



Estudo do Equilíbrio de Fases do Sistema Etanol e CO₂ via Método Acústico

Fábio Pedro do Nascimento

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Ana Mehl, D.Sc.

Março de 2010

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ETANOL E CO₂ VIA MÉTODO ACÚSTICO

Fábio Pedro do Nascimento

Monografia em Engenharia Química submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Prof(a). Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Prof. José Flávio Silveira Feiteira, D.Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M.Sc.

Orientado por:

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Ana Mehl, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2010

Nascimento, Fábio Pedro do.

Estudo do equilíbrio de fases do sistema etanol e CO₂ via método acústico /
Fábio Pedro do Nascimento. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.
viii, 60 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2010. Orientadores: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Ana Mehl.

1. Equação de Estado. 2. Equilíbrio Líquido-Vapor. 3. Ultra-som. 4.
Monografia de Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Fernando Luiz
Pellegrini Pessoa e Ana Mehl. I. Título.

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus;

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais;

Ao professor Fernando Pellegrini pela sabedoria, experiência e orientação concedidas;

A Ana Mehl, por sua orientação, confiança, sabedoria, companheirismo, liderança e pela ousadia de enfrentar novos desafios a cada momento, sendo estas características essenciais para o sucesso desta monografia;

Ao professor Flávio pelo apoio técnico sempre que requisitado;

Ao Renan e à Monique, por toda a ajuda dada no laboratório;

Aos colegas do GIPQ, por tornarem nosso local de trabalho um ambiente agradável; especialmente ao Tini, por me apresentar ao grupo; ao Alcides, ao Reinaldo e ao Pedro por todas as palavras de sabedoria;

Às professoras Andréa e Rossana e aos funcionários da Secretaria de Graduação da Escola de Química por terem ajudado com toda a burocracia;

Aos demais companheiros que de alguma forma colaboraram durante todo o curso de graduação.

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ETANOL E CO₂ VIA MÉTODO ACÚSTICO

Fábio Pedro do Nascimento

Março, 2010

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.
Ana Mehl, D.Sc.

O estudo do comportamento das fases em equilíbrio do sistema composto de etanol e dióxido de carbono é de grande importância para estudos sobre a produção de biodiesel via reação enzimática em meio de CO₂ supercrítico.

A metodologia baseada no acompanhamento do sinal de ultra-som (método acústico) foi utilizada para a construção da curva do ponto de bolha do sistema etanol + CO₂ em três temperaturas entre 40 e 50°C.

A modelagem termodinâmica também é uma importante ferramenta no desenvolvimento dos processos de separação. Foram utilizados os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para ajustar os parâmetros de interação binária de alguns modelos termodinâmicos. É apresentada uma avaliação sobre a capacidade de correlacionar os dados experimentais aos dados calculados pelos modelos termodinâmicos: equação de estado cúbica de Peng-Robinson com as regras de mistura quadrática e Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) e as equações de estado SAFT Convencional e modificada (ConvexBody). Observou-se que o modelo de Peng-Robinson com regra de mistura MKP apresentou melhor desempenho em representar os dados medidos e em prever a solubilidade do etanol em CO₂ supercrítico nas condições investigadas.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 – Equilíbrio de fases de sistemas CO ₂ +etanol	4
2.2 – Estudo do equilíbrio de fases através do método acústico	5
CAPÍTULO III – MEDIDA EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES	6
3.1 – Materiais	6
3.2 – Medidas dos dados de equilíbrio de fases	6
3.3 – Fundamentos do Método Acústico	7
3.4 – Aparato experimental	8
3.5 – Procedimento Experimental	14
3.6 – Validação do Experimento	16
3.7 – Resultados e discussão	19
CAPÍTULO IV – MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA ETANOL+CO₂	24
4.1 – Modelagem do equilíbrio líquido-vapor	25
4.2 – Resultados da modelagem termodinâmica	30
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	43
Referências Bibliográficas	44
Anexo 1	49
Anexo 2	51

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
a	parâmetro da equação de estado
b	parâmetro da equação de estado
C_p	capacidade calorífica isobárica
f	fugacidade
FL	fase líquida
FV	fase vapor
k_{ij}	parâmetro de interação binária
l_{ij}	parâmetro de interação binária
m	parâmetro da equação de estado
MM	massa molecular
n	número de moles
R	constante universal dos gases
P	pressão
T	temperatura
V	volume molar
x	fração molar
w	fração mássica
z	composição global da mistura
z	fator de compressibilidade
ϕ	coeficiente de fugacidade
ρ	densidade
ω	fator acêntrico
I_{ij}	parâmetro de interação binária

SUBSCRITOS

Símbolo	Descrição
c	parâmetro ou variável relativa ao estado crítico
i	parâmetro ou variável relativa ao componente i
j	parâmetro ou variável relativa ao componente j
L	parâmetro ou variável relativa à fase líquida
V	parâmetro ou variável relativa à fase vapor

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O uso dos fluidos supercríticos como solventes não aquosos para reações enzimáticas tem sido investigado desde os anos 80 e várias revisões sobre este tópico estão disponíveis na literatura. A primeira publicação sobre reações enzimáticas em meio supercrítico é atribuída a RANDOLPH e colaboradores (1985).

As enzimas lipases que são empregadas nas reações de transesterificação e esterificação enantioesletivas de ácidos graxos são importantes para reações enzimáticas com fluidos supercríticos porque elas catalisam reações envolvendo ésteres que são geralmente solúveis em CO₂ e outros fluidos supercríticos. Apesar das lipases catalisarem uma variedade de reações importantes, suas reações são sempre heterogêneas e geralmente limitadas por transferência de massa o que representa uma desvantagem para a comercialização do processo de catálise enzimática. Tal fato tem motivado pesquisas na área de engenharia de solventes para melhorar taxas e rendimento de reações. Agitação vigorosa e uso de solvente em condições supercríticas são algumas das técnicas mais utilizadas para remediar limitações difusivas.

Fluidos supercríticos possuem viscosidades e difusividades intermediárias entre gases e líquidos. Além disso, tensões superficiais aproximadamente nulas permitem a fácil penetração destes solventes em materiais macro e microporosos. Todas estas características tornam os fluidos supercríticos atrativos como solventes quando as limitações de transferência de massa são elevadas como no caso da reação de transesterificação enzimática em solventes orgânicos. Conseqüentemente a alta difusividade obtida com fluidos supercríticos pode ser utilizada para melhorar as taxas das reações, e, portanto, a transesterificação enzimática em meio supercrítico pode ser considerada como uma abordagem vantajosa.

No caso da etanolise enzimática de óleos vegetais para a produção de biodiesel na presença de CO₂ supercrítico, dados de solubilidade do etanol, óleos e

biodiesel correspondentes, e glicerina são importantes especialmente a 73,8 bar e 45°C, que é a condição operacional requerida para o bom desempenho da lipase imobilizada Novozym® 435. No caso do etanol, não há, na literatura aberta disponível, dados experimentais de solubilidade em CO₂ nesta temperatura especificamente. Existem muitos dados *P-x-y* disponíveis na literatura em várias isotermas e, neste caso, a determinação da dependência da temperatura é muito importante para o caso da avaliação do comportamento da mistura supercrítica etanol+CO₂, como também do processo de separação após a reação. Esta dependência é normalmente feita através de correlações empíricas a partir de parâmetros de interação binária de modelos termodinâmicos.

A obtenção dos diagramas de fases e dos dados de solubilidade pode ser realizada experimentalmente. A literatura apresenta algumas técnicas experimentais para tais determinações.

As medidas de envelopes de fases são geralmente realizadas pelos métodos visuais ou por amostragem. O equilíbrio de fases de misturas contendo CO₂ é extremamente complexo e a determinação destes dados não é uma tarefa trivial.

A técnica experimental mais utilizada para a determinação do equilíbrio de fases de sistemas multicompostos consiste na determinação da composição química de cada fase em equilíbrio, por meio de amostragem, para cada condição de temperatura e pressão. Em muitos casos, o processo de obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico é longo e difícil e a amostragem pode comprometer o equilíbrio, ou a amostra pode não ser representativa da fase em questão. Nestes casos a metodologia baseada na amostragem não é adequada (KORDIKOWSKI et al., 1998) sendo preferido o método de visualização da transição de fases. Além disto, a realização de amostragens em sistemas à alta pressão não são triviais.

Em sistemas transparentes mudanças de fase como ponto de bolha, separação líquido-líquido, início da cristalização, etc., podem ser identificadas pela observação visual do sistema. O método visual utiliza a observação direta do aparecimento e desaparecimento de uma interface entre as fases como meio de determinar tanto a transição de fases, como as propriedades críticas para sistemas multicomponentes (KORDIKOWSKI et al., 1998). É superior às técnicas analíticas empregadas para a obtenção de dados críticos por não perturbar a condição de equilíbrio. No entanto, a determinação dos pontos críticos é limitada pela observação subjetiva do analista.

O método visual não é aplicável a sistemas nos quais as fases em equilíbrio apresentam pequena diferença de densidade por envolver erros significativos que invalidam a metodologia. No caso de sistemas opacos nos quais os métodos óticos não podem ser utilizados, ou em sistemas a alta pressão onde a amostragem é complexa, a transição de fases deve ser determinada indiretamente através da identificação de descontinuidades ou rupturas em certas propriedades físicas (CARRIER et al., 2000). Por exemplo, as medidas da velocidade ou atenuação da onda de ultra-som podem ser utilizadas na detecção de mudanças nas fases ou na determinação dos pontos críticos (LU et al., 1999).

Segundo a literatura, o método acústico supera as desvantagens dos métodos analítico e visual. É aplicável a praticamente todos os tipos de comportamentos de fase. Todas as medidas podem ser realizadas em frascos opacos além de ser uma medida totalmente objetiva, não dependendo da interpretação visual e subjetiva do analista. Além disto, a transição da fase líquida para a fase vapor pode ser facilmente reconhecida pela mínima velocidade do som observada neste ponto (KORDIKOWSKI et al., 1998).

O objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente, pelo método acústico, os dados de equilíbrio de fases a alta pressão do sistema composto por etanol e dióxido de carbono no intervalo de temperatura utilizado na produção de biodiesel etílico pela rota enzimática (40 a 50°C) na presença de CO₂ supercrítico e utilizar a modelagem termodinâmica para correlacionar os dados obtidos.

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

O Capítulo II contempla a Revisão Bibliográfica onde são apresentados trabalhos com: (i) dados de equilíbrio do sistema CO₂ + etanol já disponíveis na literatura e (ii) utilização do método acústico para estudos de equilíbrio líquido-vapor (ELV).

No Capítulo III a metodologia e os equipamentos utilizados são apresentados e os resultados experimentais obtidos são discutidos.

A modelagem termodinâmica dos resultados experimentais, realizada no *software* PE 2000 é mostrada no Capítulo IV e os modelos avaliados são comparados.

Finalmente, o Capítulo V apresenta as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Equilíbrio de fases de sistemas CO₂+etanol

A partir de uma busca na literatura alguns estudos relativos à determinação experimental de dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema etanol+CO₂ de importância para a presente monografia foram encontrados, sendo comentados a seguir:

Chang et al. (1997) determinaram o diagrama pressão - composição das fases líquido e vapor em equilíbrio de vários sistemas incluindo o dióxido de carbono e etanol nas temperaturas de 291, 298, 303, 308 e 313 K, e pressão de até 8 MPa. Os dados foram satisfatoriamente correlacionados pela equação de estado cúbica de Patel-Teja e Peng-Robinson com regra de mistura de van der Waals.

Secuianu et al. (2008) determinaram os dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema dióxido de carbono+etanol nas temperaturas 293, 303, 313, 333 e 353 K e pressão de até 11 MPa. A metodologia experimental utilizada foi baseada em amostragem. Os dados de equilíbrio líquido - vapor foram satisfatoriamente modelados por uma equação de estado cúbica geral e regra de mistura de van der Waals com 2 parâmetros.

Stievano et al. (2005) determinaram através de método sintético, com recirculação da fase líquida, dados de equilíbrio líquido-vapor de alguns sistemas incluindo sistemas etanol+dióxido de carbono nas temperaturas de 291, 303, 313 e 323 K. Os dados experimentais foram correlacionados por duas equações de estado: Peng-Robinson e SAFT Convencional. A equação SAFT Convencional foi a que correlacionou os dados experimentais com maior acurácia.

2.2 – Estudo do equilíbrio de fases através do método acústico

O uso do método acústico para a determinação de propriedades termodinâmicas teve início na década de 60 por pesquisadores da Shell que tinham como objetivo verificar a influência de hidrocarbonetos na velocidade de propagação sonora (TELES, 2004).

No trabalho de Mehl A. (2009) foi projetado e montado um aparato experimental para a determinação de dados de equilíbrio de fases pelos métodos visual e acústico simultânea e independentemente.

A literatura apresenta vários estudos baseados na metodologia acústica para a determinação de dados de equilíbrio de fases, o que demonstra o interesse na metodologia. Na Tabela 2.1 os sistemas avaliados através da técnica acústica estão associados às suas referências.

Tabela 2.1 – Sistemas avaliados pela técnica acústica por referência

Referência	Sistemas
Ye et al. (1990)	decano, hexadecano e água
Colgate et al. (1990)	CO ₂
Kordikowski et al. (1996)	CO ₂ - He
Kordikowski et al. (1996, 1997 e 1998)	CO ₂ - etano – fluidos refrigerantes
Daridon et al. (1988)	Mistura de HC
Daridon et al. (1988)	Fluido de reservatório
Lagourette et al. (1999a)	Fração de petróleo
Nikitin et al. (1999)	benzeno - n-hexadecano, HC puros
Ribeiro et al. (2001)	CO ₂ - N(C ₂ H ₅) ₃
Dutour et al. (2001, 2002, 2004)	HC puros
Plantier et al. (2005)	HC puros
Ball et al. (2002)	água e petróleo
Xiangyang et al. (2002)	óleos vivos
Lago et al. (2006)	n-nonano
González-Salgado et al. (2006)	Alcoóis não primários
Plantier et al. (2005)	Óleos pesados
Aguiar-Ricardo et al. (2006)	CO ₂ - PFPE

Nota: HC – Hidrocarbonetos, PFPE – *perfluorinated polyether*.

CAPÍTULO III

MEDIDA EXPERIMENTAL DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE FASES

Este capítulo apresenta: (i) descrição do aparato experimental, projetado e montado por Mehl A. (2009), que foi utilizado para a aquisição de dados de equilíbrio de fases a alta pressão, (ii) metodologia usada, (iii) materiais utilizados e (iv) resultados obtidos e discussão.

3.1 – Materiais

Para a realização das corridas experimentais foram utilizados os seguintes materiais:

- dióxido de carbono (CO_2), fornecido pela Lynde Gás, grau PA correspondendo a uma pureza mínima de 99,99% peso em CO_2 e concentrações máximas de: 80 ppm de nitrogênio, 5 ppm de água e 10 ppm de oxigênio;
- etanol absoluto PA, fornecido pela VETEC Química, com pureza de 99,8% peso.

Os produtos químicos usados não sofreram nenhum tratamento de purificação prévio.

3.2 – Medidas dos dados de equilíbrio de fases

A metodologia empregada é classificada pela literatura como método estático sintético. A sua principal característica é a realização do experimento em um sistema fechado com composição inicial conhecida e a determinação do ponto de equilíbrio é

realizada indiretamente por técnicas não invasivas. Como não necessita de amostragem para análise, o experimento torna-se simples e seguro.

A primeira etapa do experimento consiste no carregamento da célula de equilíbrio com quantidades das substâncias puras conhecidas com precisão. Desta forma, a composição global do sistema (z) é determinada e mantida constante durante todo o experimento.

As medidas são realizadas com controle da temperatura que é mantido constante durante o experimento. O sistema é pressurizado até que o mesmo esteja todo na fase líquida e é mantido nesta condição por um período de tempo para garantir o estado de equilíbrio. A despressurização lenta do sistema é realizada até o aparecimento da segunda fase (1ª bolha de vapor no caso da transição $L \rightarrow V$) e determina-se a pressão de bolha para o sistema na composição aferida e temperatura controlada. Na transição de fases, a composição global do sistema é a composição da fase predominante (líquida). Desta forma, é possível obter a composição de uma das fases na temperatura e pressão do sistema. Os demais pontos do diagrama são determinados variando-se a temperatura e a composição global da mistura. A partir das pressões medidas é possível construir a curva do ponto de bolha ($P-T-x$).

No método acústico a determinação da pressão de bolha é identificada pelo decaimento da amplitude do sinal de ultra-som (US). No método visual esta determinação é feita pela visualização do aparecimento da 1ª bolha de vapor.

3.3 – Fundamentos do Método Acústico

O ultra-som (US) é uma onda mecânica que possui uma frequência situada acima do limite da audição humana (20 KHz). A onda acústica transmite energia e pode ser descrita por vários parâmetros como, por exemplo, pressão. As ondas sonoras ou acústicas precisam de um meio para se propagar e dependendo das características do meio e de seus contornos por onde a onda sonora se propague diversos fenômenos podem ocorrer (absorção, reflexão, espalhamento, refração, etc.) (Andrurrucci, 2006).

O uso do ultra-som em estudos de equilíbrio de fases é baseado na diferença de impedância acústica observada na mudança de fase. A impedância acústica é o produto da velocidade sonora pela massa específica do meio.

A transição da fase líquida para a fase vapor é facilmente identificada, pois a onda acústica excitada na amostra é fortemente atenuada na fase gasosa, quando comparada a uma atenuação na fase líquida. No instante da transição de fase a amplitude do sinal do ultra-som praticamente desaparece. Este princípio acústico baseia-se na diferença de impedância entre a bolha e o meio propriamente dito da seguinte forma: a onda de ultra-som, gerada pelo transdutor propaga-se atravessando o meio. Quando o meio é constituído de líquido sob pressão, a amplitude do sinal é máxima. Quando uma bolha de vapor está presente no meio ocorre o espalhamento da onda em função da diferença de impedância entre a bolha e o meio, fazendo com que a amplitude do sinal de ultra-som atinja valores mínimos.

3.4 – Aparato experimental

O fluxograma apresentado na Figura 3.1 representa o aparato experimental utilizado formado pelos seguintes equipamentos e instrumentos:

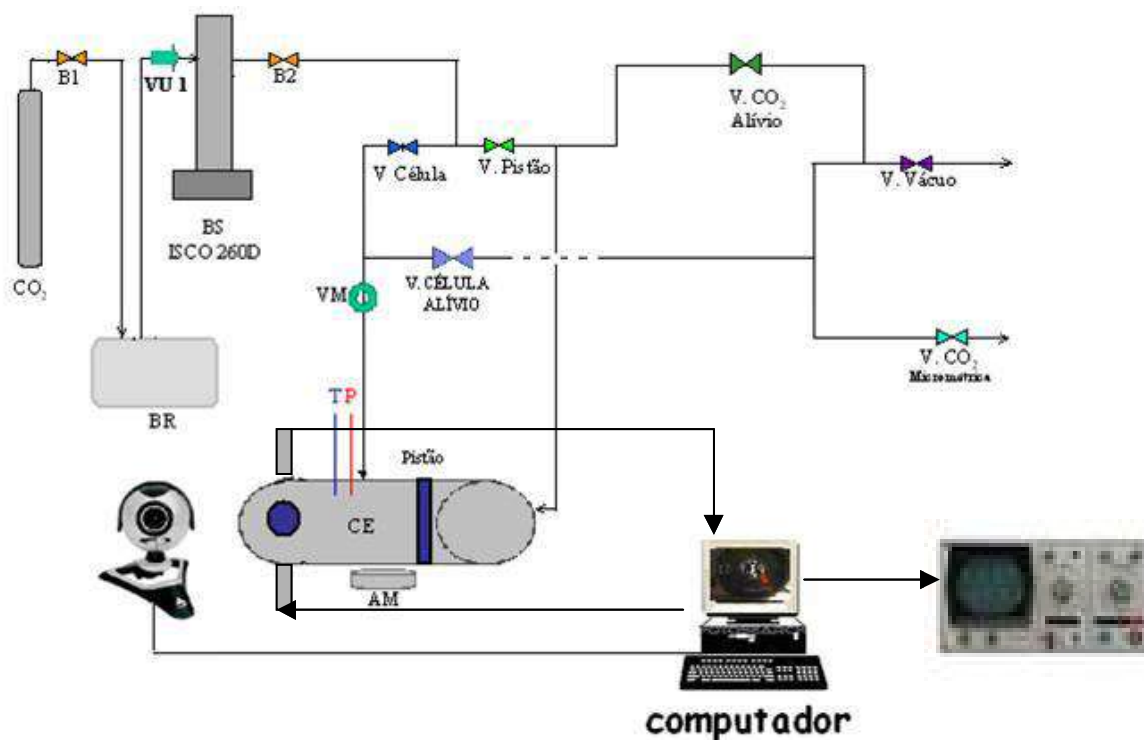


Figura 3.1 – Fluxograma do aparato experimental (Mehl, 2009)

- CO₂ - Cilindro de CO₂: utilizado para armazenamento do solvente.
- BR - Banho Ultratermostático (Quimis – Modelo 02142): É utilizado para: (i) resfriar a corrente de dióxido de carbono antes que a mesma entre na bomba de alta pressão e (ii) circular na camisa de resfriamento em volta do cilindro da bomba mantendo o dióxido de carbono à temperatura constante. Para isto, utilizou-se uma mistura água/etanol na temperatura de 15°C.
- BS - Bomba de Alta Pressão (Bomba Seringa ISCO modelo 260D – Figura 3.2): com volume máximo de 260 mL, pressão de operação máxima de 500 atm e fluxo máximo de 107 mL/min. Permite a quantificação do volume de gás deslocado do cilindro da bomba para a célula de equilíbrio. Pode ser operado com a pressão constante, ou a vazão constante, ou com um gradiente de pressão programado através da definição da pressão inicial, pressão final e taxa de variação da pressão.



Figura 3.2 – Bomba seringa ISCO modelo 260 D

- Célula de equilíbrio para uso com US (Figuras 3.3 e 3.4): construída em aço inox 316. Composta de duas partes: (i) parte frontal de geometria plana de forma a permitir que os dois transdutores fiquem localizados em duas paredes planas, paralelas, opostas e perfeitamente alinhados (Figura 3.3) e (ii) parte traseira de geometria cilíndrica com um pistão móvel no seu interior responsável pela pressurização/despressurização da mistura; esta parte da célula possui um limitador no seu interior junto da conexão à parte frontal que impede que o pistão passe para a parte frontal. Possui três entradas, localizadas na parte superior da parte frontal, para: (i) sensor de temperatura, (ii) tubulação para injeção de solvente e (iii) transdutor de pressão, e dois visores de safira (um superior para iluminação e outro frontal para visualização do interior).

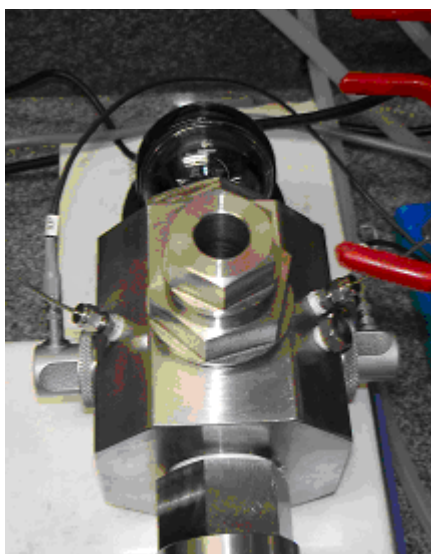


Figura 3.3 – Vista superior da parte frontal da célula de equilíbrio para US

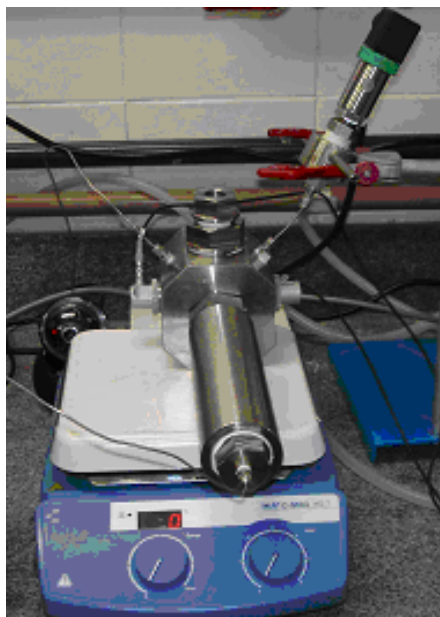


Figura 3.4 – Célula de equilíbrio para US



Figura 3.5 – Pistão com 2 anéis de viton



Figura 3.6 – Montagem do visor frontal de safira – anel de teflon/janela de safira/ anel de cobre/ rosca para fechamento

- Visores de Safira (Swiss Jewel Company): a célula de equilíbrio possui uma janela frontal para a visualização do interior da célula e uma janela superior, para a iluminação do interior da célula (Figura 3.6).
- AM - Placa de Agitação Magnética (IKA modelo GMAG-HS 7): para a agitação da mistura é utilizada uma pequena barra de ferro recoberta com teflon de 10 x 25 mm com anel inserida no interior da célula que é acionada pela placa de agitação utilizada na velocidade 1.
- Válvula de Via Única - *Check Valve* (HiP modelo SS-CHS2): a função desta válvula é impedir o fluxo de CO₂ da bomba para o cilindro evitando uma sobre-pressão na “cabeça” do cilindro.
- Válvula CO₂ Alívio – válvula esfera SS-4SKPS4: esta válvula é utilizada para retirar o CO₂ que está na parte traseira do pistão e não foi recuperado pela bomba.
- Válvula Célula – válvula agulha SS-20KF4: sua abertura permite o fluxo de solvente da bomba para a parte frontal da célula de equilíbrio.
- Válvula Pistão - válvula agulha SS-20VS4: através da manipulação desta válvula o solvente é alimentado para movimentar o pistão e pressurizar o sistema.
- VM – válvula micrométrica SS-31RS4 – utilizada no carregamento da célula. Esta válvula garante um controle da vazão de alimentação permitindo uma alta confiabilidade na quantidade de solvente transferida para a célula.
- P – Sensor de Pressão (GEMFRAN modelo TK-E-1-E-B35D-H-V): transmissor de pressão de 0 a 350 bar, com sinal de saída de 4 a 20 mA e erro de 0,25%. Este sensor foi colocado diretamente na célula evitando a ocorrência de volume morto.
- T – Sistema de aquecimento/controle e indicação de temperatura, composto de:
 - Fita de aquecimento (FISATON com 60 mm de espessura e 1,3 m de comprimento – 110 Volts) enrolada em volta da célula de equilíbrio é responsável pelo aquecimento do sistema.

- Termopar tipo J (ECIL modelo MS11 – TERMOPAR ISOL MINERCOM POTE) - termopar de isolamento mineral com pote, tipo "J", simples, haste em inox 316, Ø1,5mm, comprimento "U"=100mm, pote liso em inox, com rabicho flexível de comprimento "R" = 1500mm) responsável pela medida da temperatura no interior da célula.
 - Indicador/Controlador de Temperatura Microprocessado (Novus modelo N 480D) e Relé de Estado Sólido c/ Dissipadores responsáveis pela indicação da temperatura da célula e controle do aquecimento através da fita de aquecimento.
- *Web cam* (Modelo Logitech Quickcam Orbit AF) – utilizada para a visualização do interior da célula, a *web cam* está ligada a um computador onde a visualização do experimento é realizada em tempo real e gravada para futuras observações.
- Par de Transdutores de US da General Eletric modelo MB4S 57749 frequência de até 4MHz e diâmetro de 10 mm – acoplados externamente a célula através de uma rosca, são posicionados por fora de uma parede de aço inox de 8 mm entre os quais é colocado um acoplante. Cada transdutor está conectado a placa geradora e receptora de sinais (MATEC SR9000) instalada no microcomputador sendo responsáveis pela emissão e recepção da onda ultra-sônica. O T_US_E recebe o sinal elétrico vindo do computador transformando-o em uma onda de ultra-som na frequência de trabalho. O T_US_R recebe a onda de US que se propagou através do fluido em estudo e a transforma em sinal elétrico. Ambas as ondas são analisadas em tempo real no osciloscópio. A distância entre os dois transdutores de US é fixa e conhecida e corresponde ao caminho da onda de US.
- Placa Geradora de Sinais (MATEC Pulser/Receiver card SR9000) – faz a integração entre a geração dos pulsos através da excitação do transdutor e de um circuito temporizador;
- Osciloscópio digital Tektronix modelo 1001B (Figura 3.7) – osciloscópio digital com dois canais é utilizado para monitorar as ondas acústicas transmitidas e recebidas nos dois canais separadamente e

simultaneamente. O atraso de tempo entre o início da transmissão do pulso e o início do recebimento do sinal no transdutor receptor é utilizado para calcular a velocidade do som no fluido nas condições de temperatura e pressão estabelecidas. O disparador externo do osciloscópio monitora a placa geradora de sinais de forma a garantir o sincronismo das ações.

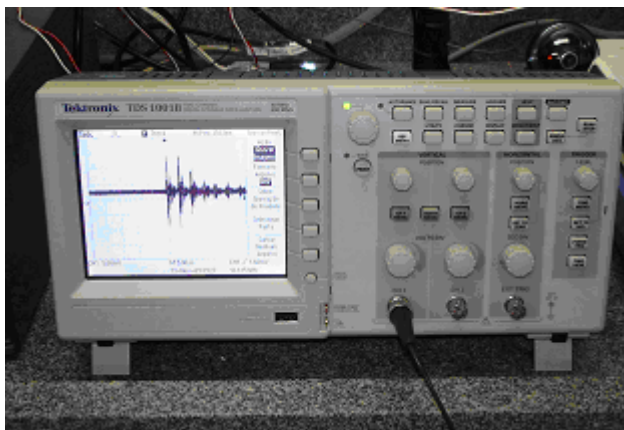


Figura 3.7 – Osciloscópio Tektronix modelo 1001B

3.5 – Procedimento Experimental

De forma simplificada, o procedimento consiste das seguintes etapas:

1. A célula e as linhas são preenchidas com o solvente a ser utilizado (a baixa pressão) e depois evacuadas de forma a remover todo o ar remanescente.
2. Para a composição global da mistura a ser estudada, uma determinada quantidade do etanol é pesado, dentro de uma seringa, em uma balança analítica (Metler/Toledo – Modelo Adventurer Ohaus). O material é transferido para o interior da célula e a seringa é novamente pesada. A massa de etanol realmente presente no interior da célula corresponde a diferença entre as duas pesagens. Este valor é utilizado para calcular o volume de CO₂ a ser adicionado à célula para compor a composição global pré-definida.
3. O solvente é carregado para dentro da célula de equilíbrio, sem que nenhuma pressão seja aplicada no fundo do pistão, garantindo que o experimento seja iniciado com a célula no seu volume máximo, de acordo como as etapas descritas a seguir:

- Para cada condição de temperatura e pressão é conhecida, pela bomba seringa, o volume de solvente presente no seu reservatório. Para que essa medida seja precisa é fundamental que o solvente seja mantido como líquido comprimido. A massa de CO₂ a ser adicionada é controlada pela queda do volume à medida que o mesmo é transferido da bomba para a célula de equilíbrio. Cabe ressaltar que se faz necessário o conhecimento da densidade do CO₂ como líquido comprimido nas condições de temperatura e pressão em questão para cálculo da massa de CO₂. Durante a transferência a densidade do solvente deve ser constante. Para isto, a etapa de transferência do solvente para a célula é realizada com a bomba seringa operando no modo pressão constante (100 bar) e com a temperatura do seu reservatório constante e controlada através da passagem de fluido refrigerante na sua camisa (15°C).
4. O conteúdo da célula é mantido sob agitação através da ação do agitador magnético.
 5. A placa geradora e receptora de sinais de US SR9000/MATEC colocado no computador excita o transdutor emissor que gera um sinal de US em sua frequência de ressonância. A onda de US percorre o fluido e o sinal é então recebido pelo transdutor receptor sendo enviado à mesma placa para amplificação do mesmo. O sinal digitalizado é enviado ao osciloscópio para acompanhamento.
 6. É iniciada a pressurização do sistema até que o mesmo se encontre todo na fase líquida. O sistema é deixado estabilizar, sob agitação, por cerca de 30 minutos.
 7. Após a estabilização, com a temperatura controlada, realiza-se uma depressurização lenta do sistema até que o mesmo volte a apresentar mais de uma fase. Como cada instante de tempo está relacionado a uma determinada pressão gerada pela bomba, o instante em que se observa o decaimento da amplitude do sinal de US corresponde a pressão de bolha para a temperatura de trabalho pelo método acústico e corresponde a identificação da 1ª bolha de vapor pelo método visual. Nesta etapa determina-

se a faixa de pressão onde ocorreu a transição de fases. A despressurização é programada na bomba seringa de forma que o solvente utilizado para movimentar o pistão seja recuperado para o reservatório da bomba. São definidas: pressão inicial (pressão em que o sistema se encontra no início da despressurização), pressão final e taxa de despressurização. Foi utilizada uma taxa de -3 bar/minuto.

8. Conhecida a faixa de pressão da transição o sistema é novamente pressurizado e o procedimento de despressurização realizado. Esta etapa é repetida pelo menos 2 vezes a fim de se determinar a repetibilidade do experimento.
9. A nova isoterma é estabelecida e o procedimento repetido. Desta forma para uma dada composição global a curva de pressão-temperatura é determinada.

3.6 – Validação do Experimento

O experimento foi validado a partir da comparação de medidas realizadas para o sistema dióxido de carbono+etanol na temperatura ambiente e aquelas reportadas na literatura nas mesmas condições.

Uma vez que o aparato experimental montado permite a determinação da transição de fases simultaneamente pelos métodos visual e acústico, o mesmo foi realizado sempre com dois analistas de forma que cada uma utilizasse um dos métodos sem que o resultado de um influenciasse o outro.

A Tabela 3.1 mostra os resultados obtidos pelas duas metodologias. Apesar dos inúmeros trabalhos experimentais encontrados na literatura para este sistema, poucos contêm dados na temperatura de 298 K. Os gráficos da Figura 3.8 (método acústico) e da Figura 3.9 (método visual) apresentam os resultados obtidos no presente trabalho e dados encontrados na literatura e, do mesmo modo que a Tabela 3.1, demonstram a excelente concordância entre os resultados obtidos pelas duas metodologias validando o experimento.

Tabela 3.1 – Resultados para o sistema dióxido de carbono+etanol a 298 K

Fração molar de CO ₂	Pressão de Bolha, bar (Método visual)	Pressão de Bolha, bar (Método acústico)
0,2078	27,9	27,9
0,3094	38,9	38,8
0,4117	46,7	46,7
0,5108	51,5	51,4
0,6110	54,4	54,4
0,7093	56,3	56,2
0,8074	56,4	56,4

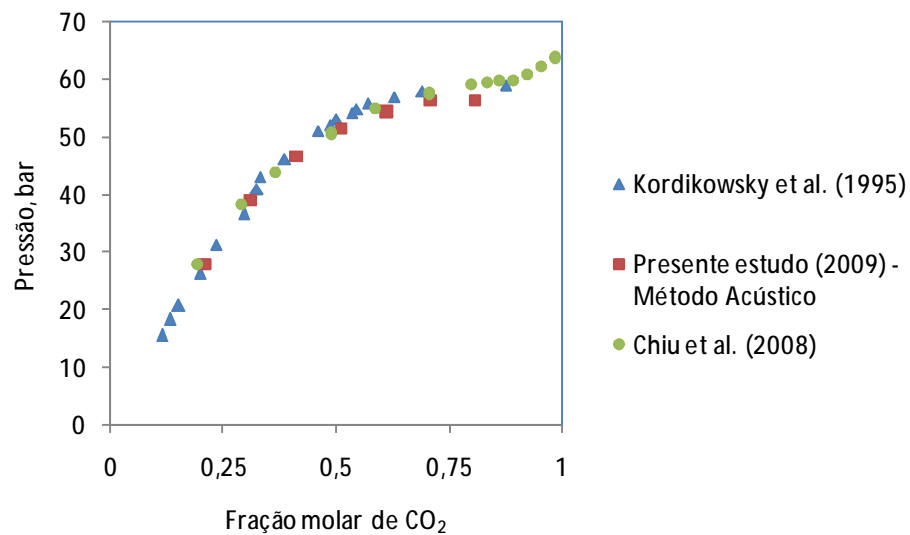


Figura 3.8 – Sistema CO₂+etanol - Curva de pressão versus composição da fase líquida a 298 K (método acústico)

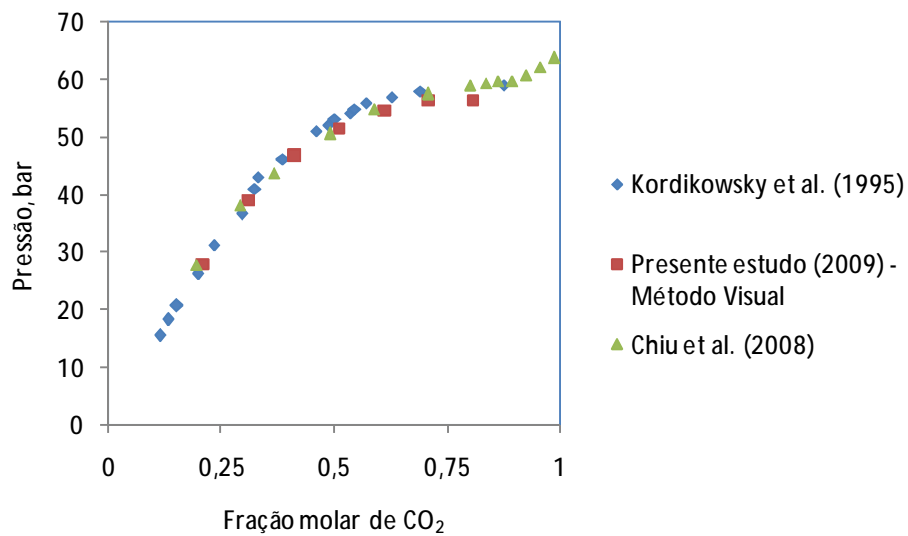


Figura 3.9 – Sistema CO₂+etanol - Curva de pressão versus composição da fase líquida a 298 K (método visual)

A Figura 3.10 mostra a imagem da onda de ultra-som quando a mistura estava completamente na fase líquida.

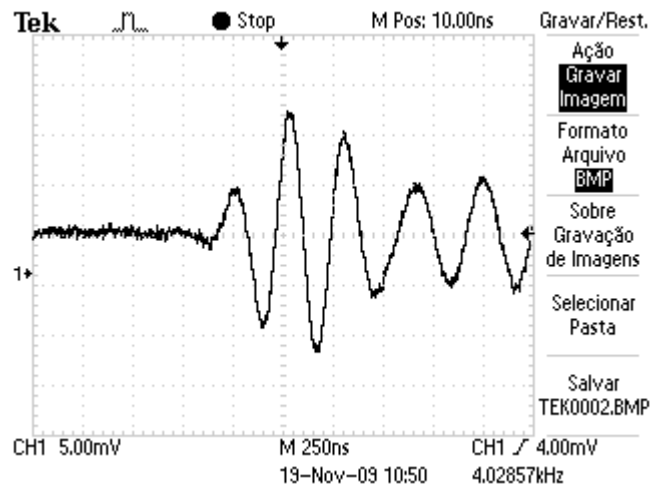


Figura 3.10 - Sinal de US com o sistema todo na fase líquida

No momento da transição de fases, acompanhada também visualmente, a amplitude do sinal de ultra-som diminuiu como pode ser observado na Figura 3.11.

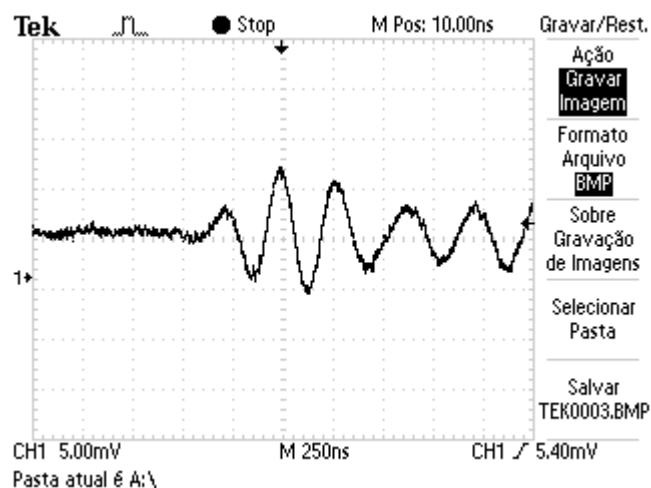


Figura 3.11 - Sinal de US no ponto de bolha

3.7 – Resultados e discussão

Foram determinadas, experimentalmente, a pressão de bolha da mistura etanol+dióxido de carbono em sete composições com fração mássica de cada componente variando na faixa de 0,2 a 0,8 e em três temperaturas (40, 45 e 50°C). Os resultados obtidos são listados na Tabela 3.2 com os respectivos desvios padrão, que correspondem à média aritmética de pelo menos três repetições.

Tabela 3.2 – Pressão de bolha versus composição global

Fração mássica <i>Etanol</i>	Pressão, bar a 40 °C	Desvio Padrão (bar)	Pressão, bar a 45 °C	Desvio Padrão (bar)	Pressão, bar a 50 °C	Desvio Padrão (bar)
0,20	75,3	0,22	82,1	0,26	88,9	0,12
0,30	72,7	0,13	79,7	0,29	85,8	0,14
0,40	71,4	0,30	77,7	0,22	84,1	0,52
0,51	67,3	0,61	73,0	0,06	80,3	0,12
0,60	59,8	0,24	64,4	0,63	69,6	0,64
0,70	47,4	0,27	51,2	0,32	54,8	0,05
0,80	33,8	0,10	36,5	0,30	38,8	0,57

Resultados de pontos de bolha obtidos para o sistema estudado nas composições globais e temperaturas investigadas são exibidos na Figura 3.12.

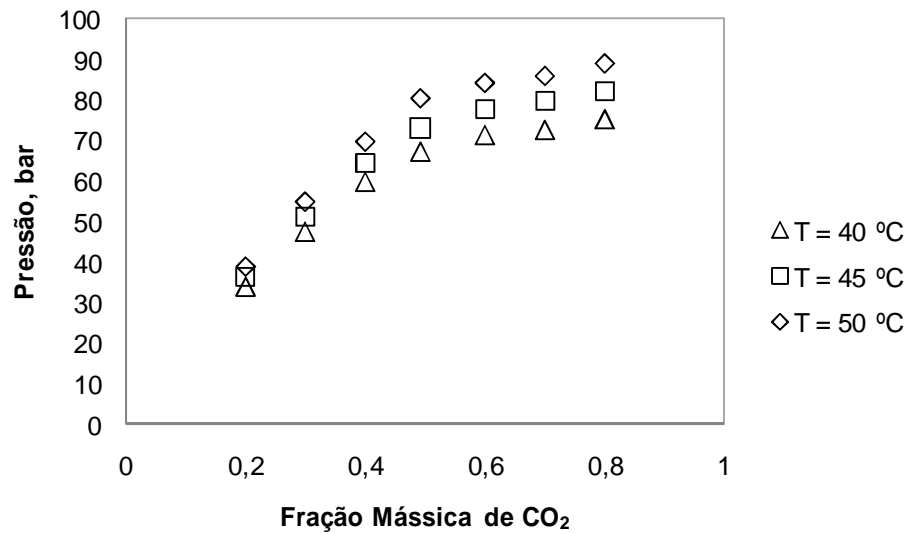


Figura 3.12 – Sistema CO₂+etanol - Curva de pressão versus composição da fase líquida a 40, 45 e 50°C

Observa-se que, como esperado, a pressão de bolha aumenta com o aumento da temperatura. No entanto observa-se que a dependência da pressão de bolha com a temperatura (dentro da faixa de temperatura avaliada) dos sistemas ricos em etanol é muito menor do que nos sistemas ricos em CO₂. Esta observação pode ser explicada pela pressão de vapor destes compostos puros nas três temperaturas. A dependência da pressão de vapor do etanol e do CO₂ puros com a temperatura pode ser determinada pelas equações (3.1 [Dean, 1998]) e (3.2 [CHERIC, 2007]). Os resultados são mostrados na Tabela 3.3.

$$\log_{10} P_{EtOH} (mmHg) = 8,04494 - \frac{1554,3}{222,65 + T(^{\circ}C)} \quad (3.1)$$

$$\ln P_{CO_2} (mmHg) = \ln\left(\frac{760}{101,325}\right) - 24,03761 \cdot \ln(T(^{\circ}C) + 273,15) - \frac{7062,404}{T(^{\circ}C) + 273,15} + 166,3861 + 3,368548 \cdot 10^{-5} \cdot (T(^{\circ}C) + 273,15)^2 \quad (3.2)$$

Tabela 3.3 – Pressão de vapor (bar) dos compostos puros

Temperatura (°C)	Etanol	CO ₂
40	0,179	81,038
45	0,230	87,787
50	0,295	94,780

A pequena dependência da pressão de vapor do etanol com a temperatura na faixa avaliada explica a pequena diferença entre a pressão de bolha no sistema rico em etanol nas três temperaturas, o que não é observado no sistema rico em CO₂, para o qual observa-se uma forte dependência da pressão de vapor com a temperatura na mesma faixa.

Em Mehl (2009) foi verificado que as características do sistema no instante da transição da fase líquida para a fase vapor dependem da composição e temperatura do mesmo. Uma vez que a metodologia utilizada permite a identificação visual do surgimento da 1ª bolha, as imagens capturadas através da câmera digital (*webcam*) quando o sistema estava todo na fase líquida e no instante da transição de fases estão apresentadas nas Figuras 3.13 a 3.16 e permitem algumas observações:



Figura 3.13 – Sistema rico em etanol (80% massa) todo na fase líquida

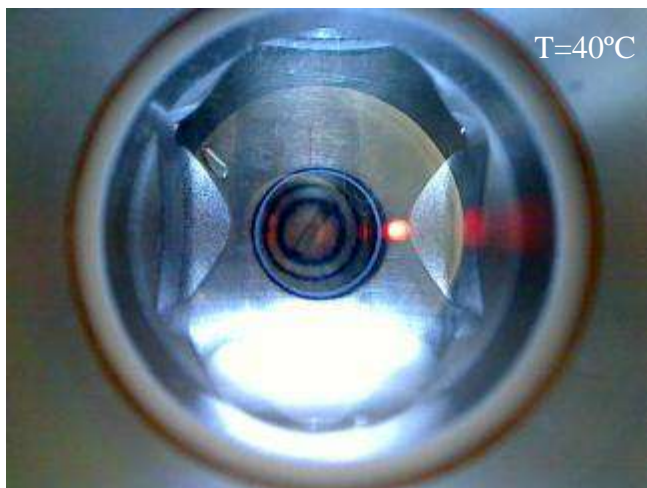


Figura 3.14 – Sistema com 80% massa de etanol no ponto de bolha

Nos sistemas ricos em etanol, apresentados na Figura 3.14, a transição de fases é caracterizada pela presença de micro-bolhas em todo o campo visual. Já nos sistemas ricos em CO_2 (Figura 3.16) a transição de fases é identificada pela turvação do sistema inicialmente límpido.



Figura 3.15 – Sistema rico em CO_2 (80% massa) todo na fase líquida

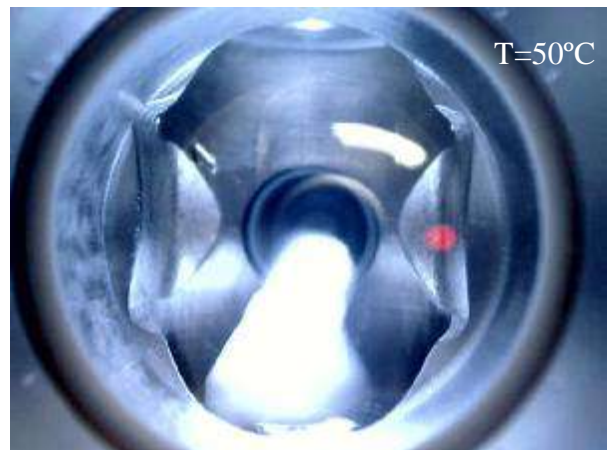
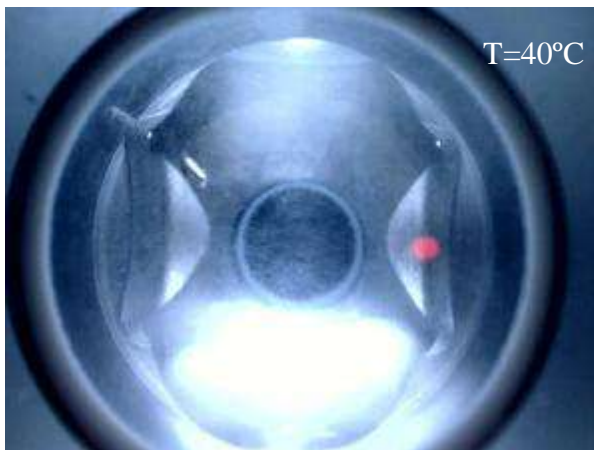


Figura 3.16 – Sistema com 80% massa de CO₂ no ponto de bolha

A dificuldade de se identificar visualmente o instante do aparecimento da primeira bolha ou início da turvação demonstra a subjetividade do método visual tornando-o dependente da avaliação do analista. Esta limitação não foi observada neste estudo uma vez que os resultados obtidos também foram confirmados pelo método acústico através da identificação da pressão correspondente ao decaimento da amplitude do sinal de US.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA ETANOL+CO₂

A predição do equilíbrio de fases exige modelos termodinâmicos adequados que possam representar corretamente os dados experimentais de compostos puros e também das misturas. O comportamento das fases de misturas de fluidos complexos é fortemente afetado por interações específicas como associações (ligações de hidrogênio) e interações eletrostáticas de dipolos permanentes e induzidos. Conseqüentemente, a modelagem desses sistemas requer um modelo físico que possa levar em conta explicitamente as interações específicas.

O sistema binário CO₂+etanol, sob investigação neste trabalho, apresenta um comportamento altamente não ideal não apenas com relação à natureza das espécies envolvidas, mas também devido às condições supercríticas. Portanto, a predição do equilíbrio de fases de misturas de alta complexidade contendo um componente supercrítico apolar (CO₂) e um associativo (etanol), num amplo intervalo de temperatura e pressão, é um grande desafio.

A modelagem de sistemas contendo CO₂ supercrítico enfrenta dois problemas principais: a proximidade dos dados experimentais da região crítica e a ampla assimetria entre os componentes das misturas devido às diferenças entre as moléculas do solvente (CO₂) e do soluto no que diz respeito ao tamanho e às forças intermoleculares. Muita ênfase tem sido dada à modelagem do equilíbrio de fases em extrações supercríticas para reduzir ao mínimo possível o número de experimentos de equilíbrio líquido - vapor a alta pressão antes da fase de projeto das unidades industriais, visto que os experimentos são caros e demorados.

Neste trabalho a modelagem termodinâmica dos dados experimentais foi feita com a equação de estado cúbica de Peng-Robinson (PENG e ROBINSON, 1976),

usando as regras de mistura quadrática e Mathias-Klotz-Prausnitz (MATHIAS et al., 1991) e, para efeito de comparação, com as equações de estado baseadas na termodinâmica estatística SAFT Convencional (HUANG e RADOSZ, 1990) e a SAFT-ConvexBody (PFOHL e BRUNNER, 1998). A escolha foi fundamentada na natureza dos compostos envolvidos e nas condições de pressão consideradas. Todas estas equações de estado estão, atualmente, disponíveis no Programa PE 2000, desenvolvido por PETKOV e colaboradores (2000), que foi usado para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor.

4.1 – Modelagem do equilíbrio líquido-vapor

A condição de equilíbrio líquido-vapor pode ser expressa pela equação (4.1):

$$f_i^L(P, T, x_i) = f_i^V(P, T, y_i) \quad (4.1)$$

onde x_i e y_i são as frações molares do componente i nas fases líquida (L) e vapor (V) respectivamente, P é a pressão, T a temperatura e f_i é a fugacidade do componente i em cada fase que pode ser expressa pelas equações (4.2) e (4.3)

$$f_i^L(P, T, x_i) = x_i \cdot f_i^L \cdot P \quad (4.2)$$

$$f_i^V(P, T, x_i) = y_i \cdot f_i^V \cdot P \quad (4.3)$$

sendo f_i o coeficiente de fugacidade expresso pelas equações (4.4) e (4.5), onde R é a constante dos gases, n é o número de moles do componente i na mistura, V é o volume molar e Z é o fator de compressibilidade:

$$R \cdot T \cdot \ln f_i^L = \int_{V_L}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - R \cdot T \cdot \ln z^L \quad (4.4)$$

$$R \cdot T \cdot \ln f_i^V = \int_{V_V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{R \cdot T}{V} \right] dV - R \cdot T \cdot \ln z^V \quad (4.5)$$

Para a modelagem de sistemas de soluções não ideais à alta pressão temos duas abordagens: (i) f - f ou (ii) g - f . Na abordagem f - f , utilizada neste trabalho, a equação de estado de Peng-Robinson e as equações de estado do tipo SAFT foram

escolhidas em função da sua capacidade de representar satisfatoriamente o equilíbrio líquido - vapor. A equação cúbica de Peng-Robinson está descrita abaixo juntamente com as regras de mistura utilizadas. A descrição das equações do tipo SAFT e seus respectivos parâmetros dos componentes puros podem ser encontradas nas referências.

A equação de estado cúbica de Peng-Robinson é representada pela equação (4.6):

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V - b) + b \cdot (V - b)} \quad (4.6)$$

Para componentes puros a função $a(T)$ é calculada a partir das propriedades críticas do componente e da temperatura (equações 4.7 e 4.8). O parâmetro b é calculado a partir das propriedades críticas do componente (equação 4.10) e o parâmetro m é calculado a partir do fator acêntrico (equação 4.9).

$$a(T) = 0,45724 \cdot \left(\frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \right)_i \cdot a(T) \quad (4.7)$$

$$a(T) = \left[1 + m \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (4.8)$$

$$m = 0,37464 + 1,54226 \cdot w - 0,2699 \cdot w^2 \quad (4.9)$$

$$b = 0,07780 \cdot \left(\frac{R \cdot T_c}{P_c} \right) \quad (4.10)$$

sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e w o fator acêntrico.

As equações de estado são adaptadas para uso em misturas através das regras de misturas. Numa mistura multicomponente, os parâmetros $a(T)$ e b dependem da composição da mistura e da interação entre os componentes desta mistura. Com o objetivo de considerar as diferenças de tamanho, estrutura e polaridade entre as moléculas dos diversos compostos que constituem a mistura, as regras de misturas apresentam parâmetros de interação binária específicos para este fim.

A regra de mistura quadrática está representada nas equações (4.11) a (4.14).

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (i,j = 1,2,\dots,n) \quad (4.11)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \quad (4.12)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad (i,j = 1,2,\dots,n) \quad (4.13)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \cdot \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \quad (4.14)$$

onde k_{ij} e l_{ij} são parâmetros de interação binária.

As equações (4.11) a (4.14), combinadas com a equação de estado de Peng-Robinson e com as equações (4.4) ou (4.5), resultam na expressão para o cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura de n componentes, representada pela equação (4.15):

$$\begin{aligned} \ln f = & \ln\left(\frac{V}{V-b}\right) + \left(\frac{2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b}{V-b}\right) + \ln\left(\frac{R \cdot T}{P \cdot V}\right) + \\ & \left[2 \cdot \sum_j x_j \cdot a_{ij} \cdot (2 \cdot b \cdot \sqrt{2}) - \left(2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b\right) \cdot (2 \cdot a \cdot \sqrt{2})\right] \cdot \frac{1}{8 \cdot b^2 \cdot R \cdot T} \cdot \ln\left(\frac{V+b \cdot (1-\sqrt{2})}{V+b \cdot (1+\sqrt{2})}\right) + \\ & + \frac{a}{2 \cdot b \cdot R \cdot T \sqrt{2}} \cdot \left(\frac{(1-\sqrt{2}) \cdot \left(2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b\right)}{V+b \cdot (1-\sqrt{2})} - \frac{(1+\sqrt{2}) \cdot \left(2 \cdot \sum_j x_j \cdot b_{ij} - b\right)}{V+b \cdot (1+\sqrt{2})}\right), \end{aligned}$$

(i,j = 1,2,...,n) (4.15)

Calculados os coeficientes de fugacidade do componente i nas fases em equilíbrio, a razão entre os mesmos entre a fase líquida e a fase vapor, para cada componente, é dada pela equação (4.16).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{f_i^L}{f_i^V} \quad (4.16)$$

que é o coeficiente de distribuição ou constante de equilíbrio do componente i .

De forma análoga, outras regras de mistura podem ser combinadas com a equação de estado de Peng-Robinson para calcular o coeficiente de distribuição de

cada componente i da mistura. No presente estudo foram utilizadas as seguintes regras de mistura.

- Regra de Mistura **Quadrática**:

Com dois parâmetros independentes da temperatura e da concentração, e, segundo diversos autores, apresenta uma boa acurácia nos resultados principalmente para compostos apolares ou levemente polares (eq. 4.17 a 4.20).

$$a = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot a_{ij} \quad (i,j = 1,2,\dots,n) \quad (4.17)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \quad (4.18)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad (i,j = 1,2,\dots,n) \quad (4.19)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \cdot \frac{(b_{ii} + b_{jj})}{2} \quad (4.20)$$

- Regra de Mistura **Mathias-Klotz-Prausnitz – MKP** (equações 4.21 a 4.25):

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j \cdot (\sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot I_{ij})^{1/3} \right)^3 \quad (4.21)$$

$$I_{ij} = -I_{ji} \quad (4.22)$$

$$k_{ij} = k_{ji} \quad (4.23)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \cdot \frac{(b_i + b_j)}{2} \quad (4.24)$$

$$l_{ij} = l_{ji} \quad (4.25)$$

Esta regra de mistura contém três parâmetros de interação binária e é mais adequada para representar o comportamento de misturas contendo componentes de formas, tamanhos e natureza química diferentes.

Os efeitos das associações moleculares nas propriedades das misturas são importantes para soluções formadas principalmente por água, alcoóis e ácidos carboxílicos. As associações afetam fortemente o comportamento das fases assim

como as propriedades de transportes dos fluidos, pois as misturas de compostos associativos contêm além de moléculas individuais, aglomerados de moléculas iguais e diferentes originados de pontes de hidrogênio e ligações do tipo doador-receptor. Como as propriedades moleculares efetivas dos aglomerados (ex. tamanho, forma e energia) são diferentes das propriedades das moléculas individuais, as propriedades da solução são também muito diferentes. De acordo com abordagem baseada na termodinâmica estatística, a ponte de hidrogênio é considerada como uma força de atração orientada e de curto alcance entre moléculas.

A teoria estatística dos fluidos associativos (*Statistical Associating Fluid Theory - SAFT*) é uma equação de estado com base teórica diferente da equação de estado de van der Waals, visto que leva em conta além do comprimento da cadeia a associação molecular. Outras interações tais como dispersão e forças dipolares de longo alcance podem ser incluídas através de um termo de perturbação ou de campo médio aproximado. Assim sendo, SAFT e suas modificações que levam em consideração a não esfericidade das moléculas e os diferentes tipos de interações são consideradas como parte das equações de estado mais confiáveis para condições não investigadas experimentalmente. O rigoroso fundamento teórico desta equação de estado é baseado no conhecimento das forças de interação intermolecular definidas em termos de parâmetros moleculares que possuem significado físico. A equação de estado SAFT considera que as propriedades das substâncias são resultados das propriedades das moléculas individuais e das interações entre elas. A partir do conhecimento das distribuições individuais das moléculas e da energia das interações entre elas pode-se somar as energias entre as moléculas ao longo das distâncias intermoleculares dadas pela distribuição.

Levando-se em consideração a aplicabilidade de diferentes modelos para descrever o comportamento das fases do etanol na presença de CO₂ supercrítico, a equação de estado SAFT Convencional e uma de suas modificações, SAFT ConvexBody, são consideradas adequadas para a modelagem termodinâmica dos sistemas investigados neste trabalho.

A modelagem do comportamento das fases de misturas com a SAFT contempla tipicamente duas etapas. Primeiramente estimam-se os parâmetros dos componentes puros e esta etapa é de vital importância para a aplicação de uma

equação de estado que incorpora efeitos associativos. Tais parâmetros são geralmente determinados por ajuste aos dados experimentais de pressão de vapor e volume molar de líquido saturado dos compostos puros. Em seguida os parâmetros dos componentes puros são usados no cálculo dos dois parâmetros de interação binária com as regras de mistura apropriadas. Para usar a abordagem SAFT é necessário determinar os tipos de esquemas de associação, o número de sítios associativos de cada grupo e os valores das forças associativas correspondentes. A força da associação é função de dois parâmetros ajustáveis: o volume da associação (κ) e da energia da associação (ε/k). Os esquemas de associação estão disponíveis no Programa PE 2000 e foram usados neste trabalho: dois sítios 1(+) $1(-)$ são usados para álcoois simples cujas associações formam cadeias. Os parâmetros dos componentes puros etanol e CO₂ para ambas as equações de estado do tipo SAFT foram retirados do banco de dados do Programa PE 2000 e estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros de componentes puros da equação de estado SAFT Convencional e da equação de estado SAFT-ConvexBody

	SAFT ConvexBody		SAFT Convencional	
	CO ₂	etanol	CO ₂	etanol
Esquema de associação	-	2 Sites 1(+) 1(-)	Esquema de associação	2 Sites 1(+) 1(-)
μ^0/k (K)	274,3700	213,87	μ^0/k (K)	216,08 215,32447
v^{00} (l/mol)	0,019801	0,012449	v^{00} (l/mol)	0,013578 0,0127124
m	1,000000	2,384	m	1,417 2,4060394
ε/k (K)	-	2791,2	ε/k (K)	- 2794,0618
κ	-	0,025819	κ	- 0,0250426
φ/k	52,00000	10,0	φ/k	40 10,394176
α	1,056	1,000	-	- -

4.2 – Resultados da modelagem termodinâmica

A seguir, são apresentados os resultados obtidos utilizando o *software* PE 2000 (PFHOL et al., 2000). Os valores dos parâmetros de interação binária foram estimados a partir dos resultados experimentais apresentados no Capítulo III. Para

tal, foi utilizada a função objetivo que busca a minimização do desvio em relação ao cálculo da composição da fase líquida descrita pela equação (4.26):

$$F_{obj} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_1^N \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{calc}}{x_i^{exp}} \right)^2} \quad (4.26)$$

onde N é o número total de pontos experimentais, x_i^{exp} é a composição do componente i na fase líquida determinada experimentalmente e x_i^{calc} é a composição do componente i na fase líquida calculada com a equação de estado de interesse.

O programa computacional utilizado ajusta o valor dos parâmetros de interação binária de cada regra de mistura a cada conjunto de dados experimentais, do tipo pressão-temperatura-composição da fase líquida-composição da fase vapor (P - T - x - y), por isoterma. O método numérico utilizado é o Simplex.

Os parâmetros de cada modelo termodinâmico avaliado, ajustados aos dados experimentais no programa PE 2000, para cada isoterma, são apresentados na Tabela 4.2. No intervalo de temperatura 313,15-323,15 K, observou-se uma fraca dependência dos parâmetros de interação binária com a temperatura, principalmente para as equações de estado do tipo SAFT. Se considerarmos os valores obtidos a 298,15 K podemos concluir que a dependência não é desprezível, principalmente no que diz respeito à equação de estado de Peng-Robinson com ambas as regras de mistura.

Tabela 4.2 – Parâmetros dos Modelos Termodinâmicos Ajustados no PE

298,15 K	PR- Quadrática	PR- MKP	SAFT	SAFT
			Convencional	ConvexBody
K_{12}	0,09536481	0,46622638	0,06282688	0,08269664
L_{12}	0,01635559	0,38547523	-	-
λ_{12}	-	0,45214257	0,04127390	0,07530429
313,15 K	PR- Quadrática	PR- MKP	SAFT	SAFT
			Convencional	ConvexBody
K_{12}	0,08623408	0,44368086	0,06126703	0,08050347
L_{12}	0,00725813	0,36027819	-	-
λ_{12}	-	0,45231316	0,04618168	0,08704548

Tabela 4.2 (continuação)

318,15 K	PR- Quadrática	PR- MKP	SAFT	SAFT
			Convencional	ConvexBody
K_{12}	0,08372341	0,35547245	0,06287142	0,08078570
L_{12}	-0,00237736	0,27044007	-	-
λ_{12}	-	0,34731515	0,04932785	0,09040530
323,15 K	PR- Quadrática	PR- MKP	SAFT	SAFT
			Convencional	ConvexBody
K_{12}	0,08445586	0,39478940	0,06316623	0,08190784
L_{12}	-0,00041637	0,30953159	-	-
λ_{12}	-	0,40089657	0,04941773	0,09205467

A metodologia experimental adotada só permite a determinação experimental da composição da fase líquida que foi utilizada para ajustar os parâmetros de interação binária. Assim, para análise dos resultados foi utilizado apenas o desvio absoluto da composição molar na fase líquida. Com os parâmetros ajustados, o programa PE 2000 calcula a composição das fases líquida e vapor através de cada modelo termodinâmico listados no Anexo 2. A composição da fase vapor representa a solubilidade do etanol no CO₂ supercrítico. As solubilidades do etanol no CO₂ supercrítico, preditas pela equação de estado PR-MKP, nas temperaturas de 298,15, 313,15, 318,15 e 323,15 K, expressa em termos de fração molar, são respectivamente 0,0036, 0,087, 0,0120 e 0,0155.

A Tabela 4.3 apresenta as constantes críticas, a massa e a fórmula molar dos componentes puros disponíveis no banco de dados do software PE 2000 que foram utilizados nos cálculos.

Tabela 4.3 – Propriedades dos componentes puros (Base de dados do PE 2000)

	Dióxido de Carbono	<i>Etanol</i>
Fórmula	CO ₂	CH ₃ CH ₂ OH
MM, g/mol	44,00	46,06
T _c , K	304,1	516,25
P _c , bar	73,80	63,84
ω	0,225	0,637

onde MM é a massa molar, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e w o fator acêntrico.

A Tabela 4.4 apresenta a comparação entre os resultados obtidos no laboratório e calculados pelos modelos termodinâmicos investigados. Podemos observar que todos os modelos apresentaram resultados satisfatórios. No entanto, a equação de estado de Peng-Robinson com a regra de mistura MKP forneceu, para todas as temperaturas, os menores desvios para a composição da fase líquida correspondendo ao melhor modelo termodinâmico para representar o ELV do sistema etanol+CO₂ no intervalo de temperatura considerado.

Tabela 4.4 – Comparativo entre os resultados experimentais e os resultados calculados

298,15 K									
P (bar)	x_{CO_2} Exp	PR-MKP		PR-Quadrática		SAFT-ConvexBody		SAFT-Convencional	
		x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio
27,9	0,2078	0,2252	0,0174	0,2367	0,0289	0,1788	0,0290	0,1875	0,0203
38,8	0,3094	0,3266	0,0172	0,3418	0,0324	0,2880	0,0214	0,2974	0,0120
46,7	0,4117	0,4176	0,0059	0,4345	0,0228	0,4157	0,0040	0,4152	0,0035
51,4	0,5118	0,4921	0,0197	0,5084	0,0034	0,5527	0,0409	0,5274	0,0156
54,4	0,6110	0,5682	0,0428	0,5805	0,0305	0,6739	0,0629	0,6454	0,0344
56,2	0,7093	0,7154	0,0061	0,7047	0,0046	0,7417	0,0324	0,7550	0,0457
56,4	0,8074	0,8028	0,0046	0,8571	0,0497	0,7487	0,0587	0,7700	0,0374
		Média	0,0162		0,0246		0,0356		0,0241

313,15 K									
P (bar)	x_{CO_2} Exp	PR-MKP		PR-Quadrática		SAFT-ConvexBody		SAFT-Convencional	
		x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio
33,8	0,2078	0,1995	0,0083	0,2315	0,0237	0,1727	0,0351	0,1834	0,0244
47,4	0,3096	0,2977	0,0119	0,3358	0,0262	0,2751	0,0345	0,2872	0,0224
59,8	0,4110	0,4145	0,0035	0,4480	0,0370	0,4205	0,0095	0,4208	0,0098
67,3	0,5036	0,5242	0,0206	0,5375	0,0339	0,5734	0,0698	0,5464	0,0428
71,4	0,6100	0,6321	0,0221	0,6088	0,0012	0,6732	0,0632	0,6491	0,0391
72,7	0,7095	0,6862	0,0233	0,6418	0,0677	0,7022	0,0073	0,6905	0,0190
75,3	0,8071	0,8119	0,0048	0,8254	0,0183	0,7546	0,0525	0,7941	0,0130
		Média	0,0135		0,0297		0,0388		0,0244

Tabela 4.4 (continuação)

318,15 K									
P (bar)	x_{CO_2} Exp	PR-MKP		PR-Quadrática		SAFT-ConvexBody		SAFT-Convencional	
		x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio
36,5	0,2076	0,2012	0,0064	0,2233	0,0157	0,1739	0,0337	0,1825	0,0251
51,2	0,3096	0,2996	0,0100	0,3274	0,0178	0,2763	0,0333	0,2854	0,0242
64,5	0,4110	0,4129	0,0019	0,4394	0,0284	0,4183	0,0073	0,4154	0,0044
73,0	0,5036	0,5198	0,0162	0,5335	0,0299	0,5723	0,0687	0,5428	0,0392
77,8	0,6100	0,6245	0,0145	0,6115	0,0015	0,6742	0,0642	0,6500	0,0400
79,7	0,7095	0,6954	0,0141	0,6596	0,0499	0,7103	0,0008	0,7044	0,0051
82,1	0,8071	0,8097	0,0026	0,8218	0,0147	0,7513	0,0558	0,7884	0,0187
		Média	0,0094		0,0226		0,0377		0,0224

323,15 K									
P (bar)	x_{CO_2} Exp	PR-MKP		PR-Quadrática		SAFT-ConvexBody		SAFT-Convencional	
		x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio	x_{CO_2} Calculado	Desvio
38,8	0,2076	0,1957	0,0119	0,2261	0,0185	0,1720	0,0356	0,1823	0,0253
54,8	0,3096	0,2946	0,0150	0,3315	0,0219	0,2739	0,0357	0,2858	0,0238
69,7	0,4110	0,4132	0,0022	0,4457	0,0347	0,4172	0,0062	0,4183	0,0073
80,3	0,5036	0,5450	0,0414	0,5516	0,0480	0,5913	0,0877	0,5636	0,0600
84,2	0,6100	0,6264	0,0164	0,6054	0,0046	0,6645	0,0545	0,6402	0,0302
86,1	0,7095	0,6811	0,0284	0,6395	0,0700	0,6972	0,0123	0,6848	0,0247
89,9	0,8071	0,8117	0,0046	0,8149	0,0078	0,7547	0,0524	0,7974	0,0097
		Média	0,0171		0,0294		0,0406		0,0259

A boa capacidade de representar os dados experimentais por todos os modelos termodinâmicos avaliados é ilustrada nos gráficos das Figuras 4.1 a 4.4 onde são mostradas as comparações entre os resultados da composição da fase líquida calculada pelo melhor (PR-MKP) e pelo pior modelo (SAFT-ConvexBody) e os obtidos no laboratório.

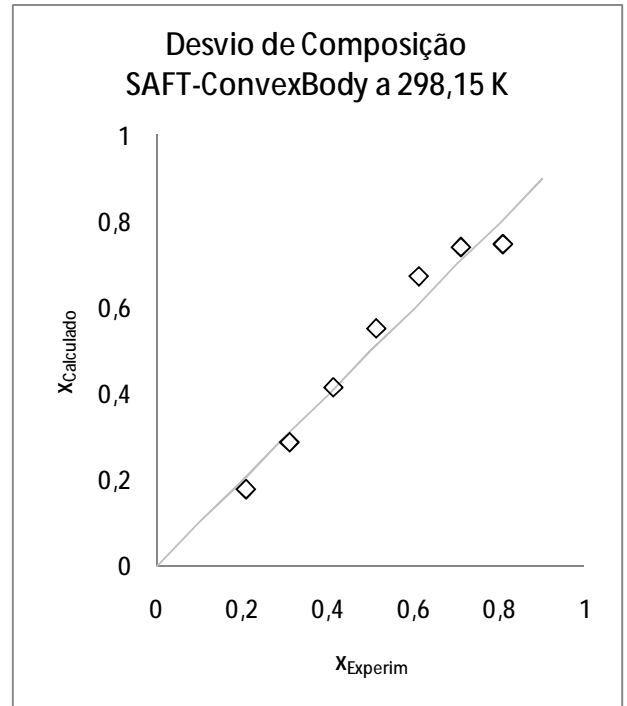
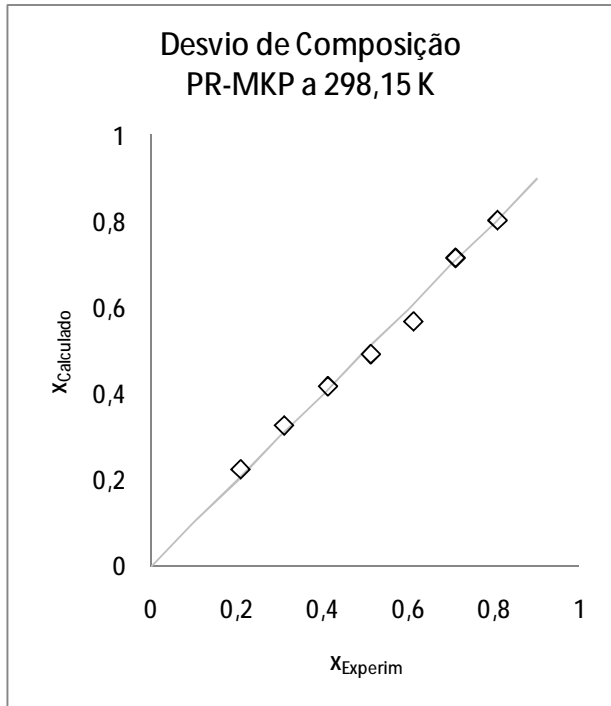


Figura 4.1 – Composição da fase líquida calculada via PR-MKP e SAFT-ConvexBody versus composição da fase líquida experimental a 298,15K

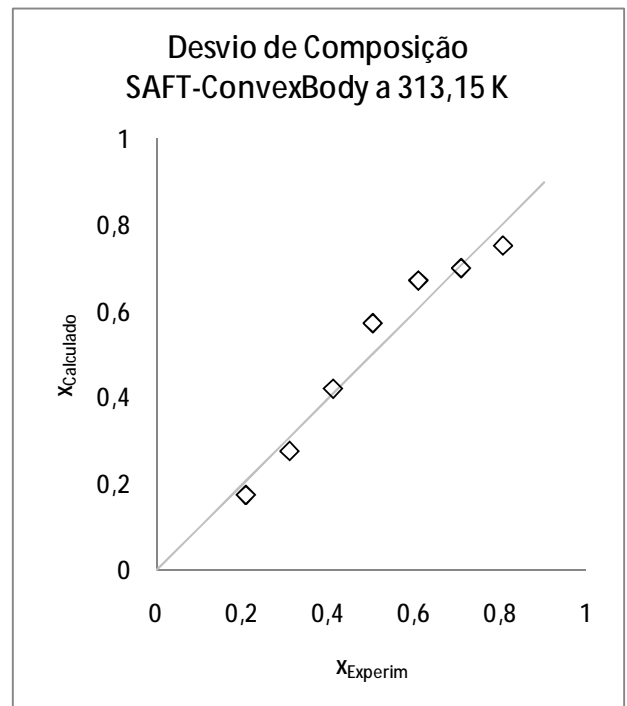
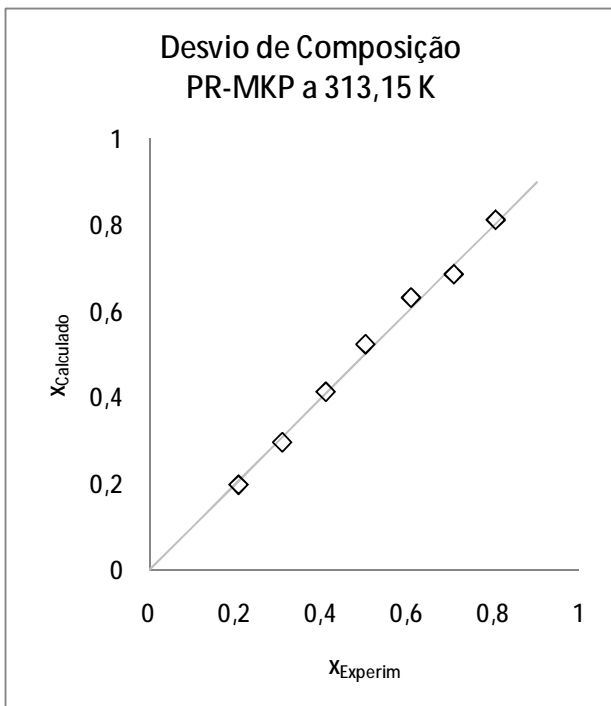


Figura 4.2 – Composição da fase líquida calculada via PR-MKP e SAFT-ConvexBody versus composição da fase líquida experimental a 313,15K

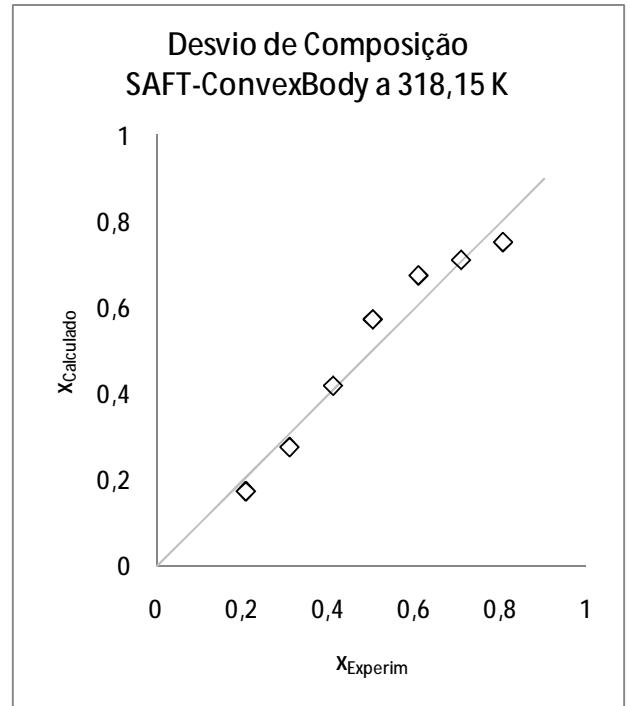
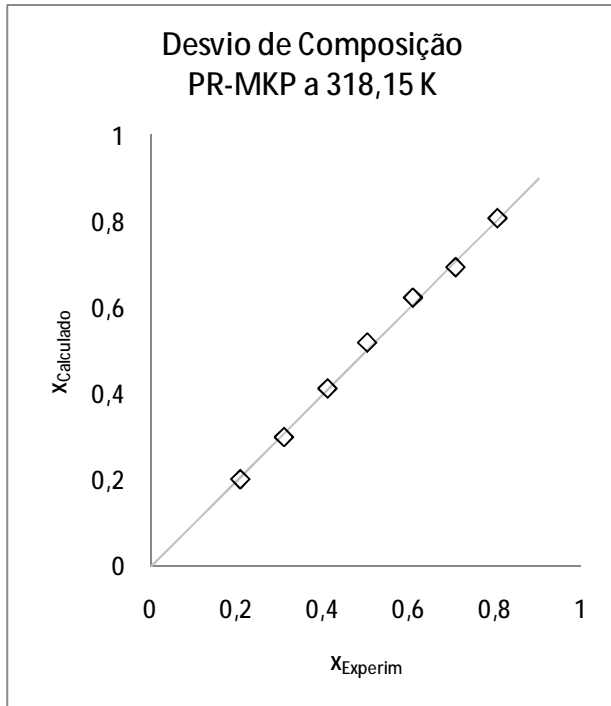


Figura 4.3 – Composição da fase líquida calculada via PR-MKP e SAFT-ConvexBody versus composição da fase líquida experimental a 318,15K

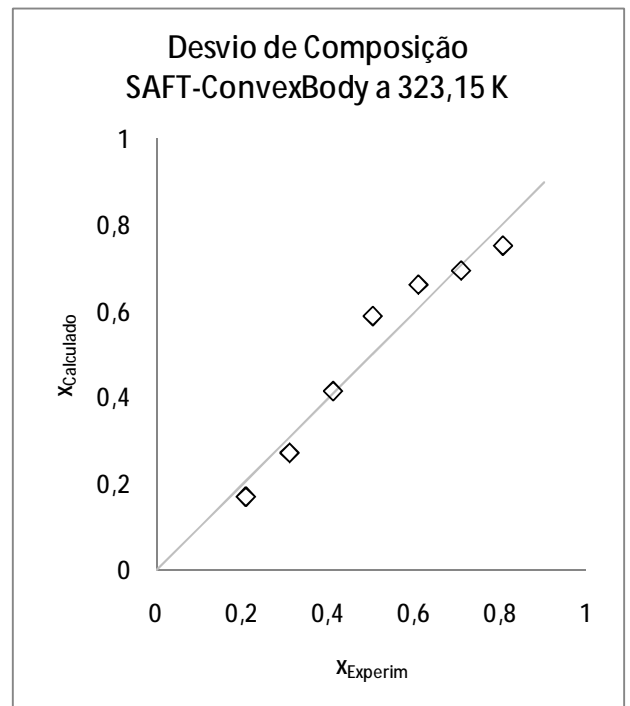
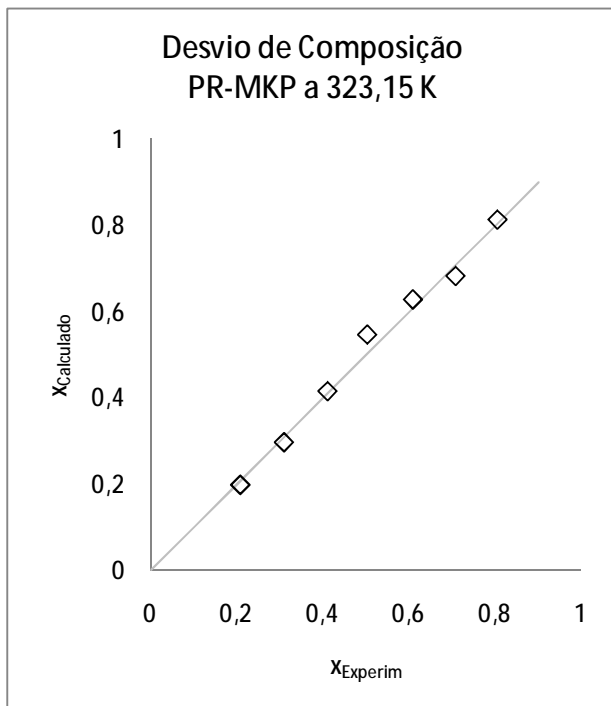


Figura 4.4 – Composição da fase líquida calculada via PR-MKP e SAFT-ConvexBody versus composição da fase líquida experimental a 323,15K

Os gráficos das Figuras 4.5 a 4.12 apresentam a curva de pressão versus composição da fase líquida, a temperatura constante, tanto previsto pelos modelos como os obtidos no laboratório. De acordo com os resultados apresentados fica evidente a eficiência dos modelos avaliados.

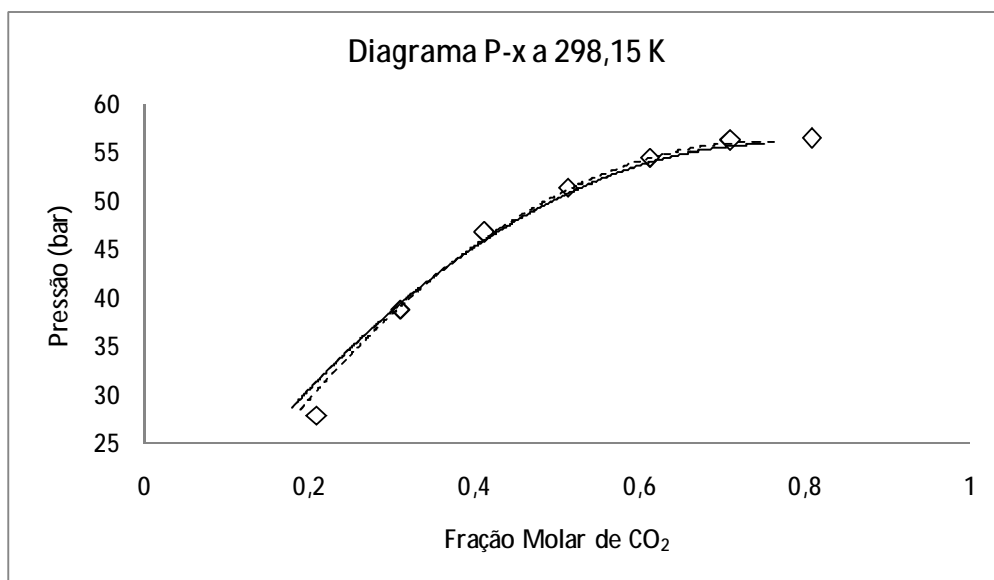


Figura 4.5 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 298,15 K
◇ experimental, linha tracejada PR-MKP, linha contínua PR-Quadrática

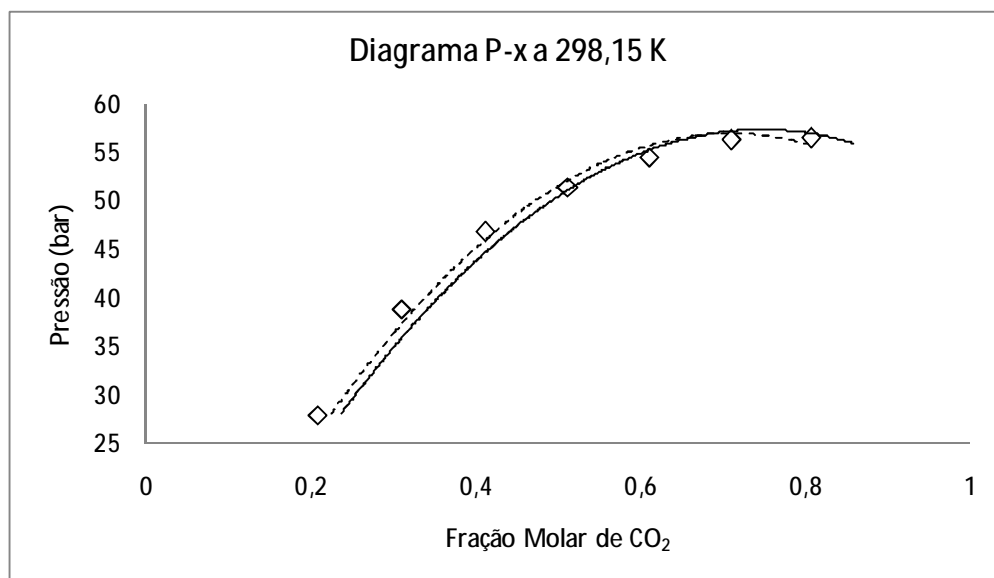


Figura 4.6 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 298,15 K
◇ experimental, linha tracejada SAFT-Convencional, linha contínua SAFT-ConvexBody

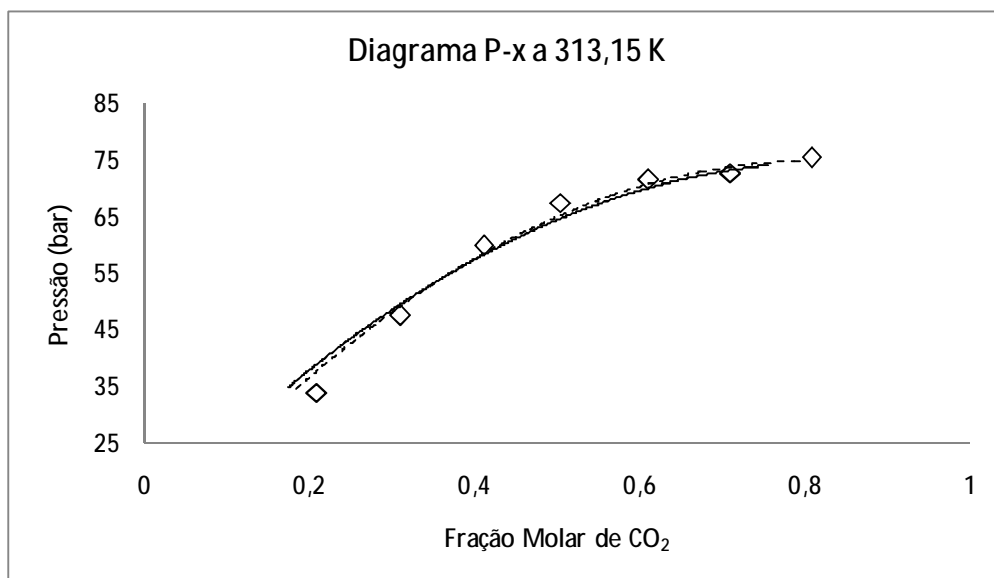


Figura 4.7 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 313,15 K
 ◇ experimental, linha tracejada PR-MKP, linha contínua PR-Quadrática

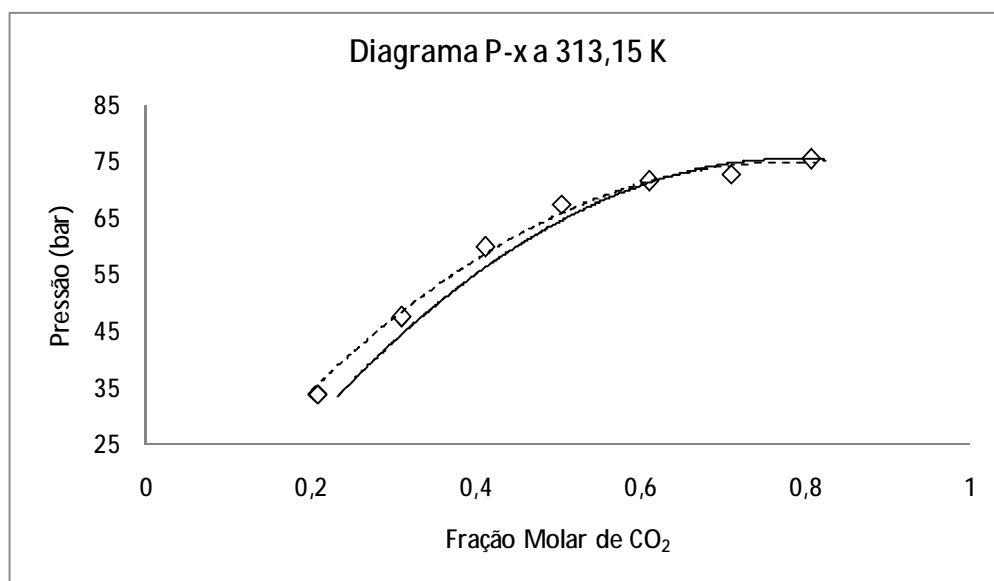


Figura 4.8 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 313,15 K
 ◇ experimental, linha tracejada SAFT-Convencional, linha contínua SAFT-ConvexBody

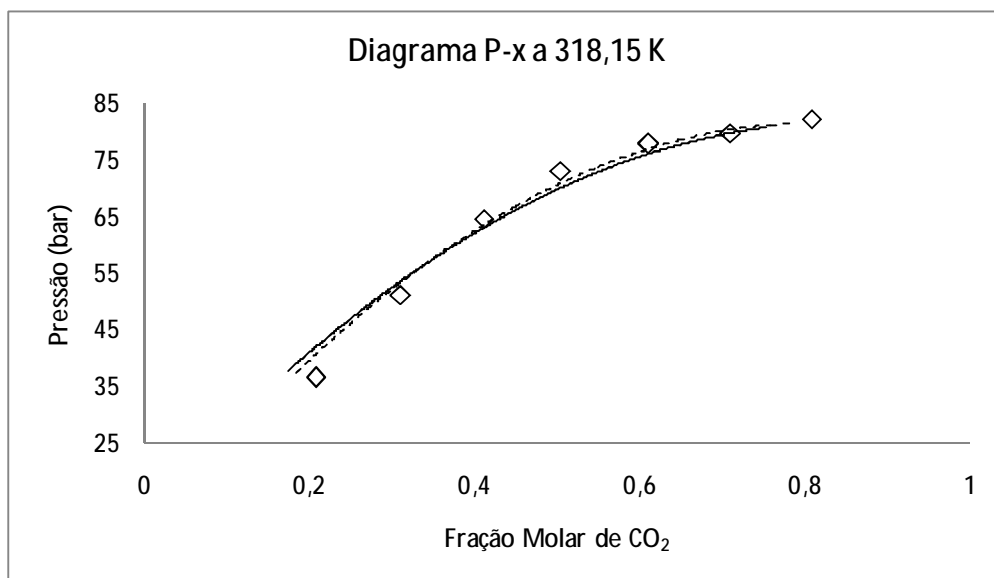


Figura 4.9 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 318,15 K
 ◇ experimental, linha tracejada PR-MKP, linha contínua PR-Quadrática

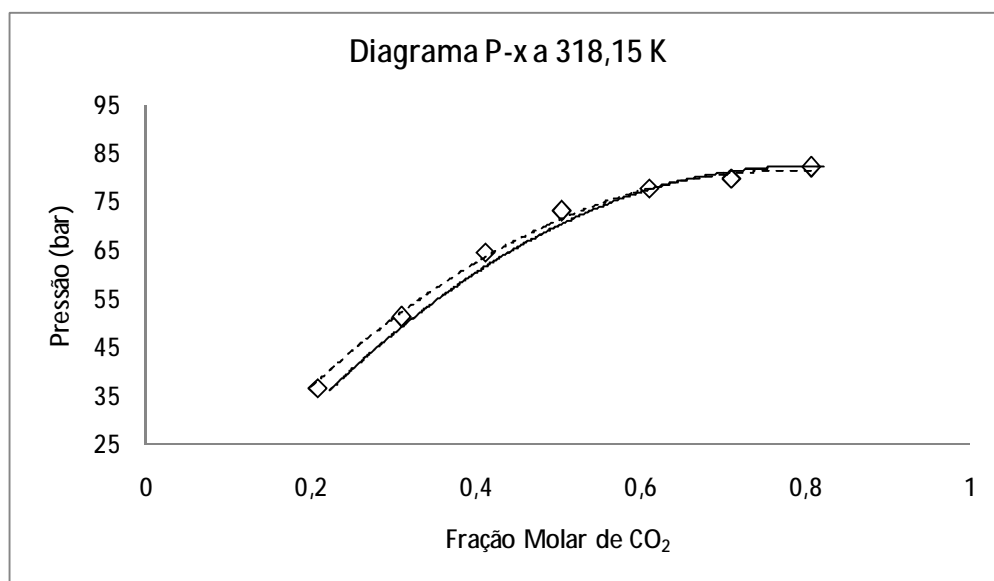


Figura 4.10 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 318,15 K
 ◇ experimental, linha tracejada SAFT-Convencional, linha contínua SAFT-ConvexBody

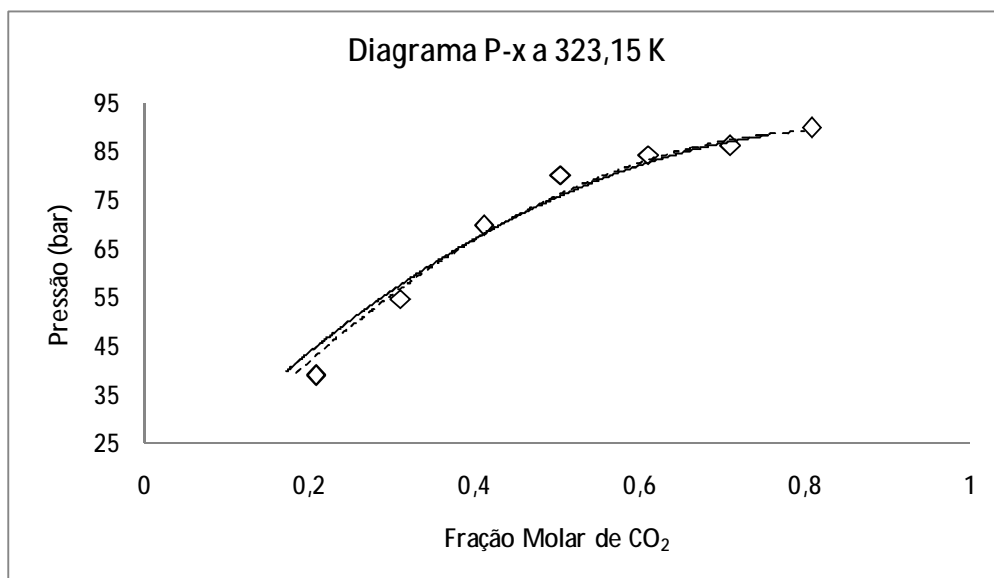


Figura 4.11 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 323,15 K
 ◇ experimental, linha tracejada PR-MKP, linha contínua PR-Quadrática

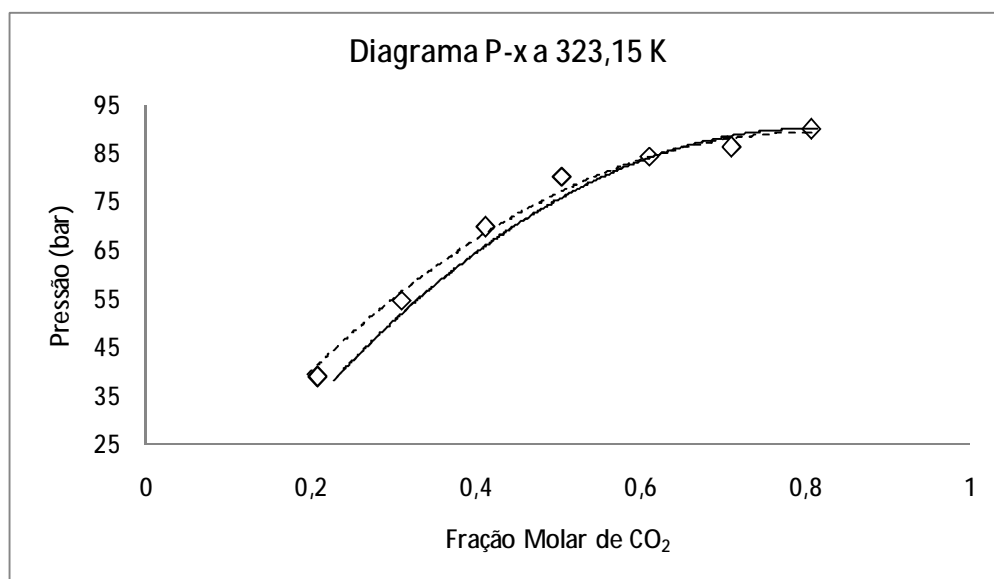


Figura 4.12 – Pressão de bolha versus Composição da fase líquida a 323,15 K
 ◇ experimental, linha tracejada SAFT-Convencional, linha contínua SAFT-ConvexBody

Finalmente, as Figuras 4.13 a 4.16 apresentam os envelopes de fases do sistema etanol+CO₂ calculados pelo modelo PR-MKP (melhor modelo) em cada isoterma, onde são mostradas, no mesmo gráfico, as composições experimentais assim como as composições calculadas para as fases líquida e vapor.

T = 298,1500 K
 CO2-Etanol-Fabio
 Author: Fabio, 2010
 EOS: Peng-Robinson
 MR: Mathias-Klotz-Prausnitz
 k(1,2)= 0.4662 l(1,2)= 0.3855
 la(1,2)= 0.4521

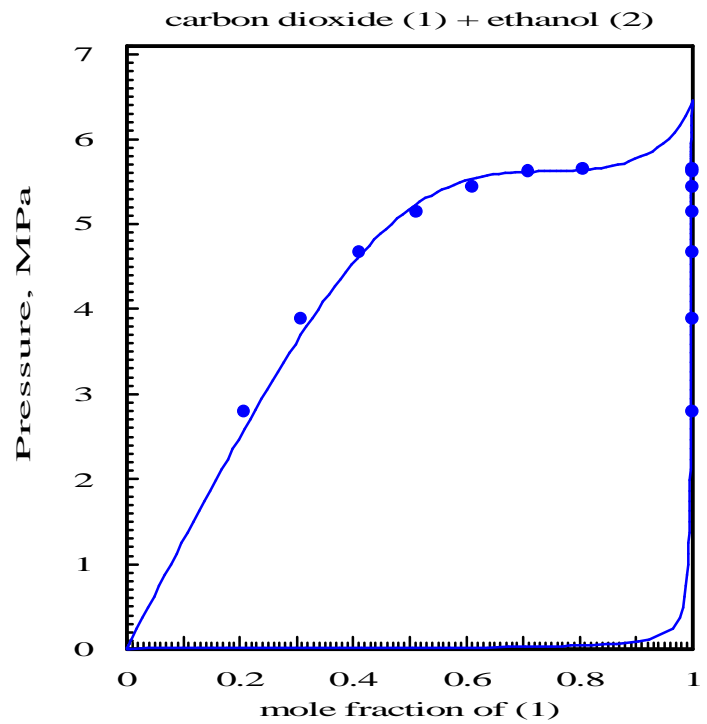


Figura 4.13 – Envelope de fases do sistema etanol-CO₂ calculado pelo modelo PR-MKP a 298,15K

T = 313,1500 K
 CO2-Etanol-Fabio
 Author: Fabio, 2010
 EOS: Peng-Robinson
 MR: Mathias-Klotz-Prausnitz
 k(1,2)= 0.4437 l(1,2)= 0.3603
 la(1,2)= 0.4523

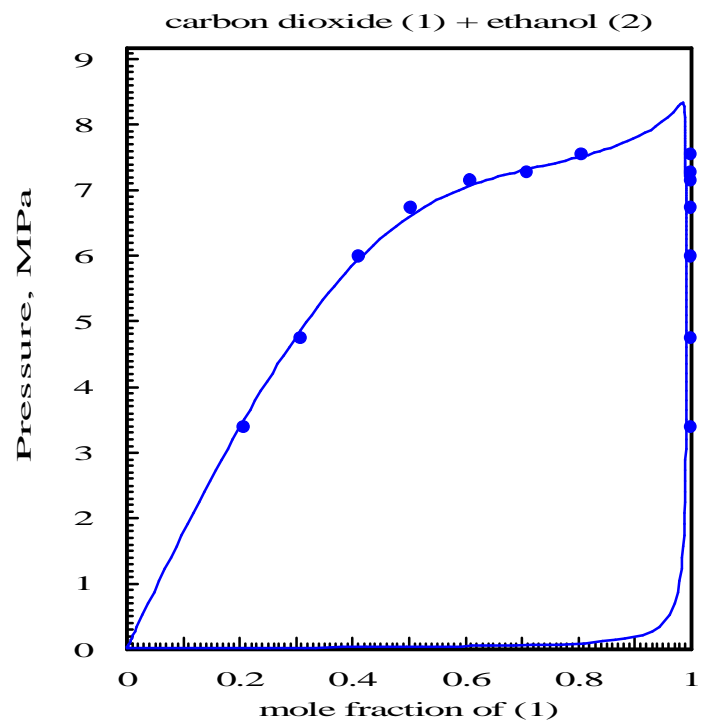


Figura 4.14 – Envelope de fases do sistema etanol-CO₂ calculado pelo modelo PR-MKP a 313,15K

— T = 318.1500 K
 CO2-Etanol-Fabio
 Author: Fabio, 2010
 EOS: Peng-Robinson
 MR: Mathias-Klotz-Prausnitz
 k(1,2)= 0.3555 l(1,2)= 0.2704
 la(1,2)= 0.3473

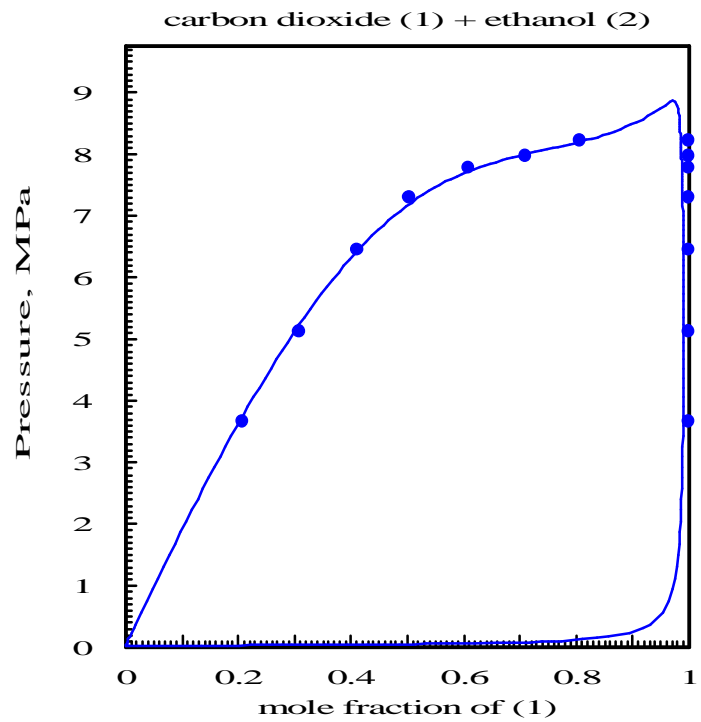


Figura 4.15 – Envelope de fases do sistema etanol-CO₂ calculado pelo modelo PR-MKP a 318,15K

— T = 323.1500 K
 CO2-Etanol-Fabio
 Author: Fabio, 2010
 EOS: Peng-Robinson
 MR: Mathias-Klotz-Prausnitz
 k(1,2)= 0.3948 l(1,2)= 0.3095
 la(1,2)= 0.4009

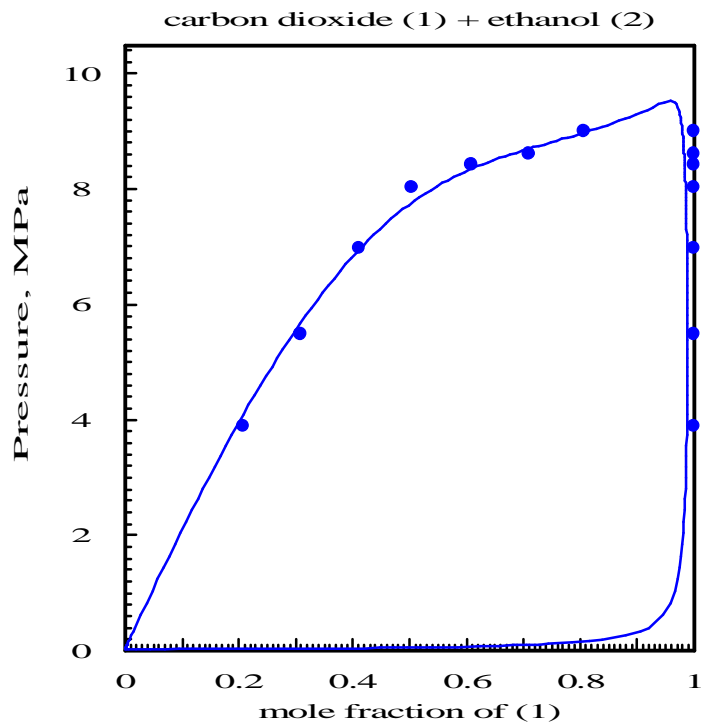


Figura 4.16 – Envelope de fases do sistema etanol-CO₂ calculado pelo modelo PR-MKP a 323,15K

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O Método Acústico mostrou-se adequado na determinação da transição de fase do sistema estudado.

Foi possível determinar a pressão de bolha para o sistema etanol+CO₂ nas temperaturas de 298, 313, 318 e 323 K na faixa de composição mássica de 20 a 80% de cada componente. Os resultados experimentais obtidos mostraram-se de acordo com os já publicados na literatura. Os resultados obtidos na temperatura de 45°C, de grande importância para o estudo da produção de biodiesel via enzimática com CO₂ supercrítico, corresponde a um conjunto de dados inédito na literatura.

Quanto à modelagem termodinâmica tanto a equação cúbica de Peng-Robinson quanto as equações de estado do tipo SAFT revelaram-se satisfatórias para correlacionar os dados experimentais na faixa de temperatura estudada. Cabe ressaltar que a equação de estado de Peng-Robinson com regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) forneceu o melhor resultado.

Para continuidade do trabalho, sugere-se ampliar a faixa de temperatura avaliada e introduzir outros compostos que estão presentes na reação de produção de biodiesel pela via enzimática com CO₂ supercrítico, como glicerol, óleo vegetal e o próprio biodiesel correspondente.

Referências Bibliográficas

Aguiar-Ricardo A., Temtem M., Casimiro T. Ribeiro N.; A visual acoustic high-pressure cell for the study of critical behavior of nonsimple mixtures; Review of Scientific Instruments vol. 75, nº 10, October 2004.

Aguiar-Ricardo A.; Casimiro T.; Costa T.; Leandro J.; Ribeiro N.; Visual and acoustic investigation of the critical behavior of mixtures of CO₂ with perfluorinated polyether; Fluid Phase Equilibria 239, 26-29, 2006.

Andrussi R.; Ensaio por Ultra-Som, 2006.

Ball S. J.; Goodwin A. R. H.; Trusler J. P. M.; Phase behavior and physical properties of petroleum reservoir fluids from acoustic measurements; Journal of Petroleum Science & Engineering 34, 1-11, 2002.

Bessières D.; Saint-Guirons H.; Daridon J.; Volumetric behavior of decane + carbon dioxide at high pressures. Measurement and calculation; Journal of Chemical Engineering Data, 46, 1136-1139, 2001.

Carrier H.; Plantier F., Daridon J. L.; Lagourette B.; Lu Z.; Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils; Journal of Petroleum Science & Engineering 27, 111-117, 2000.

Chang, C. J.; Day, C-Y.; Ko, C-M.; Chiu, K-L.; "Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures", Fluid Phase Equilibria, 131, pp. 243-258, 1997.

Chemical Engineering Research Information Center.; Pure Components Properties, Maio de 2007, disponível na página [http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_\(data_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_(data_page)).

Colgate S. O., Silvaraman A., Dejsupa C., McGill K.C.; Acoustic cavity method for phase boundary determinations: The critical temperature of CO₂; Rev. Sci. Instrum., vol 62. Nº 1 198-202, January 1991.

Chiu H.; Jung R.; Lee M.; Lin H.; Vapor-liquid phase equilibrium behavior of mixtures containing supercritical carbon dioxide near critical region; Journal of Supercritical Fluids, 44, 273-278, 2008.

Daridon J. L.; Mesure de la vitesse du son dans des fluides sous pression composés de constituants gazeux et liquides ; Research Notes Acustica Vol. 80, 416-419, 1994.

Daridon J. L.; Lagrabette A. ; Lagourette B., Speed of sound, density and compressibilities of heavy synthetic cuts from ultrasonic measurements under pressure; Journal of Chemical Thermodynamics, 30, 607-623, 1998a.

Daridon J. L.; Lagourette B.; Xans P.; Montel F.; Petroleum characterization from ultrasonic measurement; Journal of Petroleum Science & Engineering 19, 281-293, 1998b.

Day, C-Y., Chang, C.J.; Chen, C-Y., "Phase Equilibrium of Ethanol+CO₂ and Acetone+CO₂ at Elevated Pressures", J. Chem. Eng. Data, 41, pp. 839-843, 1996.

De La Cruz J.L.M.; Galicia-Luna L.A.; "High-pressure vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide+ethanol and carbon dioxide+propa-1-ol systems at temperatures from 322.36 K to 391.96 K", ELDATA:The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data, 5, pp.157-164, 1999.

Dean J. A.; Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed.; McGraw-Hill Professional, 1998.

Dutour S.; Lagourette B.; Daridon J. L.; High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$ and $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$; Journal of Chemical Thermodynamics, 33, 765-774, 2001.

Dutour S.; Lagourette B.; Daridon J. L.; High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ and $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$; Journal of Chemical Thermodynamics, 34, 475-484, 2002.

Dutour S., Carrier H., Daridon J. L.; Compressibilities of liquid pentadecylcyclohexane and nonadecylcyclohexane from high pressure speed of sound and density measurements; Journal of Chemical Thermodynamics 35, 1613-1622, 2003.

Dutour S.; Carrier H.; Lagourette B.; Gao G-H.; Daridon J. L.; Speed of sound, density and compressibility of alkyl-benzenes as a function of pressure and temperature: Heptadecylbenzene and Octadecylbenzene; Journal of Chemical Engineering Data, 49, 983-987, 2004.

Fixman M.; Absorption and Dispersion of Sound in Critical Mixtures; The Journal of Chemical Physics. vol 36, 1691-1964, April 1962.

Galicia-Luna, L.A.; Ortega-Rodriguez, A.; "New Apparatus for the Fast Determination of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures and Accurate Critical Pressures", J. Chem. Eng. Data, 45, pp. 265-271, 2000.

González-Salgado, D.; Troncoso, J.; Plantier, F., Daridon, J. L.; Bessières, D.; Study of volumetric properties of weakly associated alcohols by means of high-pressure speed of sound measurements; Journal of Chemical Thermodynamics, 38, 893-899, 2006.

Huang, S.H.; Radosz, M.; "Equation of State for Small and Large, Polydisperse and Associating and Nonassociating Molecules", Ind. Eng. Chem. Res., 29, pp. 2284-2294, 1990.

Huang, S.H.; Radosz, M.; "Equation of State for Small and Large, Polydisperse and Associating and Nonassociating Molecules: Extension to Fluid Mixtures". Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30, 1994-2005. Errata in Ind. Eng. Chem. Res., 32, 762, 1993.

Jennings, D.W., Rong-Jwyn, L.; Teja, A.S.; "Vapor-Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide + Ethanol and Carbon Dioxide + 1-Butanol Systems", J. Chem. Eng. Data, 36, pp. 303-307, 1991.

Kato, M.; Kodama, D.; Ono, T.; Kokubo, M.; "Volumetric Properties of Carbon Dioxide + Ethanol at 313.15 K", J. Chem. Eng. Data, 54, pp. 2953-2956, 2009.

Ke J., Han B., George M. W., Yan H., Poliakoff M. Acoustic measurements of critical points for four-component mixtures in hydroformylation reactions in carbon dioxide; Fluid Phase Equilibria 185, 327-337, 2001.

Knez, Ž.; Škerget, M.; Ilič, L.; Lütge, C., "Vapor-liquid equilibrium of binary CO₂- organic solvent systems (ethanol, tetrahydrofuran, *ortho*-xylene, *meta*-xylene, *para*-xylene)", J. Supercritical Fluids, 43, pp. 383-389, 2008;

Kodama, D.; Kato, M.; "High-Pressure Phase Equilibrium for Carbon Dioxide + Ethanol at 291.15 K", J. Chem. Eng. Data, 50, pp. 16-17, 2005.

Kordikowski, A.; Schenk, A. P.; Van Nielen, R.M.; PETERS, C.J.; "Volume Expansions and Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures of a Variety of Polar Solvents and Certain Near-Critical Solvents", J. Supercritical Fluids, 8, pp. 205-216, 1995.

Kordikowski A.; Robertson D. G., Poliakoff M., Acoustic determinations of the helium content of carbon dioxide from He head pressure cylinders and FT-IR studies of the density of the resulting supercritical CO₂: Implications for reproducibility in supercritical Experiments; Analytical Chemistry vol. 68, N° 24, 4436-4440, December 15, 1996.

Kordikowski A.; Robertson D. G.; Aguiar-Ricardo A. I.; Popov V. K.; Howdle S. M.; Poliakoff M.; Probing vapor/liquid equilibria of near-critical binary gas mixtures by acoustic measurements; Journal of Phys. Chemical, 100,9522-9526, 1996.

Kordikowski A.; Robertson D. G.; Poliakoff M.; DiNoia T. D.; McHugh M.; Aguiar-Ricardo A. I.; Acoustic determination of the critical surfaces in the ternary systems CO₂ + CH₂F₂ + CF₃CH₂F and CO + C₂H₄ + CH₃CHCH₂ and in their binary subsystems; Journal of Phys. Chemical B, 101,5853-5862, 1997.

Kordikowski A.; Poliakoff M.; Acoustic probing of phase equilibria in near-critical fluids; Fluid Phase Equilibria 150-151, 493-499, 1998.

Lago S.; Giuliano-Albo P. A.; Madonna. Ripa D.; Speed-of-sound measurements in n-Nonane at temperature between 293.15 and 393.15 K and pressure up to 100 MPa; International Journal of Thermodynamics, 27,4, 1083-1094, 2006.

Lagourette B.; Daridon J. L.; Speed of sound, density and compressibilities of petroleum fractions from ultrasonic measurements under pressure; Journal of Chemical Thermodynamics, 31, 987-1000, 1999a.

Lagourette B.; Daridon J. L.; Alliez J. ; Thermophysical properties of petroleum distillation fractions up to 150 Mpa. Comparative analysis of some equation of state, Physical B 265, 282-286, 1999b.

Licence P.; Dellar M. P.; Wilson R. G. M.; Fields P. A.; Lichfield; Woods H. M.; Poliakoff M.; Howdle S. M.; Large-aperture variable-volume view cell for the determination of phase-equilibria in high pressure systems and supercritical fluids; Rev. Sci. Instrum., 75, 2004.

Lu Z.; Daridon J. L.; Lagourette B.; Ye S.; Phase comparison technique for measuring liquid-liquid phase equilibrium; Rev. Sci. Instrum., Vol 70, No 4, April 1999.

Mathias, P.M.; Klotz, H.C.; Prausnitz, J.M. Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance. Fluid Phase Eq. 1991, 67, 31.

Mehl A. "Equilíbrio de Fases de Sistemas envolvendo hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico", Tese de Doutorado, Escola de Química/UFRJ, 2009.

Nikitin E. D., Pavlov P. A., Skutin M. G.; Acoustic method of measuring critical properties on thermally unstable substances; *Fluid Phase Equilibria* 161, 119-134, 1990.

Nikitin E. D., Pavlov P. A., Skutin M. G.; Vapor-liquid critical properties of squalene measured by the pulse-heating technique; *Fluid Phase Equilibria* 237, 16-20, 2005.

Oag R. M., King P. J., Mellor C. J., George M. W., Ke J., Poliakoff M., Popov V. K., Bagratashvili V. N.; Determining phase boundaries and vapour/liquid critical points in supercritical fluids: a multi-technique approach; *Journal of Supercritical Fluids* 30, 259-272, 2004.

Panagiotopoulos, A. Z.; "High Pressure Phase Equilibria: Experimental and Monte Carlo Simulation Studies", PhD Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1986.

Peng, D.-Y.; Robinson, D.B. A New Two-Constant Equation of State. *I&EC Fundam.* 1976, 15(1), 59.

Petkov, S.; Pfohl, O.; Brunner, G.; PE 2000 – A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria, *Fev.* 2000, disponível na página www.tu-harburg.de/vt2/PE2000.

Pfohl, O.; Brunner, G.; "Use of BACK to Modify SAFT in Order To Enable Density and Phase Equilibrium Calculations Connected to Gas-Extraction Processes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, pp. 2966-2976, 1998.

Plantier F.; Daridon J. L.; Speed of Sound of 2- methylpentane, 2,3 – dimethylpentane, and 2,2,4-tri methylpentane from (293.15 to 373.15) K and up to 150 Mpa; *Journal of Chemical Engineering Data*, 50, 2077-208, 2005.

Plantier F., Bessières D.; Daridon J. L.; Montel F.; Structure and thermodynamic consistency of heavy oils: A study on the basis of acoustic measurements; *Fuel* 2007.

Queimada A. J.; Coutinho J. A . P.; Marrucho I. M., Daridon J. L.; Corresponding-States Modeling of the Speed of Sound of Long-Chain Hydrocarbons; *International Journal of Thermodynamics*, 27,4, 1095-1109, 2006.

Randolph, T. W.; Blanch, H.W.; Prausnitz, J. M.; WILKE, C. R.; "Enzymatic catalysis in a supercritical fluid", *Biotechnology Lett.*, 7, pp. 325, 1985.

Reis J. C. R., Ribeiro N., Aguiar – Ricardo A.; Can the speed of sound be used for detecting critical states of fluid mixtures?; *Journal of Phys. Chemical B* , 110, 478-484, 2006.

Ribeiro N.; Aguiar-Ricardo A., Kordikowski A., Poliakoff M.; Acoustic determination of the critical surface of $\{x_1 \text{CO}_2 + x_2 \text{C}_2\text{H}_6 + (1 - x_1 - x_2) \text{CHF}_3\}$; *Phys. Chemical Chem. Phys.*, 3, 1027-1033, 2001.

Ribeiro N.; Aguiar-Ricardo A.; A simple acoustic probe for fluid phase equilibria: application to the CO_2 e $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. system; *Fluid Phase Equilibria* 185, 295-303, 2001.

Secuianu, C.; Feroiu, V.; Geană, D; "Phase behavior for carbon dioxide+ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state", *J. Supercritical Fluids*, 47, pp. 109-116, 2008.

Stievano, M.; Elvassore, N.; "High-Pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane supercritical", *Journal of Supercritical Fluids*, 33, pp. 7-14, 2005.

Suzuki, K.; Sue, H.; Itou, M.; Smith, R. L.; Inomata, H.; Arai, K.; Salto, S.; "Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol. Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems", *J. Chem. Eng. Data*, 35, pp. 63-66, 1990.

Teles A. P. F.; O uso do ultra-som na determinação do equilíbrio de fases de sistemas envolvendo óleos pesados; Dissertação de Doutorado, COPPE/UFRJ, 2004.

Trusler J.P.M., "Physical Acoustics and Metrology of Fluids", Adam Hilger, Bristol, 1991.

Tsivintzelis, I.; Missopolinou, D.; Kalogiannis, K.; Panayiotou, C.; "Phase compositions and saturated densities for the binary systems of carbon dioxide with ethanol and dichloromethane", *Fluid Phase Equilibria*, 224, pp. 89-96, 2004.

Xiangyang W.; Hongkui G.; Han D.; Acoustic velocities in super-critical hydrocarbon fluids and their relations to PVT data; *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 11463-11466, 2002.

Wu, W.; Ke, J.; Poliakoff, M.; "Phase Boundaries of CO₂+Toluene, CO₂+ Acetone, and CO₂+Ethanol at High Temperatures and High Pressures", *J. Chem. Eng. Data*, 51, pp. 1398-1403, 2006.

Ye S., Alliez J., Lagourette B., Saint- Guirons H., Arman J., Xans P. ; Réalisation d'un dispositif de mesure de la vitesse et de l'atténuation d'ondes ultrasonores dans des liquides sous pression ; *Revue Phys. Appl.* 25, 555-565,1990.

Yoon, J-H.; Lee, H-S.; LEE, H.; "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria for carbon Dioxide+Methanol, Carbon Dioxide+Ethanol, and Carbon Dioxide+Methanol+Ethanol", *J. Chem. Eng. Data*, 38, pp. 53-55, 1993.

Zevnik L., Babic M., Levec J.; Ultrasound speed and absorption study in near-critical CO₂: A sensor for high-pressure application; *Journal of supercritical fluids* 36, 245-253, 2006.

Anexo 1

Resultados das Corridas Experimentais

As Tabelas A1.1 a A1.3 apresentam todos os resultados obtidos durante as corridas experimentais com os respectivos desvios padrão.

Mistura binária:

etanol - dióxido de carbono

Tabela A1.1 – Resultados experimentais para o sistema etanol/dióxido de carbono a 40°C

Fração mássica de etanol	Pressão de Bolha, bar						Desvio Padrão	
	40°C							
0,20	75,1	75,6	75,2	75,3			0,22	
0,30	72,6	72,5	72,7	72,8			0,13	
0,40	71,9	71,5	71,1	71,3	0,30		0,30	
0,51	66,9	67,1	67,0	68,2			0,61	
0,60	59,8	59,9	59,9	59,4			0,24	
0,70	47,7	47,0	47,6	47,4	47,1	47,6	47,3	0,27
0,80	33,7	33,8	33,9					0,10

Tabela A1.2 – Resultados experimentais para o sistema etanol/dióxido de carbono a 45°C

Fração mássica de etanol	Pressão de Bolha, bar						Desvio Padrão
	45°C						
0,20	82,0	82,4	82,2	81,8			0,26
0,30	79,8	79,9	79,9	79,3			0,29
0,40	77,6	77,8	77,9	77,9	77,4		0,22
0,51	73,0	73,0	73,1				0,06
0,60	64,2	63,9	64,2	64,2	65,5		0,63
0,70	51,4	51,1	51,5	51,3	50,7		0,32
0,80	36,6	36,4	36,2	36,4	36,9		0,30

Tabela A1.3 – Resultados experimentais para o sistema
etanol/dióxido de carbono a 50°C

Fração mássica de etanol	Pressão de Bolha, bar					Desvio Padrão	
	50°C						
0,20	89,0	88,8	88,8			0,12	
0,30	85,6	85,9	85,8	85,9		0,14	
0,40	84,2	84,2	83,4	83,6	84,4	84,8	0,52
0,51	80,4	80,4	80,2			0,12	
0,60	69,1	70,7	69,6	69,3	69,3		0,64
0,70	54,8	54,7		54,8	54,8		0,05
0,80	38,3	38,7		38,5	39,6		0,57

Anexo 2

Resultados da Modelagem Termodinâmica

As Tabelas B1.1 a B1.4 apresentam todos os resultados obtidos na modelagem termodinâmica.

Tabela B1.1

298,15 K				
PR-MKP				
P (bar)	X _{CO2} Experim	X _{CO2} Calculado	Desvio	Y _{CO2} Calculado
27,9	0,2078	0,2252	0,0174	0,9959
38,8	0,3094	0,3266	0,0172	0,9965
46,7	0,4117	0,4176	0,0059	0,9966
51,4	0,5118	0,4921	0,0197	0,9965
54,4	0,6110	0,5682	0,0428	0,9964
56,2	0,7093	0,7154	0,0061	0,9964
56,4	0,8074	0,8028	0,0046	0,9964
		Média	0,0162	

298,15 K				
PR-Quadrática				
P (bar)	X _{CO2} Experim	X _{CO2} Calculado	Desvio	Y _{CO2} Calculado
27,9	0,2078	0,2367	0,0289	0,9955
38,8	0,3094	0,3418	0,0324	0,996
46,7	0,4117	0,4345	0,0228	0,9959
51,4	0,5118	0,5084	0,0034	0,9958
54,4	0,6110	0,5805	0,0305	0,9956
56,2	0,7093	0,7047	0,0046	0,9955
56,4	0,8074	0,8571	0,0497	0,9955
		Média	0,0246	

Tabela B1.1 (continuação)

298,15 K				
SAFT-ConvexBody				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
27,9	0,2078	0,1788	0,0290	0,9965
38,8	0,3094	0,2880	0,0214	0,9972
46,7	0,4117	0,4157	0,0040	0,9975
51,4	0,5118	0,5527	0,0409	0,9977
54,4	0,6110	0,6739	0,0629	0,9977
56,2	0,7093	0,7417	0,0324	0,9978
56,4	0,8074	0,7487	0,0587	0,9978
		Média	0,0356	

298,15 K				
SAFT-Convencional				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
27,9	0,2078	0,1875	0,0203	0,9965
38,8	0,3094	0,2974	0,0120	0,9973
46,7	0,4117	0,4152	0,0035	0,9976
51,4	0,5118	0,5274	0,0156	0,9978
54,4	0,6110	0,6454	0,0344	0,9979
56,2	0,7093	0,7550	0,0457	0,9979
56,4	0,8074	0,7700	0,0374	0,9980
		Média	0,0241	

Tabela B1.2

313,15 K				
PR-MKP				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
33,8	0,2078	0,1995	0,0083	0,9914
47,4	0,3096	0,2977	0,0119	0,9923
59,8	0,4110	0,4145	0,0035	0,9921
67,3	0,5036	0,5242	0,0206	0,9915
71,4	0,6100	0,6321	0,0221	0,9909
72,7	0,7095	0,6862	0,0233	0,9906
75,3	0,8071	0,8119	0,0048	0,9901
		Média	0,0135	

Tabela B1.2 (continuação)

313,15 K				
PR-Quadrática				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
33,8	0,2078	0,2315	0,0237	0,9909
47,4	0,3096	0,3358	0,0262	0,9916
59,8	0,4110	0,4480	0,0370	0,9911
67,3	0,5036	0,5375	0,0339	0,9902
71,4	0,6100	0,6088	0,0012	0,9892
72,7	0,7095	0,6418	0,0677	0,9888
75,3	0,8071	0,8254	0,0183	0,9878
		Média	0,0297	

313,15 K				
SAFT-ConvexBody				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
33,8	0,2078	0,1727	0,0351	0,9930
47,4	0,3096	0,2751	0,0345	0,9944
59,8	0,4110	0,4205	0,0095	0,9949
67,3	0,5036	0,5734	0,0698	0,9950
71,4	0,6100	0,6732	0,0632	0,9950
72,7	0,7095	0,7022	0,0073	0,9950
75,3	0,8071	0,7546	0,0525	0,9949
		Média	0,0388	

313,15 K				
SAFT-Convencional				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
33,8	0,2078	0,1834	0,0244	0,9932
47,4	0,3096	0,2872	0,0224	0,9946
59,8	0,4110	0,4208	0,0098	0,9952
67,3	0,5036	0,5464	0,0428	0,9954
71,4	0,6100	0,6491	0,0391	0,9954
72,7	0,7095	0,6905	0,0190	0,9954
75,3	0,8071	0,7941	0,0130	0,9955
		Média	0,0244	

Tabela B1.3

318,15 K				
PR-MKP				
P (bar)	X _{CO2} Experim	X _{CO2} Calculado	Desvio	Y _{CO2} Calculado
36,5	0,2076	0,2012	0,0064	0,9892
51,2	0,3096	0,2996	0,0100	0,9901
64,5	0,4110	0,4129	0,0019	0,9895
73,0	0,5036	0,5198	0,0162	0,9883
77,8	0,6100	0,6245	0,0145	0,9870
79,7	0,7095	0,6954	0,0141	0,9863
82,1	0,8071	0,8097	0,0026	0,9853
		Média	0,0094	

318,15 K				
PR-Quadrática				
P (bar)	X _{CO2} Experim	X _{CO2} Calculado	Desvio	Y _{CO2} Calculado
36,5	0,2076	0,2233	0,0157	0,9887
51,2	0,3096	0,3274	0,0178	0,9893
64,5	0,4110	0,4394	0,0284	0,9885
73,0	0,5036	0,5335	0,0299	0,9868
77,8	0,6100	0,6115	0,0015	0,9851
79,7	0,7095	0,6596	0,0499	0,9841
82,1	0,8071	0,8218	0,0147	0,9823
		Média	0,0226	

318,15 K				
SAFT-ConvexBody				
P (bar)	X _{CO2} Experim	X _{CO2} Calculado	Desvio	Y _{CO2} Calculado
36,5	0,2076	0,1739	0,0337	0,9915
51,2	0,3096	0,2763	0,0333	0,9930
64,5	0,4110	0,4183	0,0073	0,9935
73,0	0,5036	0,5723	0,0687	0,9935
77,8	0,6100	0,6742	0,0642	0,9934
79,7	0,7095	0,7103	0,0008	0,9933
82,1	0,8071	0,7513	0,0558	0,9932
		Média	0,0377	

Tabela B1.3 (continuação)

318,15 K				
SAFT-Convencional				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
36,5	0,2076	0,1825	0,0251	0,9917
51,2	0,3096	0,2854	0,0242	0,9933
64,5	0,4110	0,4154	0,0044	0,9939
73,0	0,5036	0,5428	0,0392	0,9941
77,8	0,6100	0,6500	0,0400	0,9940
79,7	0,7095	0,7044	0,0051	0,9940
82,1	0,8071	0,7884	0,0187	0,9940
		Média	0,0224	

Tabela B1.4

323,15 K				
PR-MKP				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
38,8	0,2076	0,1957	0,0119	0,9869
54,8	0,3096	0,2946	0,0150	0,9878
69,7	0,4110	0,4132	0,0022	0,9869
80,3	0,5036	0,5450	0,0414	0,9848
84,2	0,6100	0,6264	0,0164	0,9833
86,1	0,7095	0,6811	0,0284	0,9824
89,9	0,8071	0,8117	0,0046	0,9796
		Média	0,0171	

323,15 K				
PR-Quadrática				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
38,8	0,2076	0,2261	0,0185	0,9862
54,8	0,3096	0,3315	0,0219	0,9870
69,7	0,4110	0,4457	0,0347	0,9856
80,3	0,5036	0,5516	0,0480	0,9827
84,2	0,6100	0,6054	0,0046	0,9806
86,1	0,7095	0,6395	0,0700	0,9791
89,9	0,8071	0,8149	0,0078	0,9740
		Média	0,0294	

Tabela B1.4 (continuação)

323,15 K				
SAFT-ConvexBody				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
38,8	0,2076	0,1720	0,0356	0,9896
54,8	0,3096	0,2739	0,0357	0,9914
69,7	0,4110	0,4172	0,0062	0,9919
80,3	0,5036	0,5913	0,0877	0,9917
84,2	0,6100	0,6645	0,0545	0,9914
86,1	0,7095	0,6972	0,0123	0,9913
89,9	0,8071	0,7547	0,0524	0,9908
		Média	0,0406	

323,15 K				
SAFT-Convencional				
P (bar)	x_{CO_2} Experim	x_{CO_2} Calculado	Desvio	y_{CO_2} Calculado
38,8	0,2076	0,1823	0,0253	0,9899
54,8	0,3096	0,2858	0,0238	0,9918
69,7	0,4110	0,4183	0,0073	0,9925
80,3	0,5036	0,5636	0,0600	0,9925
84,2	0,6100	0,6402	0,0302	0,9923
86,1	0,7095	0,6848	0,0247	0,9922
89,9	0,8071	0,7974	0,0097	0,9918
		Média	0,0259	

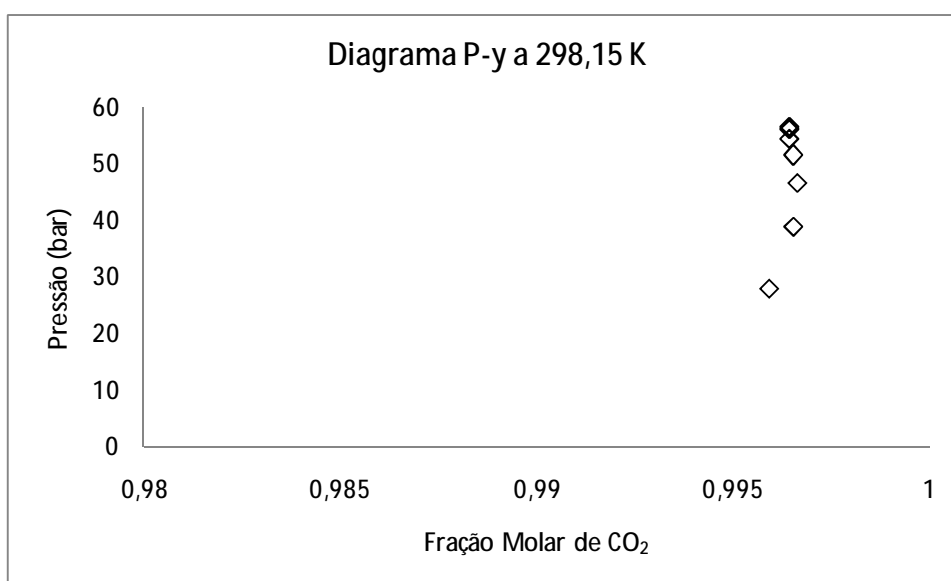


Figura B1.1 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via PR-MKP a 298,15 K

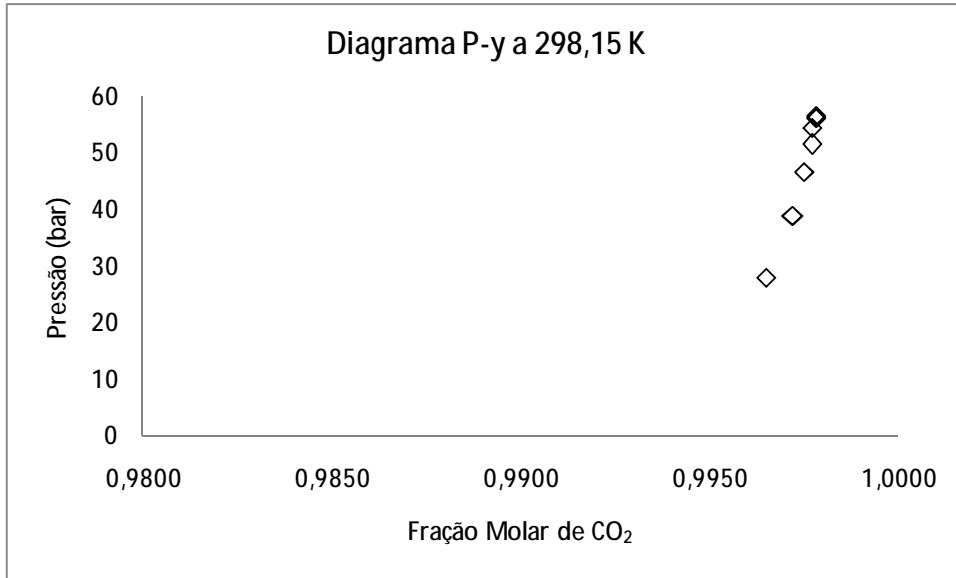


Figura B1.2 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via SAFT-ConvexBody a 298,15 K

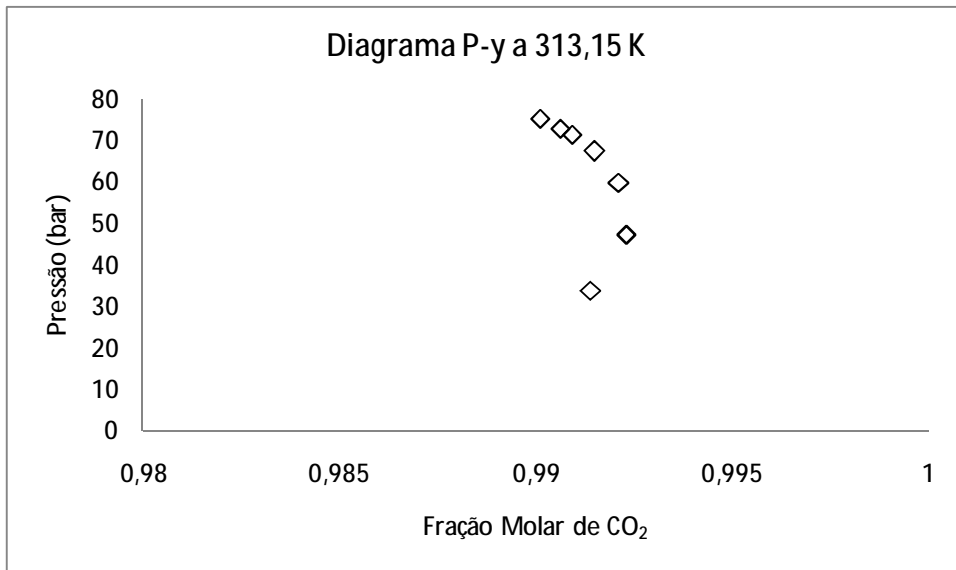


Figura B1.3 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via PR-MKP a 313,15 K

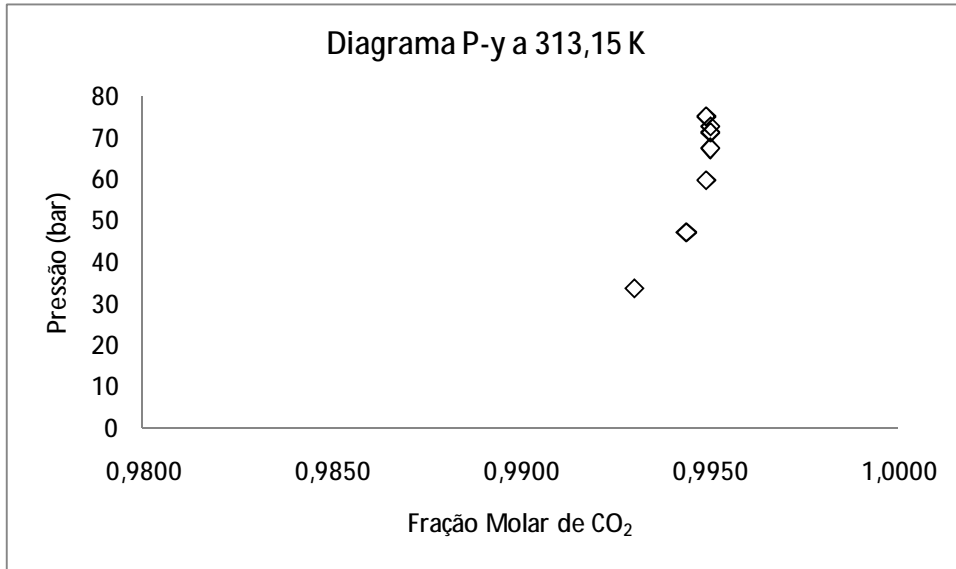


Figura B1.4 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via SAFT-ConvexBody a 313,15 K

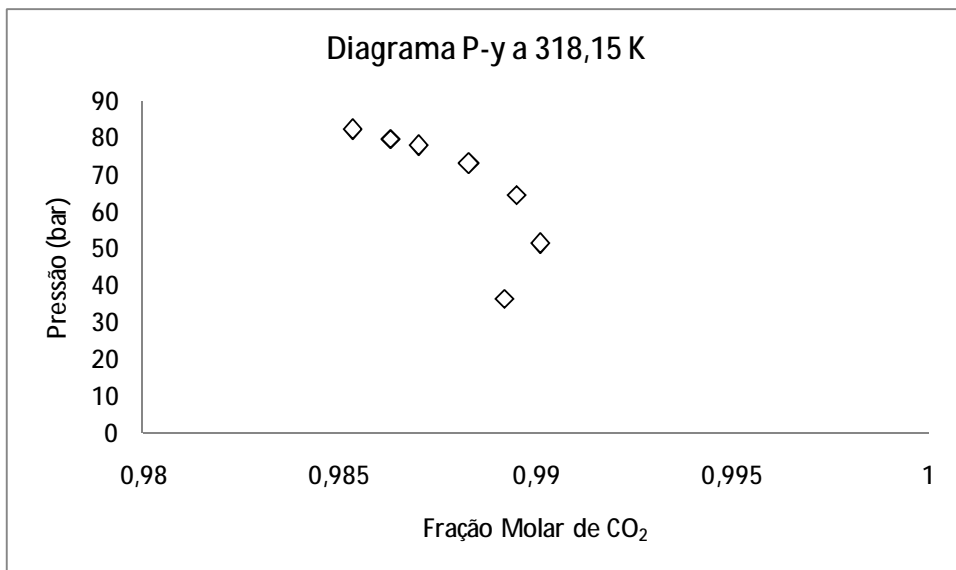


Figura B1.5 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via PR-MKP a 318,15 K

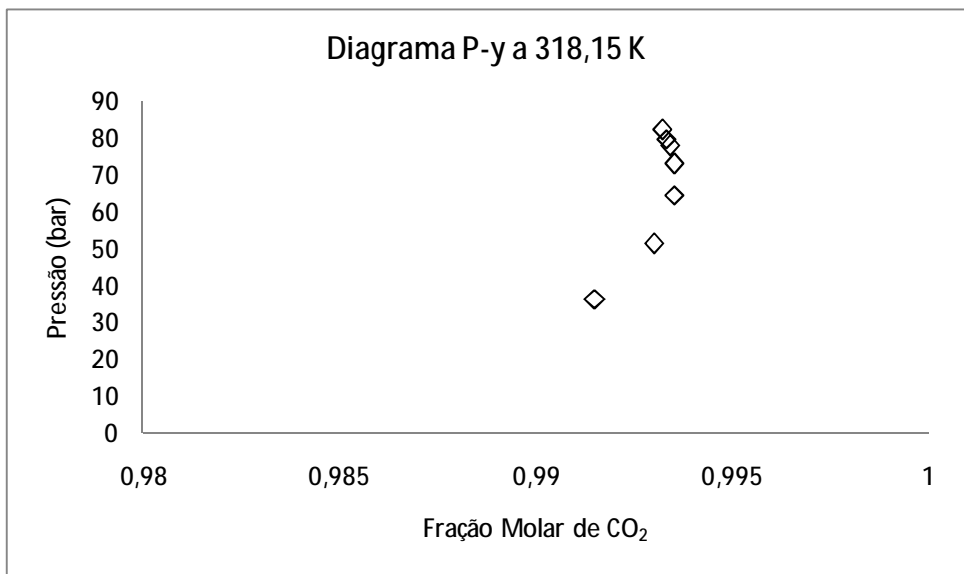


Figura B1.6 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via SAFT-ConvexBody a 318,15 K

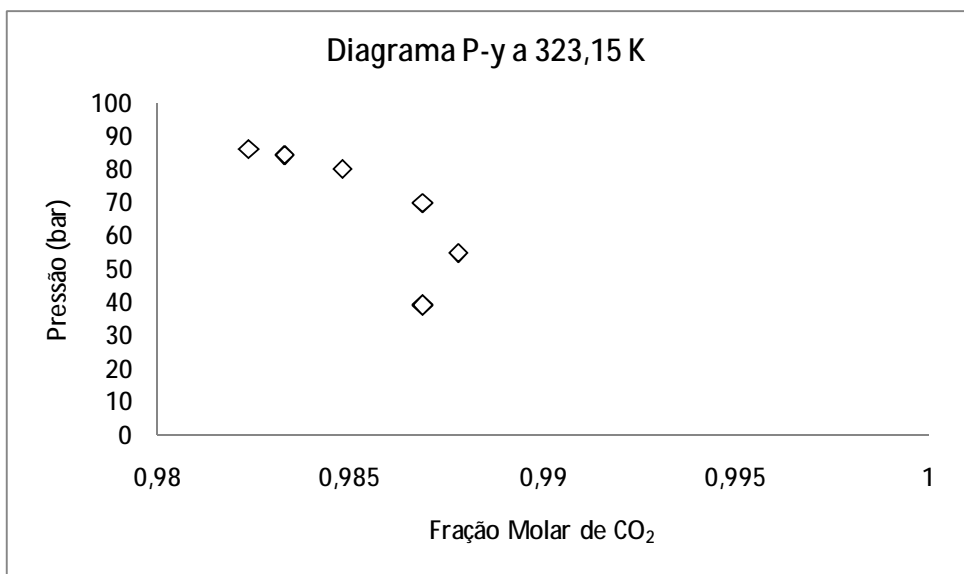


Figura B1.7 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via PR-MKP a 323,15 K

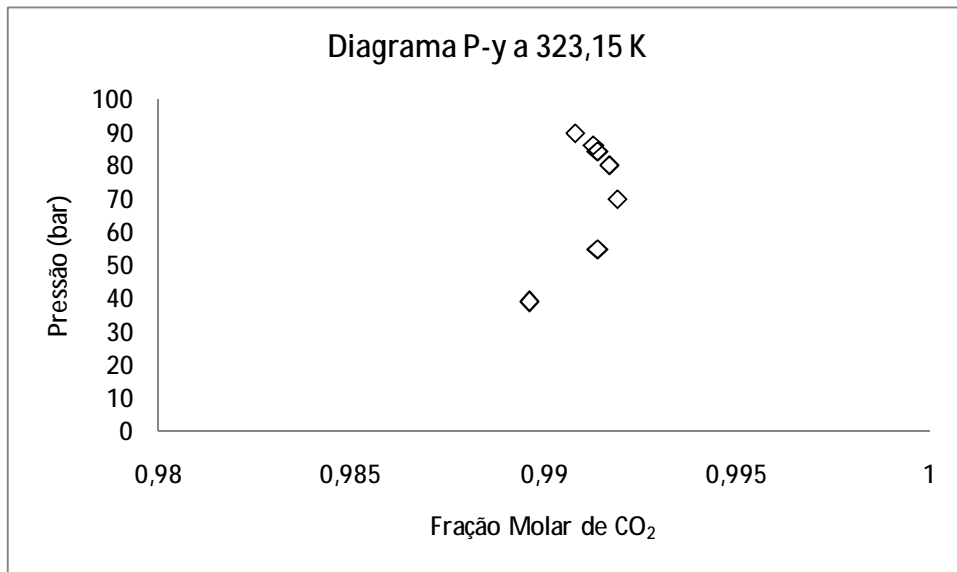


Figura B1.8 – Pressão de bolha versus Composição da fase vapor estimada via SAFT-ConvexBody a 323,15 K