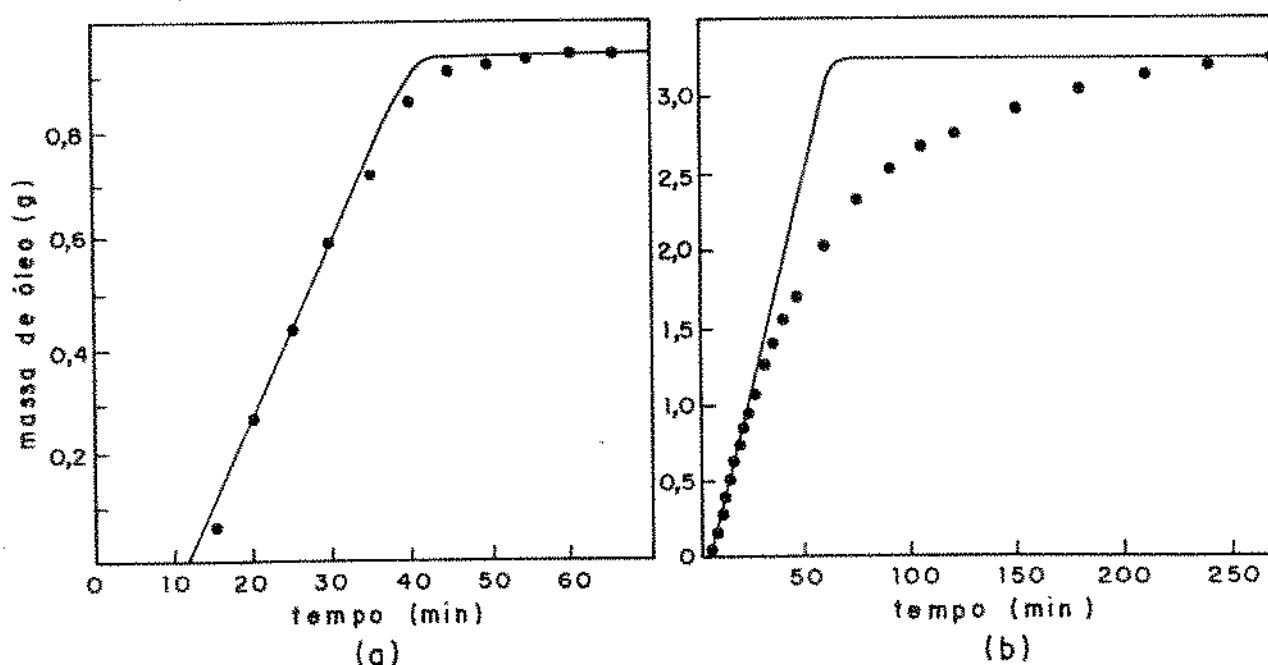


Figura 6.15 - Curvas de extração: (—) preditas pelo modelo com K_a e Y^* constantes, comparada a (•) valores experimentais. (a) cravo-da-índia (GERMER, 1989), (b) pimenta-do-reino (FERREIRA, 1991).

Nos dois casos, no início das curvas de extração, os valores experimentais apresentaram-se com taxa de extração constante, portanto adequando-se bem ao modelo. Para o óleo de cravo, o modelo descreveu bem a extração até que aproximadamente 70% do óleo fosse extraído, enquanto que para o óleo de pimenta, o modelo descreveu

bem o processo até que cerca de 50% do óleo fosse extraído. A suposição feita de que Y^* e/ou K_a sejam independentes da concentração de soluto na fase sólida foi razoável para o óleo de cravo e não foi adequada para o óleo de pimenta.

As evidências experimentais indicam que os solutos extraíveis, estão contidos na camada superficial da matriz sólida. Ocorrerá a partir de um determinado instante o surgimento de falhas na camada superficial do óleo que reveste o sólido. Como " K_a " é proporcional à área de transferência de massa, este será constante no início da extração e poderá variar a partir do instante em que começam ocorrer falhas na camada de óleo superficial.

Para verificar se a falha na camada de óleo superficial afeta a transferência de massa, estudou-se o efeito da variação de " K_a " com a concentração " X ", já que a massa de óleo no suporte sólido pode ser correlacionada com a área superficial revestida de óleo. Para tanto, adotou-se Y^* constante e $K_a=f(X)$ e representado por uma função linear de X , como mostrado esquematicamente na Figura 6.16 e pelas equações (6.18) e (6.19).

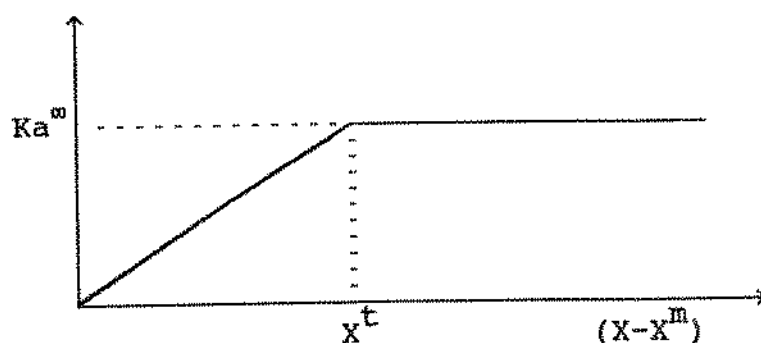


Figura 6.16 - Representação esquemática da variação de K_a em função de X , adotada como representativa do fenômeno.

$$K_a = K_a^\infty \quad \text{para } (X-X^m) \geq X^t \quad (6.18)$$

$$K_a = \frac{K_a^\infty}{X^t} \cdot (X-X^m) \quad \text{para } (X-X^m) \leq X^t \quad (6.19)$$

onde: $X^t = (X-X^m)$ = Concentração abaixo da qual surgem falhas na película de óleo que recobre as partículas sólidas.

Quando X for maior que $X^t + X^m$, K_a será constante e igual a K_a^∞ . Definindo-se t^t como sendo o tempo para que a concentração na posição inicial do leito atinja o valor X^t , obtém-se:

$$t^t = \frac{\left[(X_0 - X^m) - X^t \right] \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s}{K_a^\infty \cdot Y^*} \quad (6.20)$$

e perfis de concentração X , Y descritos pelas equações (5.15) e (5.16).

A partir do tempo t^t , empregou-se um método numérico na modelagem matemática, sendo que para a posição inicial do leito ($Z=0$), as seguintes expressões analíticas foram utilizadas para os perfis de concentração.

$$\text{para } t > t^t \quad Y(0, t) = 0 \quad (6.21)$$

$$X(0, t) = X^t \cdot \exp \left\{ \frac{-K_a^\infty \cdot Y^* (t - t^t)}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot X^t} \right\} \quad (6.22)$$

A Figura 6.17 mostra curvas de extração, considerando o caso extremo em que $(X_0 - X^m) = X^t$, caso em que apenas a equação (6.19) é empregada. Verifica-se que mesmo para esta situação, a variação de K_a influencia pouco nos valores calculados, melhora a predição para a curva do óleo de cravo e pouca melhora é observada na curva do óleo de pimenta.

Outro fator a ser analisado, é a variação da solubilidade Y^* com a composição dos solutos na fase aderida ao suporte sólido, visto que o óleo essencial pode ser constituído de um grande número de componentes com afinidades diferentes com o solvente. Como na extração, a composição do óleo na fase pesada e a concentração (X) variam, estas podem ser correlacionadas como: $Y^* = f(\text{composição})$ ou $Y^* = f(X)$.

Considerou-se a seguinte composição inicial para o óleo de cravo: 91,7 mol% de eugenol e 8,3 mol% de β -cariofileno. Para o óleo de pimenta considerou-se: 80 mol% de β -cariofileno, 10 mol% de β -felandreno e 10 mol% de limoneno.

Através do programa para o cálculo de equilíbrio (ELV), pôde-se simular como a solubilidade do óleo no solvente varia em função da concentração do óleo no sólido $Y^*=f(X)$. Para a composição adotada como representativa de cada óleo, tomou-se 1 mol da mistura de componentes na fase pesada, com composição inicial conhecida, colocando-a em contato com CO_2 , formando-se duas fases. Para essa composição fixa e com o programa para equilíbrio de fases (ELV) com parâmetros de interação ajustados, determinou-se a composição de ambas as fases.

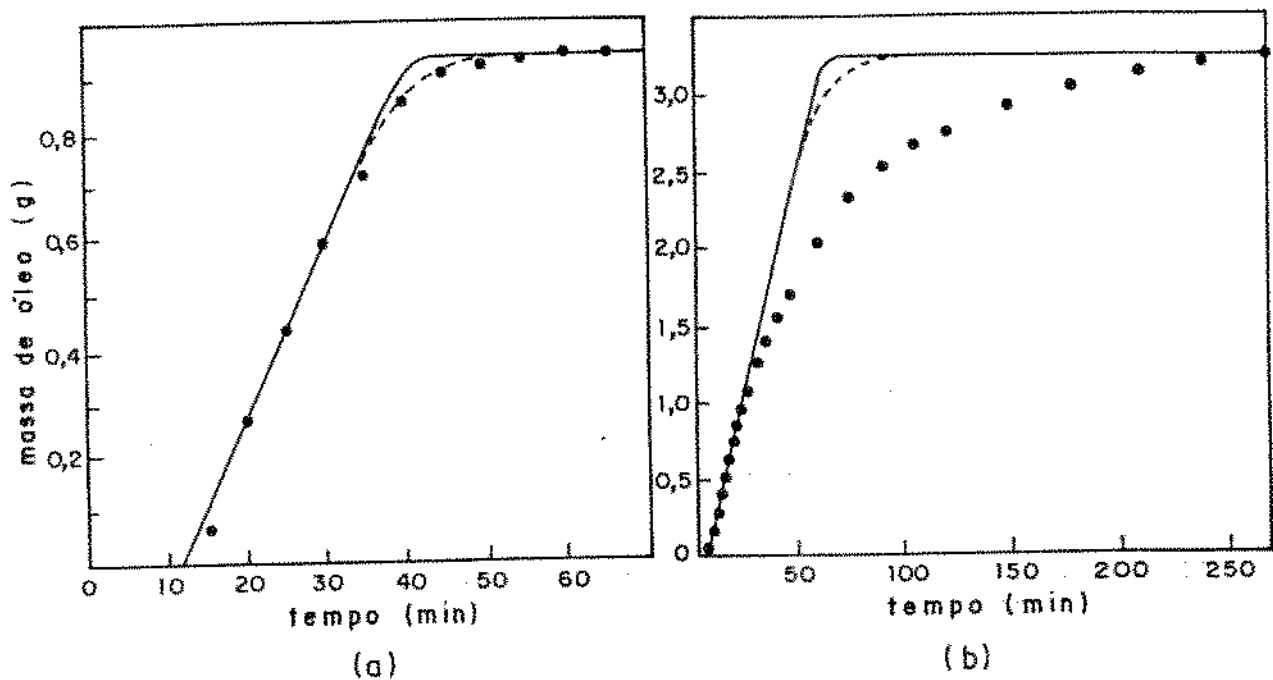


Figura 6.17 - Curvas de extração: (--) preditas pelo modelo com $K_a=f(X)$ e Y^* constante, comparada a (—) curvas preditas pelo modelo com K_a e Y^* constantes e (o) valores experimentais. (a) cravo-da-índia (GERMER, 1989), (b) pimenta-do-reino (FERREIRA, 1991).

Com a extração do óleo, a composição na fase pesada (aderida aos sólidos) se altera em função da quantidade de material extraído e em proporção a composição relativa dos componentes na fase leve. Para uma pequena quantidade finita retirada da fase leve, reduz-se a mesma quantidade de cada componente na fase pesada, ou seja, a

variação relativa dos componentes na fase pesada é proporcional a composição de equilíbrio na fase leve.

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right)_{\text{fase pesada}} \propto \left(\frac{Y_i}{Y_j} \right)_{\text{fase leve}} \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\Delta n_i}{\Delta n_j} \right)_{\text{fase pesada}} = \left(\frac{Y_i}{Y_j} \right)_{\text{fase leve}} \quad (6.23)$$

Com uma pequena variação finita na quantidade de material na fase pesada, obtém-se uma nova condição de equilíbrio cuja relação entre as frações molares difere da anterior. Aplicando-se sucessivas variações finitas na quantidade de material na fase pesada, pode-se estabelecer o comportamento da solubilidade Y^* em função da quantidade de material na fase pesada ou em termos da concentração em massa na fase sólida.

$$Y^* = f(X) \quad (6.24)$$

As Tabelas 6.17 e 6.18 mostram a mudança da composição na fase leve e a composição em base livre de solvente na fase pesada para ambos os óleos, considerando como composição inicial, a adotada para cada óleo. A composição das fases foi obtida com o programa computacional "ELV" com parâmetros de interação nulos entre os solutos e com valores estimados para CO_2 /eugenol e CO_2 /cariofileno do óleo de cravo e com valores ($\eta_{1j}=0,2592$ e $\xi_{1j}=0,0352$) para CO_2 /cariofileno e ($\eta_{1j}=0,0642$ e $\xi_{1j}=0,01364$) para CO_2 /limoneno e para CO_2 / β -felandreno do óleo de pimenta, sendo este último adotado como igual ao limoneno, devido a semelhança na estrutura molecular de ambos.

Pelos valores das Tabelas 6.17 e 6.18 pôde-se estabelecer o comportamento da solubilidade em função da quantidade de material não extraído, ou em função da concentração mássica no suporte sólido. A Tabela 6.19 e a Figura 6.18 mostram os valores assim obtidos, $Y^*=f(X)$ ou na forma relativa $(Y^*/Y_o^*) = f(X/X_o)$

Nota-se pela composição adotada que a solubilidade decresce rapidamente com a variação da composição, esgotando rapidamente os componentes mais voláteis, ficando o menos volátil praticamente puro quando a concentração de óleo nos sólidos for inferior a 80% da inicial. Verifica-se também que os componentes mais voláteis, mesmo

em proporção relativamente baixa em relação aos menos voláteis, promovem alta concentração relativa na fase leve, portanto sendo determinantes da solubilidade. Nestes casos se o componente presente em maior quantidade no óleo tiver baixa volatilidade comparativamente aos demais componentes do sistema, esta substância não determinará a solubilidade inicial do óleo, mas tornar-se-á importante na etapa final da extração, e neste caso determinará a solubilidade.

No óleo de pimenta-do-reino, o β -cariofileno tem baixa volatilidade relativa e β -felandreno e limoneno tem alta volatilidade relativa. Estes dois últimos componentes, ainda que presentes em menor quantidade, determinaram a solubilidade do óleo no início da extração. O componente principal, com baixíssima volatilidade relativa, só foi importante no final da extração após esgotamento dos voláteis.

Tabela 6.17 - Composição do óleo de cravo na fase pesada em função da quantidade molar extraída e composição na fase leve, considerando o sistema $\text{CO}_2(1)/\text{eugenol}(2)/\beta\text{-cariofileno}(3)$ a 25°C e 68,6 bar.

$x^*(2)$	$x^*(3)$	$y(1)$	$y(2) \times 10^3$	$y(3) \times 10^3$	$n(\text{mol})$
0,9170	0,0830	0,98383	6,14	10,03	1,000
0,9214	0,0786	0,98438	6,04	9,57	0,992
0,9303	0,0697	0,98553	5,84	8,62	0,976
0,9395	0,0605	0,98676	5,63	7,61	0,959
0,9589	0,0411	0,98949	5,18	5,33	0,924
0,9797	0,0203	0,99260	4,68	2,72	0,885
0,9925	0,0075	0,99461	4,37	1,02	0,853
0,9980	0,0020	0,99549	4,23	0,274	0,828
0,9995	0,0005	0,99573	4,20	0,069	0,807
$\vdots$					$\vdots$
1,000	-0-	0,995815	4,185	-0-	<0,8

Tabela 6.18 - Composição do óleo de pimenta na fase pesada em função da quantidade molar extraída e composição na fase leve, considerando o sistema $\text{CO}_2(1)$ / β -cariofileno(2) / β -felandreno(3) / limoneno(4) a 18°C e 63,3 bar.

$x^*(2)$	$x^*(3)$	$x^*(4)$	$y(1)$	$y(2) \times 10^3$	$y(3) \times 10^3$	$y(4) \times 10^3$	$n(\text{mol})$
0,8000	0,1000	0,1000	0,98120	0,595	9,44	8,76	1,000
0,8156	0,0918	0,0926	0,98302	0,572	8,48	7,93	0,980
0,8489	0,0745	0,0766	0,98664	0,527	6,58	6,25	0,940
0,8855	0,0556	0,0589	0,99026	0,487	4,68	4,57	0,899
0,9260	0,0350	0,0390	0,99389	0,451	2,80	2,87	0,858
0,9706	0,0129	0,0166	0,99746	0,419	0,97	1,15	0,815
0,9931	0,0025	0,0044	0,99911	0,405	0,19	0,297	0,793
$\vdots$							$\vdots$
1,000	-0-	-0-	0,999599	0,401	-0-	-0-	<0,79

Tabela 6.19 - Solubilidade Y^* (Kg óleo/Kg CO_2) em função da concentração de óleo no suporte sólido.

cravo-da-índia			pimenta-do-reino		
Y^*	Y^*/Y_o^*	X/X_o	Y^*	Y^*/Y_o^*	X/X_o
0,07060	1,0	1,0	0,06023	1,0	1,0
0,06806	0,9640	0,9900	0,05436	0,9025	0,9856
0,06275	0,8888	0,9725	0,04273	0,7094	0,9565
0,05708	0,8085	0,9537	0,03119	0,5179	0,9269
0,04454	0,6309	0,9147	0,01974	0,3278	0,8964
0,03031	0,4294	0,8713	0,008530	0,1416	0,8648
0,02114	0,2994	0,8375	0,003379	0,0561	0,8477
0,01714	0,2429	0,8122	0,001863	0,0309	<0,84
0,01605	0,2273	0,7910			
0,01568	0,222	<0,79			

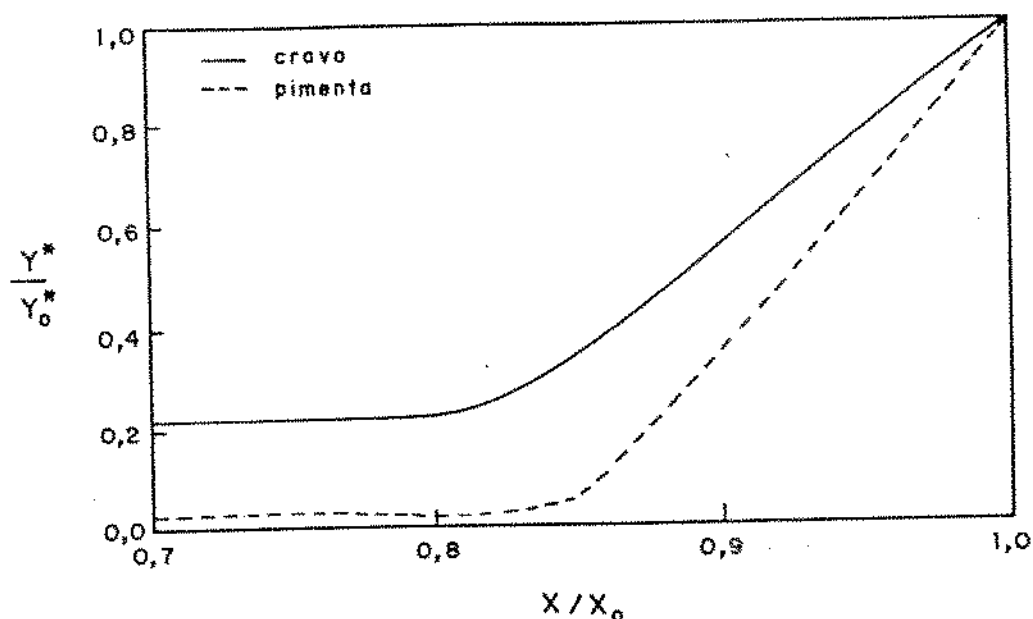


Figura 6.18 - Solubilidade do óleo de cravo e do óleo de pimenta em função da concentração de óleo no suporte sólido.

Como os óleos essenciais são uma mistura complexa de componentes que possuem diferentes afinidades com o solvente, fica difícil analisar as curvas de extração com apenas alguns componentes, visto que outros componentes presentes em baixa quantidade e que foram desprezados, podem ser importantes na determinação da solubilidade inicial, caso tenham grande afinidade com o solvente.

Para o óleo de pimenta a grande variação da solubilidade com a concentração pode ilustrar bem que o modelo considerando Y^* constante não é apropriado para descrever o processo. Para o óleo de cravo a variação de Y^* com a concentração, mostrou ser menos acentuada quando comparada a variação para o óleo de pimenta. Se a composição deste óleo fosse adotada com uma proporção maior de eugenol (por exemplo 97 mol% de eugenol e 3 mol% de cariofileno), a solubilidade predita assumiria um valor menor e praticamente constante, que concordaria com o valor de solubilidade observado.

Para a simulação dos perfis de concentração e curvas de extração de óleo essencial de pimenta-do-reino, no leito fixo, o método das características com solução numérica foi empregado, usando "Ka" constante e solubilidade Y^* em função da concentração X de óleo no suporte sólido.

$$Y^*/Y_o^* = 6,595 \cdot (X/X_o) - 5,595 \quad \text{para } 0,853 \leq X/X_o \leq 1 \quad (6.25)$$

$$Y^*/Y_o^* = 0,0309 \quad \text{para } 0 < X/X_o \leq 0,853 \quad (6.26)$$

$$Y^* = 0 \quad \text{para } X/X_o = 0 \quad (6.27)$$

Considerou-se que a massa de óleo inicialmente contida no leito (3,23 g) é constituída apenas de β -cariofileno, β -felandreno e limoneno. A Tabela 6.20 mostra o perfil de concentração X no leito, obtido da simulação para a frente de fluido escoando pelo extrator e saindo no tempo de 30 minutos.

Tabela 6.20 - Perfil de concentração X/X_o obtido por simulação no leito fixo, para a frente de fluido que sai do extrator após 30 minutos de extração.

h/H	X/X_o	h/H	X/X_o
0	0,785	0,6	0,852
0,1	0,820	0,7	0,853
0,2	0,837	0,8	0,853
0,3	0,846	0,9	0,853
0,4	0,850	1,0	0,854
0,5	0,852		

Para este perfil de concentração, praticamente todo o β -felandreno e limoneno foram extraídos ($X/X_o < 0,853$), obtendo-se 0,505 g de óleo extraído. Um balanço de massa (Tabela 6.21) mostra a composição do óleo extraído por simulação.

Tabela 6.21 - Balanço de material para o óleo de pimenta e composição obtida por simulação para 30 minutos de extração em CO₂, considerando o óleo constituído de β -cariofileno/ β -felandreno/ limoneno.

componentes	x [*] (i)	w [*] (i)	m(g) inicial	m(g) extraída	(%w) extraída
β -cariofileno	0,8	0,8572	2,768	0,043	8,51
β -felandreno	0,1	0,0714	0,231	0,231	45,74
limoneno	0,1	0,0714	0,231	0,231	45,74
total			3,23	0,505	100%

Para esta simulação, a partir de 30 minutos de extração, o óleo extraído fica praticamente puro no componente β -cariofileno menos volátil. Análises de cromatogramas de óleos essenciais, indicam este comportamento de mudança da composição em função do tempo de extração.

Cromatogramas de óleo essencial de pimenta-do-reino (MEIRELES & NIKOLOV, 1993) com amostras de óleo essencial coletadas em três etapas de extração: a) 0-30 minutos, b) 30-60 minutos e c) 1-2 horas, mostraram 133 picos para a primeira fração de óleo, 126 e 76 picos para as duas últimas frações, respectivamente, indicando com isto a complexidade da composição do óleo. Os picos mais significativos nos cromatogramas situaram-se em duas faixas distintas de tempo de retenção na coluna cromatográfica: 2,6 a 4,79 minutos e 17,8 a 18,3 minutos.

Considerando os componentes dentro destas faixas de tempo de retenção, similares entre si, com os mais voláteis e os menos voláteis representados pelos componentes com picos nas faixas de tempo de retenção de 2,6 a 4,79 minutos e 17,8 a 18,3 minutos, respectivamente. A Tabela 6.22 foi gerada e mostra a mudança de composição em função do tempo de extração, indicando o comportamento de mudança de composição com o tempo de extração.

Tabela 6.22 - Composição em fração mássica dos componentes mais e menos voláteis, pela análise de cromatogramas.

t(min)	mais voláteis	menos voláteis
0-30	52,97	25,48
30-60	52,17	26,15
60-120	27,52	43,67

A Tabela 6.22, construída a partir de dados experimentais, indicam que 30 minutos não é suficiente para extrair todos os voláteis, discordando dos valores encontrados a partir da simulação (Tabela 6.21). Indicam com isto, que a quantidade de voláteis na composição adotada como representativa do óleo foi subestimada, mostram também a necessidade do conhecimento correto da composição do óleo.

VII. CONCLUSÕES

1. Conclusões Finais

As equações de Peng-Robinson e de Soave mostraram-se adequadas para cálculos de equilíbrio de fases entre componentes de óleos essenciais e entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono, enquanto que as equações de van der Waals e Redlich-Kwong foram inadequadas.

O equilíbrio líquido-vapor entre os componentes de óleos essenciais pode ser descrito pelo modelo com o uso de parâmetros de interação binária nulos, mostrando com isto, a fraca interação entre esses componentes, que são semelhantes em estrutura química. Os desvios entre valores preditos e observados experimentalmente deveu-se principalmente à deficiência da equação de estado em prever corretamente a pressão de vapor dos componentes.

Para os sistemas CO_2 /componentes de óleos essenciais, a qualidade da predição do equilíbrio na fase leve pode ser analisada e monitorada para três faixas distintas de pressão: 1) para pressões muito baixas, tendendo ao valor da pressão de vapor dos componentes, a predição correta da pressão de vapor pelas equações de estado se torna importante, 2) para pressões intermediárias (entre 30 a 70 bar aproximadamente), valores calculados da composição na fase leve foram bons quando comparados aos valores experimentais, utilizando-se parâmetros de interação binária nulos ou ajustados. Nesta região, as equações de estado foram boas para cálculos de propriedades P-V-T. 3) Para pressões altas foram observados maiores desvios. Esta é a região onde se verifica a maior variação da solubilidade dos componentes com a pressão e também a maior variação da densidade (ou volume molar) com a pressão. Nesta região, os valores de solubilidade calculados estiveram intimamente correlacionados com a qualidade das propriedades P-V-T calculadas para o solvente.

Na predição de solubilidade de óleos essenciais, quando se considerou o óleo constituído apenas dos componentes principais (maior proporção), os valores calculados concordaram em ordem de

grandeza com os valores experimentais. Para o óleo de limão, a predição do equilíbrio foi boa, exceto nas condições em que sabidamente a equação de estado falha na predição de propriedades P-V-T para o solvente. Na predição de solubilidade de óleo de cravo-da-índia e pimenta-do-reino, as estimativas mostraram bons resultados, apesar de desconhecermos a composição correta dos óleos. A correção dos parâmetros " $a(T)$ " e " $b(T)$ " da equação para predição correta de volumes molares de líquidos e vapores saturados do CO_2 mostraram aumento no valor calculado de solubilidade, entretanto não foi conclusiva quanto à melhora na qualidade da predição.

Cálculos do equilíbrio de fases para os óleos de cravo e pimenta-do-reino com CO_2 , não puderam prescindir do uso de valores estimados de parâmetros de interação binária. Para tanto o método de CARLESON et alii (1991), que emprega a técnica de contribuição de grupos foi usado.

A análise das curvas de extração em extrator de leito fixo, mostraram que a suposta dependência do coeficiente volumétrico de transferência de massa com a concentração na fase sólida (X) não é um dos fatores mais importantes para explicar o comportamento da curva de extração. Simulando-se como a solubilidade (Y^*) pode variar com a composição na fase sólida, verificou-se uma expressiva dependência de Y^* com a composição, principalmente para o óleo de pimenta do reino. Estas evidências mostram que a alteração da composição do óleo durante a extração, deve ser o fator determinante para explicar o comportamento da curva de extração.

A suposição feita de se considerar o óleo formado apenas pelos componentes principais, considerando estes como sendo aqueles presentes em maior proporção na fase pesada, foi adequada para o óleo de limão, já que os componentes principais deste óleo, coincidentemente são os mais voláteis. Entretanto, para outros sistemas, considerar apenas os componentes em maior proporção como representativo do óleo essencial, não é necessariamente suficiente para a predição da solubilidade, devendo-se analisar também a volatilidade relativa entre os componentes, visto que os mais voláteis, mesmo que em proporção reduzida na fase pesada, podem promover concentração significativa na fase leve.

2. Sugestões para Trabalhos Futuros

As seguintes sugestões, são propostas para trabalhos futuros:

1) Empregar equações cúbicas mais complexas, tal como a equação CCOR de KIM et alii (1986), que particularmente descrevam melhor as propriedades P-V-T do CO_2 . Os parâmetros destas equações para o solvente podem ser ajustados a partir de dados P-V-T experimentais, porém quando a equação for aplicada aos solutos, os parâmetros da equação devem ser obtidos a partir de correlações que utilizam-se das propriedades críticas e fator acêntrico, já que dados P-V-T experimentais normalmente não são encontrados.

2) Corrigir empiricamente "ponto a ponto" os parâmetros " $a(T)$ " e " b " da equação de Peng-Robinson para que a equação possa predizer corretamente as isotermas do CO_2 no diagrama P-V-T, porém mantendo a mesma forma original da equação. Para tanto, uma equação empírica auxiliar e precisa para geração de dados deve ser utilizada, como por exemplo, a equação apresentada por HUANG et alii (1985) que descreve precisamente as isotermas para o CO_2 , mesmo na região crítica. Para os solutos manter os parâmetros na forma original da equação.

3) Obter dados de equilíbrio binário líquido-líquido entre componentes de óleos essenciais e dióxido de carbono e em condições tais que sabidamente a equação original de Peng-Robinson não prediz corretamente as propriedades P-V-T para o CO_2 , com intuito de verificar se a correção dos parâmetros da equação para predição correta de volumes é adequada para os cálculos de equilíbrio de fases.

4) Visto que o método proposto por CARLESON et alii (1991) foi imprescindível na estimativa de parâmetro de interação binária η_{ij} , já que não existem dados experimentais de equilíbrio, é interessante a aplicação deste método na estimativa de parâmetros para uso em cálculo de solubilidade de óleos essenciais que contém grande número de componentes, com parâmetros de interação desconhecidos.

Entretanto o autor relaciona (Tabela 4.1) poucos grupos de interesse para óleos essenciais. Nesse sentido, propõe-se selecionar e relacionar grupos de interesse presentes nas moléculas dos componentes de óleos essenciais e buscar na literatura ou obter experimentalmente dados de equilíbrio binário entre CO_2 com substâncias que contenham tais grupos, com o intuito de ampliar a relação dos valores de índices de grupos, obtendo-se uma Tabela apropriada para uso com óleos essenciais.

5) Estudar a extração em leito fixo partindo de sistemas controlados, para que se possa analisar separadamente os efeitos que supostamente podem ser importantes na modelagem do extrator de leito fixo. Analisar curvas de extração em que o(s) componentes a serem extraídos são artificialmente colocados no suporte e em proporções preestabelecidas. Para tanto:

5.1) Estudar sistemas com um componente puro, onde Y^* será certamente independente da composição, portanto independente da concentração (X).

5.2) Estudar outros sistemas contendo misturas diversas de componentes com parâmetros de interação binária conhecidos.

5.3) Para o caso de extração de óleos essenciais de materiais biológicos, obter a composição correta dos componentes do óleo para que se possa analisar as curvas de extração.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACRIVOS, A.// - Method of characteristics technique.// Ind. Eng. Chem. 48(4):703-10, 1956.
- ADACHI, Y. & SUGIE, H. // A new mixing rule-modified conventional mixing rule.// Fluid Phase Equilibria 28:103-18, 1986.
- ALDER, B.J.; YOUNG, D.A.; MARK, M.A.// Studies in molecular physics. X. Corrections to the augmented van der Waals theory for square-well fluids.// J. Chem. Phys. 56:3013, 1972.
- ANDERKO, A.// Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria.// Fluid Phase Equilibria 61:145-225, 1990.
- ANTOSIK, M. & STRYJEK, R.// Liquid-liquid equilibria in ternary α -pinene + Δ_3 -carene + polar compound systems.// Fluid Phase Equilibria 71:321-31, 1992.
- BARKER, J.A. & HENDERSON, D.// Theories of Liquids.// An. Rev. Phys. Chem. 23:233-44, 1972.
- BEATTIE, J.A. & BRIDGEMAN, O.C.// A new equation of state for fluids. I. Application to gaseous ethyl ether and carbon dioxide.// J. Am. Chem. Soc. 63:1665-7, 1927.
- BENEDICT, M.; WEBB, G.R.; RUBIN, L.C.// An empirical equation for thermodynamic properties of light hydro-carbons and their mixtures. I. Methane, ethane, propane and butane.// J. Chem. Phys., 8:334-45, 1940.
- BERET, S. & PRAUSNITZ, J.M. // Perturbed hard chain theory: an equation of state for fluids containing small or large molecules.// AIChE J., 21:1123, 1975.
- BERNARDO-GIL, M.G. & RIBEIRO, M.A.// Vapor-liquid equilibria of binary systems based on pine resin. // Fluid Phase Equilibria 53:15-22, 1989.

BOUBLIK, T. & NEZBEDA, I. // Equation of state for hard dumbbells.// Chem. Phys. Lett. 46:315, 1977.

BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A.; MOYLS, L. // Supercritical fluid extraction of vegetable oil seeds.// J. Am. Oil Chem. Soc. 61(8):1362-65, 1984.

CABRAL, F.A. & MEIRELES PETENATE, M.A. // "Modelagem matemática para um extrator de leito fixo para óleos essenciais". // Apresentado no XVIII Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Nova Friburgo, RJ, de 23 à 26 outubro, 1990.

CABRAL, F.A.; COSER, R.A.; FERREIRA, S.R.S.; MEIRELES PETENATE, M.A.A. // Identificação dos componentes do óleo essencial de pimenta-do-reino obtido por extração com dióxido de carbono líquido subcrítico.// 1º Congresso de Farmácia do Cone Sul, Gramado, RS - Brasil, G(12):1-5, 1991.

CARLESON, T.E.; CHANDRAS, S.; WAI, C.; WAI, L.; HUANG, S.S. // A group contribution method for estimating the solubility of solutes in supercritical solvents.// Annual AIChE Meeting. Los Angeles, California, 1991.

CARNAHAN, N.F. & STARLING, K.E. // Equation of state for non-attracting rigid spheres.// J. Chem. Phys. 51:635-36, 1969.

CARNAHAN, N.F. & STARLING, K.E. // Intramolecular repulsions and the equation of state for fluids.// AIChE J. 18:1184-89, 1972.

CHRASTIL, J. // Solubility of solids and liquids in supercritical gases.// J. Phys. Chem. 86(15):3016-21, 1982.

CHEN, S.S. & KREGLEWSKI, A. // Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. I. Pure fluids. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81:1048-52, 1977.

CHIEN, C.H.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K.C. // Chain-of-rotators equation of state.// AIChE J. 29:560-71, 1983.

CHOU, G.F. & PRAUSNITZ, J.M. // A phenomenological correction to an equation of state for the critical region.// AIChE J., 35:1487-96, 1989.

COX, K.W.; BONO, J.L.; KWOK, Y.C.; STARLING, K.E. // Multiproperty analysis: modified BWR equation from PVT and enthalpy data.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 10:245-50, 1971.

DAHL, S. & MICHELSEN, M.L. // High-pressure vapor-liquid with a UNIFAC-based equation of state.// AIChE J. 36:1829, 1990.

Di GIACOMO, G.; BRANDANI, V.; Del RE, G.; MUCCIANTE, V. // Solubility of essential oil components in compressed supercritical carbon dioxide.// Fluid Phase Equilibria 52:405-11, 1989.

DONOHUE, M.D. & PRAUSNITZ, J.M. // Perturbed hard chain theory for fluid mixtures in natural gas and petroleum technology.// AIChE J. 24:849-860, 1978.

EGGERS, R.; SIEVERS, V.; STEIN, W. // High pressure extraction of oil seed.// J. Am. Oil Chem. Soc. 26(8):1222-30, 1985.

FARELO, F.; SANTOS, F.; SERRANO, L. // Isobaric vapor liquid equilibrium in binary mixtures of α -pinene, limonene and 1,8-cineole.// Can. J. Chem. Eng. 69:794-98, 1991.

FERREIRA, S.R.S. // - Extração com dióxido de carbono líquido subcrítico de óleo essencial de pimenta-do-reino.// Campinas, 1991, 191p. // Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.

FERREIRA, S.R.S.; MEIRELES, M.A.A.; CABRAL, F.A. // Extraction of essential oil of black pepper with liquified carbon dioxide.// J. Food Eng. 20:121-133, 1993.

FLORY, P.J. // Thermodynamics of Polymer Solutions.// Disc. Faraday Soc. 49:7, 1970.

FULLER, G.G. // A modified Redlich-Kwong-Soave equation of state capable of representing the liquid state.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 15:254-57, 1976.

FUNDAÇÃO CARGILL // 1º Simpósio de Óleos Essenciais, 27 a 28/03 - Campinas - SP, 1986.

GERMER, S.P.M. & MEIRELES PETENATE, M.A.M. // Extração de óleo essencial de cravo-da-índia com dióxido de carbono subcrítico.// Anais do 8º Cong. Bras. Eng. Química (2):541-44, 1988.

GERMER, S.P.M. // - Extração de óleo essencial de cravo-da-índia em leito fixo com dióxido de carbono líquido subcrítico.// Campinas, 1989, 140p.// Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.

GEORGETON, G.K. & TEJA, A.S. // A group contribution equation of state based on the simplified perturbed hard chain theory.// Ind. Eng. Chem. Res. 27:657-64, 1988.

GEORGETON, G.K. & TEJA, A.S. // A simple group contribution equation of state for fluid mixtures.// Chem. Eng. Sci. 44(11):2703-10, 1989.

GROS, E.G.; POMILIO, A.B.; SELDES, A.M.; BURTON, G. // Introducción al Estudio de Los Productos Naturales, monografía nº 30. 1985. Secretaria Geral da OEA, Washington D.C., Ed. Eva V. Chesneau.

GUO, T.M.; KIM, H.; LIN, H.M.; CHAO, K.C. // Cubic chain-of-rotators equation of state. 3. Polar substances.// Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 24:764-67, 1985.

GUO, T.M.; LIN, H.M.; CHAO, K.C. // Cubic chain-of-rotators equation of state. 3. Mixtures of polar substances.// Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. 24:768-73, 1985.

GUPTE, P.A.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. // A new group contribution equation of state for vapor-liquid equilibria.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 25:636-45, 1986.

- HAN, S.J.; LIN, M.M.; CHAO, K.C. // Vapor-liquid equilibria of Molecular fluids by equation of state.// Chem. Eng. Sci. 43:2327-67, 1988.
- HARMENS, A. // A Cubic equation of state for the prediction of N_2 -Ar- O_2 phase equilibria". Cryogenics 17:519-22, 1977.
- HEIDEMANN, R.A. // Computation of high pressure phase equilibria. // Fluid Phase Equilibria 14:55-78, 1983.
- HEIDEMANN, R.A. & KOKAL, S. // Using excess free energy mixing rules with equations of state.// 38th Can. Chem. Eng. Conference, Edmonton, October 2-5, 1988.
- HEIDEMANN, R.A. & KOKAL, S.L. // Combined excess free energy models and equations of state.// Fluid Phase Equilibria 56:17, 1990.
- HEYEN, G. // A cubic equation of state with extended range of application.// In: Chemical Engineering thermodynamics, 1983, pp 175-185. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.
- HOLDERBAUM, T. & GMEHLING, J. // PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC.// Fluid Phase Equilibria 70:251-65, 1991.
- HUANG, F-H; LI, M-H; LEE, L.L.; STARLING, K.E.; CHUNG, F.T.H. // An accurate equation of state for carbon dioxide.// J. Chem. Eng. JPN 18(6):490-96, 1985.
- HURON, M.J. & VIDAL, J. // New mixing rules in simple equations of state representing vapor-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures.// Fluid Phase Equilibria 3:255-71, 1979.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. "International Thermodynamic Tables of the Fluid State Carbon Dioxide". Edited by S. Angus, B. Armstrong and K.M. deReuck, Pergamon Pub. Co. New York, 1976.

- KALRA, H.; CHUNG, S.Y.-K.; CHEN, C.-J. // Phase equilibrium data for supercritical extraction of lemon flavors and palm oils with carbon dioxide.// Fluid Phase Equilibria 36:263-78, 1987.
- KIM, H.; LIN, H.M.; CHAO, K.C. // Cubic chain-of-rotators equation of state.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 25:75-84, 1986a.
- KIM, C-H.; VIMALCHAND, P.; DONOHUE, M.D.; SANDLER, S.I. // Local composition model for chainlike molecules: a new simplified version of the perturbed hard chain theory.// AIChE J. 32:1726-1733, 1986b.
- KREGLEWSKI, A. & CHEN, S.S. // Applications of the augmented van der Waals theory of fluids. II. Phase equilibria in mixtures.// J. Chim. Phys. 75:347-52, 1978.
- KUBIC, W.L. // A modification of the Martin equation of state for calculating vapor-liquid equilibria.// Fluid Phase Equilibria 9:79-97, 1982.
- KUMAR, K.H. & STARLING, K.E. // The most general density-cubic equation of state. Application to pure nonpolar fluids.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 21:255-62, 1982.
- LAWRENCE, B.M. & REYNOLDS, R.J. // Progress in essential oils.// Perf. Flav. 13:57-63, 1988.
- LEE, A.K.; BULLEY, N.R.; FATTORI, M.; MEISEN, A. // Modelling of supercritical carbon dioxide extraction of canola oil seed in fixed beds.// J. Am. Oil Chem. Soc. 63(7):921-25, 1986.
- LEE, M.J. & CHAO, K.C. // Augmented BACK equation of state for polar fluids.// AIChE J. 34(5):825-33, 1986a.
- LEE, M.J. & CHAO, K.C. // Augmented BACK equation of state: II. Polar fluid mixtures". AIChE J. 34:1773, 1988b.
- LEE, M.J. & CHAO, K.C. // Augmented BACK equation of state.// Fluid Phase Equilibria 58:1, 1990.

- LEET, W.A.; LIN, H.M.; CHAO, K.C. // Cubic chain-of-rotators equation of state: II. for strongly Polar substances and their mixtures.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 25:695-701, 1986.
- LEVELT SENGERS, J.M.H.; MORRISON, G.; CHANG, R.F. // Critical behavior in fluids and fluid mixtures. // Fluid Phase Equilibria 14:19-44, 1983.
- MACHAT, V. & BOUBLIK, T. // Vapour-liquid equilibrium at elevated pressure from the BACK equation of state. I. One-component systems.// Fluid Phase Equilibria 21:1-9, 1985a.
- MACHAT, V. & BOUBLIK, T. // Vapour-liquid equilibrium at elevated pressure from the BACK equation of state. II. Binary systems.// Fluid Phase Equilibria 21:11-24, 1985b.
- MARTIN, J.J. // Cubic equations of state: Which?// Ind. Eng. Chem. Fundam. 18:81-97, 1979.
- MATHIAS, P.M. & COPEMAN, T.W. // Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concent.// Fluid Phase Equilibria 13:91-108, 1983.
- MATHIAS, P.M.; NAHERI, T.; OH, E.M. // A density correction for the Peng-Robinson equation of state.// Fluid Phase Equilibria 47:77-87, 1989.
- MATOS, H.A.; AZEVEDO, E.G.de; SIMÕES, P.C.; CARRONDO, M.T.; PONTE, M.N. // Phase equilibria of natural flavours and supercritical solvents.// Fluid Phase Equilibria 52:357-64, 1989.
- MEIRELES, M.A. & NIKOLOV, Z.L. // Extraction and fractionation of essential oil with liquid carbon dioxide.// in Herbs, Spices, and edible fungi, Elsevier Sci (no prelo), 1993.
- MCGARRY, J. // Correlation and prediction of the vapor pressures of pure liquids over large pressure ranges.// Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 22(2):313-22, 1983.

- MICHELSSEN, M.L. // A method for incorporating excess Gibbs energy models in equations of state.// Fluid Phase Equilibria 60:47, 1990a.
- MICHELSSEN, M.L. // A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state.// Fluid Phase Equilibria 60:213, 1990b.
- MOLLERUP, J. // A note on the derivation of mixing rules from excess Gibbs energy models.// Fluid Phase Equilibria 25:323-27, 1986.
- NELDER, J.A. & MEAD, R. // A simplex method for function minimization.// Comput. J. 7:308-13, 1965.
- NITTA, T.; TUREK, E.A.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K.C. // A group Contribution molecular model of liquids and solutions.// AIChE J. 23:144, 1977.
- OHTA, T. // Prediction of ternary phase equilibria by the PRSV2 equation of state with the NRTL mixing rule.// Fluid Phase Equilibria 47:1-15, 1989.
- OTHMER, D.F.; MAURER, P.W.; MOLINARY, C.J.; KOWALSKI, R.C.; Correlating vapor pressures and other physical properties.// Ind. Eng. Chem. 49(1): 125-27, 1957.
- PANAGIOTOPOULOS, A.Z. & REID, R.C. // New mixing rules for cubic equations of state for highly polar, asymmetric mixtures. In; K.C. Chao and R.L. Robinson (Eds.). Equations of State-Theories and Applications.// ACS Symp. Ser. 300:571-582, 1986.
- PATEL, N.C. & TEJA, A.S. // A new cubic equation of state for fluids and fluids mixtures.// Chem. Eng. Sci. 37:463-73, 1982.
- PÉNELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. // A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes.// Fluid Phase Equilibria 8:7-23, 1982.
- PENG, D.Y. & ROBINSON, D.B. // A new two-constant equation of state.// Ind. Eng. Chem. Fundam. 15:59-64, 1976.

PENG, C. & CHAO, K.C. // Further simplifications of the augmented BACK equation of state.// AIChE J. 37(4): 636-40, 1991.

PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. // Manual de Engenharia Química, 5^a ed. Guanabara Dois. Tabela 3.8, p.3.55-67, 1986.

PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A.; NAAR-COLIN, C.// Theorem of corresponding states for polymers.// J. Chem. Phys. 26:751-55, 1957.

PULTS, J.D.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K-C. // Chain-of-Rotators group contribution equation of state.// Chem. Eng. Sci. 44(11): 2553-64, 1989a.

PULTS, J.D.; GREENKORN, R.A.; CHAO, K-C. // Fluid phase equilibrium and volumetric properties from the chain-of-rotators group contribution equation of state.// Fluid Phase Equilibria 51:147-59, 1989b.

RACKETT, H. // Equation of state for saturated liquids.// J. Chem. Eng. Data 15(4):514-17, 1970.

REDLICH, O. & KWONG, J.N.S. // On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions.// Chem. Rev. 44:233-44, 1949.

ROSENGARTEN Jr, F. // The Book of Spices.// Philadelphia, Livingston Pub. Co., 484p, 1969.

SCHMIDT, G. & WENZEL, H. // A modified van der Waals equation of state.// Chem. Eng. Sci. 35:1503-12, 1980.

SENGERS, J.V. & LEVELT-SENGERS, J.M.H. // Thermodynamic behavior of fluids near the critical point.// Ann. Rev. Phys. Chem. 37:189-222, 1986.

SHARAF, M.A.; ILLMAN, D.L.; KOWALSKI, B.R. // - Chemometrics // John Wiley & Sons. Ed.P.J. ELVING, J.D. WINEFORDNER, cap.2, p. 59-60, 1986.

- SIMNICK, J.J.; LIN, H.M.; CHAO, K.C. // The BACK equation of state and phase equilibria in pure fluids and mixtures.// ACS Symp. Ser. 182:209-33, 1979.
- SKJOLD-JORGENSEN, S. // Gas solubility calculations. II. Application of a new group-contribution equation of state.// Fluid Phase Equilibria 16:317-51, 1984.
- SOAVE, G. // Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.// Chem. Eng. Sci. 27:1197-203, 1972.
- SOAVE, G. // Infinite-pressure excess functions and VLE K-values from liquid phase activity coefficients.// Fluid Phase Equilibria 31:147-52, 1986.
- SOAVE, G. // A non-cubic equation of state for PVT and phase equilibrium calculations (Pure compounds).// Fluid Phase Equilibria 56:39-57, 1990.
- SOMAYAJULU, G.R. // Estimation procedures for critical constants.// J. Chem. Eng. Data 34:106-20, 1989.
- SPENCER, C.F. & DANNER, R.P. // Improved equation for prediction of saturated liquid density.// J. Chem. Eng. Data 17(2):236-41, 1972.
- SPENCER, C.F. & ADLER, S.B. // A critical review of equation for predicting saturated liquid density.// J. Chem. Eng. Data 23(1):82-9, 1978.
- STAHL, E. & GERARD, D. // Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide.// Perfum. Flav. 10:29-37, 1985.
- STARLING, K.E. & HAN, M.S. // Thermo data refined for LPG. Part 14: Mixtures.// Hydrocarb. Process. 51:129-32, 1972.
- STRYJEK, R. & VERA, J.H. // An improved Peng-Robinson equation of state for accurate vapor-liquid equilibrium calculations.// Can. J. Chem. Eng. 64:334-40, 1986a.

STRYJEK, R. & VERA, J.H. // PRSV2: a cubic equation of state for accurate vapor-liquid equilibrium calculations.// Can. J. Chem. Eng. 64:820-26, 1986b.

STRYJEK, R. & VERA, J.H. // Vapor-liquid equilibria of hydrochloric acid and solutions with the PRSV equation of state.// Fluid Phase Equilibria 25:279-90, 1986c.

SZARAWARA, J. & GAWDIZIK, A. // Method of calculation of fugacity coefficient from cubic equations of state.// Chem. Eng. Sci. 44(7):1489-94, 1989.

TOCHIGI, K.; KURIHARA, K.; KOJIMA, K. // Prediction of high-pressure vapor-liquid equilibria using the Soave-Redlich-Kwong group contribution method.// Ind. Eng. Chem. Res. 29:2142, 1990.

TUCKER Jr, W.C. & HAWKINS, J.E. // Vapor-liquid equilibria of alpha-pinene - beta-pinene system.// Ind. Eng. Chem. 46(11):2387-90, 1954.

VETERE, A. // Methods for the estimation of critical volumes.// Chem. Eng. J. 35:215-17, 1987a.

VETERE, A. Estimation of the critical temperatures and pressures of organic compounds by using the Rackett equation.// Chem. Eng. J. 35:211-14, 1987b.

VETERE, A. // Estimation of critical pressures by the Rackett equation.// Chem. Eng. Sci. 44(4):791-95, 1989.

WILCZEK-VERA, G. & VERA, J.H. // A consistent method to combine the PRSV EOS with excess Gibbs functions.// Fluid Phase Equilibria 51:197-208, 1989.

WILLMAN, B. & TEJA, A.S. // Method for the prediction of pure-component vapor pressures in the range 1 KPa to the critical pressure.// Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 24(4):1033-36, 1985.

A N E X O A

PARÂMETROS (a) e (b) das Equações de Estado

(1) van der Waals (vdW)

$$a(i,i) = \frac{27 \cdot [R \cdot T_c(i)]^2}{64 \cdot P_c(i)} \quad (A.1)$$

$$b(i,i) = \frac{R \cdot T_c(i)}{8 \cdot P_c(i)} \quad (A.2)$$

(2) Redlich-Kwong (RK)

$$a(i,i) = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot [T_c(i)]^{2,5}}{P_c(i)} \quad (A.3)$$

$$b(i,i) = \frac{0,08664 \cdot R \cdot T_c(i)}{P_c(i)} \quad (A.4)$$

(3) Soave-Redlich-Kwong (S-RK)

$$a(i,i) = 0,42748 \cdot \frac{[R \cdot T_c(i)]^2}{P_c(i)} \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (A.5)$$

$$b(i,i) = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_c(i)}{P_c(i)} \quad (A.6)$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left\{ 1 + k_m \cdot [1 - (T_r)^{1/2}] \right\}^2 \quad (A.7)$$

$$k_m = 0,480 + 1,574 \cdot \omega(i) - 0,176 \cdot [\omega(i)]^2 \quad (A.8)$$

(4) Peng-Robinson (PR)

$$a(i,i) = 0,45724 \cdot \frac{[R \cdot T_c(i)]^2}{P_c(i)} \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (\text{A.9})$$

$$b(i,i) = 0,07780 \cdot \frac{R \cdot T_c(i)}{P_c(i)} \quad (\text{A.10})$$

$$\alpha(T_r, \omega) = \left\{ 1 + k_m \cdot [1 - (T_r)^{1/2}] \right\}^2 \quad (\text{A.11})$$

$$k_m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega(i) - 0,26992 \cdot [\omega(i)]^2 \quad (\text{A.12})$$

para $i \neq j$

$$a(i,j) = [1 - \eta(i,j)] \cdot [a(i,i) \cdot a(j,j)]^{1/2} \quad (\text{A.13})$$

$$b(i,j) = [1 - \xi(i,j)] \cdot [b(i,i) + b(j,j)]/2 \quad (\text{A.14})$$

$$a(j,i) = a(i,j) \quad \text{e} \quad b(j,i) = b(i,j) \quad (\text{A.15})$$

parâmetros para mistura

$$a_m(1) = \sum_i \sum_j x(i) \cdot x(j) \cdot a(i,j) \quad (\text{A.16})$$

$$b_m(1) = \sum_i \sum_j x(i) \cdot x(j) \cdot b(i,j) \quad (\text{A.17})$$

$$a_m(2) = \sum_i \sum_j y(i) \cdot y(j) \cdot a(i,j) \quad (\text{A.18})$$

$$b_m(2) = \sum_i \sum_j y(i) \cdot y(j) \cdot b(i,j) \quad (\text{A.19})$$

ANEXO B

CÁLCULO DOS VOLUMES MOLARES DE MISTURA DE COMPONENTES $V_m(1)$ e $V_m(2)$ COM EQUAÇÕES DE ESTADO DO TIPO CÚBICAS. (SOLUÇÃO ANALÍTICA)

$$\text{Definindo-se: } B = \frac{b_m \cdot P}{R \cdot T} \quad (B.1) \quad A = \frac{a_m \cdot P}{R^2 \cdot T^2} \quad (B.2) \quad Z = \frac{P \cdot V_m}{R \cdot T} \quad (B.3)$$

As equações de estado podem ser reescritas como:

(1) van der Waals

$$Z^3 - (B+1) \cdot Z^2 + A \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad (B.4)$$

(2) Redlich-Kwong

$$Z^3 - Z^2 - (B^2 + B - A \cdot T^{-1/2}) \cdot Z - A \cdot B \cdot T^{-1/2} = 0 \quad (B.5)$$

(3) Soave-RK

$$Z^3 - Z^2 - (B^2 + B - A) \cdot Z - A \cdot B = 0 \quad (B.6)$$

(4) Peng-Robinson

$$Z^3 - (1-B) \cdot Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (B.7)$$

Equação do tipo $Z^3 + p \cdot Z^2 + q \cdot Z + r = 0$

(B.8)

fazendo uma transformação do tipo: $Z = (X - p/3)$ (B.9)

a equação se reduz a: $X^3 + a \cdot X + b = 0$ (B.10)

onde: $a = \frac{1}{3} \cdot (3q - p^2)$ (B.11)

$b = \frac{1}{27} (2p^3 - 9 \cdot p \cdot q + 27r)$ (B.12)

com solução:

$$X_1 = A^* + B^* \quad (B.13)$$

$$X_2 = \frac{-(A^* + B^*)}{2} + \frac{(A^* - B^*)}{2} \cdot \sqrt{-3} \quad (B.14)$$

$$X_3 = \frac{-(A^* + B^*)}{2} - \frac{(A^* - B^*)}{2} \cdot \sqrt{-3} \quad (B.15)$$

onde
$$A^* = \sqrt[3]{\frac{-b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}}} \quad (B.16)$$

$$B^* = \sqrt[3]{\frac{-b}{2} - \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}}} \quad (B.17)$$

Raízes: $Z_1 = X_1 - p/3 \implies V_{m1} = Z_1 \cdot RT/P \quad (B.18)$

$$Z_2 = X_2 - p/3 \implies V_{m2} = Z_2 \cdot RT/P \quad (B.19)$$

$$Z_3 = X_3 - p/3 \implies V_{m2} = Z_2 \cdot RT/P \quad (B.20)$$

A equação (B.8) admite 1 raiz real e 2 complexas ou 3 raízes reais. Sendo que nos interessa apenas as raízes reais, dentre estas, a maior representando a fase vapor e a menor a fase líquida.

Denominando
$$\boxed{D_{cm} = \frac{b^2}{4} + \frac{a^3}{27}} \quad (B.21)$$

Se $D_{cm} > 0 \implies$ admite 1 raiz real e 2 complexas

$D_{cm} = 0 \implies A^* = B^* \longrightarrow$ admite 3 raízes reais

se $A^* = B^* = 0$ (3 raízes reais e iguais)

se $A^* = B^* \neq 0$ (2 raízes iguais e 1 diferente)

$D_{cm} < 0 \implies$ admite 3 raízes reais e diferentes.

RAIZES REAIS

$$\boxed{D_{cm} > 0} \quad X_1 = A^* + B^* \longrightarrow Z_1 = X_1 - p/3 \quad (1 \text{ raiz real}) \quad (B.22)$$

$$\boxed{D_{cm} = 0} \quad X_1 = A^* + B^* \quad (B.23)$$

$$X_2 = X_3 = - (A^* + B^*)/2 \quad (B.24)$$

$$\boxed{D_{cm} < 0} \quad \text{admite 3 raizes reais e diferentes}$$

A^* e B^* são complexas

$$\text{fazendo-se } m_2 = \sqrt{|D_{cm}|} = \sqrt{|b^2/4 + a^3/27|} \quad (B.25)$$

$$m_1 = -b/2 \quad (B.26)$$

$$(A^*)^3 = m_1 + m_2 \cdot i \quad (B.27)$$

$$(B^*)^3 = m_1 - m_2 \cdot i \quad (B.28)$$

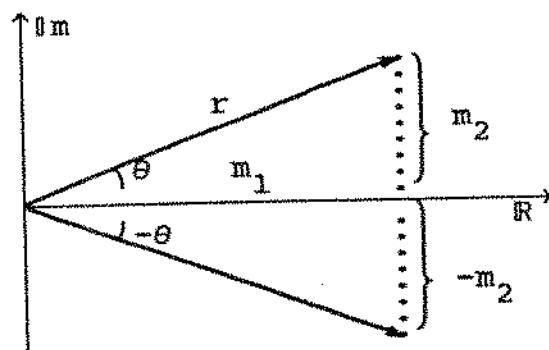
$$(A^*)^3 = r(\cos\theta + i \cdot \text{sen}\theta) \quad (B.29)$$

$$(B^*)^3 = r(\cos\theta - i \cdot \text{sen}\theta) \quad (B.30)$$

$$r = \sqrt{m_1^2 + m_2^2} \quad (B.31)$$

$$\theta = \arctg(m_2/m_1) \quad (B.32)$$

$$\text{se } m_1=0 \implies \theta = \pi/2 \quad (B.33)$$



As raízes de A^* e B^* serão:

$$A_1^* = \sqrt[3]{r} [\cos(\theta/3) + i \cdot \text{sen}(\theta/3)] \quad (\text{B.34})$$

$$A_2^* = \sqrt[3]{r} \left\{ \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) + i \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) \right\} \quad (\text{B.35})$$

$$A_3^* = \sqrt[3]{r} \left\{ \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) + i \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) \right\} \quad (\text{B.36})$$

$$B_1^* = \sqrt[3]{r} [\cos(\theta/3) - i \cdot \text{sen}(\theta/3)] \quad (\text{B.37})$$

$$B_2^* = \sqrt[3]{r} \left\{ \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - i \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) \right\} \quad (\text{B.38})$$

$$B_3^* = \sqrt[3]{r} \left\{ \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - i \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) \right\} \quad (\text{B.39})$$

As raízes serão:

$$X_1 = 2 \cdot \sqrt[3]{r} \cdot \cos(\theta/3) \implies Z_1 = X_1 - p/3 \quad (\text{B.40})$$

$$X_2 = 2 \cdot \sqrt[3]{r} \cdot \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) \implies Z_2 = X_2 - p/3 \quad (\text{B.41})$$

$$X_3 = 2 \cdot \sqrt[3]{r} \cdot \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) \implies Z_3 = X_3 - p/3 \quad (\text{B.42})$$

A N E X O C

COEFICIENTES DE FUGACIDADE (ϕ) A PARTIR DE EQUAÇÕES DE ESTADO.
SZARAWA & GAWDZIK (1989).

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \cdot \int_0^P (\bar{v}_i - v^d) \cdot dP \quad (T \text{ constante}) \quad (C.1)$$

$$\text{Equação de Estado} \quad P = f(T, v_m, a_m, b_m, c_m, \dots) \quad (C.2)$$

onde: $\phi_i = f_i / (x_i \cdot P)$ = coeficiente de fugacidade do componente (i)

$x_i = (\text{ ou } y_i)$ = fração molar do componente (i)

$\bar{v}_i$ = volume parcial molar do componente (i)

$v^d = RT/P$ = volume molar do gás ideal

v_m = volume molar da mistura de componentes

$a_m, b_m, c_m, \dots$ = parâmetros da equação de estado para mistura de componentes.

O volume parcial molar v_i do componente (i) na mistura, pode ser relacionado ao volume molar da mistura v_m , pela relação:

$$\bar{v}_i = v_m + \frac{\partial v_m}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^k x_j \cdot \frac{\partial v_m}{\partial x_j} \quad (C.3)$$

Substituindo-se a equação (C.3) em (C.1), obtém-se:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = \frac{1}{RT} \cdot \int_0^P (v_m - v^d) \cdot dP &+ \frac{1}{RT} \cdot \int_0^P \frac{\partial v_m}{\partial x_i} \cdot dP - \\ &- \frac{\sum x_j}{RT} \cdot \int_0^P \frac{\partial v_m}{\partial x_j} \cdot dP \end{aligned} \quad (C.4)$$

pode ser demonstrado que:

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \frac{P \cdot v_m}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{v_m}^{\infty} P \cdot dv - \int_{v^d}^{\infty} \frac{dv}{v} + \\ & + \frac{\frac{\partial a_m}{\partial x_i} - \sum x_j \cdot \frac{\partial a_m}{\partial x_j}}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial a_m} \cdot dv + \frac{\frac{\partial b_m}{\partial x_i} - \sum x_j \cdot \frac{\partial b_m}{\partial x_j}}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial b_m} \cdot dv \\ & + \frac{\frac{\partial c_m}{\partial x_i} - \sum x_j \cdot \frac{\partial c_m}{\partial x_j}}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial c_m} \cdot dv + \dots \end{aligned} \quad (C.5)$$

Para a regra de mistura clássica, quadrática em fração molar,

$$a_m = \sum_i^k \sum_j^k x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (C.6) \quad b_m = \sum_i^k \sum_j^k x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad (C.7)$$

$$c_m = \sum_i^k \sum_j^k x_i \cdot x_j \cdot c_{ij} \quad (C.8) \quad \dots$$

pode-se demonstrar que:

$$\left. \frac{\partial a_m}{\partial x_i} \right|_{x_j=1} = 2 \cdot \sum_{j=1}^k x_j \cdot a_{ij} \quad (C.9) \quad \sum x_j \cdot \frac{\partial a_m}{\partial x_j} = 2 a_m \quad (C.10)$$

e resultados análogos para os parâmetros b_m , c_m , ...

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & \frac{P \cdot v_m}{RT} - 1 + \frac{1}{RT} \int_{v_m}^{\infty} P \cdot dv - \int_{v^d}^{\infty} \frac{dv}{v} + \\ & + \frac{2(\sum x_j a_{ij} - a_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial a_m} \cdot dv + \frac{2(\sum x_j b_{ij} - b_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial b_m} \cdot dv + \\ & + \frac{2(\sum x_j c_{ij} - c_m)}{RT} \int_{v_m}^{\infty} \frac{\partial P}{\partial c_m} \cdot dv + \dots \end{aligned} \quad (C.11)$$

Coeficientes de Fugacidade para algumas equações de estado a dois parâmetros, estão relacionadas a seguir:

a) van der Waals:

$$\ln \phi_i = \frac{P \cdot v_m}{R \cdot T} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b_m} \right) + \frac{a_m - 2 \sum_j x_j a_{ij}}{R \cdot T \cdot v_m} + \frac{2 \left(\sum_j x_j b_{ij} - b_m \right)}{v_m - b_m} \quad j = 1 \text{ a } NC \quad (C.12)$$

b) Redlich-Kwong:

$$\ln \phi_i = \frac{P \cdot v_m}{R \cdot T} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b_m} \right) + \frac{[a_m b_m + 2 b_m \sum_j x_j a_{ij} - 2 a_m \sum_j x_j b_{ij}]}{b_m^2 \cdot R \cdot T^{1,5}} \cdot \ln \left(\frac{v_m}{v_m + b_m} \right) + 2 \left(\sum_j x_j b_{ij} - b_m \right) \cdot \left[\frac{1}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T^{1,5} \cdot (v_m + b_m)} \right] \quad (C.13)$$

c) Soave - RK:

$$\ln \phi_i = \frac{P \cdot v_m}{R \cdot T} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b_m} \right) + \frac{[a_m b_m + 2 b_m \sum_j x_j a_{ij} - 2 a_m \sum_j x_j b_{ij}]}{b_m^2 \cdot R \cdot T} \cdot \ln \left(\frac{v_m}{v_m + b_m} \right) + 2 \left(\sum_j x_j b_{ij} - b_m \right) \cdot \left[\frac{1}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{b_m \cdot R \cdot T \cdot (v_m + b_m)} \right] \quad (C.14)$$

d) Peng-Robinson:

$$\ln \phi_i = \frac{P \cdot v_m}{R \cdot T} - 1 + \ln \left(\frac{v^d}{v_m - b_m} \right) + \frac{[a_m b_m + 2 b_m \sum_j x_j a_{ij} - 2 a_m \sum_j x_j b_{ij}]}{2 \sqrt{2} \cdot b_m^2 \cdot R \cdot T} \cdot \ln \left[\frac{v_m + b_m(1 - \sqrt{2})}{v_m + b_m(1 + \sqrt{2})} \right] + 2 \left(\sum_j x_j b_{ij} - b_m \right) \cdot \left[\frac{1}{v_m - b_m} - \frac{a_m \cdot v_m}{R T b_m [v_m + b_m(1 + \sqrt{2})] \cdot [v_m + b_m(1 - \sqrt{2})]} \right] \quad (C.15)$$

A N E X O D

ÍNDICE DE GRUPOS PARA CÁLCULO DAS CONSTANTES CRÍTICAS (SOMAYAJULU, 1989)

nº	g r u p o	n _t	n _p	n _v	obs
1	-CH ₃	1,000	1,000	1,000	
2	>CH ₂	1,000	1,000	1,000	
3	>CH-	0,849	1,079	0,970	
4	>C<	0,494	1,104	0,987	
5	C-C-C-C (cadeia)	-0,197	-0,133	-0,086	
6	-CH ₂ - (cíclicos)	0,640	0,805	0,809	
7	>CH- (cíclicos)	0,640	0,805	0,809	
8	>C< (cíclicos)	0,420	0,805	0,809	
9	>CH- (fusão cíclica)	0,250	0,625	0,809	
10	=CH ₂	0,900	0,900	0,820	
11	=CH-	0,800	0,800	0,780	
12	=C<	0,800	0,800	0,780	
13	=C=	0,400	0,600	0,400	
14	trans alceno	-0,200	-0,150	0,000	
15	=CH- (cíclicos)	0,542	0,681	0,672	
16	=C< (cíclicos)	0,542	0,681	0,653	
17	=C< (fusão cíclica)	0,250	0,460	0,653	
18	≡CH	1,180	0,690	0,635	
19	≡C-	0,680	0,540	0,635	
20	substituição fenólica ..	-1,000	-1,000	0,000	a
21	isopropil	2,849	3,079	2,970	
22	isobutil	3,849	4,079	3,970	
23	sec-butil	3,652	3,946	3,884	
24	tert-butil	3,494	4,104	3,987	
25	isopentil	4,652	4,946	4,884	
26	neopentil	4,494	5,104	4,987	
27	ciclobutil	2,560	3,220	3,236	
28	ciclopentil	3,200	4,025	4,045	
29	ciclohexil	3,840	4,830	4,854	
30	phenil	3,252	4,086	4,032	
31	nafitil	4,836	6,368	6,682	
32	vinil	1,700	1,700	1,600	
33	alil	2,600	2,600	2,560	

34	-OH (água)	0,870	-0,236	0,290	
35	-OH (metanol)	4,000	0,284	0,290	
36	-OH (etanol)	4,670	0,360	0,290	
37	-OH (propanol)	4,080	0,280	0,290	
38	-OH (butanol)	3,490	0,200	0,290	
39	-OH (pentanol)	2,900	0,120	0,290	
40	-OH (hexanol)	2,310	0,040	0,290	
41	-OH (heptanol)	1,720	-0,040	0,290	
42	-OH (octanol)	1,130	-0,120	0,290	
43	-OH (fenois)	1,530	-0,100	-0,014	
44	-OH and X (orto)	-0,340	-0,100	0,000	b
45	X and Y (orto)	-0,100	-0,100	0,000	c
46	X and Y (meta)	0,200	0,100	0,000	d
47	C-C-C-OH (cadeia)	-0,500	0,000	0,000	
48	-O- (acíclico)	0,870	0,710	0,363	
49	-O- (cíclicos)	0,800	0,710	0,363	
50	>CO (acíclico)	2,300	1,250	1,070	
51	C-C-C=O	-0,500	0,000	0,000	
52	>CO (cíclicos)	3,300	1,540	1,100	
53	-CHO	2,800	1,250	1,070	
54	-C-C-CHO	-0,500	0,000	0,000	
55	-CHO (aromático)	1,250	1,100	1,070	
56	-COOH	4,000	2,000	1,360	
57	C-C-COOH	0,400	0,000	0,000	
58	-COO- (formatos)	2,100	2,080	1,433	
59	-COO- (éteres)	2,400	2,080	1,433	
60	-COO- (aromático)	2,200	2,080	1,433	
61	-CO-O-CO-	8,200	3,035	2,503	
62	=O (óxidos)	1,000	0,660	0,290	e
63	-NH ₂	1,700	0,420	0,580	
64	-NH- (acíclico)	1,500	0,420	0,580	
65	-NH- (cíclico)	1,000	0,260	0,580	
66	>N- (acíclico)	0,600	0,800	0,580	
67	-NH ₂ (aromático)	1,500	0,280	0,580	
68	>NH (aromático)	1,500	0,280	0,580	
69	>N- (aromático)	1,500	0,500	0,580	
70	>N- (cíclico)	0,050	0,260	0,580	
71	=N- (geral)	0,542	0,355	0,580	
72	N(V)	-0,400	0,040	0,580	

73	-CN (normal)	3,000	1,580	1,450	
74	-CN (aromático)	1,800	1,330	1,450	f
75	-NO ₂	2,700	2,000	1,420	
76	-CONH ₂	4,000	1,670	1,650	
77	-ONH ₂	2,600	1,130	0,943	
78	≡N	1,250	1,260	0,900	
79	HN (não associado)	2,000	-0,135	0,000	g
80	-SH	0,650	1,200	1,000	
81	-S-(acíclico)	0,760	1,200	1,000	
82	-S-(cíclico)	0,460	1,130	0,570	
83	=S	0,260	1,200	1,000	
84	S(IV)	0,400	1,200	1,000	
85	S(VI)	0,800	0,800	1,000	
86	-F(alifático)	0,688	1,072	0,230	
87	-Cl(alifático)	0,570	1,409	0,820	
88	-Br(alifático)	0,570	2,800	1,150	
89	-I(alifático)	0,570	4,068	1,620	
90	-F(aromático)	0,572	0,827	0,230	
91	-Cl(aromático)	0,642	1,400	0,820	
92	-Br(aromático)	0,642	2,800	1,150	
93	-I(aromático)	0,642	4,068	1,620	
94	HF(não associado)	0,230	-0,130	0,000	
95	HCl(não associado)	0,093	-0,040	0,000	
96	HBr(não associado)	0,040	0,000	0,000	
97	HI(não associado)	0,040	0,000	0,000	
98	FCl(não associado)	0,070	0,000	0,000	
99	FBr(não associado)	-0,030	0,000	0,000	
100	FI(não associado)	-0,03	0,00	0,00	
101	ClBr(não associado)	-0,030	0,000	0,000	
102	ClI(não associado)	-0,05	0,00	0,00	
103	BrI(não associado)	-0,05	0,00	0,00	
104	FC(não associado)	-0,230	-0,180	0,000	h
105	FC(não ligado a anéis e alcenos)	-0,120	-0,140	-0,035	h
106	-CF ₃ (normal)	3,064	4,216	1,690	
107	-CF ₃	2,604	3,856	1,690	h
108	>CHF ₂ (normal)	2,836	2,884	1,460	
109	>CHF ₂	2,836	2,524	1,460	h
110	>CH ₂ F (normal)	2,148	1,812	1,230	
111	>CF ₂ (normal)	2,376	3,144	1,460	

112	>CF ₂	1,456	2,424	1,460	h
113	>CF-(normal).....	1,688	2,072	1,230	
114	>CF-.....	0,998	1,532	1,230	h
115	-CF ₂ -(cíclicos)	1,546	2,389	1,199	h
116	-CHF-(cíclicos)	1,328	1,467	0,969	h
117	>CF-(cíclicos)	-0,400	1,417	0,969	h
118	=CF ₂ (normal).....	2,276	3,044	1,269	
119	=CF ₂	2,036	2,764	1,199	h
120	=CFH-.....	1,698	1,702	1,015	h
121	=CF-.....	1,138	1,522	1,015	i
122	=CCl ₂	1,800	3,438	2,390	h
123	=CHCl.....	1,443	2,129	1,605	h
124	=CFCl.....	1,988	3,101	1,800	h
125	=CF-(cíclicos)	1,095	1,508	0,902	h
126	-CF ₂ Cl(normal).....	3,086	4,553	2,280	
127	-CF ₂ Cl.....	2,626	4,193	2,280	h
128	-CFCl ₂ (normal).....	2,968	4,890	2,870	
129	-CFCl ₂	2,508	4,530	2,870	h
130	-CF ₂ Br(normal).....	2,886	5,944	2,610	
131	-CF ₂ Br.....	2,426	5,584	2,610	h
132	-CRClBr.....	2,378	5,921	2,610	h
133	-CCl ₃ (normal).....	2,710	5,227	3,460	
134	-CCl ₃	2,250	4,867	3,460	h
135	-CHCl ₂	2,326	3,738	2,640	
136	-CH ₂ Cl.....	1,756	2,329	1,820	
137	-CH ₂ Br.....	1,650	3,800	2,150	
138	-CHBr ₂	2,220	6,600	3,300	
139	-CH ₂ I.....	1,650	5,068	2,620	
140	Se(II).....	0,400	2,700	1,500	
141	Te(II).....	0,800	3,600	1,600	
142	Si(IV).....	1,500	2,400	2,100	
143	-O-Si(CH ₃) ₂	3,600	5,110	4,463	
144	-O-Si(C ₂ H ₅) ₂	2,800	7,110	6,463	
145	>Si<(ring).....	0,800	2,400	2,100	
146	C-C-Si-O.....	-0,900	0,000	0,000	
147	Ge(IV).....	2,000	3,200	2,000	
148	Sn(IV).....	2,000	4,500	2,400	
149	Ti(IV).....	1,200	1,800	2,100	
150	Zr(IV).....	14,000	1,800	2,200	

151	Hf(IV).....	20,000	3,600	2,200
152	V(III).....	1,700	1,800	2,200
153	Nb(V).....	2,000	1,800	2,200
154	Ta(V).....	2,000	3,500	2,400
155	Mo(VI).....	0,500	2,000	2,900
156	W(VI).....	0,500	3,900	2,000
157	Hg(II).....	0,250	3,600	0,800
158	B(III).....	1,500	2,000	1,200
159	Al(III).....	6,000	4,000	1,500
160	Ga(III).....	5,000	4,000	1,500
161	P(III).....	1,000	1,700	1,600
162	P(V).....	0,750	1,700	1,600
163	As(III).....	1,000	1,500	1,400
164	W(VI).....	0,500	3,900	2,000
165	Hg(II).....	0,250	3,600	0,800
166	B(III).....	1,500	2,000	1,200
167	Al(III).....	6,000	4,000	1,500
168	Ga(III).....	5,000	4,000	1,500
169	P(III).....	1,000	1,700	1,600
170	P(V).....	0,750	1,700	1,600
171	As(III).....	1,000	1,500	1,400
172	Sb(III).....	0,750	1,500	1,800
173	Bi(III).....	0,500	1,500	1,500
174	U(VI).....	0,500	4,200	2,400
175	Re(VI).....	0,500	4,200	2,500
176	Os(VIII).....	0,500	4,200	2,500
177	-D	0,100	0,050	0,000
178	Xe(IV,VI).....	0,900	2,000	1,500
179	-H(parcialmente ionizado)	3,000	0,125	0,220

a) Aplicados a anel benzênicos, b) X padrão para qualquer grupo atado a um anel aromático na posição orto em relação ao grupo -OH. c) X e Y padrão para qualquer grupo além do -OH na posição orto em componentes aromáticos. Também, ambos X e Y não podendo ser átomos de halogênio. d) X e Y são quaisquer dois grupos na posição meta sem qualquer grupo intervindo no meio. e) Aplicados a óxidos tais como o dióxido de carbono, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre, óxido nitroso e tetraóxido de dinitrogênio. f) Estes índices também se aplicam a cianeto de hidrogênio, cianogênio e trifluoracetoneitrila. g) Aplicados a hidrazina e seus derivados. h) Aplicados para componentes perhalogenados e 1-H-per-fluoralcanos, compostos perhalogenados e alguns alcanos e alcenos parcialmente halogenados. i) aplicados a perfluoralcanos.

ANEXO E

M É T O D O S I M P L E X

1. Simplex básico:

Um simplex é uma figura geométrica no espaço de dimensão N com (N+1) vértices. Cada vértice representa uma certa combinação de variáveis e é considerado um vetor no espaço de dimensão N. (SHARAF et alii, 1986).

<u>número de variáveis</u>	<u>figura</u>
2	triângulo
3	tetraedro
⋮	⋮

Definindo-se S como uma função objetivo a ser minimizada ou maximizada em função de N variáveis v_i na forma:

$$S_j = f(v_1, v_2, \dots, v_N) \quad N = \text{número de variáveis} \quad (\text{E.1})$$

$$\text{ou } S_j = f(P_j) \quad j = \text{número do ponto} \quad (\text{E.2})$$

onde: P_j = vetor que representa um ponto (de número j) no espaço, com coordenadas $(v_1, v_2, \dots, v_N)$

Calcula-se inicialmente a função objetivo S em (N+1) pontos do espaço de dimensão N. A resposta (S_j) menos favorável é descartada e substituída por um novo valor (S_j^*) correspondente a um novo ponto P^* , obtido pela reflexão do ponto menos desejado através do centroide dos outros pontos (vide Δ na parte superior da Figura E.1). Prossegue-se o simplex a partir do novo sistema de pontos formados.

A Figura E.1, representa de forma esquemática, a aplicação do método simplex básico com uma função objetivo de duas variáveis, onde as isolinhas S representam o lugar geométrico dos pontos com mesmo valor da função objetivo.

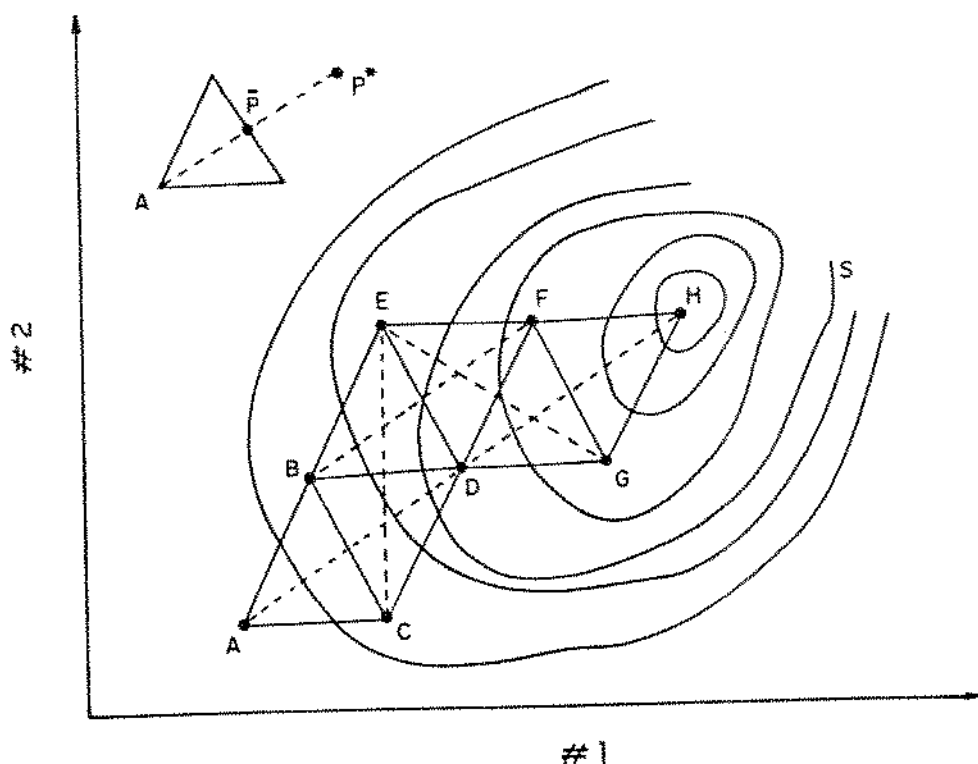


Figura E.1. - Diagrama Esquemático de aplicação do método simplex básico com duas variáveis (#1, #2)

A sequência do simplex na Figura, resulta nos triângulos, ABC, BCD, BDE, DEF, DFG, FGH, onde o ponto $H(v_1, v_2)$, localiza-se na região desejada (máximo ou mínimo).

A reflexão é feita, calculando-se um ponto médio $\bar{P}$, como sendo o centróide dos pontos (excluído o menos desejável), e rebatendo-se através deste o ponto indesejável para um novo ponto P^* .

Sendo $P_1, P_2 \dots P_k$ os vértices do simplex e P_i o vértice a ser eliminado, calcula-se P^* pelas relações:

$$(i) \quad \bar{P} = \left(\frac{1}{k-1} \right) \cdot \sum_{j \neq i} P_j \quad (E.3)$$

$$(ii) \quad \text{substituir } P_i \text{ por } P^* = 2\bar{P} - P_i \quad (E.4)$$

2. Simplex Modificado (NELDER & MEAD, 1965)

Trata-se de um método simplex com operações de **reflexão**, **contração** e **expansão**, como ilustrado a seguir na minimização de uma

função objetivo S com duas variáveis formando os pontos vetores $P = [v_1, v_2]$.

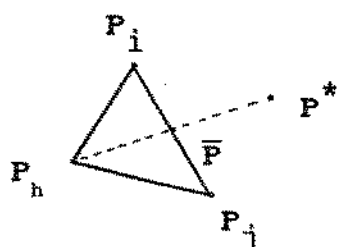
Definindo-se:

P_i e S_i como pontos e respostas, respectivamente

P_h e S_h ponto (dentro os pontos do sistema) que gera o maior valor para a função objetivo e correspondente valor da função S

P_l e S_l ponto (dentro os pontos do sistema) que gera o menor valor para a função objetivo e correspondente valor da função S

a) Reflexão ($\alpha = 1$)



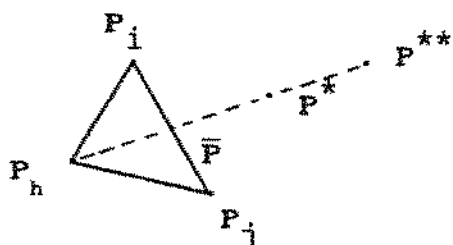
$$\bar{P} = (P_i + P_h) / 2 \quad (E.5)$$

$$P^* = (1 + \alpha) \cdot \bar{P} - \alpha \cdot P_j = \bar{P} + \alpha \cdot (\bar{P} - P_j) \quad (E.6)$$

calcula-se S^* no ponto P^*

- a.1) Se S^* for o melhor valor ($S^* < S_i$) $\longrightarrow$ expansão (possível P^{**})
- a.2) Se $S^* > S_i$ porém com $S^* < (P_i \text{ ou } P_j)$ $\longrightarrow$ prosseguir com novo simplex de pontos P_i, P_j e P^*
- a.3) Se $S^* < S_h$ porém com $S^* > (P_i \text{ e } P_j)$ $\longrightarrow$ fazer $P_h = P^*$ e prosseguir com novo simplex de pontos P_i, P_j e P^*
- a.4) Se $S^* > S_h$ (pior valor) $\longrightarrow$ contração (P^{**})

b) expansão ($\gamma = 2$)

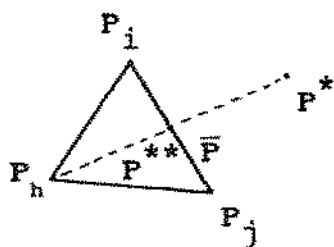


$$P^{**} = \gamma \cdot P^* + (1 - \gamma) \cdot \bar{P} = \bar{P} + \gamma \cdot (P^* - \bar{P}) \quad (E.7)$$

calcula-se S^{**} no ponto P^{**}

- b.1) Se S^{**} for o melhor valor ($S^{**} < S^*$) $\longrightarrow$ prosseguir com novo simplex de pontos P_i, P_j e P^{**}
- b.2) Se $S^{**} > S^*$ $\longrightarrow$ prosseguir com novo simplex de pontos P_i, P_j e P^*

c) Contração ($\beta = 1/2$) S^* pior que S_h

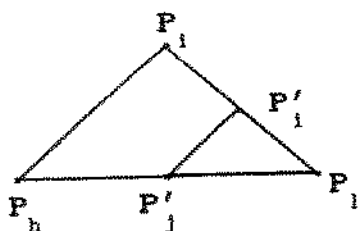


$$\begin{aligned} P^{**} &= \beta \cdot P_h + (1 - \beta) \cdot \bar{P} = \\ &= \bar{P} - \beta \cdot (\bar{P} - P_h) \end{aligned} \quad (E.8)$$

calcula-se S^{**} no ponto P^{**}

c.1) Se $S^{**} < S_h \rightarrow$ prosseguir com novo simplex de pontos P_i , P_j e P^{**}

c.2) Se $S^{**} > S_h \rightarrow$ criar novos pontos com:



$$P'_i = (P_i + P_j)/2 \quad (E.9)$$

prosseguir com novo simplex de pontos P'_i , P'_j e P_i

A Figura E.2 a seguir, ilustra um exemplo de aplicação do método simplex modificado para função objetivo a duas variáveis.

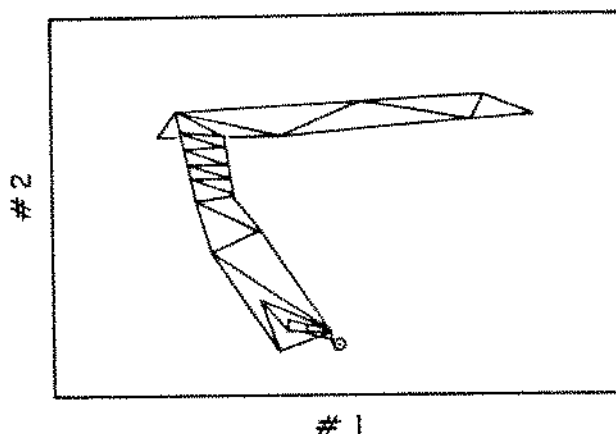
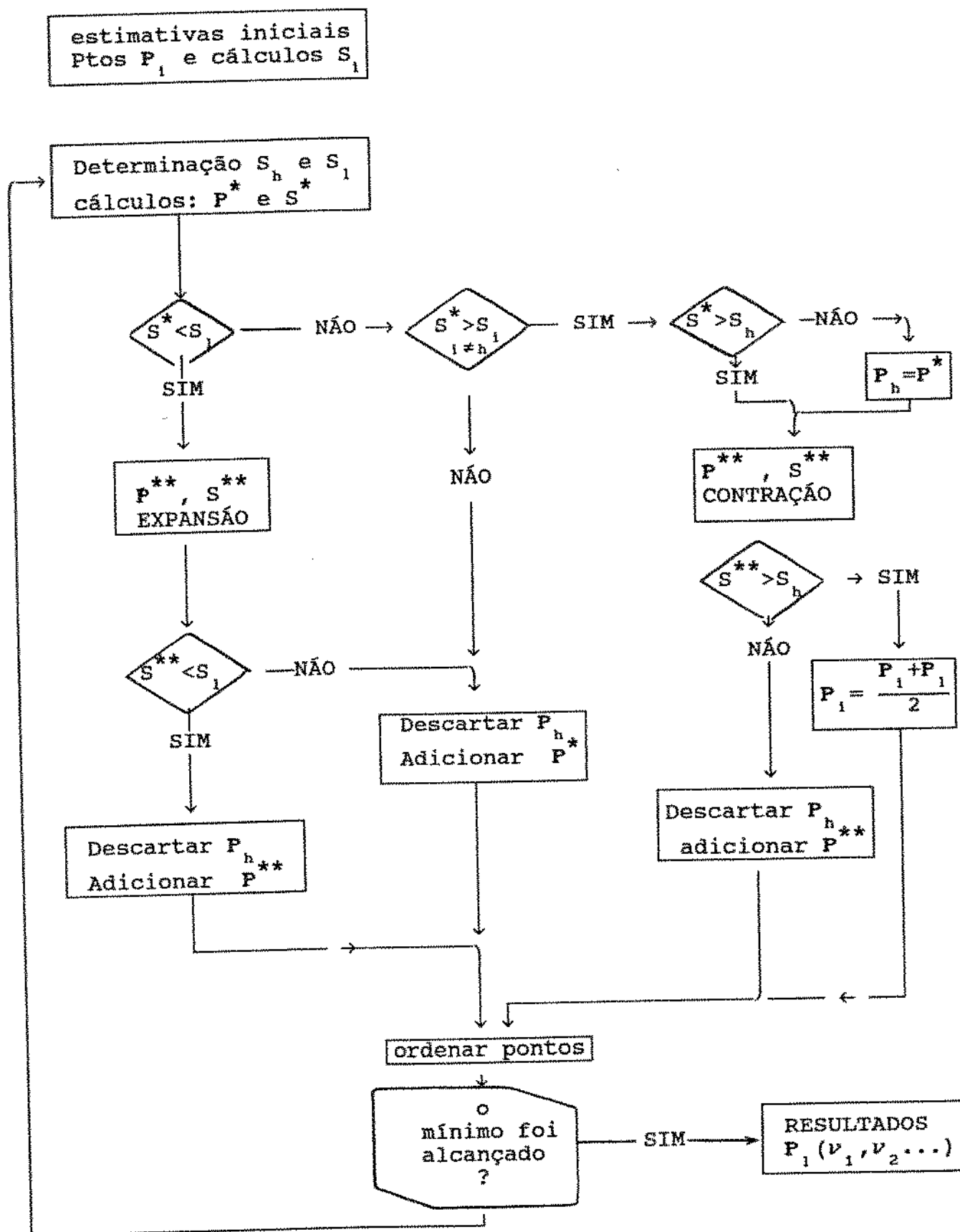


Figura E.2 - Exemplo ilustrativo de aplicação do método simplex modificado a duas variáveis.

ALGORÍTMO PARA MINIMIZAÇÃO (NELDER & MEAD)



ANEXO F

ESTIMATIVAS DAS PROPRIEDADES CRÍTICAS (T_c , P_c , V_c) E FATOR ACÊNTRICO (ω). (SOMAYAJULU, 1989)

$$\frac{T_b}{T_b - T_c} = 1,242 + 0,138 N_t$$

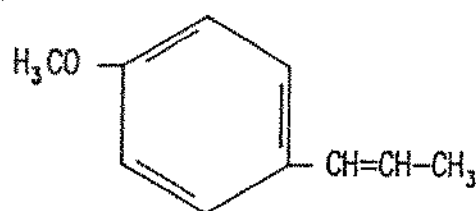
$$\left(\frac{M}{P_c} \right)^{1/2} = 0,339 + 0,226 N_p$$

$$V_c = 40,00 + 55 N_v$$

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{T_b}{T_b - T_c} \right] \cdot \log_{10}(P_b / P_c) - 1,000$$

onde: $P_b = 1,0132$ bar

ANETOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
=CH-(cíclico)	4	0,542	0,681	0,672
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
-O-	1	0,870	0,710	0,363
-CH3	2	1,000	1,000	1,000
-CH=	2	0,800	0,800	0,780
TOTAL		7,722	8,396	7,955

$C_{10}H_{12}O$

$M = 148,20$

$T_b = 507,15$ K

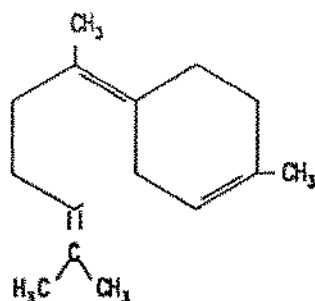
$P_c = 29,63$ bar

$T_c = 726,92$ K

$V_c = 477,5$ cm³/g-mol

$\omega = 0,450$

β - BISABOLENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH3	4	1,000	1,000	1,000
-C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
=CH-(cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
-CH2-(cíclico)	3	0,640	0,805	0,809
=C<	2	0,800	0,800	0,780
-H2C-	2	1,000	1,000	1,000
=CH-	1	0,800	0,800	0,780
C-C-C-C	1	-0,197	-0,133	-0,086
TOTAL		11,749	12,725	12,659

$C_{15}H_{24}$

$M = 204,36$

$T_b = 535,15$ K

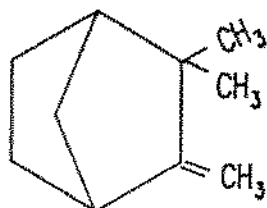
$P_c = 19,77$ bar

$T_c = 722,05$ K

$V_c = 736,3$ cm³/g-mol

$\omega = 0,583$

CANFENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	2	1,000	1,000	1,000
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
>C= (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
>C< (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
>CH- (fusão cíclica)	2	0,250	0,625	0,809
-CH ₂ -(cíclico)	3	0,640	0,805	0,809
TOTAL		6,282	8,051	8,327

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,24$

$T_b = 433,35 \text{ K}$

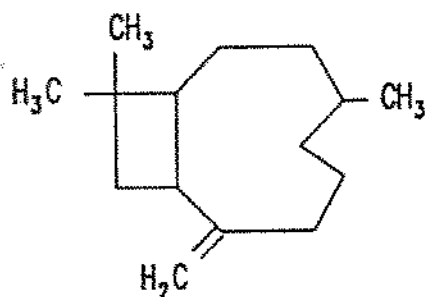
$P_c = 29,24 \text{ bar}$

$T_c = 638,83 \text{ K}$

$V_c = 498,0 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,320$

β -CARIOFILENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
-CH ₂ -(cíclico)	5	0,640	0,805	0,809
=CH-(cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
>CH- (fusão cíclica)	2	0,250	0,625	0,809
>C< (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
TOTAL		9,646	12,023	12,27

$C_{15}H_{24}$

$M = 204,36$

$T_b = 529,15 \text{ K}$

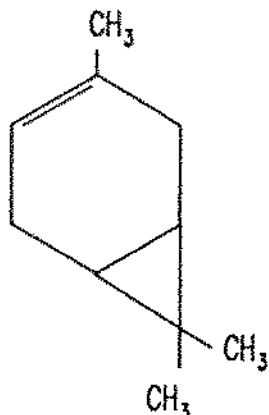
$P_c = 21,88 \text{ bar}$

$T_c = 734,79 \text{ K}$

$V_c = 714,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,471$

Δ_3 CARENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
=CH-(cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
-CH ₂ -(cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
>CH- (fusão cíclica)	2	0,250	0,625	0,809
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
>C< (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
TOTAL		6,284	8,027	8,370

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,23$

$T_b = 444,75 \text{ K}$

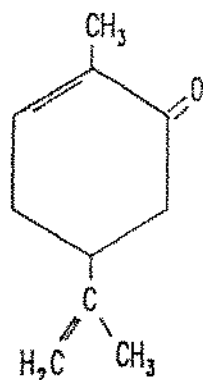
$P_c = 29,39 \text{ bar}$

$T_c = 655,61 \text{ K}$

$V_c = 500,4 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,322$

CARVONE



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	2	1,000	1,000	1,000
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C<	1	0,800	0,800	0,780
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
=CH-(cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
-CH ₂ -(cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
>CH-(cíclico)	1	0,640	0,805	0,809
>CO (cíclico)	1	3,300	1,540	1,100
TOTAL		10,004	9,017	8,452

$C_{10}H_{14}O$

$M = 150,21$

$T_b = 500,65 \text{ K}$

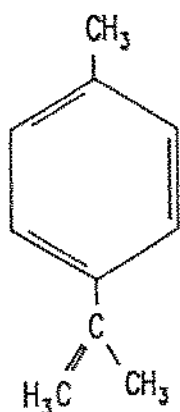
$P_c = 26,59 \text{ bar}$

$T_c = 691,55 \text{ K}$

$V_c = 504,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,595$

P-CIMENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
isopropil	1	2,849	3,079	2,970
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-CH ₃	1	1,000	1,000	1,000
TOTAL		7,101	8,165	8,002

$C_{10}H_{14}$

$M = 134,22$

$T_b = 449,00 \text{ K}$

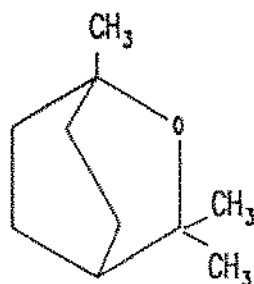
$P_c = 28,13 \text{ bar}$

$T_c = 651,08 \text{ K}$

$V_c = 480,1 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,374$

1,8-CINEOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
>C< (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
-CH< (fusão cíclica)	1	0,250	0,625	0,809
>C< (fusão cíclica)	1	0,250	0,460	0,653
-CH ₂ -(cíclico)	4	0,640	0,805	0,809
-O- (cíclico)	1	0,800	0,710	0,363
TOTAL		7,28	8,82	8,87

$C_{10}H_{18}O$

$M = 154,24$

$T_b = 449,6 \text{ K}$

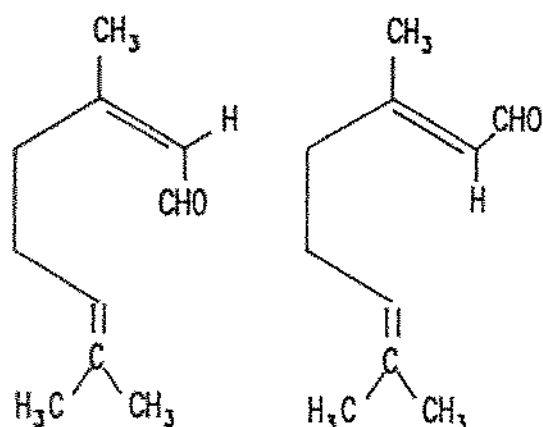
$P_c = 28,35 \text{ bar}$

$T_c = 649,72 \text{ K}$

$V_c = 527,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,393$

C I T R A L (NERAL+GERANIAL)



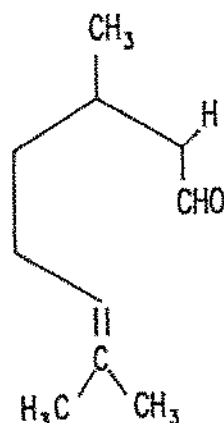
grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
>C=	2	0,80	0,80	0,78
>CH ₂	2	1,000	1,000	1,000
=CH-	2	0,80	0,80	0,80
-CHO	1	2,80	1,25	1,07
TOTAL		11,0	9,45	9,19

$$C_{10}H_{16}O \quad M = 152,23 \quad T_b = 501,15 \text{ K}$$

$$P_c = 24,86 \text{ bar} \quad T_c = 682,73 \text{ K}$$

$$V_c = 545,5 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \quad \omega = 0,644$$

C I T R O N E L A L

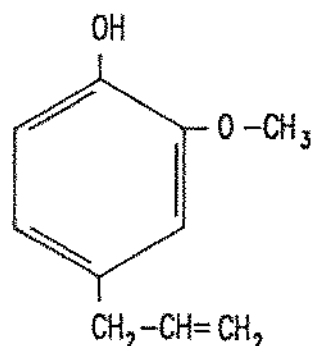


grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
=C<	1	0,800	0,800	0,780
=CH-	1	0,800	0,800	0,780
-CH ₂ -	3	1,000	1,000	1,000
-CH<	1	0,849	1,079	0,970
-CHO	1	2,800	1,250	1,07
C-C-C-C	1	-0,197	-0,133	-0,086
C-C-C=O	1	-0,500	0,0	0,0
TOTAL		10,552	9,796	9,514

$$C_{10}H_{18}O \quad M = 154,25 \quad T_b = 479,15 \text{ K}$$

$$P_c = 23,67 \text{ bar} \quad T_c = 656,73 \text{ K} \quad V_c = 563,3 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \quad \omega = 0,582$$

E U G E N O L

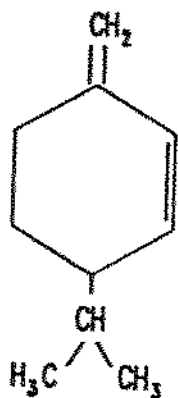


grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
alil	1	2,600	2,600	2,560
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-OH (fenois)	1	1,530	-0,100	-0,014
-O-	1	0,870	0,710	0,363
-CH ₃	1	1,000	1,000	1,000
TOTAL		9,252	8,296	7,941

$$C_{10}H_{12}O_2 \quad M = 164,20 \quad T_b = 526,65 \text{ K}$$

$$P_c = 35,50 \text{ bar} \quad T_c = 735,73 \text{ K} \quad V_c = 476,8 \text{ cm}^3/\text{g-mol} \quad \omega = 0,667$$

β - FELANDRENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
isopropil	1	2,849	3,079	2,970
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
>CH- (cíclico)	1	0,640	0,805	0,809
-CH ₂ - (cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
=CH- (cíclico)	2	0,542	0,681	0,672
TOTAL		7,295	8,437	8,214

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,23$

$T_b = 446,15 \text{ K}$

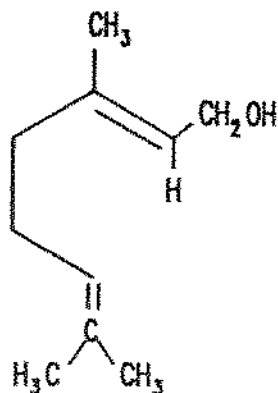
$P_c = 27,01 \text{ bar}$

$T_c = 644,55 \text{ K}$

$V_c = 491,77 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,374$

GERANIOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
=C<	2	0,800	0,800	0,780
=CH-	2	0,800	0,800	0,780
-CH ₂ -	3	1,000	1,000	1,000
-OH	1	1,130	-0,120	0,290
C-C-C-C	1	-0,197	-0,133	-0,086
TOTAL		10,133	8,947	9,324

$C_{10}H_{18}O$

$M = 154,25$

$T_b = 503,15 \text{ K}$

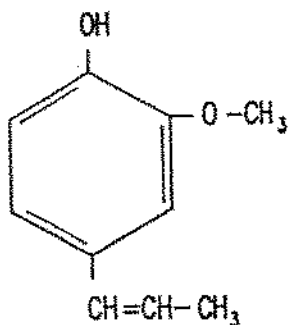
$P_c = 27,67 \text{ bar}$

$T_c = 693,72 \text{ K}$

$V_c = 552,82 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,625$

ISOEUGENOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
alil	1	2,600	2,600	2,560
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-OH (fenois)	1	1,530	-0,100	-0,014
X (orto)	1	-0,340	-0,100	0,000
-O-	1	0,870	0,710	0,363
-CH ₃	1	1,000	1,000	1,000
TOTAL		8,912	8,196	7,941

$C_{10}H_{12}O_2$

$M = 164,20$

$T_b = 540,65 \text{ K}$

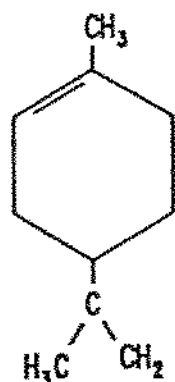
$P_c = 34,20 \text{ bar}$

$T_c = 759,37 \text{ K}$

$V_c = 476,8 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,619$

LIMONENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	2	1,000	1,000	1,000
=CH ₂	1	0,90	0,90	0,82
=C<	1	0,80	0,80	0,78
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
-CH ₂ -(cíclico)	3	0,640	0,805	0,809
=CH- (cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
>CH- (cíclico)	1	0,640	0,805	0,809
TOTAL		7,344	8,282	8,161

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,23$

$T_b = 450,60 \text{ K}$

$P_c = 27,87 \text{ bar}$

$T_c = 650,38 \text{ K}$

$V_c = 488,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,391$

LINALOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
-CH ₂ -	2	1,000	1,000	1,000
=CH-	2	0,800	0,800	0,800
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C<	1	0,800	0,800	0,780
>C<	1	0,494	1,104	0,987
-OH	1	1,130	-0,120	0,290
C-C-C-C	1	-0,197	-0,133	-0,086
TOTAL		9,727	9,151	9,351

$C_{10}H_{18}O$

$M = 154,25$

$T_b = 471,15 \text{ K}$

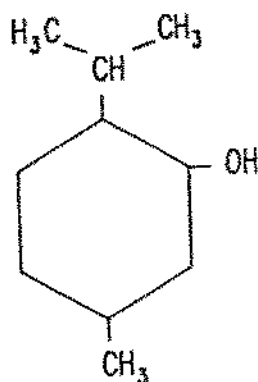
$P_c = 26,62 \text{ bar}$

$T_c = 653,46 \text{ K}$

$V_c = 554,3 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,572$

MENTOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
>CH-	1	0,849	1,079	0,970
>CH- (cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
-CH ₂ -(cíclico)	3	0,640	0,805	0,809
>CH- (cíclico)	1	0,640	0,805	0,809
-OH	1	1,130	-0,120	0,290
TOTAL		8,819	8,789	9,114

$C_{10}H_{20}O$

$M = 156,26$

$T_b = 489,65 \text{ K}$

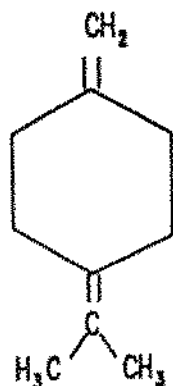
$P_c = 28,90 \text{ bar}$

$T_c = 688,8 \text{ K}$

$V_c = 541,3 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,533$

MIRCENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	2	1,000	1,000	1,000
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C<	1	0,800	0,800	0,780
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
-CH ₂ -(cíclico)	4	0,640	0,805	0,809
TOTAL		7,344	8,282	8,142

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,24$

$T_b = 440,81 \text{ K}$

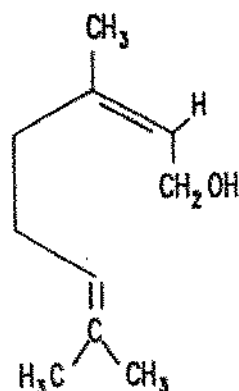
$P_c = 27,88 \text{ bar}$

$T_c = 636,25 \text{ K}$

$V_c = 487,8 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,392$

NEROL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
-CH ₂ -	3	1,000	1,000	1,000
>C=	2	0,800	0,800	0,780
=CH-	2	0,800	0,800	0,780
-OH	1	1,130	-0,120	0,290
C-C-C-C	1	-0,197	-0,133	-0,086
TOTAL		10,133	8,947	9,324

$C_{10}H_{18}O$

$M = 154,28$

$T_b = 500,15 \text{ K}$

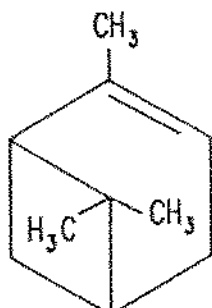
$P_c = 27,68 \text{ bar}$

$T_c = 689,58 \text{ K}$

$V_c = 552,8 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,625$

α - PINENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	3	1,000	1,000	1,000
=CH- (cíclico)	1	0,542	0,681	0,672
-CH ₂ -(cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
>CH- (fusão cíclica)	2	0,250	0,625	0,809
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
>C< (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
TOTAL		6,284	8,027	8,370

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,23$

$T_b = 428,8 \text{ K}$

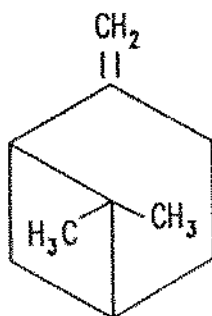
$P_c = 29,39 \text{ bar}$

$T_c = 632,10 \text{ K}$

$V_c = 500,4 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,322$

β - P I N E N O



$C_{10}H_{16}$

$M = 136,24$

$T_b = 438,30 \text{ K}$

$P_C = 29,24 \text{ bar}$

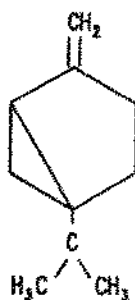
$T_C = 646,13 \text{ K}$

$V_C = 498,0 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,320$

grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
-CH ₃	2	1,000	1,000	1,000
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
>C< (cíclico)	1	0,420	0,805	0,809
-CH< (fusão cíclica)	2	0,250	0,625	0,809
-CH ₂ -(cíclico)	3	0,640	0,805	0,809
TOTAL		6,282	8,051	8,327

S A B I N E N O



$C_{10}H_{16}$

$M = 136,24$

$T_b = 436,65 \text{ K}$

$P_C = 28,58 \text{ bar}$

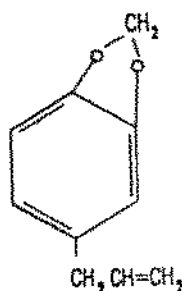
$T_C = 638,05 \text{ K}$

$V_C = 498,3 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,348$

grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
isopropil	1	2,849	3,079	2,970
=CH ₂	1	0,900	0,900	0,820
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
-CH ₂ -(cíclico)	3	0,640	0,805	0,809
>C< (fusão cíclica)	1	0,250	0,460	0,653
-CH- (")	1	0,250	0,625	0,809
TOTAL		6,711	8,160	8,332

S A F R O L



$C_{10}H_{10}O_2$

$M = 162,18$

$T_b = 506,15 \text{ K}$

$P_C = 31,95 \text{ bar}$

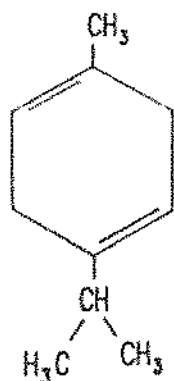
$T_C = 728,33 \text{ K}$

$V_C = 483,9 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,463$

grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
alil	1	2,600	2,600	2,560
=C< (cíclico)	1	0,542	0,681	0,653
-CH= (cíclico)	3	0,542	0,681	0,672
=C< (fusão cíclica)	2	0,250	0,460	0,653
-O- (cíclico)	2	0,800	0,710	0,363
-CH ₂ -(cíclico)	1	0,640	0,805	0,809
TOTAL		7,508	8,469	8,07

α - TERPINENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
isopropil	1	2,849	3,079	2,970
-CH ₃	1	1,000	1,000	1,000
-CH ₂ -(cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
=CH- (cíclico)	2	0,542	0,681	0,672
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
TOTAL		7,297	8,413	8,238

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,24$

$T_b = 447,15 \text{ K}$

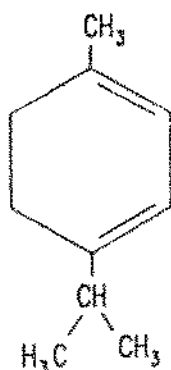
$P_c = 27,14 \text{ bar}$

$T_c = 645,97 \text{ K}$

$V_c = 493,1 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,376$

γ - TERPINENO



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
isopropil	1	2,849	3,079	2,970
-CH ₃	1	1,000	1,000	1,000
-CH ₂ -(cíclico)	2	0,640	0,805	0,809
=CH- (cíclico)	2	0,542	0,681	0,672
=C< (cíclico)	2	0,542	0,681	0,653
TOTAL		7,297	8,413	8,238

$C_{10}H_{16}$

$M = 136,24$

$T_b = 456,15 \text{ K}$

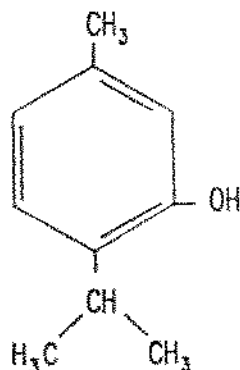
$P_c = 27,14 \text{ bar}$

$T_c = 658,97 \text{ K}$

$V_c = 493,1 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,376$

TIMOL



grupos	n^o	n_t	n_p	n_v
isopropil	1	2,849	3,079	2,970
-CH ₃	1	1,000	1,000	1,000
fenil	1	3,252	4,086	4,032
-OH (fenois)	1	1,530	-0,100	-0,014
TOTAL		8,631	8,065	7,988

$C_{10}H_{14}O$

$M = 150,22$

$T_b = 505,7 \text{ K}$

$P_c = 32,15 \text{ bar}$

$T_c = 713,54 \text{ K}$

$V_c = 479,3 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$

$\omega = 0,566$

ANEXO G

DADOS DE EQUILÍBRIO ENTRE COMPONENTES DE ÓLEOS ESSENCIAIS E ENTRE COMPONENTES DE ÓLEOS ESSENCIAIS E DIÓXIDO DE CARBONO.

Tabela G.1 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária (-) α -pineno(1) / (+)-limoneno(2) a 1,0132 bar (FARELO et alii, 1991).

T (K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)
450.6	0.0000	0.0000	440.6	0.5738	0.4359	434.4	0.8201	0.7222
450.0	0.0334	0.0207	440.0	0.5964	0.4626	433.6	0.8424	0.7639
449.3	0.0832	0.0517	439.3	0.6355	0.4999	433.2	0.8595	0.7795
448.0	0.1652	0.1063	438.4	0.6662	0.5383	433.0	0.8690	0.7906
446.0	0.2851	0.1914	437.6	0.6961	0.5699	432.5	0.8870	0.8167
444.9	0.3528	0.2399	437.1	0.7179	0.5941	431.8	0.9055	0.8506
444.2	0.3932	0.2761	436.3	0.7535	0.6334	431.3	0.9237	0.8791
443.4	0.4366	0.3149	435.6	0.7778	0.6721	430.6	0.9469	0.9049
442.1	0.4948	0.3653	435.3	0.7902	0.6869	430.2	0.9572	0.9266
441.1	0.5513	0.4221	434.6	0.8151	0.7197	429.5	0.9905	0.9843
						429.4	1.0000	1.0000

Tabela G.2 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / s(-)-limoneno(2) a 1,0132 bar (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989).

T (K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)
448.85	0.0775	0.0497	435.65	0.7479	0.6500
447.05	0.1687	0.0967	435.25	0.7543	0.6677
445.45	0.2537	0.1546	434.85	0.7778	0.6949
444.35	0.3149	0.2000	433.95	0.8159	0.7396
442.55	0.4037	0.2809	433.55	0.8383	0.7640
441.05	0.4693	0.3428	433.25	0.8396	0.7655
439.75	0.5423	0.4095	432.65	0.8843	0.8146
438.35	0.6249	0.4837	431.55	0.9155	0.8522
436.75	0.7099	0.5927	429.95	0.9627	0.9308

Tabela G.3 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária (-) α -pineno(1) / 1,8-cineol(2) a 1,0132 bar (FARELO et alii, 1991).

T (K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)
449.6	0.0000	0.0000	441.3	0.4729	0.3628	433.6	0.8339	0.7495
449.0	0.0393	0.0280	440.9	0.5064	0.3830	433.3	0.8469	0.7602
448.5	0.0650	0.0415	439.5	0.5642	0.4462	432.7	0.8659	0.8008
447.7	0.1121	0.0734	439.0	0.5970	0.4668	432.1	0.8924	0.8323
447.0	0.1558	0.1049	438.3	0.6270	0.5054	431.4	0.9200	0.8678
446.2	0.1979	0.1346	437.7	0.6426	0.5276	430.7	0.9380	0.9019
445.5	0.2400	0.1628	436.4	0.6974	0.5932	430.2	0.9602	0.9354
444.7	0.2903	0.2059	435.8	0.7355	0.6255	429.6	0.9794	0.9646
443.6	0.3473	0.2522	435.0	0.7659	0.6668	429.4	1.0000	1.0000
443.0	0.3851	0.2824	434.5	0.7967	0.7012			
442.3	0.4199	0.3183	434.1	0.8085	0.7276			

Tabela G.4 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária (+)-limoneno(1) / 1,8-cineol(2) a 1,0132 bar (FARELO et alii (1991).

T (K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)
449.6	0.0000	0.0000	450.2	0.3085	0.3147	450.5	0.6602	0.6638
449.6	0.0233	0.0257	450.2	0.3458	0.3520	450.5	0.7196	0.7222
449.7	0.0696	0.0759	450.2	0.3843	0.3905	450.5	0.7486	0.7509
449.7	0.1066	0.1113	450.3	0.4342	0.4402	450.5	0.7975	0.7992
449.8	0.1529	0.1591	450.3	0.4654	0.4712	450.6	0.8375	0.8388
449.9	0.1756	0.1819	450.3	0.4748	0.4805	450.6	0.8707	0.8712
450.0	0.1854	0.1999	450.3	0.4996	0.5051	450.6	0.9111	0.9113
450.0	0.2229	0.2296	450.4	0.5400	0.5452	450.6	0.9493	0.9494
450.0	0.2345	0.2410	450.4	0.5594	0.5643	450.6	1.0000	1.0000
450.1	0.2727	0.2791	450.4	0.5871	0.5917			
450.1	0.2913	0.2976	450.4	0.6273	0.6313			

Tabela G.5 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / β -pineno(2) (TUCKER & HAWKINS, 1954).

T(K)	P(bar)	y(1)	x(1)	T(K)	P(bar)	y(1)	x(1)
333.8	0.0267	0.0	0.0	422.87	0.6670	0.0	0.0
333.46	"	0.0660	0.07	422.73	"	0.073	0.048
332.73	"	0.1880	0.148	421.12	"	0.193	0.129
331.16	"	0.417	0.350	420.10	"	0.298	0.245
330.62	"	0.514	0.433	419.11	"	0.415	0.357
328.84	"	0.718	0.648	417.96	"	0.507	0.443
328.05	"	0.791	0.734	417.54	"	0.575	0.508
327.63	"	0.878	0.844	416.29	"	0.721	0.663
326.95	"	0.946	0.941	415.35	"	0.804	0.738
327.02	"	1.000	1.000	414.63	"	0.878	0.863
				413.68		0.953	0.951
				413.34		1.0	1.0
371.50	0.1333	0.0	0.0				
371.18	"	0.062	0.067	435.88	0.933	0.0	0.0
370.44	"	0.180	0.144	435.56	"	0.062	0.058
369.60	"	0.305	0.250	434.48	"	0.183	0.084
368.65	"	0.410	0.358	433.20	"	0.298	0.200
367.97	"	0.507	0.453	432.06	"	0.403	0.360
366.09	"	0.728	0.664	431.05	"	0.507	0.450
365.31	"	0.804	0.738	428.91	"	0.711	0.648
364.56	"	0.886	0.870	428.23	"	0.801	0.735
363.76	"	0.958	0.953	427.28	"	0.878	0.860
363.53	"	1.0	1.0	426.24		0.953	0.953
				426.09		1.0	1.0
404.61	0.4000	0.0	0.0				
404.37	"	0.051	0.046	438.48	1.000	0.0	0.0
403.16	"	0.191	0.148	437.79	"	0.117	0.048
402.27	"	0.298	0.253	436.32	"	0.303	0.241
401.38	"	0.421	0.355	434.76	"	0.410	0.348
400.29	"	0.519	0.472	433.76	"	0.512	0.437
399.73	"	0.601	0.529	433.24	"	0.585	0.517
398.61	"	0.714	0.659	431.83	"	0.706	0.657
397.90	"	0.811	0.738	430.89	"	0.801	0.740
397.05	"	0.915	0.874	430.0	"	0.881	0.863
396.15	"	0.956	0.953	429.24	"	1.0	1.0
395.77	"	1.0	1.0				

Tabela G.6 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / β -pineno(2) a 1.0133 bar (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989).

T(K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)
438.35	0.0526	0.0364	432.25	0.7287	0.6544
437.55	0.1337	0.0970	431.35	0.8096	0.7506
436.75	0.2064	0.1611	431.25	0.8288	0.7900
436.05	0.2992	0.2262	430.35	0.8873	0.8552
435.15	0.3855	0.3193	430.25	0.8962	0.8636
434.35	0.4876	0.4200	429.55	0.9450	0.9195
433.45	0.5889	0.5160	428.75	0.9954	0.9918
432.85	0.6554	0.5864			

Tabela G.7 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária α -pineno(1) / p-cimeno(2) a 1.0133 bar (BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989).

T(K)	y(1)	x(1)	T(K)	y(1)	x(1)
448.05	0.0948	0.0427	437.25	0.6113	0.4816
446.85	0.1298	0.0632	437.15	0.6426	0.5144
445.55	0.2396	0.1289	435.75	0.6978	0.5759
444.45	0.2801	0.1781	434.45	0.7669	0.6539
443.25	0.3648	0.2100	433.15	0.8159	0.7154
441.95	0.4070	0.2888	431.85	0.8652	0.8015
440.85	0.4557	0.3257	430.85	0.9082	0.8589
439.75	0.5172	0.3709	429.95	0.9492	0.9041
438.35	0.5716	0.4324			

Tabela G.8 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / limoneno(2) (MATOS et alii, 1989).

T(K)	P(bar)	y(1)	x(1)	T(K)	P(bar)	y(1)	x(1)
318.2	85.0	-	0.857	323.2	87.0	0.994	0.807
"	86.0	0.996	0.859	"	91.0	0.996	0.851
"	87.0	0.997	-	"	93.0	-	0.858
"	87.0	0.991	0.908	"	94.0	0.994	-
"	88.0	0.993	0.916	"	95.0	0.991	-
"	89.0	0.992	0.954	"	96.0	0.987	0.905
"	89.0	-	0.940	"	96.5	-	0.913
"	90.0	0.984	-	"	97.0	0.985	-
				"	97.5	0.985	-
				"	98.0	0.967	-

Tabela G.9 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / limoneno(2) (Di GIACOMO et alii, 1989).

T(K)	P(bar)	y(1)	y(2)×10 ³	T(K)	P(bar)	y(1)	y(2)×10 ³
308.2	30	0.99978	0.22	323.2	30	0.99947	0.53
"	40	0.99971	0.29	"	40	0.99943	0.57
"	50	0.99961	0.39	"	50	0.99921	0.79
"	60	0.99939	0.61	"	60	0.99907	0.93
"	70	0.99917	0.83	"	70	0.99849	1.51
"	72.5	0.99803	1.97	"	80	0.99778	2.22
"	75	0.9687	31.3	"	85	0.99691	3.09
315.0	30	0.99965	0.35	"	90	0.99591	4.09
"	40	0.99961	0.39	"	95	0.99498	5.02
"	50	0.99943	0.57	"	100	0.9562	43.8
"	60	0.99921	0.79				
"	70	0.99873	1.27				
"	80	0.99754	2.46				
"	82.5	0.99651	3.49				
"	83.8	0.99407	5.93				
"	85.0	0.9571	42.9				

Tabela G.10 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / 1,8 cineol(2) (MATOS et alii, 1989).

T(K)	P(bar)	y(1)	x(1)	T(K)	P(bar)	y(1)	x(1)
318.2	80.0	0.995	0.809	323.2	77.5	0.994	-
"	84.0	0.995	0.859	"	80.0	0.995	0.763
"	86.0	0.991	0.875	"	84.0	0.995	-
"	88.0	0.992	0.920	"	88.0	0.995	0.834
"	89.0	-	0.939	"	92.0	0.996	0.888
"	89.5	0.982	-	"	94.0	0.996	0.904
"	90.0	0.970	-	"	95.0	-	0.913
"	90.0	0.979	0.956	"	96.0	0.988	0.932
				"	98.0	0.977	0.943

Tabela G.11 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura binária CO₂(1) / citral(2) (Di GIACOMO et alii, 1989).

T(K)	P(bar)	y(1)	y(2)×10 ³	T(K)	P(bar)	y(1)	y(2)×10 ³
308.2	30	0.99997	0.03	315.0	87.5	0.99941	0.59
"	40	0.99996	0.04	"	88.8	0.99207	7.93
"	50	0.99994	0.06	"	90	0.9871	12.9
"	60	0.99992	0.08	"	100	0.9777	22.3
"	70	0.99981	0.19				
"	75	0.99966	0.34	323.2	30	0.99993	0.07
"	77.5	0.99044	9.56	"	40	0.99992	0.08
"	80	0.9784	21.6	"	50	0.99990	0.10
				"	60	0.99988	0.12
				"	70	0.99982	0.18
315.0	30	0.99996	0.04	"	80	0.99978	0.22
"	40	0.99995	0.05	"	90	0.99972	0.28
"	50	0.99993	0.07	"	100	0.99946	0.54
"	60	0.99991	0.09	"	105	0.9955	4.50
"	70	0.99981	0.19	"	110	0.9839	16.1
"	80	0.99962	0.38				
"	85	0.99948	0.52				

Tabela G.12 - Composição y(2) na fase vapor do equilíbrio líquido-vapor de misturas binárias entre alguns componentes de óleos essenciais e CO₂. Valores extraídos de gráficos apresentados por STAHL & GERARD (1985).

CO ₂ (1)/eugenol(2)			CO ₂ (1)/β-cariofileno(2)			CO ₂ (1)/carvone(2)		
T(K)	P(bar)	y(2)×10 ³	T(K)	P(bar)	y(2)×10 ³	T(K)	P(bar)	y(2)×10 ³
333,15	15	0,0565	333,15	15	0,113	313,15	80	0,598
"	20	0,0439	"	20	0,098	323,15	"	0,442
"	25	0,0345	"	25	0,088	333,15	"	0,390
"	30	0,0282	"	30	0,081	343,15	"	0,416
"	35	0,0250	"	35	0,075	353,15	"	0,493
"	40	0,0157	"	40	0,075	363,15	"	0,612
"	45	0,0157	"	50	0,086	373,15	"	0,753
"	50	0,0220	"	55	0,095			
"	55	0,0345	"	60	0,111			
"	60	0,0533	"	65	0,125			
"	65	0,0784	"	70	0,146			
"	70	0,116	"	75	0,171			
"	75	0,164	"	80	0,193			
"	80	0,225	304,65	90	11,95			
			315,45	"	6,01			
			319,55	"	3,61			
			328,35	"	1,20			
			335,62	"	0,60			
			345,15	"	0,36			
			365,15	"	0,36			
			375,56	"	0,60			
			385,15	"	1,20			

Tabela G.13 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura ternária $\text{CO}_2(1)$ / limoneno(2) / citral(3) (Di GIACOMO et alii, 1989). (*) base livre de solvente.

T(K)	P(bar)	$x^*(2)$	$x^*(3)$	y(1)	$y(2) \times 10^3$	$y(3) \times 10^3$
323.2	94.9	0.775	0.225	0.99592	3.85	0.23
"	95	0.972	0.028	0.99539	4.56	0.05
"	96.5	0.776	0.224	0.99596	3.81	0.23
"	100	0.028	0.972	0.99865	0.13	1.22
"	100	0.779	0.221	0.98223	14.6	3.17

Tabela G.14 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para a mistura ternária $\text{CO}_2(1)$ / limoneno(2) / citral(3) (KALRA et alii, 1987). (*) base livre de solvente.

T(K)	P(bar)	$x(1)$ y(1)	$x(2)$ y(2)	$x(3)$ y(3)	$x^*(2)$	$x^*(3)$
322.95	94.9	0.88457 0.991638	0.09039 0.007317	0.02504 0.001045	0.7831	0.2169
333.35	103.2	0.78182 0.99251	0.17109 0.006690	0.04708 0.0007979	0.7842	0.2158
354.15	106.2	0.62821 0.99407	0.28998 0.005481	0.08181 0.0004527	0.7800	0.2200

Tabela G.15 - Dados de equilíbrio líquido-vapor para CO₂(1) / óleo de limão(2) (KALRA et alii, 1987).

T(°C)	T(K)	P(bar)	fração em massa (% w)			
			x(1)	x(2)	y(1)	y(2)
50,0	323.15	97.5	76.39	23.61	95.80	4.20
60.1	333.25	103.1	50.54	49.46	97.64	2.36
80.4	353.55	103.8	32.36	67.64	98.22	1.78

composição do óleo livre de solvente (% w)						
	50°C		60.1°C		80.4°C	
	x*	y*	x*	y*	x*	y*
α-pineno	0.18	0.24	0.20	0.33	0.19	0.33
sabineno	6.77	7.90	6.96	9.04	6.68	9.45
β-pineno	1.066	1.23	1.06	1.40	1.01	1.46
mirreno	0.32	0.38	0.31	0.41	0.31	0.41
limoneno	64.48	68.80	65.13	71.64	65.55	74.01
γ-terpineno	7.90	8.23	7.95	8.15	7.67	7.72
terpinoleno	0.51	0.55	0.52	0.46	0.52	0.41
nonanal	0.53	0.54	0.52	0.41	0.51	0.37
-	0.08	0.06	0.07	--	0.07	--
-	--	0.10	--	0.07	0.03	--
-	0.14	--	0.13	--	0.11	--
-	0.16	0.13	0.15	0.10	0.18	0.08
terpineno-4-ol	0.27	0.21	0.26	0.15	0.26	0.09
α-terpineol	0.18	0.12	0.18	0.08	0.21	--
neral	4.69	3.38	4.49	2.49	4.65	1.99
geranial	9.54	6.45	9.07	4.44	9.22	3.36
-	0.05	0.03	0.05	--	0.05	--
neril acetato	0.56	0.34	0.53	0.20	0.51	0.12
geranil acetato	0.41	0.24	0.39	0.13	0.37	0.09
β-cariofileno	0.23	0.13	0.22	0.06	0.21	--
α-bergamoteno	0.30	0.16	0.28	0.08	0.28	--
β-bisaboleno	1.10	0.53	1.03	0.24	0.96	0.12
-	0.54	0.26	0.50	0.12	0.47	--

Obs: citral=(neral+geranial)

Tabela G.16 - Solubilidade de óleo essencial de cravo-da-índia em dióxido de carbono subcrítico a 64 ± 5 bar (GERMER, 1989).

T (°C)	T (K)	solubilidade (Kg óleo/Kg CO ₂)
14,5	287,65	0,0662
15,0	288,15	0,0671
16,1	289,25	0,0732
16,5	289,65	0,1137
18,0	291,15	0,0653
18,9	292,05	0,0355

Tabela G.17 - Solubilidade de óleo essencial de pimenta-do-reino em dióxido de carbono (FERREIRA et alii, 1993).

T (°C)	T (K)	Pressão (bar)	solubilidade (Kg óleo/Kg CO ₂)
15,0 $\pm$ 0,5	288,15 $\pm$ 0,5	71,0 $\pm$ 0,5 - 78,0 $\pm$ 0,5	0,07 $\pm$ 0,01
16,0 $\pm$ 0,5	289,15 $\pm$ 0,5	63,5 $\pm$ 0,5	0,09 $\pm$ 0,01
18,0 $\pm$ 0,5	291,15 $\pm$ 0,5	63,5 $\pm$ 0,5	0,09 $\pm$ 0,01
20,0 $\pm$ 0,5	293,15 $\pm$ 0,5	63,5 $\pm$ 0,5	0,10 $\pm$ 0,01
18,0 $\pm$ 0,5	291,15 $\pm$ 0,5	73,5 $\pm$ 0,5	0,07 $\pm$ 0,01
20,0 $\pm$ 0,5	293,15 $\pm$ 0,5	73,5 $\pm$ 0,5	0,08 $\pm$ 0,01

A N E X O H

DADOS DE PRESSÃO DE VAPOR DE COMPONENTES DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Tabela H.1 - Valores de pressão de vapor de componentes de óleos essenciais em função da temperatura (PERRY & CHILTON, 1986).

pressão (mm Hg)	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
compo- nentes	temperatura (°C)									
carvone	57,4	86,1	100,4	116,1	133,0	143,8	157,3	179,6	203,5	227,5
α-citral	61,7	90,0	103,8	119,4	135,9	146,3	160,0	181,8	205,0	228,0
eugenol	78,4	108,1	123,0	138,7	155,8	167,3	182,2	204,7	228,3	253,5
iso- eugenol	86,3	117,0	132,4	149,0	167,0	178,2	194,0	217,2	242,3	267,5
geraniol	69,2	96,8	110,0	125,6	141,8	151,5	165,3	185,6	207,8	230
limoneno	14,0	40,4	53,8	68,2	84,3	94,6	108,3	128,5	151,4	175,0
mentol	56,0	83,2	96,0	110,3	126,1	136,1	149,4	168,3	190,2	212,0
α-pineno	-1,0	24,6	37,3	51,4	66,8	76,8	90,1	110,2	132,3	155,0
β-pineno	4,2	30,0	42,3	58,1	71,5	81,2	94,0	114,1	136,1	158,3
safrol	63,8	93,0	107,6	123,0	140,1	150,3	165,1	186,2	210,0	233
vanilina	107,0	138,4	154,0	170,5	188,7	199,8	214,5	237,3	260,0	285

Tabela H.2 - Equações para pressão de vapor de alguns componentes de óleos essenciais.

α-pineno^(a) 420 K < T < 460 K

$$\ln P^v (\text{KPa}) = 15,099618 - 4499,35/T(\text{K})$$

1,8-cineol^(a) 420 K < T < 460 K

$$\ln P^v (\text{KPa}) = 13,302788 - 3904,74/T(\text{K})$$

Δ3-careno^(b) 393,15 K < T < 363,15 K

$$\ln P^v (\text{bar}) = 6,84203 - 1524,10/(T(\text{K}) - 210,44)$$

(a) FARELO et alii (1991)

(b) ANTOSIK & STRYJEK (1992)

Tabela H.3 - Dados de pressão de vapor para α -pineno
(BERNARDO-GIL & RIBEIRO, 1989)

T (K)	P ^v (KPa)	T (K)	P ^v (KPa)	T (K)	P ^v (KPa)
327,45	3,20	371,55	18,60	416,95	75,40
335,35	4,53	386,35	30,66	421,15	83,79
340,35	5,67	392,15	36,93	423,15	88,26
344,55	6,73	398,15	44,20	426,15	95,33
348,95	8,07	406,95	57,40	427,35	98,33
359,15	12,00	410,35	62,66	428,15	100,33
365,35	15,00	415,25	71,53	428,55	101,33

Tabela H.4 - Dados de pressão de vapor para α -pineno (HAWKINS & ARMSTRONG, 1954).

T (K)	P ^v (mmHg)	T (K)	P ^v (mmHg)	T (K)	P ^v (mmHg)
292,60	3,06	339,69	38,41	379,05	175,74
294,45	3,43	341,42	41,66	379,91	181,64
300,40	4,91	343,60	45,55	383,68	205,80
302,87	5,93	348,25	55,73	386,65	226,03
310,22	9,01	349,19	57,74	388,22	238,48
320,07	15,11	350,27	60,25	395,26	296,11
326,84	21,24	352,90	66,79	403,02	371,35
327,33	21,58	357,86	81,45	408,87	440,12
329,72	24,26	361,57	93,85	420,63	605,53
330,24	24,82	365,16	107,25	428,92	754,57
330,68	25,45	368,42	121,24	428,91	756,01
338,68	36,44	375,40	155,39		

Tabela H.5 - Dados de pressão de vapor para β -pineno
(HAWKINS & ARMSTRONG, 1954).

T (K)	P ^v (mmHg)	T (K)	P ^v (mmHg)	T (K)	P ^v (mmHg)
291,87	1,89	329,72	17,01	367,27	85,10
293,20	2,13	330,09	17,56	370,48	96,22
296,24	2,55	332,01	19,13	376,56	119,62
299,97	3,35	332,63	19,65	381,96	144,67
302,60	3,88	335,77	22,92	388,65	180,89
304,83	4,44	336,13	23,13	393,21	209,81
305,18	4,44	339,07	26,51	398,48	248,11
309,93	5,95	341,90	30,11	404,54	298,24
310,24	6,03	345,38	35,08	409,17	338,32
312,56	6,97	348,58	40,38	422,70	488,06
314,49	7,78	351,74	46,06	434,37	672,31
318,67	9,67	354,03	51,08	438,95	755,97
322,56	11,85	354,38	52,12	439,07	759,02
323,26	12,33	359,01	62,00		
325,47	13,59	363,95	74,88		

Tabela H.6 - Valores dos parâmetros m e c da equação de OTHMER et alii (1957) para pressão de vapor em (atm) de alguns componentes de óleos essenciais.

componente	m	c
p-cimeno	1,1090	-1,0470
d-limoneno	1,070	-1,0110
α -pineno	0,9863	-0,7194
β -pineno	1,0230	-0,7841
mentol	1,397	-1,805
eugenol	1,458	-2,360
isoeugenol	1,497	-2,572
cineol	1,056	-1,008
mentol	1,397	-1,805
mirreno	1,074	-0,9759
α -terpinol	1,323	-1,772
citronelol	1,495	-2,051
timol	1,412	-2,053

obs: $\log_{10} P^v = m \cdot \log_{10} P_v^w + c$ com $T(K)$ e P^v e P_v^w em (atm)

Tabela H.7 - Pressão de vapor para água entre 0 a 200°C (PERRY & CHILTON, 1986).

T (°C)	P^v (mmHg)	T (°C)	P^v (mmHg)	T (°V)	P^v (mmHg)
0	4,58	70	233,70	140	2710,92
5	6,54	75	289,10	145	3116,76
10	9,21	80	355,10	150	3570,48
15	12,79	85	433,60	155	4075,88
20	17,54	90	525,76	160	4636,00
25	23,76	95	633,90	165	5256,16
30	31,82	100	760,00	170	5940,92
35	42,18	105	906,07	175	6694,08
40	55,32	110	1074,56	180	7520,20
45	71,88	115	1267,98	185	8423,84
50	92,51	120	1489,14	190	9413,36
55	118,04	125	1740,93	195	10448,75
60	149,38	130	2026,16	200	11659,16
65	187,54	135	2347,26		

Tabela H.8 - Pressão de vapor para d-limoneno.

Pressão de vapor (bar)

T (°C)	T (K)	(a)	(b)	OTHMER	ECN
10	283,15	$8,00 \cdot 10^{-4}$	-	$8,79 \cdot 10^{-4}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$
14	287,15	-	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,179 \cdot 10^{-3}$	6,51 "
15	288,15	$1,16 \cdot 10^{-3}$	-	1,249 "	7,05 "
20	293,15	1,65 "	-	1,751 "	$1,04 \cdot 10^{-3}$
25	298,15	2,32 "	-	2,420 "	1,507 "
30	303,15	3,20 "	-	3,313 "	2,148 "
35	308,15	4,36 "	-	4,479 "	3,015 "
40	313,15	5,88 "	-	5,986 "	4,172 "
40,4	313,55	-	$6,67 \cdot 10^{-3}$	6,185 "	4,279 "
45	318,15	7,81 "	-	7,922 "	5,695 "
50	323,15	$1,03 \cdot 10^{-2}$	-	$1,038 \cdot 10^{-2}$	7,674 "
53,8	326,95	-	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,278 "	9,550 "
55	328,15	1,340 "	-	1,347 "	$1,022 \cdot 10^{-2}$
60	333,15	1,726 "	-	1,733 "	1,345 "
65	338,15	2,205 "	-	2,210 "	1,752 "
68,2	341,35	-	$2,67 \cdot 10^{-2}$	2,592 "	2,064 "
70	343,15	2,792 "	-	2,797 "	2,259 "
75	348,15	3,504 "	-	3,512 "	2,885 "
80	353,15	4,363 "	-	4,377 "	3,652 "
84,3	357,45	-	$5,33 \cdot 10^{-2}$	5,294 "	4,442 "
85	358,15	5,391 "	-	5,420 "	4,583 "
90	363,15	6,617 "	-	6,660 "	5,705 "
94,6	367,75	-	$8,00 \cdot 10^{-2}$	8,054 "	6,931 "
95	368,15	8,063 "	-	8,137 "	7,047 "
100	373,15	9,763 "	-	9,880 "	8,642 "
105	378,15	0,11881	-	0,1192	0,1053
108,3	381,45	-	0,133	0,1352	0,1195
110	383,15	0,1405	-	0,1431	0,1274
115	388,15	0,1672	-	0,171	0,1532
120	393,15	0,1978	-	0,203	0,1832
125	398,15	0,2329	-	0,240	0,2177
128,5	401,65	-	0,267	0,2699	0,2449
130	403,15	0,2728	-	0,282	0,2574
135	408,15	0,3115	-	0,330	0,3029
140	413,15	0,3694	-	0,385	0,3546
145	418,15	0,4270	-	0,447	0,4133
150	423,15	0,4916	-	0,517	0,4795
151,4	424,55	-	0,533	0,5401	0,4995
155	428,15	0,5637	-	0,596	0,5540
160	433,15	0,6440	-	0,684	0,6376
165	438,15	0,7332	-	0,782	0,7309
170	443,15	0,8317	-	0,892	0,8349
175	448,15	0,9404	1,0132	1,013	0,9503
180	453,15	1,0599	-	1,1477	1,0779

(a): Comunicação pessoal - Citrosuco.

(b): PERRY & CHILTON (1986).

(OTHMER): usando Tabela H.6

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

Tabela H.9 - Pressão de vapor para 1,8-cineol

Pressão de vapor (bar)				
T (°C)	T (K)	(a)	OTHMER	ECN
10	283,15	-	$9,380 \cdot 10^{-4}$	$4,977 \cdot 10^{-4}$
15	288,15	-	$1,327 \cdot 10^{-3}$	7,462 "
20	293,15	-	1,852 "	$1,098 \cdot 10^{-3}$
30	303,15	-	3,47 "	2,261 "
35	308,15	-	4,68 "	3,168 "
40	313,15	-	6,23 "	4,377 "
45	318,15	-	8,21 "	5,967 "
50	323,15	-	$1,07 \cdot 10^{-2}$	8,030 "
55	328,15	-	1,387 "	$1,068 \cdot 10^{-2}$
60	333,15	-	1,778 "	1,404 "
65	338,15	-	2,261 "	1,823 "
70	343,15	-	2,852 "	2,352 "
75	348,15	-	3,571 "	3,001 "
80	353,15	-	4,437 "	3,795 "
90	363,15	-	6,715 "	5,917 "
100	373,15	-	9,909 "	8,948 "
110	383,15	-	0,1428	0,1317
120	393,15	-	0,2016	0,1890
130	403,15	-	0,2791	0,2654
140	413,15	-	0,3795	0,3650
150	423,15	0,5885	0,5076	0,4931
160	433,15	0,7282	0,6689	0,6550
170	443,15	0,8925	0,8691	0,8568
180	453,15	1,084	1,115	1,1052
185	458,15	1,191	1,257	1,2491
190	463,15	1,306	1,413	1,407

(a): correlação da Tabela H.2 - FARELO et alii (1991)

(OTHMER): usando Tabela H.6

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

Tabela H.10 - Pressão de vapor para citral

		Pressão de vapor (bar)	
T (°C)	T (K)	(a)	ECN
10	283,15	-	$1,83 \cdot 10^{-5}$
20	293,15	-	5,06 "
30	303,15	-	$1,27 \cdot 10^{-4}$
40	313,15	-	2,95 "
50	323,15	-	6,378 "
60	333,15	-	$1,293 \cdot 10^{-3}$
61,7	334,85	$1,333 \cdot 10^{-3}$	1,449 "
70	343,15	-	2,447 "
80	353,15	-	4,512 "
90	363,15	$6,666 \cdot 10^{-3}$	7,859 "
100	373,15	-	$1,310 \cdot 10^{-2}$
103,8	376,15	$1,333 \cdot 10^{-2}$	1,584 "
110	383,15	-	2,122 "
119,4	392,55	$2,666 \cdot 10^{-2}$	3,232 "
120	393,15	-	3,316 "
130	403,15	-	5,030 "
135,9	409,05	$5,333 \cdot 10^{-2}$	6,356 "
140	413,15	-	7,437 "
146,3	419,45	$7,999 \cdot 10^{-2}$	9,395 "
150	423,15	-	0,1073
160	433,15	0,1333	0,1515
170	443,15	-	0,2097
180	453,15	-	0,2851
181,8	454,95	0,2666	0,3010
190	463,15	-	0,3812
200	473,15	-	0,5020
205	478,15	0,5333	0,5733
228	501,15	1,0132	1,0121

(a): PERRY & CHILTON (1986)

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

Tabela H.11 - Pressão de vapor para carvone.

Pressão de vapor (bar)			
T (°C)	T (K)	(a)	ECN
10	283,15	-	$1,90 \cdot 10^{-5}$
15	288,15	-	3,19 "
20	293,15	-	5,23 "
30	303,15	-	$1,31 \cdot 10^{-4}$
40	313,15	-	3,04 "
50	323,15	-	6,55 "
57,4	330,55	$1,333 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$
60	333,15	-	1,33 "
70	343,15	-	2,54 "
80	353,15	-	4,61 "
86,1	359,25	$6,667 \cdot 10^{-3}$	6,50 "
90	363,15	-	8,02 "
100	373,15	-	$1,34 \cdot 10^{-2}$
100,4	373,55	$1,333 \cdot 10^{-2}$	1,368 "
110	383,15	-	2,16 "
116,1	389,25	$2,667 \cdot 10^{-2}$	2,85 "
120	393,15	-	3,38 "
130	403,15	-	5,12 "
133	406,15	$5,33 \cdot 10^{-2}$	5,77 "
140	413,15	-	7,56 "
143,8	416,95	$8,00 \cdot 10^{-2}$	8,71 "
150	423,15	-	0,109
157,3	430,45	0,1333	0,140
160	433,15	-	0,154
179,6	452,75	0,267	0,286
180	453,15	-	0,289
190	463,15	-	0,386
200	473,15	-	0,509
203,5	476,65	0,533	0,558
227,5	500,65	1,0132	1,012

(a): PERRY & CHILTON (1986)

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

Tabela H.12 - Pressão de vapor para eugenol

Pressão de vapor (bar)				
T(°C)	T (K)	(a)	OTHMER	ECN
10	283,15	-	$7,110 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$
15	288,15	-	1,14 "	5,04 "
20	293,15	-	1,82 "	8,82 "
30	303,15	-	4,33 "	$2,50 \cdot 10^{-5}$
40	313,15	-	9,71 "	6,46 "
50	323,15	-	2,05 "	$1,54 \cdot 10^{-4}$
60	333,15	-	4,13 "	3,40 "
70	343,15	-	7,93 "	7,05 "
78,4	351,55	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1,24 "
80	353,15	-	1,46 "	$1,38 \cdot 10^{-3}$
90	363,15	-	2,59 "	2,57 "
100	373,15	-	4,43 "	4,56 "
108,1	381,25	$6,67 \cdot 10^{-3}$	6,72 "	7,05 "
110	383,15	-	7,34 "	7,78 "
120	393,15	-	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$1,28 \cdot 10^{-2}$
123	396,15	$1,33 \cdot 10^{-2}$	1,36 "	1,47 "
130	403,15	-	1,85 "	2,03 "
138,7	411,85	$2,67 \cdot 10^{-2}$	2,69 "	2,96 "
140	413,15	-	2,82 "	3,13 "
150	423,15	-	4,22 "	4,69 "
155,8	428,95	$5,33 \cdot 10^{-2}$	5,30 "	5,87 "
160	433,15	-	6,18 "	6,86 "
167,3	440,45	$8,00 \cdot 10^{-2}$	8,10 "	8,93 "
170	443,15	-	8,87 "	9,82 "
180	453,15	-	0,125	0,138
182,2	455,35	0,133	0,135	0,148
190	463,15	-	0,171	0,189
200	473,15	-	0,237	0,256
204,7	477,85	0,267	0,275	0,293
228,3	501,45	0,533	0,537	0,554
253,5	526,65	1,0132	1,0228	1,0129

(a): PERRY & CHILTON (1986)

(OTHMER): usando Tabela H.6

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

Tabela H.13 - Pressão de vapor para α -pineno

Pressão de vapor (bar)

T(°C)	T(K)	(a)	(b)	(c)	OTHMER	ECN
-1,0	272,15	$1,333 \cdot 10^{-3}$	-	-	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$6,74 \cdot 10^{-4}$
19,45	292,60	-	-	$4,08 \cdot 10^{-3}$	4,58 "	$3,17 \cdot 10^{-3}$
21,3	294,45	-	-	4,57 "	5,13 "	3,59 "
24,6	297,75	$6,667 \cdot 10^{-3}$	-	-	6,25 "	4,47 "
27,25	300,40	-	-	6,55 "	7,30 "	5,31 "
29,72	302,87	-	-	7,91 "	8,40 "	6,22 "
37,07	310,22	-	-	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	9,71 "
37,3	310,45	$1,333 \cdot 10^{-2}$	-	-	1,276 "	9,84 "
46,92	320,07	-	-	2,01 "	2,098 "	$1,69 \cdot 10^{-2}$
51,4	324,55	$2,667 \cdot 10^{-2}$	-	-	2,615 "	2,15 "
53,69	326,84	-	-	2,83 "	2,919 "	2,42 "
54,18	327,33	-	-	2,88 "	2,987 "	2,49 "
54,3	327,45	-	$3,20 \cdot 10^{-2}$	-	3,004 "	2,50 "
56,57	329,72	-	-	3,23 "	3,343 "	2,81 "
57,09	330,24	-	-	3,31 "	3,425 "	2,88 "
57,53	330,68	-	-	3,39 "	3,496 "	2,94 "
62,2	335,35	-	$4,53 \cdot 10^{-2}$	-	4,325 "	3,70 "
65,53	338,68	-	-	4,86 "	5,014 "	4,33 "
66,54	339,69	-	-	5,12 "	5,24 "	4,54 "
66,8	339,95	$5,33 \cdot 10^{-2}$	-	-	5,30 "	4,60 "
67,2	340,35	-	$5,67 \cdot 10^{-2}$	-	5,39 "	4,68 "
68,27	341,42	-	-	5,55 "	5,65 "	4,92 "
70,45	343,60	-	-	6,07 "	6,20 "	5,43 "
71,4	344,55	-	$6,73 \cdot 10^{-2}$	-	6,45 "	5,67 "
75,1	348,25	-	-	7,43 "	7,53 "	6,68 "
75,8	348,95	-	$8,07 \cdot 10^{-2}$	-	7,75 "	6,88 "
76,04	349,19	-	-	7,70 "	7,83 "	6,96 "
76,8	349,95	$8,0 \cdot 10^{-2}$	-	-	8,07 "	7,19 "
77,12	350,27	-	-	8,03 "	8,18 "	7,29 "
79,75	352,90	-	-	8,91 "	9,09 "	8,15 "
84,71	357,86	-	-	0,1086	0,1105	0,1001
86,0	359,15	-	0,12	-	0,1160	0,1055
88,42	361,57	-	-	0,1251	0,127	0,116
90,1	363,25	0,1333	-	-	0,136	0,124
92,01	365,16	-	-	0,1430	0,146	0,134
92,2	365,35	-	0,15	-	0,147	0,135
95,27	368,42	-	-	0,1616	0,164	0,152
98,4	371,55	-	0,186	-	0,184	0,170
102,25	375,40	-	-	0,2072	0,210	0,196
105,9	379,05	-	-	0,2343	0,238	0,223
106,76	379,91	-	-	0,2422	0,245	0,230
110,2	383,33	0,267	-	-	0,275	0,259
110,53	383,68	-	-	0,2744	0,278	0,262
113,2	386,35	-	0,307	-	0,3034	0,287
113,5	386,65	-	-	0,3014	0,306	0,290
115,07	388,22	-	-	0,3180	0,322	0,306
119,0	392,15	-	0,369	-	0,365	0,348
122,11	395,26	-	-	0,3948	0,402	0,384
125,0	398,15	-	0,442	-	0,439	0,421
129,87	403,02	-	-	0,4951	0,508	0,489

continua

132,3	405,45	0,533	-	-	0,546	0,526
133,8	406,95	-	0,574	-	0,570	0,550
135,72	408,87	-	-	0,5868	0,602	0,582
137,2	410,35	-	0,627	-	0,628	0,608
142,1	415,25	-	0,715	-	0,721	0,700
143,8	416,95	-	0,754	-	0,755	0,734
147,48	420,63	-	-	0,8073	0,834	0,812
148,0	421,15	-	0,838	-	0,846	0,824
150,0	423,15	-	0,883	-	0,892	0,870
153,0	426,15	-	0,953	-	0,965	0,943
154,2	427,35	-	0,983	-	0,995	0,974
155,0	428,15	-	1,003	-	1,016	0,994
155,3	428,45	1,0132	-	-	1,024	1,002
155,4	428,55	-	1,0133	-	1,0267	1,005
155,77	428,92	-	-	1,0060	1,0364	1,0146
155,76	428,91	-	-	1,0079	1,0362	1,0144

(a): PERRY & CHILTON (1986)

(b): BERNARDO-GIL & RIBEIRO (1989)

(c): HAWKINS & ARMSTRONG (1954)

(OTHMER): usando Tabela H.6

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

Tabela H.14 - Pressão de vapor para β -pineno.

T(°C)	T(K)	Pressão de vapor (bar)			
		(a)	(b)	OTHMER	ECN
4,2	277,35	$1,333 \cdot 10^{-3}$	-	$1,227 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-4}$
18,72	291,87	-	$2,52 \cdot 10^{-3}$	3,28 "	$1,83 \cdot 10^{-3}$
20,05	293,20	-	2,84 "	3,57 "	2,02 "
23,09	296,24	-	3,45 "	4,32 "	2,50 "
26,82	299,97	-	4,47 "	5,42 "	3,23 "
29,45	302,60	-	5,17 "	6,34 "	3,84 "
30,0	303,15	$6,667 \cdot 10^{-3}$	-	6,55 "	3,99 "
31,68	304,83	-	5,92 "	7,22 "	4,45 "
32,03	305,18	-	5,92 "	7,37 "	4,55 "
36,78	309,93	-	7,93 "	9,65 "	6,13 "
37,09	310,24	-	8,04 "	9,82 "	6,25 "
39,41	312,56	-	9,29 "	$1,12 \cdot 10^{-2}$	7,20 "
41,34	314,49	-	$1,037 \cdot 10^{-2}$	1,24 "	8,08 "
42,3	315,45	$1,333 \cdot 10^{-2}$	-	1,305 "	8,55 "
45,52	318,67	-	1,29 "	1,547 "	$1,031 \cdot 10^{-2}$
49,41	322,56	-	1,580 "	1,89 "	1,28 "
50,11	323,26	-	1,644 "	1,96 "	1,34 "
52,32	325,47	-	1,812 "	2,19 "	1,51 "
56,57	329,72	-	2,268 "	2,70 "	1,89 "
56,94	330,09	-	2,341 "	2,75 "	1,93 "

continua

58,1	331,25	$2,667 \cdot 10^{-2}$	-	2,90	"	2,05	"
58,86	332,01	-	2,550 "	3,01	"	2,13	"
59,48	332,63	-	2,620 "	3,10	"	2,20	"
62,62	335,77	-	3,056 "	3,59	"	2,58	"
62,98	336,13	-	3,084 "	3,65	"	2,62	"
65,92	339,07	-	3,534 "	4,18	"	3,03	"
68,75	341,90	-	4,014 "	4,75	"	3,47	"
71,5	344,65	$5,33 \cdot 10^{-2}$	-	5,36	"	3,96	"
72,23	345,38	-	4,677 "	5,54	"	4,09	"
75,43	348,58	-	5,383 "	6,35	"	4,74	"
78,59	351,74	-	6,141 "	7,26	"	5,46	"
80,88	354,03	-	6,810 "	7,98	"	6,04	"
81,2	354,35	$8,0 \cdot 10^{-2}$	-	8,09	"	6,13	"
81,23	354,38	-	6,948 "	8,10	"	6,13	"
85,86	359,01	-	8,266 "	9,77	"	7,48	"
90,8	363,95	-	9,983 "	0,1185		9,17	"
94,0	367,15	0,133	-	0,134		0,104	
94,12	367,27	-	0,1135	0,135		0,105	
97,33	370,48	-	0,1283	0,152		0,119	
103,41	376,56	-	0,1595	0,189		0,150	
108,81	381,96	-	0,1929	0,229		0,183	
114,1	387,25	0,267	-	0,274		0,220	
115,5	388,65	-	0,2412	0,287		0,231	
120,06	393,21	-	0,2797	0,333		0,270	
125,33	398,48	-	0,3308	0,394		0,321	
131,39	404,54	-	0,3976	0,476		0,389	
136,02	409,17	-	0,4510	0,546		0,448	
136,1	409,25	0,533	-	0,548		0,449	
149,55	422,70	-	0,6507	0,803		0,665	
158,3	431,45	1,0132	-	1,016		0,845	
161,22	434,37	-	0,8963	1,097		0,913	
165,8	438,95	-	1,0078	1,233		1,028	
165,92	439,07	-	1,0119	1,237		1,031	

(a): PERRY & CHILTON (1986)

(b): HAWKINS & ARMSTRONG (1954)

(OTHMER): usando Tabela H.6

(ECN): método preditivo de WILMAN & TEJA (1985)

A N E X O I

CORREÇÃO EMPÍRICA DE PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE PENG-ROBINSON

1.1 - Ajuste de $a(T)$ para estimativa correta de pressão de vapor de componentes puros, com b constante e igual ao da equação original.

$$a(T)^{cor} = a(T)^{PR} \cdot C(T) \quad (I.1.1)$$

onde: $a(T)^{cor}$ = Parâmetro " $a(T)$ " modificado.

$a(T)^{PR}$ = Parâmetro " $a(T)$ " original da equação.

$C(T)$ = Correção em função da temperatura para que:
 $f^V = f^L$ a (T, P^V)

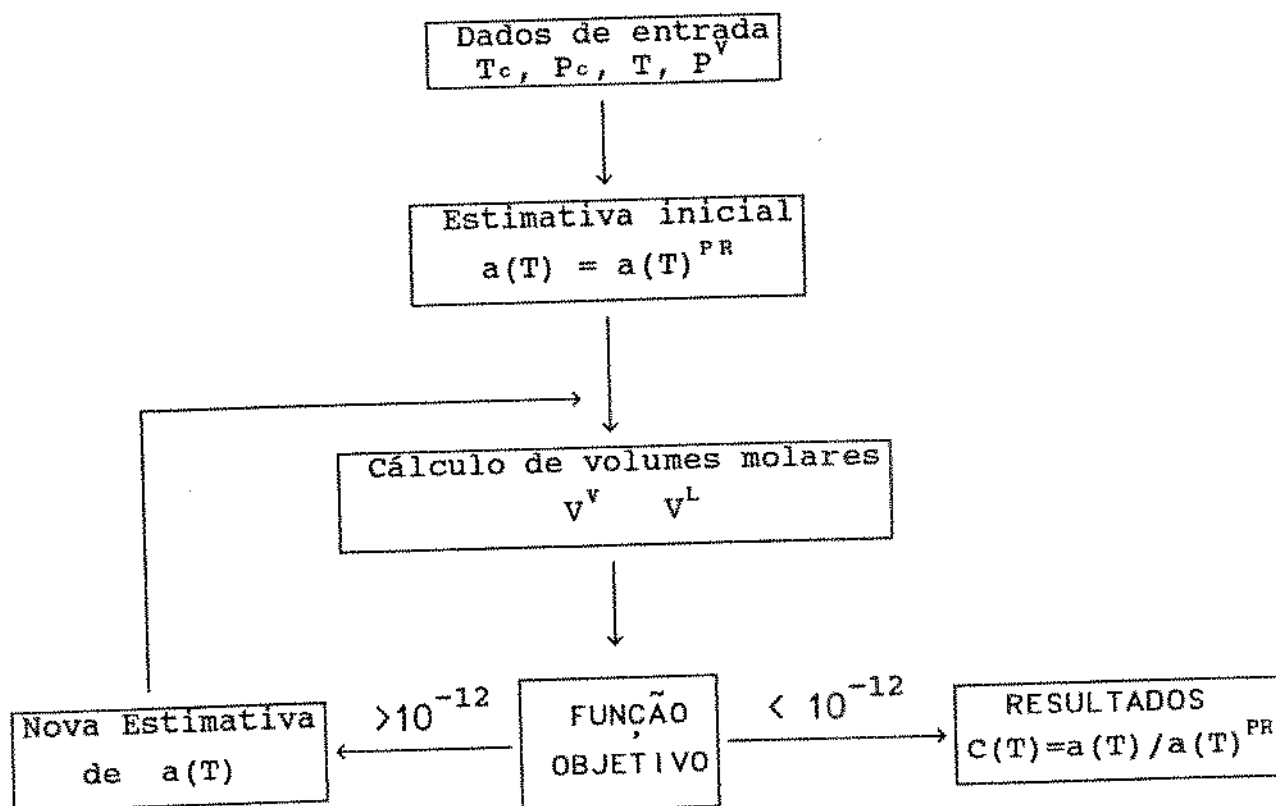
$$\text{Função objetivo: } \left[\ln (f^V / f^L) \right]^2 < 10^{-12} \quad (I.1.2)$$

fazendo-se: v^L = Volume molar do líquido predito pela equação.

v^V = Volume molar do vapor predito pela equação.

$$\begin{aligned} \ln \phi_i^V - \ln \phi_i^L &= \ln \left[\frac{f_i^V / P^V}{f_i^L / P^V} \right] = \ln (f^V / f^L) = \\ &= \frac{P^V}{RT} (v^V - v^L) + \ln \left[\frac{v^L - b}{v^V - b} \right] + \frac{a}{2\sqrt{2} RT} \ln \left\{ \frac{[v^V + b(1-\sqrt{2})] \cdot [v^L + b(1+\sqrt{2})]}{[v^V + b(1+\sqrt{2})] \cdot [v^L + b(1-\sqrt{2})]} \right\} \end{aligned} \quad (I.1.3)$$

PROCEDIMENTO



1.2 - Correção do parâmetro " $a(T)$ " e " $b(T)$ " da equação de Peng-Robinson para que em cada isoterma para o CO_2 os volumes molares experimentais de líquidos e vapores saturados sejam estimados, relaxando-se o requisito de predizer a igualdade de fugacidade entre as fases.

Fazendo-se $a=f(T)$ e $b=f(T)$ e definindo-se:

V = Valor experimental do volume molar do vapor saturado a T , P .

L = Valor experimental do volume molar do líquido saturado a T , P .

Fixando-se T , P e os respectivos dados de V , L , deseja-se obter os valores de $a(T)$ e $b(T)$ da equação de Peng-Robinson que satisfaçam o sistema:

$$\left\{ \begin{array}{l} P = \frac{RT}{L - b} - \frac{a}{L^2 + 2bL - b^2} \end{array} \right. \quad (I.2.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} = \frac{RT}{L - b} - \frac{a}{L^2 + 2bL - b^2} \end{array} \right. \quad (I.2.2)$$

Definindo-se uma função objetivo a ser minimizada, na forma:

$$F(b) = P - \frac{RT}{L - b} + \frac{a}{L^2 + 2bL - b^2} \quad (I.2.3)$$

Explicitando-se "a" da equação (I.2.2) em função de "b",

$$a = \frac{\left[\frac{V(V+b)}{V-b} + b \right] \cdot \left[\frac{L(L+b)}{L-b} + b \right] \cdot R.T}{L + V + 2b} \quad (I.2.4)$$

Procedimento: (Método iterativo de Newton-Raphson)

- Estimativa inicial de "b" = (valor original da equação).
- Obter valor de "a" correspondente [equação (I.2.4)]
- Calcular a função objetivo F(b).
- Se F(b) > erro admissível, obter novo valor de "b".
 $b^{(i+1)} = b^{(i)} - F(b)/F'(b)$ e reiniciar.

$$\text{onde: } F'(b) = \frac{d F(b)}{d b} = \frac{d}{db} \left[P - \frac{RT}{L - b} + \frac{a}{L^2 + 2bL - b^2} \right] \quad (I.2.5)$$

$$F'(b) = \frac{-RT}{(L-b)^2} - \frac{a(2L - 2b)}{(L^2 + 2bL - b^2)^2} + \frac{1}{L^2 + 2bL - b^2} \cdot \frac{d(a)}{db} \quad (I.2.6)$$

$d(a)/db$ é obtida, derivando-se a equação (I.2.4)

$$\begin{aligned} \frac{d(a)}{db} = & \frac{-2RT}{(L+V+2b)^2} \left[\frac{V(V+b)}{V-b} + b \right] \cdot \left[\frac{L(L+b)}{L-b} + b \right] + \\ & + \frac{RT}{L+V+2b} \left\{ \left[\frac{V(V+b)}{V-b} + b \right] \cdot \left[\frac{L(L+b)}{(L-b)^2} + \frac{L}{L-b} + 1 \right] + \right. \\ & \left. + \left[\frac{V(V+b)}{(V-b)^2} + \frac{V}{V-b} + 1 \right] \cdot \left[\frac{L(L+b)}{L-b} + b \right] \right\} \quad (I.2.7) \end{aligned}$$

A Tabela I.2.1, mostra valores da correção de $a(T)$ e $b(T)$, em termos de $C(T)$ e $D(T)$, onde:

$$C(T) = a(T)/a(T)^{PR} \quad (I.2.8)$$

$$D(T) = b(T)/b^{PR} \quad (I.2.9)$$

Tabela I.2.1 - Correção $C(T)$ e $D(T)$ dos parâmetros da equação de Peng-Robinson entre $273,15 < T(K) < 303,15$. Valores de fugacidades calculadas pela equação com parâmetros corrigidos e utilizando os volumes molares do líquido e vapor saturados e respectivos desvios da fugacidade do líquido em relação ao vapor.

T(K)	C(T)	D(T)	f_{sat}^V	f_{sat}^L	E(%)
273,15	0,9889195	0,98735057	26,619	26,660	0,15
275,15	0,9885601	0,98526773	27,791	27,770	0,077
277,15	0,98777281	0,98296722	28,994	28,927	0,23
279,15	0,98707008	0,98066295	30,221	30,105	0,39
281,15	0,9862895	0,97836244	31,477	31,315	0,51
283,15	0,98576186	0,97630212	32,754	32,544	0,64
285,15	0,98508976	0,97415923	34,059	33,807	0,74
287,15	0,98475181	0,97233533	35,384	35,085	0,84
289,15	0,98423357	0,9705302	36,737	36,406	0,90
291,15	0,9839310	0,9690328	38,111	37,803	0,81
293,15	0,98387526	0,96794447	39,503	39,123	0,96
295,15	0,98350037	0,96690117	40,926	40,550	0,92
297,15	0,98342308	0,96654465	42,368	42,011	0,84
299,15	0,98318084	0,96663847	43,842	43,534	0,70
301,15	0,9828388	0,96753541	44,270	44,646	0,85
303,15	0,98148867	0,96889395	46,942	46,837	0,22

A correção $C(T)$ e $D(T)$ dos parâmetros para o CO_2 correlacionados para $273,15 \text{ K} < T < 303,15 \text{ K}$, resultam em:

$$C(T) = 0,98973 - 0,01051.k - 0,01663.k^2 - 0,09395.k^3 + 0,44901.k^4 - 0,41573 . k^5 \quad (\text{I.2.10})$$

$$D(T) = 0,99018 - 0,04124.k - 0,08205.k^2 + 0,14415.k^3 \quad (\text{I.2.11})$$

$$\text{onde: } k = (T-270)/50 \quad (\text{I.2.12})$$