

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FILIPE XAVIER FEITOSA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PVT E MONTAGEM DE
APARATO EXPERIMENTAL.**

Fortaleza-CE

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FILIFE XAVIER FEITOSA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PVT E MONTAGEM DE
APARATO EXPERIMENTAL**

Dissertação de mestrado submetida à coordenação do curso de pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Termodinâmica

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

Co-orientadora: Profa. Dra Rílvia Saraiva Santiago Aguiar

Fortaleza-CE

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia – BPGE

F336d Feitosa, Filipe Xavier.
Desenvolvimento de metodologia PVT e montagem de aparato experimental / Filipe Xavier
Feitosa. – 2013.
75 f. enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2013.
Área de Concentração: Termodinâmica.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
Coorientação: Profa. Dra. Rílvia Saraiva Santiago Aguiar.

1. Engenharia Química. 2. Óleos vegetais. 3. Biodiesel - Produção. I. Título.

FILIPPE XAVIER FEITOSA

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PVT E MONTAGEM DE
APARATO EXPERIMENTAL**

Dissertação final apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ/UFC, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Fortaleza, 22 de Fevereiro de 2013.

Banca Examinadora



Prof. Dr. HOSIBERTO BATISTA DE SANTANA – UFC – Presidente



Prof. Dr. FABIANO ANDRE NARCISO FERNANDES – UFC – Interno



Prof. Dr. OSVALDO CHIAVONE FILHO – UFRN - Externo à Instituição

“Porque ele me ama, eu o resgatarei; eu o protegerei, pois conhece o meu nome. Ele clamará a mim, e eu lhe darei resposta, e na adversidade estarei com ele; vou livrá-lo e cobri-lo de honra. Vida longa eu lhe darei, e lhe mostrarei a minha salvação”.

Salmos 91: 14-16.

AGRADECIMENTOS

Muitos contribuíram diretamente para este trabalho, mas minha maior gratidão é ao Deus dos céus, por saúde e vigor. Minha amada família, Mainha, Papito, Kel, Renato, Renata e Rutinha, muito obrigado pelo apoio em cada momento em que a vontade de desistir era maior que o sonho da chegada. Agradeço à Alinne por amor e paciência durante mais esta etapa, só falta mais uma!

Aos amigos e orientadores Prof. Hosiberto Batista de Sant'Ana e Profa. Rílvia Santiago Aguiar, a paciência e o cuidado de vocês comigo me motivam a crescer mais, muito obrigado.

Ao Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada, GPTA, em especial à todos os sobreviventes do Laboratório de Alta Pressão – LAP. Lutemos pelo nosso seguro de vida!

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, bem como, à CAPES pelo concedimento da bolsa.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivo geral.....	2
1.3. Objetivo específico.....	2
2. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Tipos de Equilíbrio: classificação de Van Konynenburg e Scott.....	3
2.2. Métodos experimentais de determinação de equilíbrio de fases.....	8
2.2.1. Métodos dinâmicos.....	9
2.2.2. Métodos estáticos.....	11
2.2.2.1. Métodos estáticos sintéticos.....	11
2.2.2.1.1. Determinação visual.....	12
2.2.2.1.2. Determinação acústica.....	13
2.2.2.1.3. Determinação volumétrica.....	14
2.2.2.1.4. Métodos avançados de determinação.....	16
2.2.2.2. Métodos estáticos analíticos.....	17
2.2.3. Métodos de recirculação.....	18
2.3. Comportamento de fases: dióxido de carbono e triglicerídeos.....	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1. MATERIAIS.....	24
3.1.1. Constituintes dos sistemas.....	24
3.1.1.2. Constituintes do Aparato.....	24
3.1.1.1. Visão Geral.....	24
3.1.1.2. Bomba Manual.....	28
3.1.1.3. Célula de Alta Pressão.....	29

3.1.1.4.	Bomba Seringa.....	32
3.1.1.5.	Aquisição de Dados.....	34
3.2.	MÉTODOS.....	35
3.2.1.	Testes de construção.....	35
3.2.1.1.	Teste de pressão de vapor de dióxido de carbono.....	35
3.2.1.2.	Teste de equilíbrio de fases de Etanol+CO ₂ , 40 °C.....	35
3.2.2.	Testes de montagem.....	36
3.2.3.	Procedimento Experimental.....	36
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
3.1.	Resultados dos testes de construção.....	41
3.1.1.	Teste de pressão de vapor de dióxido de carbono.....	41
3.1.2.	Teste de equilíbrio de fases de etanol + CO ₂	42
3.2.	Sistema Óleo de víscera de peixe/milho+CO ₂	43
3.3.	Sistema Óleo de víscera de peixe/milho+Etanol+CO ₂	50
4.	CONCLUSÕES.....	57
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	58
6.	REFERÊNCIAS.....	59
7.	APÊNDICE.....	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estudos na literatura envolvendo sistemas de CO ₂ + Triglicérides.....	20
Tabela 3.1. – Características da Bomba Manual Salcas Modelo 6000.....	28
Tabela 3.2. Resumo das principais propriedades de alguns elastômeros para fabricação de <i>o-rings</i>	30
Tabela 3.3. Características técnicas da bomba seringa utilizada.....	33
Tabela 4.1. Comparação de dados experimentais para o ponto de bolha do CO ₂ em diferentes temperaturas.....	41
Tabela 4.2. Dados experimentais para o sistema Óleo de Milho + CO ₂	44
Tabela 4.3. Dados experimentais para o sistema óleo de víscera de peixe + CO ₂	44
Tabela 4.4. – Dados experimentais do sistema Óleo de Milho+Etanol+CO ₂	50
Tabela 4.5. – Dados experimentais do sistema Óleo de viscera+Etanol+CO ₂	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. – Diagrama de fase para sistema do Tipo I (LOVFALL, 2008), representação P-T.....	4
Figura 2.2. – Diagrama de fase para sistema do Tipo II (LOVFALL, 2008) representação P-T.....	5
Figura 2.3. - Diagrama de fase para sistema do Tipo III (LOVFALL, 2008) representação P-T.....	5
Figura 2.4. – a. Diagrama de fase para sistemas do Tipo IV e a região delimitada de ocorrência de duas regiões trifásicas. b. <i>Zoom</i> na região delimitada da Figura 2.4.a. mostrando as ligações críticas entre os conjuntos de fases.....	6
Figura 2.5. – Diagrama de fase para sistema do Tipo V (LOVFALL, 2008). Representação P-T.....	7
Figura 2.6. Esquemas de metodologia para estudos de equilíbrio de fases pelo método dinâmico: a. Método dinâmico extrativo. b. Método dinâmico contínuo. (Adaptado de DORHN et al, 2012).....	10
Figura 2.7. Etapas envolvidas na metodologia estática sintética: a. Carregamento dos componentes, b. Mistura e estabelecimento do equilíbrio. c. Análise in-situ.....	11
Figura 2.8. Esquema de funcionamento de aparato segundo metodologia estática sintética visual. B1 – Válvula de regulação do cilindro, BR – Banho termostático, VU 1 – válvula de alimentação da bomba seringa, V Célula – Válvula de abertura da célula, área visual. V Pistão – Válvula de abertura da célula, área referente ao pistão. V célula alívio – Válvula de alívio da célula, V co2 alívio – válvula de alívio do pistão. V vácuo – entrada para tomada de vácuo, V co2 micrométrica – Válvula micrométrica de controle da taxa de saída do gás de pressurização. (MEHL, 2009).....	12
Figura 2.9. a: Amplitude de sinal para onda de ultrassom de uma fase líquida. b: Amplitude de sinal de ultrassom para ultrassom no equilíbrio líquido-vapor de mesma composição do registro anterior.....	14

Figura 2.10. a. Diagrama PV para expansão à composição constante. b. Diagrama Px determinado com sucessivos estudos com os diagramas PV. (adaptado de DOHRN, 2012).....	15
Figura 2.11. Resultados obtidos por Florusse et al (2004) para triglicerídeos de baixo peso molecular.....	21
Figura 2.12. Dados obtidos por Weber et al (1999). Comparação com os dados experimentais disponíveis nas temperaturas de 313, 333 e 353 K.....	22
Figura 2.13. Adaptada de Borch et al (1997). (°) Linhas de pontos críticos para o sistema de CO ₂ -tricaprilina; (◻) Linhas de transição para equilíbrio trifásico (l ₁ l ₂ g).....	23
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do aparato montado. a. Diagrama esquemático dos itens constituintes (discriminação no Apêndice A). b. Registro da disposição final do equipamento.....	25
Figura 3.2 – Sistema PVT Schlumberger instalado no CEPETRO/UNICAMP. a. Registro do equipamento instalado. b. Esquema de interligação dos equipamentos. (Adaptado de KIM, 2010).....	26
Figura 3.3. Outros aparatos PVT operáveis com metodologia estática sintética volumétrica. a. Aparato célula-bomba de deslocamento automático b. Patente EP1677100B1 para equipamento PVT célula-bomba manual. c. – Aparato célula-bomba manual TOP INDUSTRIES, França. Todos projetados para operação estática sintética volumétrica.....	27
Figura 3.4. Dimensão principal e desenho esquemático.....	28
Figura 3.5 – a. Conjunto de conexão. b. vista explosiva do pistão.	30
Figura 3.6 – a. Falha nos anéis de vedação (<i>o-ring</i>), sequencialmente de cima para baixo, descascado, extrudado e com mordeduras, Catálogo Parker 1997. b. Registro de falha de anel de FKM após o primeiro uso.....	31
Figura 3.7 – Vista explosiva da célula de alta pressão.....	32
Figura 3.8. - Esquema de montagem simplificado da bomba seringa.....	33
Figura 3.9. – Diagrama esquemático do sistema elétrico de registro, transmissão e indicação de pressão e temperatura.....	34
Figura 3.10. – Rotina experimental desenvolvida.....	37

Figura 3.11. Determinação da pressão de transição de fase por interpolação das regiões com diferentes compressibilidades. a. Polinômios de segundo grau. b. Retas ajustadas aos extremos dos dados coletados. c. Metodologia utilizada neste trabalho.....	40
Figura 4.1. Comparativo entre os dados da literatura e os obtidos neste trabalho. Legendas na Figura.....	42
Figura 4.2. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,339; b) 0,406; c) 0,504; d) 0,668. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◀) 80 °C; (▶) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de milho + CO ₂	43
Figura 4.3. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,750; b) 0,842; c) 0,911; Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◀) 80 °C; (▶) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de milho + CO ₂	46
Figura 4.4. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,307; b) 0,430; c) 0,588; d) 0,755. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◀) 80 °C; (▶) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de víscera + CO ₂	47
Figura 4.5. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,829; b) 0,940; c) 0,991; Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◀) 80 °C; (▶) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de víscera + CO ₂	48
Figura 4.6. – Comportamento de fases para os sistemas estudados. a. óleo de víscera de peixe + CO ₂ . b. óleo de milho + CO ₂	49
Figura 4.7. – Comportamento de fases dos sistemas estudados. Pressão vs Fração Mássica de dióxido de carbono. a. óleo de víscera de peixe + etanol + CO ₂ . b. óleo de milho + etanol + CO ₂	52
Figura 4.8. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,441; b) 0,578; c) 0,653; d) 0,731. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de víscera + Etanol + CO ₂	53
Figura 4.9. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,762; b) 0,803; c) 0,913; d) 0,952. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de víscera + Etanol + CO ₂	54
Figura 4.10. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO ₂ (m/m): a) 0,392; b) 0,515; c) 0,644; d) 0,772. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de milho + Etanol + CO ₂	55

Figura 4.11. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m):
a) 0,849; b) 0,930; c) 0,958; Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C;
Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar.
Sistema: Óleo de milho + Etanol + CO₂.....56

RESUMO

O objetivo desta dissertação foi montar um aparato experimental PVT hábil ao trabalho na obtenção de equilíbrio de fases em altas pressões e a determinação de metodologia eficiente. Testes de montagem no aparato foram realizados com o intuito de desenvolver a metodologia. Durante estes testes, dados do ponto de bolha do dióxido de carbono puro foram determinados em temperaturas de 25, 26, 27 e 28 °C e comparados com dados obtidos para equipamentos similares, fornecendo desvio médio de 0,4 Bar, 0,6 % relativo à medida, sendo da mesma ordem de grandeza em relação a equipamentos similares. Para testes de sistemas em que um componente líquido à pressão ambiente fosse introduzido nas análises de equilíbrio de fases o binário etanol-CO₂ foi analisado a 40 °C, e também comparado com dados da literatura. Os resultados obtidos nas etapas de análises preliminares mostraram que o sistema estava apto a desenvolver novos dados de equilíbrio de fases. Os estudos prosseguiram com o desenvolvimento da aplicação da metodologia para os sistemas de óleo de víscera de peixe + dióxido de carbono, óleo de víscera de peixe + etanol + dióxido de carbono, óleo de milho + dióxido de carbono e óleo de milho + etanol + dióxido de carbono nas temperaturas de 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 110 °C para os sistemas sem etanol e nas temperaturas de 40, 60, 80 e 110 °C, para os demais. Os diagramas de fases obtidos para todos os sistemas estudados foram do tipo IV de acordo com a classificação de Von Konynen e Scott, o que se assemelha ao encontrado na literatura de diagramas de fase para sistemas constituídos de triglicérides e dióxido de carbono, mostrando a capacidade de desenvolvimento de novos dados para o conjunto metodologia-aparato desenvolvido.

Palavras-chave: Diagramas de fase, dióxido de carbono, PVT, óleo de milho e óleo de víscera de peixe.

ABSTRACT

The aim of this work was to assemble an experimental apparatus PVT skilled labor in obtaining phase equilibria at high pressures and determining efficient methodology. Tests were performed mounting apparatus in order to develop methodology. During these tests, the data bubble point of pure carbon dioxide were determined at temperatures of 25, 26, 27 and 28 ° C and compared with data obtained for similar equipment, providing average deviation of 0.4 Bar, 0.6% on the extent being of the same order of magnitude compared to similar equipment. For testing systems in which one liquid component is introduced at ambient pressure in the analysis phase equilibrium torque was analyzed ethanol-CO₂ at 40 ° C, and also compared with the literature data. The results obtained in steps preliminary analyzes showed that the system was capable of developing new data phase equilibrium. The study continued with the application development methodology for systems of viscera from fish oil + carbon dioxide oil, fish viscera + carbon dioxide + ethanol, corn oil + carbon dioxide and corn oil + ethanol + carbon dioxide at temperatures of 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 110 ° C for systems without ethanol at temperatures of 40, 60, 80 and 110 ° C, for others. The phase diagrams obtained for all systems studied were of type IV according to the classification of Von Konynen and Scott, which is similar to that found in literature phase diagrams for systems consisting of triglycerides and carbon dioxide, showing the ability development of new data for the set-apparatus developed methodology.

Keywords: Phase diagrams, carbon dioxide, PVT oil, corn oil and the fish entrails.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

O conhecimento acerca do equilíbrio de fases em altas pressões é de grande importância para vários segmentos da indústria de processos químicos. Desde métodos avançados para recuperação de petróleo (*Enhanced Oil Recovery* – EOR) até processos não convencionais de produção de biodiesel, encapsulamento de materiais farmacêuticos e extração de componentes de interesse da indústria de alimentos. Cita-se a aplicação de tais conhecimentos no projeto de equipamentos de reação e separação na produção de biodiesel por métodos não convencionais, uso de solventes pressurizados para simplificação das etapas de pós-processamento, sem o conhecimento do comportamento de fases, não é possível o projeto otimizado de separadores dos produtos. (LAKE, 1986; ARAUJO et al, 2012; FAVARETO, 2006; DALMOLIN, 2013).

Para a obtenção de tais dados, vários métodos foram desenvolvidos nas últimas décadas. Estes podem ser classificados como métodos dinâmicos, estáticos ou de recirculação. Métodos dinâmicos, quando uma das fases possui movimento relativo a uma fase fixa, podendo ser subdividido entre métodos extrativos ou contínuos. Métodos estáticos são caracterizados por serem sistemas fechados e são classificados em analítico e sintético. Os métodos de recirculação são considerados por parte da literatura como sendo evolução dos métodos estáticos quanto ao processo de mistura.

A existência de diferentes metodologia para um mesmo fim deve-se à fatores como: custo operacional, adequação ao sistema estudado bem como o tipo de equilíbrio de fases envolvidos (DOHRN et al, 2010).

Devido ao grande número de sistemas pressurizados de interesse industrial, nem sempre é possível, com uma única metodologia, a adequada obtenção de grande parte dos dados experimentais de interesse. Fatores com custo de equipamento, adequação técnica e viabilidade operacional tornam o desenvolvimento de novas metodologias e aparatos fonte de novos estudos na área de equilíbrio de fases, que justifica os esforços encontrados neste trabalho.

1.2. Objetivo Geral:

Devido à necessidade de metodologias eficientes na obtenção de dados de equilíbrio de fases o objetivo geral deste trabalho é montar um aparato PVT (pressão, volume e temperatura) seguindo metodologia estática-sintética com transição de fase e desenvolver uma metodologia de operação para o mesmo.

1.3. Objetivos Específicos:

- Realizar testes de construção do aparato PVT, operando através de metodologia estática sintética volumétrica;
- Realizar testes de metodologia a ser desenvolvida;
- Levantar dados de equilíbrio de fase para os sistemas:
 - Óleo de víscera de peixe + CO₂;
 - Óleo de víscera de peixe + Álcool Etílico + CO₂;
 - Óleo de milho + CO₂;
 - Óleo de milho + Álcool etílico + CO₂;

2. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Tipos de Equilíbrio: classificação de Van Konynenburg e Scott

Von Konynenburg e Scott (1980) desenvolveram classificação para sistemas binários de acordo com a complexidade dos diagramas de equilíbrio. Esta classificação ordena os sistemas em seis tipos de diagramas de fases, podendo ser denominados como Tipo I, II, III, IV, V e VI.

Outras variantes dessa classificação surgiram na literatura com o desenvolvimento de procedimentos experimental e a ampliação dos dados disponíveis na literatura, mas neste trabalho, foca-se apenas nos tipos iniciais de equilíbrio desenvolvidos por Von Konynenburg e Scott por se mostrarem suficientemente abrangentes, e possuírem confirmação experimental de sua existência, enquanto para as demais modificações da classificação dos diagramas de fases são obtidas através de diagramas desenvolvidos com o uso de equações de estado.

Para as linhas apresentadas nas figuras a seguir, l_1 e l_2 representam duas fases líquidas distintas. Utiliza-se l_1l_2g para a indicação de equilíbrio trifásico, enquanto que $l=g$ representa o ponto crítico das transições do tipo $l-g$. De maneira similar, $l_1=l_2$ é utilizado para representar a curva que seja caracterizada pelo equilíbrio de duas fases líquidas coexistentes. O conjunto de pontos simbolizado por $l_1=l_2+g$ são pontos onde pontos críticos da transição l_1-l_2 é atingida mas permanece em equilíbrio com uma fase vapor. Quando a representação é feita por $l_1=g+l_2$, indica-se que pontos onde foi alcançada a criticidade para as transições l_1-g estão em equilíbrio com uma fase líquida distinta, l_2 .

Na descrição gráfica utilizada por Lovfall (2008), os diagramas característicos para cada tipo na classificação foram obtidos via equação de estado de Van Der Waals com todas as suas considerações, representando apenas as fases fluidas envolvidas.

TIPO I: Ocorre quando os componentes constituintes do sistema são fluidos de natureza química similar e propriedades críticas da mesma ordem de grandeza (DALMOLIN 2013). Segundo Prausnitz et al (1999) apenas seletos sistemas que envolvam substâncias apolares apresentam-se como sistemas do Tipo I.

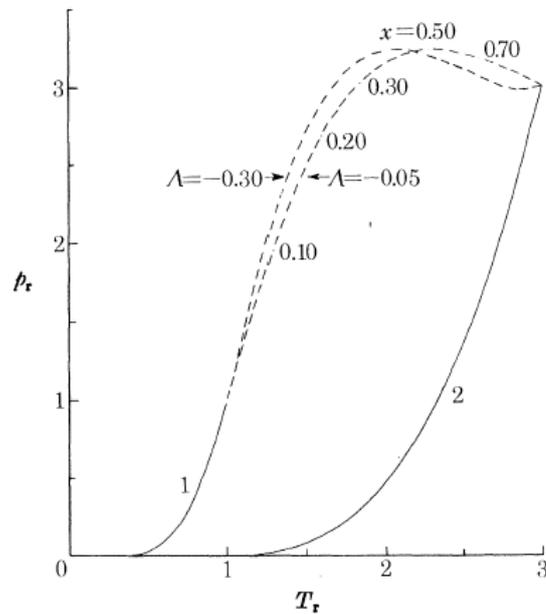


Figura 2.1. – Diagrama de fase para sistema do Tipo I (LOVFALL, 2008), representação P-T.

Na Figura 2.1 pode-se observar as linhas de equilíbrio para os componentes puros, 1 e 2, e as linhas tracejadas marcando dois diferentes tipos de linhas críticas. A característica fundamental para o sistema do Tipo I é a presença de única linha crítica que liga os pontos críticos de substâncias puras, finais das curvas 1 e 2.

TIPO II: Diagramas de maior complexidade em relação ao sistema do tipo I, é caracterizado pela presença de duas linhas críticas, que ligam os pontos críticos de componentes puros entre si e ligam o UCEP (ultimate critical end point – Ponto crítico superior terminal) ao ponto crítico de uma mistura entre os componentes 1 e 2. Sistemas com este tipo de comportamento apresentam, adicionalmente, imiscibilidade do tipo líquido-líquido em pressão inferior à pressão de vapor do componente mais voátil.

A Figura 2.2. ilustra este comportamento representando a imiscibilidade LL como a linha de coexistência l_1l_2g . As linhas pontilhadas são as duas linhas críticas pertinentes ao sistema.

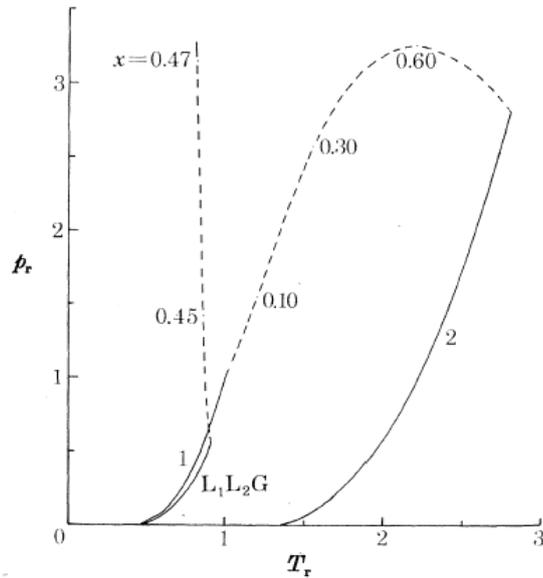


Figura 2.2. – Diagrama de fase para sistema do Tipo II (LOVFALL, 2008) representação P-T.

TIPO III: Similarmente ao Tipo II, apresenta duas linhas críticas, apresentadas na Figura 2.3 como as linhas pontilhadas, que ligam o ponto crítico do componente 1 ao ponto crítico de uma mistura binária e o UCEP ao ponto crítico do componente 2. Outra característica compartilhada por esses tipos de diagramas é a imiscibilidade líquido-líquido que gera a região delimitada pela curva l_1l_2g .

O Tipo III difere do Tipo II, pois não apresenta a ligação crítica entre os componentes puros e pela ocorrência da imiscibilidade líquido-líquido em pressões e temperaturas maiores que aquelas visualizadas para o componente mais volátil.

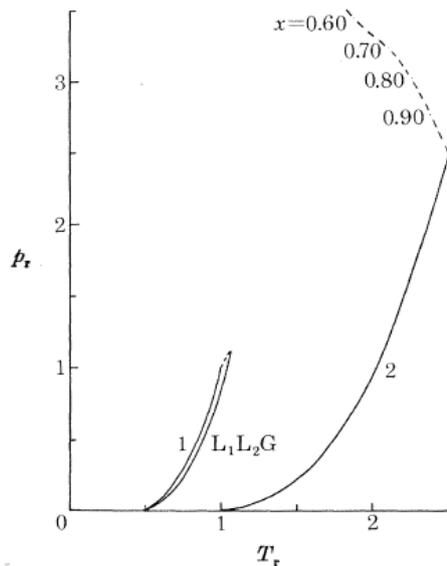


Figura 2.3. - Diagrama de fase para sistema do Tipo III (LOVFALL, 2008) representação P-T.

TIPO IV: Apresentam três linhas de pontos críticos, conforme indicado por linhas tracejadas nas Figuras 2.4.a e 2.4.b. Essas linhas críticas fazem a ligação de envelope de fase entre o componente puro mais volátil e o UCEP, entre o LCEP (lower critical end point – Ponto inferior crítico terminal) e o componente menos volátil e, por fim, conectam uma mistura binária à um segundo UCEP, de temperatura mais baixa que o primeiro.

Nos sistemas caracterizados por este tipo de diagrama, podem ser identificadas duas regiões de imiscibilidade líquido-líquido e, em decorrência das linhas críticas apresentadas, três tipos de transição de fases, líquido para líquido+vapor, líquido-vapor para líquido-líquido-vapor e líquido-líquido para líquido-vapor.

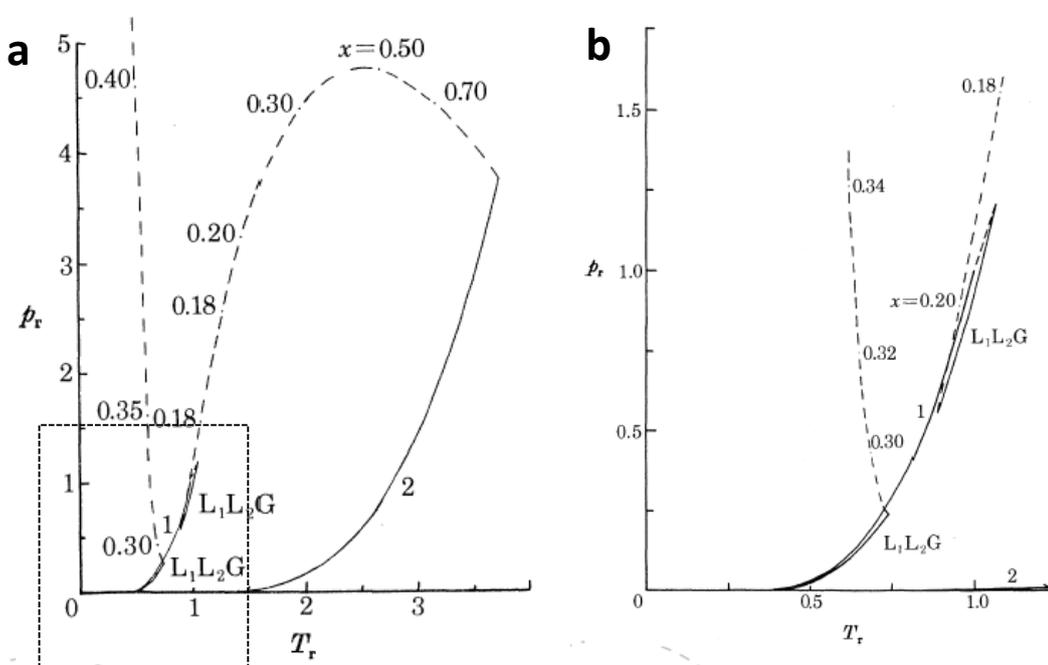


Figura 2.4. – a. Diagrama de fase para sistemas do Tipo IV e a região delimitada de ocorrência de duas regiões trifásicas. b. Zoom na região delimitada da Figura 2.4.a. mostrando as ligações críticas entre os conjuntos de fases.

TIPO V: Diagramas de fases pertencentes a este tipo na classificação apresentada são diagramas de fase do Tipo IV que possuem LCEP oculto pela ocorrência de uma fase sólida. A Figura 2.5 mostra o equilíbrio de fases existente entre as fases fluidas para um sistema do tipo V. Observa-se a ocorrência das mesmas transições de fase presentes no tipo IV com a exceção do desaparecimento de uma das duas regiões trifásicas apresentadas naquele tipo de diagrama.

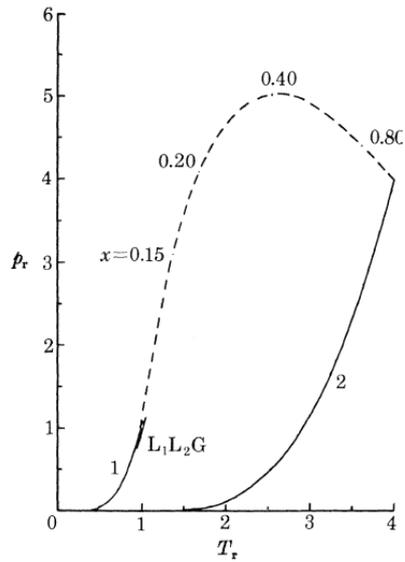


Figura 2.5. – Diagrama de fase para sistema do Tipo V (LOVFALL, 2008).
Representação P-T.

TIPO VI: Diagramas do tipo VI são encontrados em misturas onde as moléculas dos constituintes possuem fortes ligações intermoleculares, como ligações de hidrogênio. Sistemas aquosos são os mais frequentemente encontrados nesta classificação por esse motivo.

Podem ser encontradas duas linhas críticas neste tipo de diagrama, uma conectando UCEP e LCEP e a segunda conecta os pontos críticos de componentes puros. Com a conexão de UCEP e LCEP, pode-se observar um domo de equilíbrio llg de baixa temperatura.

2.2. Métodos experimentais de determinação de equilíbrio de fases

O problema central da determinação do equilíbrio de fases é a quantificação de variáveis intensivas, variáveis que dependem não só das condições processo/operação, por exemplo, pressão, temperatura e volume, como também de propriedades intrínsecas à fase correlacionada. Variáveis intensivas como densidade, composição, índice de refração, dentre outras, são propriedades de fases que são utilizadas como fonte de medida para o estudo do equilíbrio de fases (NDIAYE, 2004).

A partir da necessidade da determinação dessas propriedades, surgem diversas metodologias que podem ser aplicadas ao estudo de equilíbrio de fases. Estas metodologias podem ser classificadas de acordo com a classificação presente nos trabalhos de Dariva (2000), Farvareto (2006), Dohrn et al (2012) e Dalmolin (2013):

- I. Métodos Dinâmicos.
 - a. Extrativo
 - b. Contínuo
- II. Métodos Estáticos.
 - a. Analítico
 - b. Sintético
- III. Métodos com recirculação.

A diferença entre os grupos de métodos se dá em função do tipo de movimentação que as fases a se encontrarem em equilíbrio possuem entre si.

Nos métodos dinâmicos, pelo menos uma das fases está sujeita a um deslocamento em relação à outra e ao sistema, ou seja, pelo menos uma das fases entra e sai do sistema.

Nos métodos estáticos, ao contrário do que ocorre nos métodos dinâmicos, o sistema é fechado e a movimentação existente entre as fases é para a mistura do sistema para o alcance do equilíbrio mais rapidamente.

Métodos com recirculação surgiram como melhorias dos métodos estáticos quanto ao processo de mistura das fases em coexistência, mas devido a saída e entrada de correntes do sistema, mesmo que o sistema completo possa ser considerado

fechado, certos autores na literatura dividem opiniões sobre a classificação como dinâmicos ou estáticos. Devido às peculiaridades desses sistemas de estudos de equilíbrio de fases, prefere-se defini-lo como outra metodologia de equilíbrio de fases. A seguir, maiores detalhes de cada sistema podem ser observados, bem como suas vantagens e desvantagens quanto ao custo, adequação às propriedades físico-químicas de sistemas e operação segundo cada metodologia.

2.2.1. Métodos dinâmicos

Os métodos dinâmicos podem se diferenciar em dois subgrupos, a saber: extrativo e contínuo. A diferença entre estes subgrupos se dá devido a diferentes formas de contato com as fases em fluxo.

Na metodologia extrativa, a fase condensada deve permanecer em uma célula de equilíbrio enquanto a fase gasosa deve fluir pela célula de forma que, durante o tempo de residência na célula as concentrações da fase gasosa na fase líquida e da fase líquida na gasosa alcancem em equilíbrio (BRUNNER, 1994). Normalmente, estes métodos possuem aparatos que podem ser divididos em condicionamento da fase gasosa, equilíbrio e análise de fases, a Figura 2.6.a. mostra um esquema típico de montagem para esta metodologia.

O método dinâmico contínuo é aquele em que ambas as fases, condensada e gasosa, possuem fluxo em relação à célula de equilíbrio. Novamente, o tempo de residência para que o contato provocado pelo processo de mistura deve ser tal que as fases possam entrar em equilíbrio, seguindo para a etapa de separação e posterior amostragem/análise dos componentes envolvidos. Detalhes do esquema de processo para este tipo de metodologia podem ser vistos na Figura 2.6.b.

Outras classificações são dadas à estas subclassificações do método dinâmico. Dohrn et al (2012) nomeia o método dinâmico extrativo como semi-fluxo contínuo, enquanto que ao método dinâmico contínuo é chamado de método dinâmico de fluxo contínuo.

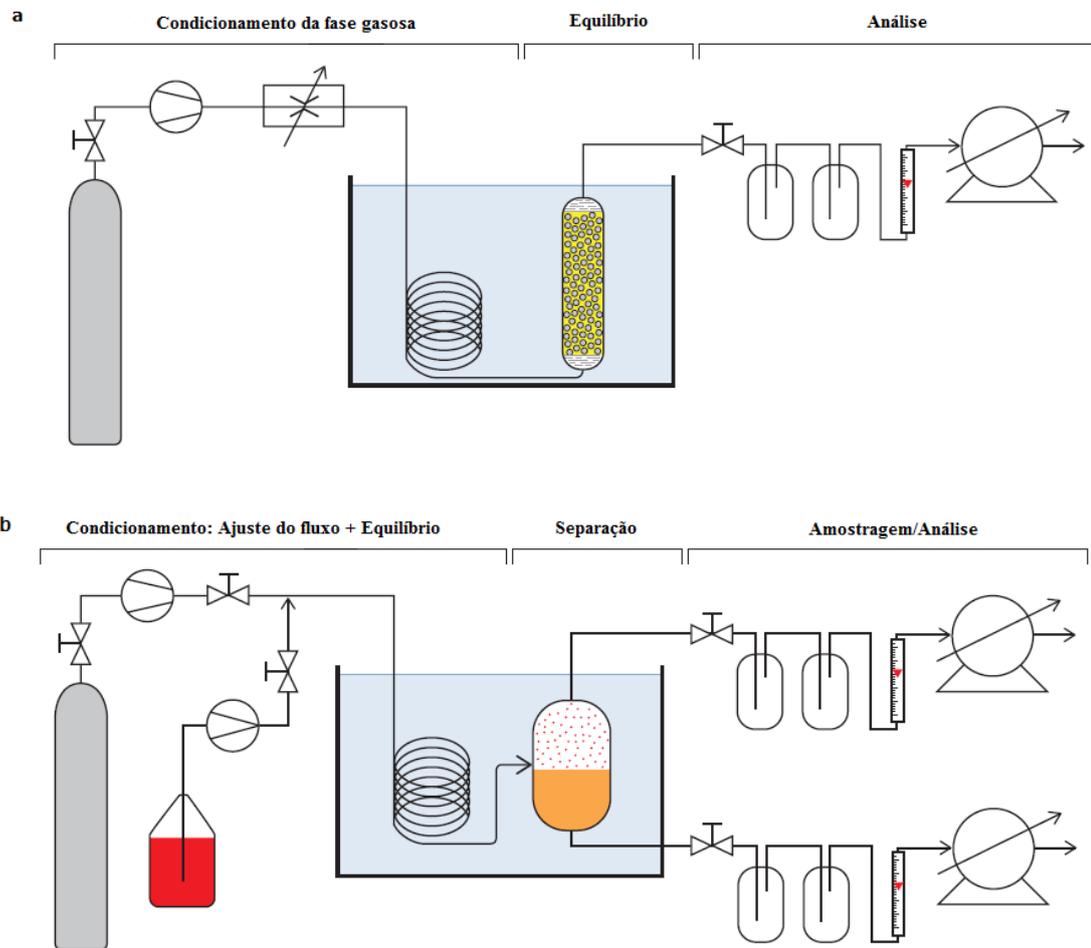


Figura 2.6. Esquemas de metodologia para estudos de equilíbrio de fases pelo método dinâmico: **a.** Método dinâmico extrativo. **b.** Método dinâmico contínuo. (Adaptado de DORHN et al, 2012).

Segundo Brunner (1994), estes métodos podem ser melhor aplicados para determinação de baixas concentrações em fases gasosas. Os fatores limitantes da técnica é a acumulação do soluto a ser analisado depois da célula de equilíbrio, bem como, o cuidado a ser tomado para a garantia do bom desenvolvimento da etapa de equilíbrio. A vantagem apresentada pela metodologia é a rapidez de obtenção de dados experimentais.

De maneira geral, os métodos dinâmicos são melhor aplicados em sistemas binários, já que, se um sistema multicomponente encontra-se em estudo, as variações da fase líquida estacionária (método extrativo) ou da fase líquida presente na etapa de separação (método contínuo) e da fase gasosa devem ser levadas em conta.

2.2.2. Métodos estáticos

Diferentemente dos métodos dinâmicos, os métodos estáticos são metodologias que operam com a célula de equilíbrio de fases como um sistema fechado durante o estabelecimento do equilíbrio de fases. Esses métodos podem ser classificados como analítico ou sintético.

2.2.2.1. Métodos Estáticos Sintéticos

O método estático sintético consiste em três ou duas etapas dependendo da disponibilidade, ou não, de técnica analítica não intrusiva. As etapas envolvidas, geralmente, são: carregamento dos componentes, Figura 2.7.a, mistura e estabelecimento do equilíbrio, Figura 2.7.b e análise, Figura 2.7.c.

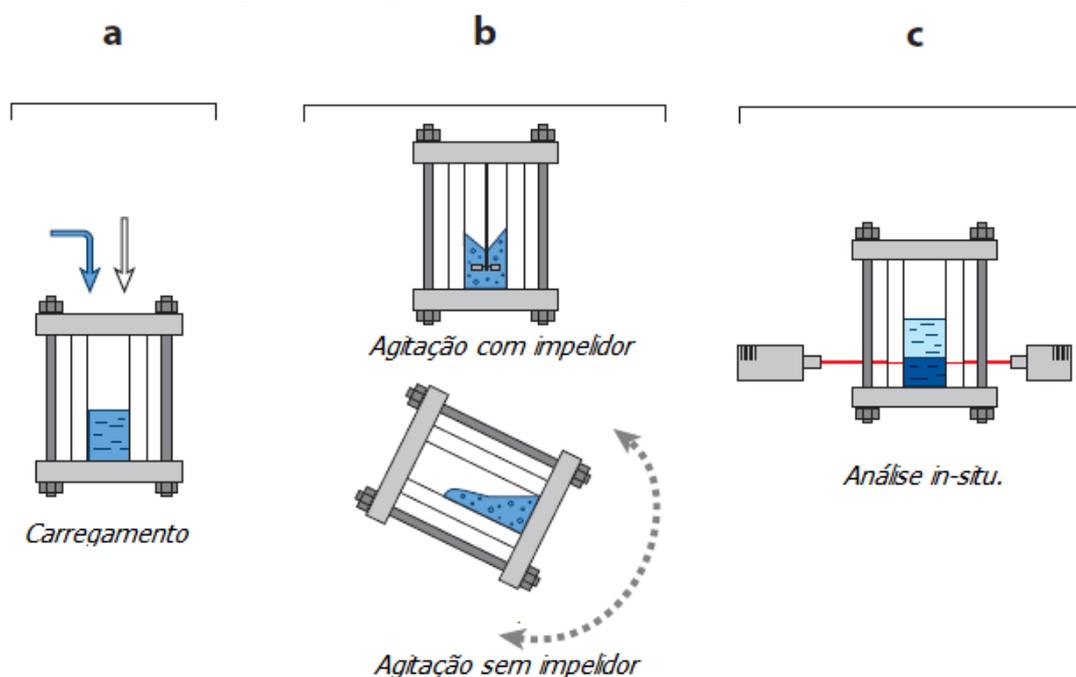


Figura 2.7. Etapas envolvidas na metodologia estática sintética: **a.** Carregamento dos componentes, **b.** Mistura e estabelecimento do equilíbrio. **c.** Análise in-situ.

As diferentes técnicas in-situ de análise para esta metodologia acabam modificando características fundamentais relacionadas a técnica e merecem ser detalhadas nos tópicos a seguir.

2.2.2.1.1. Determinação Visual.

Nesta forma de detecção de equilíbrio de fases, o sistema é carregado na célula, o tempo necessário para a mistura e equilíbrio do sistema é imposto, seguindo-se para a análise visual das fases. O sistema de alívio da pressão é acionado e mudanças nas fases são visualmente determinadas para o estabelecimento de dados tipo P-T-x. Onde somente a composição global do sistema é conhecida, durante a etapa de carregamento. A Figura 2.8 mostra o diagrama esquemático desta técnica.

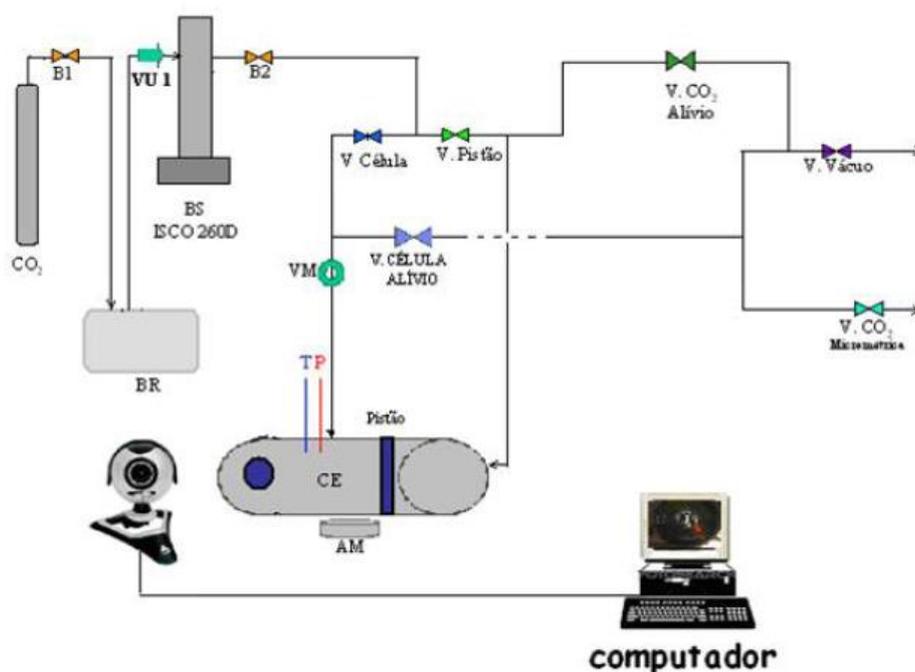


Figura 2.8. Esquema de funcionamento de aparato segundo metodologia estática sintética visual. B1 – Válvula de regulação do cilindro, BR – Banho termostático, VU 1 – válvula de alimentação da bomba seringa, V Célula – Valvula de abertura da célula, área visual. V Pistão – Válvula de abertura da célula, área referente ao pistão. V célula alívio – Válvula de alívio da célula, V co2 alívio – válvula de alívio do pistão. V vácuo – entrada para tomada de vácuo, V co2 micrométrica – Válvula micrométrica de controle da taxa de saída do gás de pressurização. (MEHL, 2009).

A metodologia de determinação visual, apesar de ser muito prática, necessita que a célula de alta pressão possua projeto específico, que permita adicionar visores de

safira à célula de forma que uma fonte de luz possa ser utilizada para iluminação do conteúdo sob pressão.

Autores relacionam problemas em relação à incerteza associada à medida, devido à dependência do operador para a obtenção dos dados experimentais. Para mitigar esse problema, a maioria dos trabalhos que fazem uso desta técnica experimental associa o valor medido de pressão para uma dada transição de fase e correlacionam com o desvio padrão relacionado com medidas em triplicatas.

A integração de uma câmera e computador ao sistema ajuda na detecção das fases, permitindo melhor identificação da pressão de transição para um determinado sistema.

2.2.2.1.2. Determinação Acústica

Seguindo método similar ao descrito para determinação visual de equilíbrio de fases, a metodologia estática sintética acústica utiliza o princípio da variação da velocidade do som devido a mudanças de fase em um sistema. Uma das metodologias disponíveis na literatura (MEHL, 2009) associa a atenuação de um sinal de ultrassom com a mudança de fase na transição líquido-vapor.

Devido a forte relação existente entre a densidade e a velocidade do som, quando dois transdutores de ultrassom são dispostos em uma célula de alta pressão, de forma que o conteúdo seja atravessado pela linha de comunicação dos transdutores, quaisquer mudanças de densidade do conteúdo da célula serão responsáveis pela mudança na velocidade do som e alteração da amplitude da onda mecânica que atravessa esta célula. A Figura 2.9 mostra a diferença de amplitude de ultrassom para duas fases de distintas de mesma composição.

Embora possibilite maior precisão na detecção das pressões de transição, caso sejam correlacionada a amplitude da onda que atravessa a célula com a pressão para um dado instante, a necessidade de equipamento de ultrassom, placa digitalizadora para emissão de sinais e osciloscópio para acompanhamento da atenuação da

amplitude da onda torna a aquisição de dados mais dispendiosa que a do procedimento visual.

Outro problema relacionado à esse tipo de medida é que, segundo dados da literatura (SILVA, 2011), quando o sistema estudado chega nas condições próximas ao do seu ponto crítico, a atenuação da amplitude do ultrassom começa a se tornar imperceptível, fazendo com que a transição de fase torne-se indetectável por este método. Isso ocorre, provavelmente devido a característica da proximidade do ponto crítico, a ocorrência da similaridade das propriedades da fase líquida e vapor.

Dados obtidos utilizando esta metodologia são, semelhantemente ao método visual, dados P-T-x.

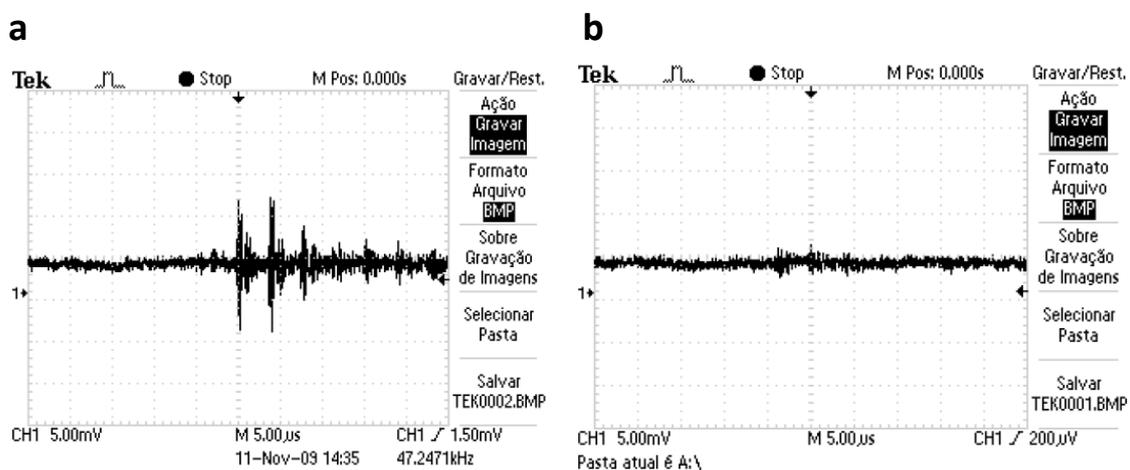


Figura 2.9. a: Amplitude de sinal para onda de ultrassom de uma fase líquida. **b:** Amplitude de sinal de ultrassom para ultrassom no equilíbrio líquido-vapor de mesma composição do registro anterior.

2.2.2.1.3. Determinação volumétrica.

Semelhantemente aos métodos acústico e visual, que utilizam uma propriedade física que varia com mudanças de fase, a determinação volumétrica utiliza a compressibilidade na determinação de dados P-T-x.

Segundo Brunner (1994), em intervalos de pequenas variações de volume, a pressão para sistemas fluidos, monofásicos ou multifásicos, varia linearmente, mas

possui diferentes inclinações (coeficientes de compressibilidade). A percepção da variação desta inclinação em curvas de Pressão vs. Volume pode revelar a pressão de transição de fase associada. Para sistemas binários, esse ponto de transição também é o ponto de fases em equilíbrio, em sistemas com mais de dois componentes, os dados coletados segundo esta metodologia são os dados de envelope de fases.

A Figura 2.10. Mostra parte do procedimento para determinação do ponto de transição de fase pelo método volumétrico. Com a aproximação do ponto de transição, a mudança de inclinação das curvas de fases diferentes não ocorre, geralmente, de forma abrupta, onde a detecção da mudança torna-se trivial, o que é geralmente visto é uma transição suave entre os dados de forma que para a determinação do ponto de transição é necessário extrapolar as curvas ajustadas para as diferentes fases, o ponto de encontro dessas curvas é equivalente à pressão de transição.

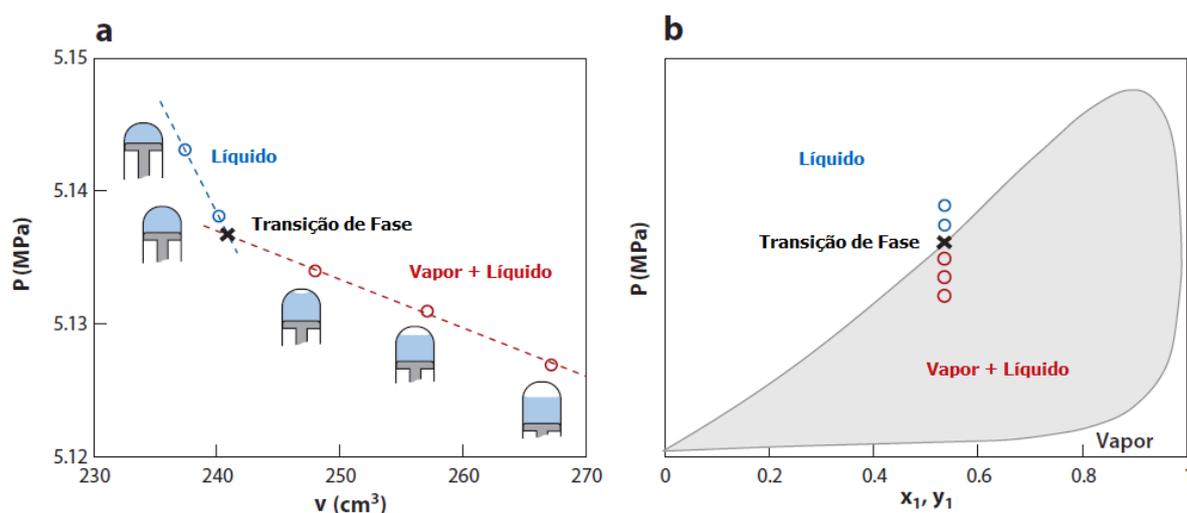


Figura 2.10. a. Diagrama PV para expansão à composição constante. b. Diagrama Px determinado com sucessivos estudos com os diagramas PV. (adaptado de DOHRN, 2012).

O problema relacionado a esta técnica, é similar ao problema encontrado nas determinações acústicas, e permeia a todas as técnicas que utilizem propriedades físicas que ao se aproximarem do ponto crítico tornem-se semelhantes. Nestas condições, as diferenças de inclinações tornam-se muito similares para as duas retas ajustadas.

Em relação ao método de ajuste de retas, a dificuldade é de se encontrar uma metodologia fenomenológica que consiga determinar com aspectos termodinâmicos o

grau do polinômio a ser ajustado e quais regiões dos dados PV deve ser utilizada para estes ajustes.

A principal vantagem desta metodologia é a possibilidade do uso de célula sem visores, o que, para operações em altas pressões torna-se uma vantagem em relação a segurança, sendo necessário apenas uma bomba manual de taxa de descolamento volumétrico constante durante o percurso de seu fuso.

Caso esteja disponível uma bomba manual que possibilite a medição do volume deslocado para o pistão, dados de densidade podem ser obtidos simultaneamente aos de equilíbrio de fases.

2.2.2.1.4. Métodos avançados de determinação

Nestes métodos não intrusivos, equipamentos robustos e de alto custo estão envolvidos. Dois métodos se destacam dos demais, determinação espectroscópica e gravimétrica. Outras metodologias são baseadas em princípios patenteados e de difícil informação acerca do funcionamento, um dos poucos de conhecimento acadêmico é o uso de microbalança de cristal de quartzo.

A espectroscopia baseia-se no comportamento quantitativo de sistemas em relação a emissões de raios ou feixes luminosos (H NMR, ATR-IR, SAXS, dentre outros) para a quantificação de elementos. São muito utilizados em sistemas reacionais e são análises rápidas, depois de obtidas curvas de calibração, que geralmente são muito dispendiosas.

Métodos gravimétricos utilizam-se, geralmente, de balanças eletromagnéticas, para determinações de equilíbrio de fases de sistemas que possuam uma fase não volátil (e.g, polímero ou líquido iônico). Determinações simultâneas de dados de equilíbrio e densidade podem ocorrer neste tipo de equipamento, que possui alto custo e problemas relacionados ao empuxo na determinação gravimétrica. Outro problema relacionado a este procedimento é a baixa difusividade inerente dos compostos não voláteis como polímeros e líquidos iônicos, o que torna o tempo de análise extremamente alto.

Técnicas com a de microbalança de cristal de quartzo se destacam por serem de uso extremamente específico e possuírem alta sensibilidade, o que faz com que a

análise seja rápida, devido ao baixo tempo para se atingir o equilíbrio pelo uso de pequenas amostras. As desvantagens para este procedimento se referem às condições de corrente elétrica necessárias para operação do equipamento e a influência de ruídos externos durante a operação, que devem ser controladas para que haja confiabilidade na determinação de dados de equilíbrio de fases.

2.2.2.2. Métodos estáticos analíticos

Mesmo que, para a remoção de amostras do sistema, células de equilíbrio de fases que operem segundo métodos estáticos analíticos devem permanecer fechadas durante o estabelecimento do equilíbrio de fases. Esta característica é que faz com que essa metodologia seja classificada como uma categoria de método estático.

De acordo com Brunner (1994) três características principais devem ser destacadas nas aplicações da metodologia estática sintética:

Remoção de pequenas alíquotas de amostras. Deve ser respeitado a quantidade relativa ao interior da célula na decisão do tamanho das amostras a serem coletadas, esta determinação é dependente principalmente da técnica analítica a ser utilizada na análise dos componentes.

Garantia da limpeza de linhas, válvulas e cilindros de amostra. Devido ao tamanho reduzido das amostras geralmente coletadas nessa metodologia, quaisquer impurezas presentes nas linhas de amostragem, válvula e cilindros de amostra podem interferir nos resultados obtidos, fazendo com que a limpeza de tubulações seja um aspecto crucial na determinação de dados de equilíbrio.

Queda de pressão durante a amostragem. De acordo com o autor, a queda de pressão durante a amostragem não deve exceder 2 % do valor em que os dados de equilíbrio estão sendo gerados. Este valor eurístico é baseado em resultados obtidos tomando-se seis amostras (triplicata para cada fase) de um dado sistema e percebendo alterações estatísticas de ordem superior à precisão do experimento.

A vantagem apresentada neste método é a possibilidade de obtenção de dados P-T-x-y e de dados de solubilidade. A principal desvantagem deste sistema está no

fato que a confiabilidade dos dados ou está intimamente correlacionada com a habilidade do operador ou à equipamentos de alto custo para operações automatizadas.

2.2.3. Métodos de recirculação

Desenvolvido como aprimoramento das metodologias estáticas, quanto ao grau de mistura no interior da célula, os métodos de recirculação são caracterizados por possuírem *loops* externos para as fases estudadas. Com o auxílio de bombas de recirculação, a fase leve é retirada da célula e injetada de forma que haja contato com a fase pesada, a fase pesada é similarmente posta em contato com a fase leve.

As principais vantagens da metodologia que utiliza a recirculação é a redução do tempo para que seja alcançado o equilíbrio e a segurança no processo de montagem. Uma vez que as fases são colocadas em contato íntimo de forma que análises podem ser feitas nas correntes de recirculação, o equilíbrio no interior da célula é melhor conservado.

A desvantagem que pode ser relatada neste método ser refere ao custo total da unidade e na complexidade da operação/montagem do aparato.

2.3. Comportamento de fases: dióxido de carbono e triglicerídeos.

No trabalho desenvolvido por Perko et al. (2012), foi utilizado um aparato analítico sob condições de pressão e temperatura constantes, e quantificação por cromatografia, para determinação do equilíbrio de fases de dióxido de carbono e dois triglicerídeos, triestearato e trioleato. Em toda a faixa de composição estudada pelos autores foram encontradas duas fases em equilíbrio, uma rica em dióxido de carbono e outra no triglicerídeo estudado. Segundo Perko et al. (2012), a solubilidade do dióxido de carbono aumenta com o aumento da temperatura para a condição de pressão constante.

Yokozeke et al. (2011) utiliza metodologia analítica gravimétrica, sem amostragem, na determinação de dados de equilíbrio pseudo-binário de óleo de oliva de dióxido de carbono. O tipo de equilíbrio encontrado nas condições estudadas pelos autores foi equilíbrio líquido-vapor.

Hong et al. (2010) faz uso do método analítico com amostragem em uma célula com recirculação para obtenção dos dados de equilíbrio entre óleo de palma e dióxido de carbono. As fases encontradas pelos autores foram duas, rica em triglicerídeo, fase inferior, e fase superior rica em dióxido de carbono supercrítico.

Hegel et al. (2009) fez medidas de equilíbrio de fases entre dióxido de carbono e triacetina através de metodologia analítica para comportamento de fases em altas pressões. O autor afirma que para o sistema estudado existe completa miscibilidade entre o CO₂ e o triglicerídeo leve.

Hegel et al. (2006) desenvolveu estudos de equilíbrio de fases para sistemas de óleo vegetal (óleo de palma) e dióxido de carbono. Imiscibilidade entre duas fases líquidas foram encontradas pelo autor em temperaturas próximas à temperatura crítica do dióxido de carbono, a região de imiscibilidade permaneceria sobre a faixa de composição de 0,5 – 0,9 (m/m) de CO₂ mesmo em altas pressões (30 MPa). A metodologia em alta pressão utilizada é a estática com a remoção de amostras.

A Tabela 2.1 mostra trabalhos presentes na literatura com dados de equilíbrio de fases de dióxido de carbono e triglicerídeos, tanto puros quanto presentes em misturas, tais como óleos vegetais.

Tabela 2.1 – Estudos na literatura envolvendo sistemas de CO₂ + Triglicerídeos.

Dióxido de carbono +	Faixa de pressão estudada (MPa)	Faixa de temperatura estudada (K)	Referência
Triestearina	2-42	333-363	Perko et al. (2012)
Trioleína	2-42	333-363	Perko et al. (2012)
Óleo de Oliva	0,02-2	298-323	Yokozeki et al. (2011)
Óleo de palma	9-34	353-373	Hong et al. (2010)
Óleo de palma	9-34	353-373	Hong et al. (2010)
Triacetina	3-9	293-323	Hegel et al. (2009)
Óleo de Palma	5-35	340-370	Hegel et al. (2006)
Óleo de Soja	4-26	313-343	Ndiaye et al. (2006)
Óleo de Mamona	2-26	308-343	Ndiaye et al. (2006)
Tributirina	3-14	278-368	Florusse et al. (2004)
Tricaprina	4-14	278-368	Florusse et al. (2004)
Tricaprilina	5-14	278-368	Florusse et al. (2004)
Triestearina	20-50	333-353	Weber et al. (1999)
Trioleína	20-50	333-353	Weber et al. (1999)
Tripalmitina	20-50	333-353	Weber et al. (1999)
Óleo de palma	20-35	343	Stoldt e Brunner. (1998)
Tricaprilina	5-32	313-393	Borch et al. (1997)
Trilaurina	10-31	333-353	Barath et al. (1993)
Tripalmitina	5-24	353	Barath et al. (1993)
Trioleína	15-31	313-353	Barath et al. (1992)
Óleo de palma	6-32	313-353	Barath et al. (1992)
Tricaprilina	5-25	313-353	Barath et al. (1992)
Óleo de palma	20,8	323-353	Mathias et al. (1986)

Ndiaye et al. (2006) estuda o equilíbrio de fases entre óleo de soja e dióxido de carbono e óleo de mamona e dióxido de carbono através de metodologia sintética visual com transição de fase. Os resultados do trabalho mostram que os sistemas estudados possuem pressão mínima em temperaturas próximas à temperatura crítica do solvente, no caso dióxido de carbono, e que a pressão de transição de fase é sensível à concentração de CO₂.

Florusse et al (2004) , realizou estudo comparativo de três diferentes triglicérides puros de baixa massa molecular, tributirina, tricaproína e tricapriline, com faixas de pressão em torno de 3 a 14 MPa e temperaturas na faixa de 278 a 368 K. Os resultado de Florusse mostram que a possível classificação quanto ao tipo de equilíbrio de fases encontrado é do tipo IV segundo os critérios de Von Konynenburg e Scott (1980). A Figura 2.11. mostra os diagramas P-x segundo o autor para os sistemas estudados em diversas temperaturas.

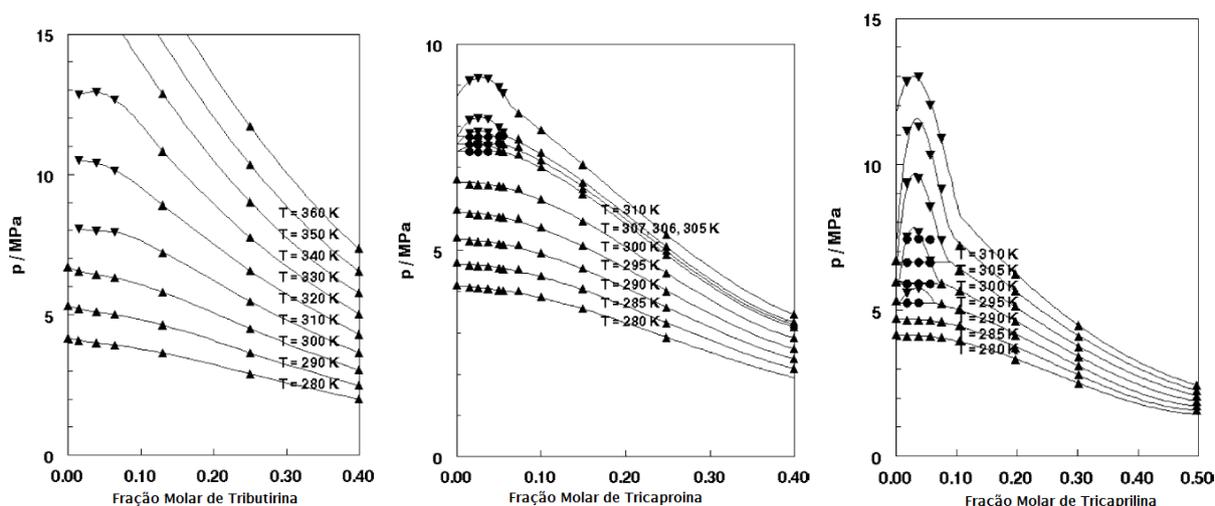


Figura 2.11. Resultados obtidos por Florusse et al (2004) para triglicérides de baixo peso molecular.

O autor afirma ter localizado regiões de transição onde três fases puderam ser encontradas (l_1l_2g) para os sistemas de CO₂ + tricapriline e CO₂ + tricaproína. Para esses sistemas o ponto crítico é do tipo $l_1 + l_2 = g$. Nos estudos de Florusse et al (2004), um aparato de cailletet foi utilizado no desenvolvimento experimental, equipamento que opera segundo o método sintético de obtenção de equilíbrio de fases.

Weber et al (1999) utiliza aparato que opera segundo método estático analítico e sob a faixa de pressão de 20 – 50 MPa, com temperaturas entre 333-353. Os sistemas estudados pelo autor, tripalmitina, trioleína e triestearina, foram comparados com os dados da literatura disponíveis para o autor. A comparação dos dados referentes ao sistema CO₂ - tripalmitina é apresentada na Figura 2.12.

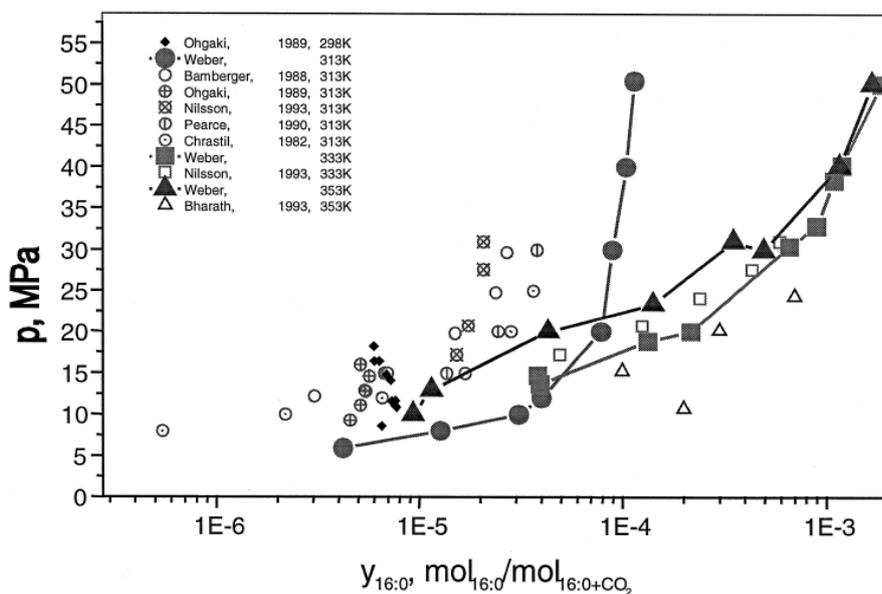


Figura 2.12. Dados obtidos por Weber et al (1999). Comparação com os dados experimentais disponíveis nas temperaturas de 313, 333 e 353 K.

Observa-se pelos resultados do autor que existe grande variação entre os dados obtidos e os disponíveis na literatura, podendo ser fonte das diferenças nos métodos experimentais utilizados pelos diversos autores.

Stold e Brunner (1998) obtiveram resultados para a mistura de triglicérides obtida com o óleo de palma, através de aparato experimental operando segundo metodologia estática analítica, o objetivo principal do autor é levantar base dados para a análise de partição de compostos como tocoferóis e carotenoides para processos de recuperação dos mesmos.

Borch et al (1997), também estuda o equilíbrio de fases entre dióxido de carbono e tricaprilina, utilizando para tanto aparato D.B. Robinson Design Manufacturing Ltda, Alberta, Canadá. O sistema opera com volume variável controlado através de pistão físico e bomba de deslocamento. A metodologia para obtenção de dados de equilíbrio segue esquema estático analítico com determinações visuais dos diferentes estágios de

transição e quantificação cromatográfica. Destaca-se do trabalho do autor a determinação de pontos críticos para os sistemas de duas fases e a continuidade dos estudos até a localização dos pontos de coexistência de três fases, mostrado na Figura 2.13.

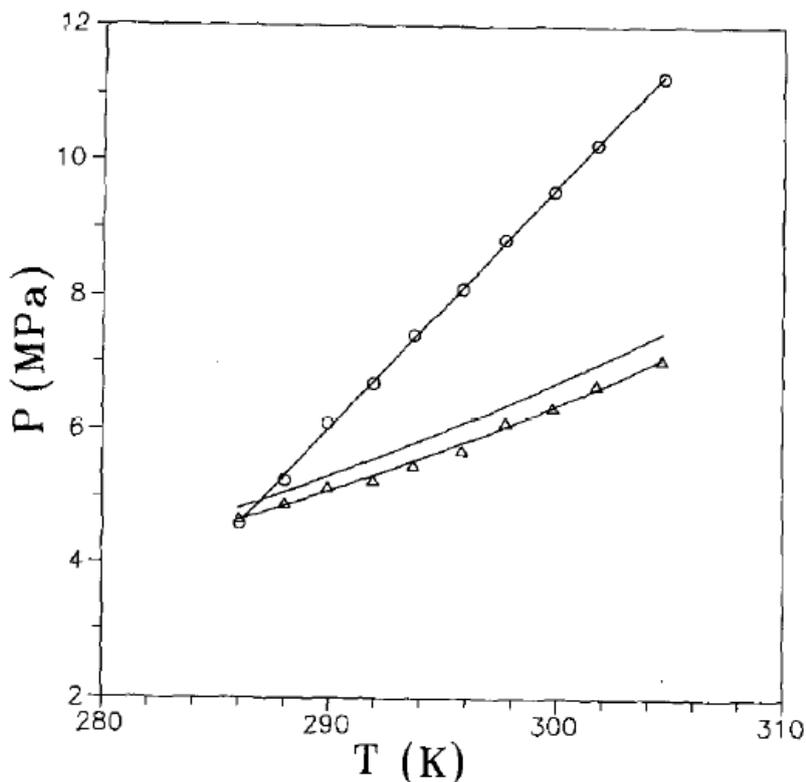


Figura 2.13. Adaptada de Borch et al (1997). (○) Linhas de pontos críticos para o sistema de CO_2 -tricaprilina; (△) Linhas de transição para equilíbrio trifásico (l_1l_2g).

Barath et al (1993 e 1992) estudou o sistema CO_2 -triglicerídeo com as cadeias graxas variando entre C-24, C-36 e C-48 e sistemas contendo CO_2 -Tricaprilina e CO_2 -óleo de palma. Os resultados obtidos com sistema de metodologia estática operando com pressões de até 30 MPa e temperaturas na faixa de 313 – 353 K, mostram que o comportamento de fase é diferente para cada faixa de cadeia carbônica, servindo de indicativo que as misturas de triglicerídeos podem ser fracionadas utilizando a extração com fluidos supercríticos.

Óleo de palma também foi objeto de estudo de Mathias et al (1986) utilizando sistema que opera a pressão constante (20 e 8 MPa) em faixa de temperatura compreendida entre 323-353 K.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados na rotina de experimentos do aparato e o detalhamento dos materiais constitutivos da célula de alta pressão, bem como, as metodologias utilizadas na montagem, teste e operação do equipamento PVT.

Resultados para os sistemas de óleos vegetais/etanol + Dióxido de Carbono e petróleo + dióxido de carbono são mostrados e discutidos nas seções posteriores.

3.1. Materiais

Nesta seção são apresentadas as características dos materiais utilizados, iniciando pelos produtos utilizados, óleo de milho, óleo de víscera de peixe, petróleo, álcool etílico, e finalizando com os constituintes do aparato montado.

3.1.1. Constituintes dos sistemas

Para o desenvolvimento das etapas de obtenção dos dados experimentais foram utilizados: dióxido de carbono obtido com pureza 99,9 % (White Martins), óleos de milho e víscera de peixe cedidos pelo Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos – NAPD e álcool etílico, J.T. Baker, 99,6 %.

3.1.2. Constituintes do Aparato

3.1.2.1. Visão Geral

A Figura 3.1 mostra um esquema simplificado do aparato experimental montado nas instalações do Laboratório de Alta Pressão (Grupo de Pesquisa em Termofluidodinâmica Aplicada/GPTA-UFC). Até a montagem final do equipamento, uma série de modificações foi feita.

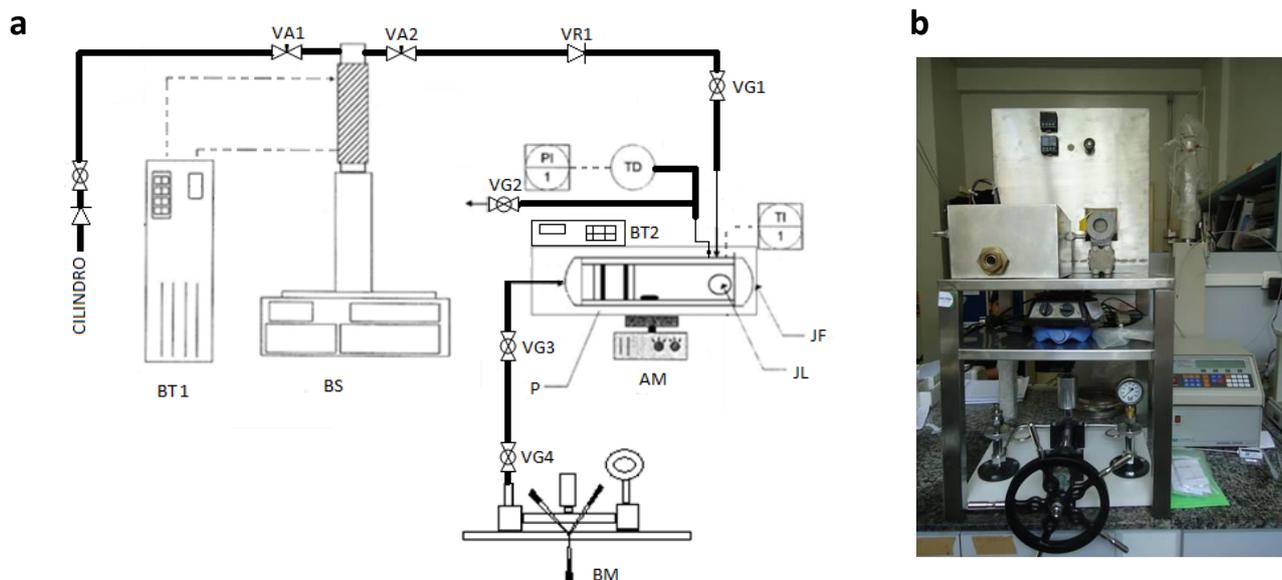


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do aparato montado. **a.** Diagrama esquemático dos itens constituintes (discriminação no Apêndice A). **b.** Registro da disposição final do equipamento.

Dentre as modificações, podem ser destacadas as alterações na linha das válvulas VG3 e VG4. Esta linha, durante os testes iniciais apresentou, em diversas vezes, vazamento pelas válvulas ali dispostas. Depois de seguidas substituições das válvulas, até então, únicas e colocadas no sentido bomba manual para célula, observou-se que as válvulas adquiridas para a montagem do sistema não foram corretamente especificadas. Válvulas HOKE 7155G2Y não apresentaram correta estanqueidade para o sistema, seja durante a estabilização da temperatura no interior da célula, seja durante os procedimentos de deslocamento do pistão, os indicadores de pressão da bomba manual e do transdutor de pressão apresentavam queda de pressão inaceitável para o levantamento dos dados experimentais.

A solução mais rápida para este problema foi a disposição de duas válvulas de mesmo modelo dispostas em sentidos contrários, com este posicionamento obteve-se a estanqueidade adequada ao sistema.

Problemas similares ocorreram nas válvulas VG2 e VG1, mas no caso dessas válvulas o problema de estanqueidade tornou-se crítico. Vazamentos na válvula VG2 fazem com que o conteúdo na câmara visual da célula não possa ter a sua composição determinada. Quando há falha na válvula VG1, caso a pressão na célula esteja superior a pressão de condicionamento da bomba seringa, pode haver vazamento do conteúdo da

célula para o interior da bomba seringa, podendo danificá-la seriamente quanto ao curso de deslocamento do seu pistão, que possui controles óticos de níveis e elementos de vedação que podem não ser compatíveis quimicamente com o fluido do interior da célula, bem como, contaminar todo o seu conteúdo, que é normalmente utilizado para diversas análises.

Para maior segurança operacional, a válvula VG2 HOKE 7155G2Y foi substituída por uma válvula micrométrica, na mesma posição, o que levou ao melhor controle da saída do conteúdo da célula.

Na linha disposta entre a bomba seringa e a célula de alta pressão, adicionalmente à válvula HIP de controle de saída da bomba seringa, foram conectadas uma válvula de retenção, VR1, e uma válvula globo, VG1.

Mesmo com estas modificações, testes periódicos de vazamento nestas válvulas devem ser realizados para correta manutenção e garantia de correto funcionamento.

Comparativamente a outros sistemas, pode-se perceber características especiais no equipamento montado. Sistemas como os ilustrados na Figura 3.2 e 3.3 operam na mesma metodologia utilizada no projeto do equipamento alvo deste trabalho.

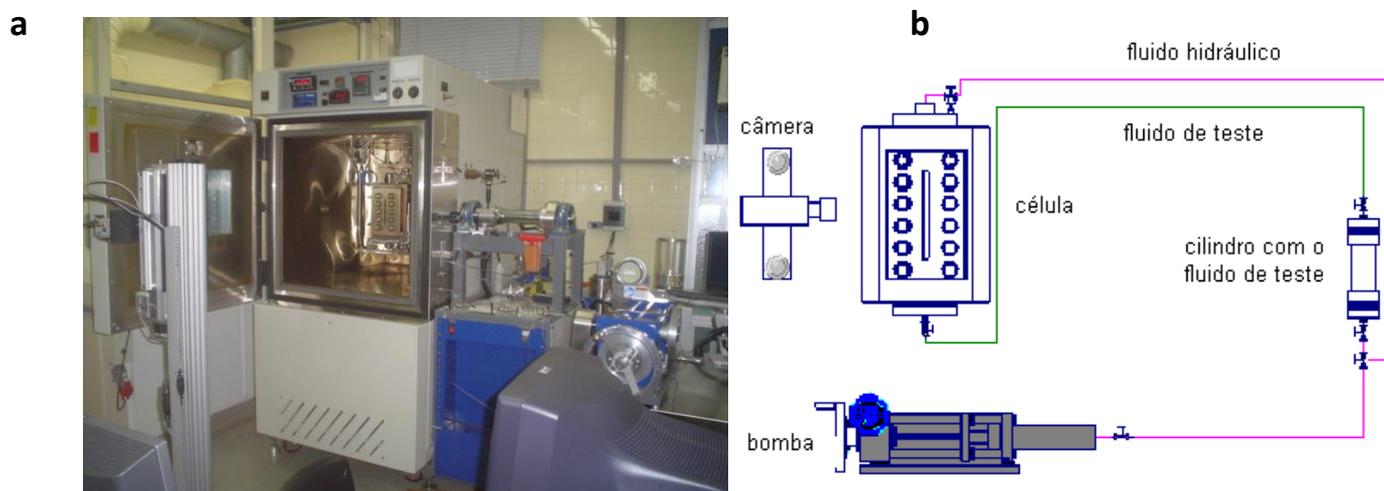


Figura 3.2 – Sistema PVT Schlumberger instalado no CEPETRO/UNICAMP. **a.** Registro do equipamento instalado. **b.** Esquema de interligação dos equipamentos. (Adaptado de KIM, 2010).

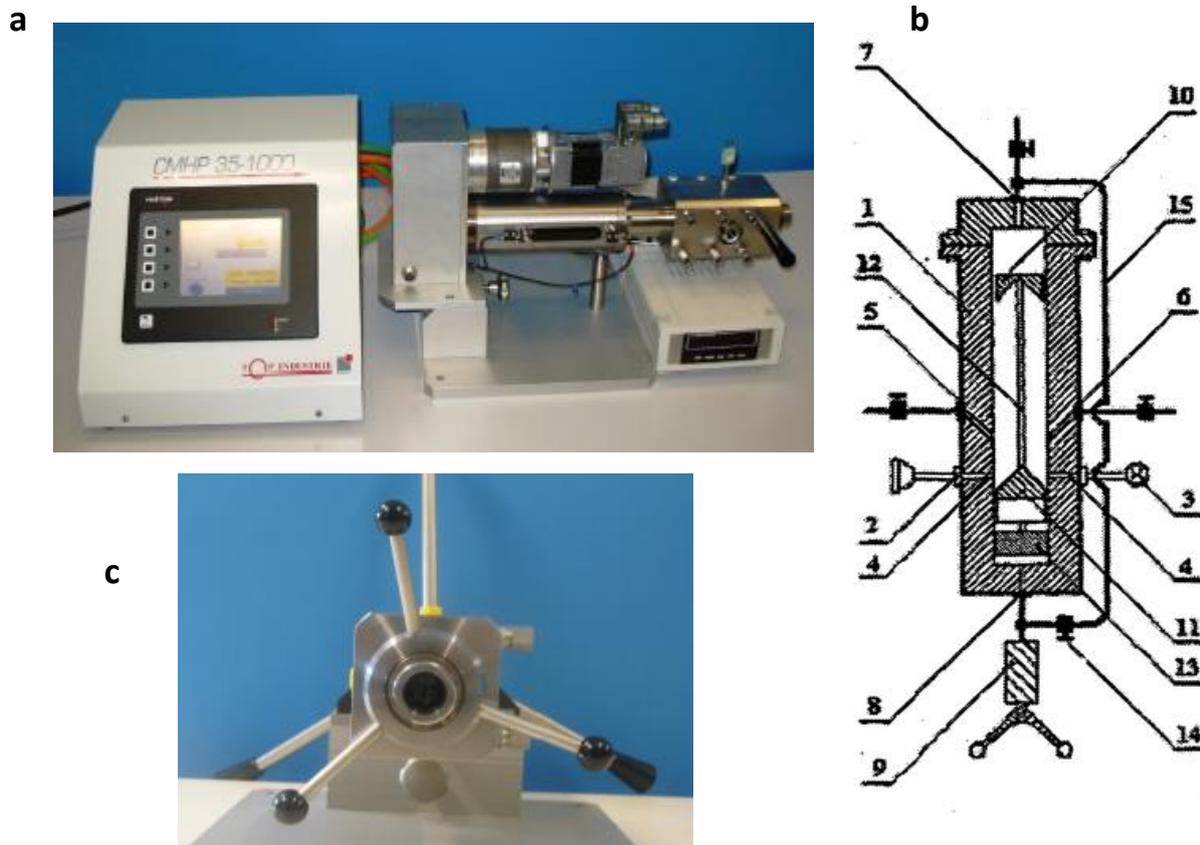


Figura 3.3. Outros aparatos PVT operáveis com metodologia estática sintética volumétrica. **a.** Aparato célula-bomba de deslocamento automático **b.** Patente EP1677100B1 para equipamento PVT célula-bomba manual. **c.** – Aparato célula-bomba manual TOP INDUSTRIES, França. Todos projetados para operação estática sintética volumétrica.

O aparato desenvolvido possui limitações operacionais de 30 Mpa e 150 °C, o que relativamente aos aparatos comerciais que operam com mesmo princípio termodinâmico, é uma desvantagem. Os aparatos mostrados nas Figuras 3.2 e 3.3 possuem limitações operacionais de 130 Mpa/200 °C e 250 Mpa/150 °C, respectivamente.

A principal vantagem que pode ser apresentada é relacionada ao custo. Em estimativas, pode-se perceber que o valor do equipamento montado nas instalações do Laboratório de Alta Pressão (LAP/GPTA) representa cerca de 25 % do custo da célula comercial desenvolvida pela Schlumberger.

Devido às características importantes para o funcionamento do aparato e o correto entendimento de seu funcionamento, os subtópicos seguintes descrevem os três constituintes de maior importância do aparato, a bomba manual, a célula de alta pressão

e a bomba seringa utilizadas em sua montagem e, por fim, a representação do sistema de aquisição de dados montado.

3.1.2.2. Bomba Manual

Para o deslocamento do pistão da célula de alta pressão, foi utilizada uma bomba manual de calibração por comparação. Embora a finalidade desta bomba seja a calibração de manômetros por comparação, nela foi encontrada a disposição adequada de reservatório de óleo, volante de deslocamento, fuso e tomadas de pressão para deslocamento de fluido de pressurização para a célula. As dimensões e o desenho esquemático desta parte do aparato são apresentados na Figura 3.3.

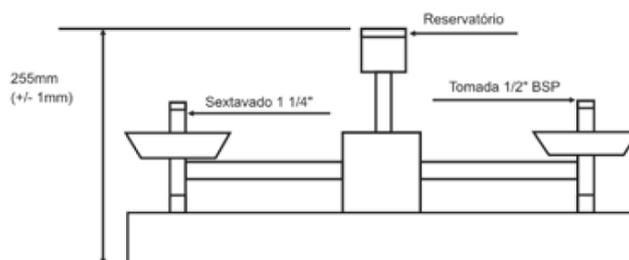


Figura 3.4. Dimensão principal e desenho esquemático.

Características técnicas da bomba manual estão apresentadas na Tabela 3.1. As informações disponíveis pelo fabricante não asseguram que o volume deslocado por volta permanece constante durante todo o curso do fuso.

Tabela 3.1 – Características da Bomba Manual Salcas Modelo 6000

Características	
Pressão Máx. Admissível	1000 Kgf/cm ² (980,6 bar)
Vácuo Máx. Admissível	350 mmHg (-0,466 bar)
Fluido Hidráulico	Óleo Mineral
Conexões dos Ramais	1/2" BSP Fêmea
Material do Volante	Alumínio
Fuso	Sem fim de Aço carbono
Material do Pistão	Latão Cromado

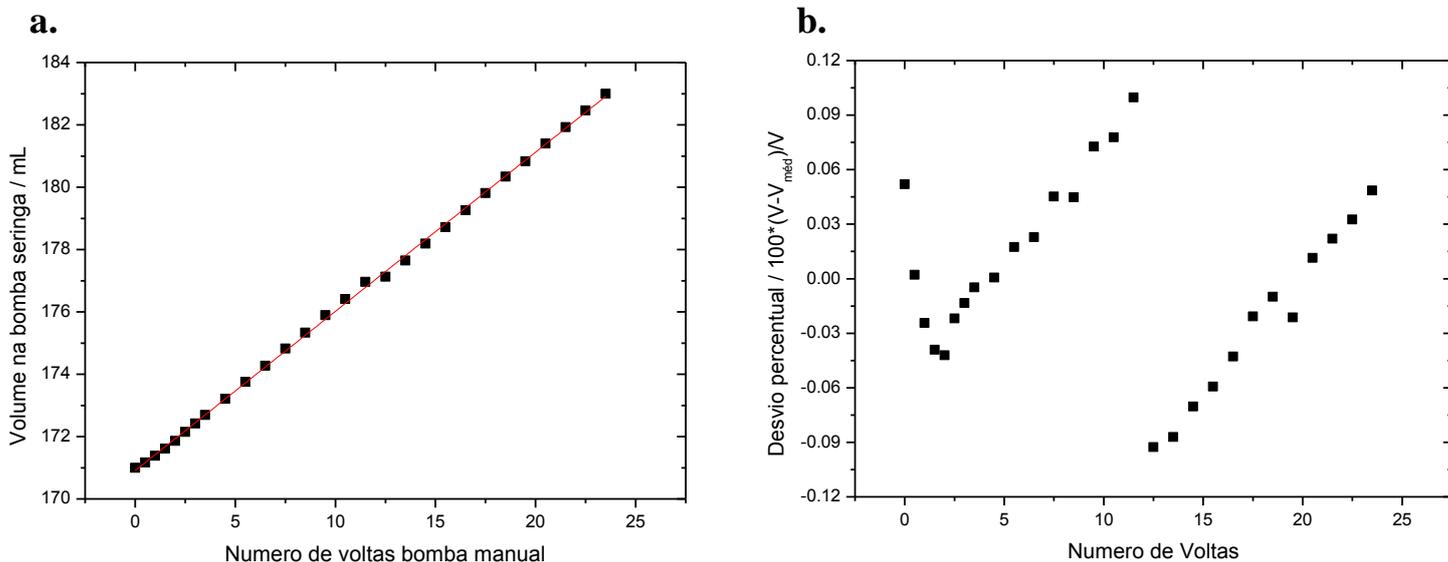


Figura 3.5. a. correlação entre volume deslocado na bomba seringa vs. Número de voltas na bomba manual. **b.** desvios percentuais em relação ao volume médio deslocado.

Para que o deslocamento linear do pistão seja linearmente correlacionado com o número de voltas na bomba manual deve-se garantir que o volume deslocado por volta da bomba manual seja também linear. Para tanto, a bomba seringa foi condicionada com dióxido de carbono sob pressão de 100 bar e 15,0 °C e conectada à célula, que por sua vez estava conectada à bomba manual. Sucessivas voltas foram dadas na bomba manual e o deslocamento volumétrico do pistão foi medido de maneira indireta na bomba seringa. A Figura 3.4 mostra a linearidade ($R^2=0,9995$) entre movimento do pistão e o numero de voltas. O deslocamento referente a uma volta na bomba manual é equivalente ao deslocamento de 0,50 mL, com 0,049 mL de desvio padrão, no interior da célula nessas condições. Cada volta passa então a representar uma alteração de 1,66 % do volume relativo da célula, que possui volume total absoluto de 30 mL.

3.1.2.3. Célula de Alta Pressão

Fabricada em parceria com a Universidade Estadual de Maringá (Departamento de Engenharia Química – Prof. Lúcio Cardozo), a célula de alta pressão possui dois visores de safira e um pistão móvel e é construída sem costura em aço inox 316L. As conexões da célula são feitas através de furos padrões HIP (High Pressure Equipment Co, Pennsylvania) fêmea para conjunto de *Gland-Sleeve*, referências 15-2AM1 e 15-2A1, respectivamente, ambas 1/16". A Figura 3.5 mostra conjunto de conexão de uma das quatro entradas da célula.

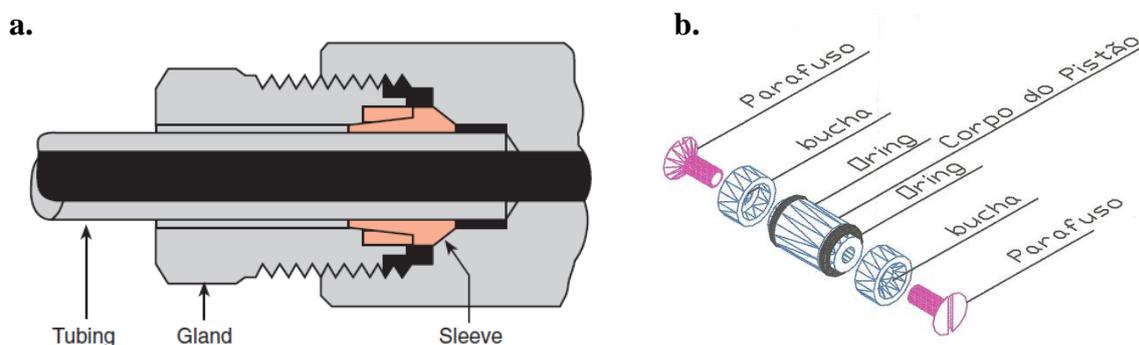


Figura 3.5 – a. Conjunto de conexão. **b.** vista explosiva do pistão.

As quatro entradas da célula são divididas entre três entradas da zona de análise, parte onde é possível a visualização através das janelas de safira. As três entradas são utilizadas para a entrada de gás, a partir da bomba seringa, para a aquisição de temperatura via termopar e conexão para transdutor de pressão. A quarta conexão da célula de alta pressão é para entrada de fluido de pressurização, para deslocamento do pistão, Figura 3.5, a conexão fica localizada na porca traseira da célula.

O pistão utilizado é do mesmo material construtivo da célula. O elemento sólido de separação é construído em corpo único para encaixe de *o-rings* de dimensões SAE-205 (Código Parker 2-205). Dependendo dos componentes utilizados no sistema, o material do *o-ring* deve ser modificado para acompanhar as demandas químicas sob pressão.

Tabela 3.2. Resumo das principais propriedades de alguns elastômeros para fabricação de *o-rings*.

Polimero Básico	Dureza Shore "A"	Temp. de Serviço (°C)	Aplicação
Policloropreno (CR)	70±5	De -42 a 120. Máx. 148.	Freon 12, água salgada, óleos minerais, ozônio.
Etileno Propileno (EDPM)	80±5	De -56 a 120. Máx. 204.	Éster-fosfato, vapor, ar, água, ácidos diluídos e alcalinos.
Nitrílica (NBR)	90±5	De -34 a 120. Máx. 135.	Óleos minerais, fluidos hidráulicos, ar, gasolina e grande resistência à extrusão.
Silicone (Si/MVQ)	70±5	De -54 a 232. Máx. 260.	Ar e gases, somente aplicações estáticas.
Fluorcarbono (FKM)	75±5	De -26 a 204. Máx. 260.	Óleos à alta temperatura, solvente aromático, serviço químico.

Nos ensaios preliminares, utilizou-se *o-rings* de Viton®Du'Pont ou FKM (Fluorocarbono), conforme recomendação apresentada no catálogo Parker de seleção de *o-rings*. O resumo das indicações apresentadas no catálogo é disposto na Tabela 3.2.

Observa-se que embora a recomendação para o equipamento, que opera nominalmente com temperatura de ambiente até 150,0°C, para demandas químicas que podem variar bastante a indicação seria de um elastômero de Fluorocarbono (FKM), os testes iniciais mostraram que a exigência mecânica é maior que a demanda química para a vedação do pistão, fazendo com que, mesmo que a indicação de compatibilidade química indique o uso de FKM, a dureza dos anéis de vedação deve ser observada na aquisição. Anéis de vedação que foram utilizados nos testes iniciais apresentaram as deformações no primeiro uso conforme é indicado na Figura 3.6.

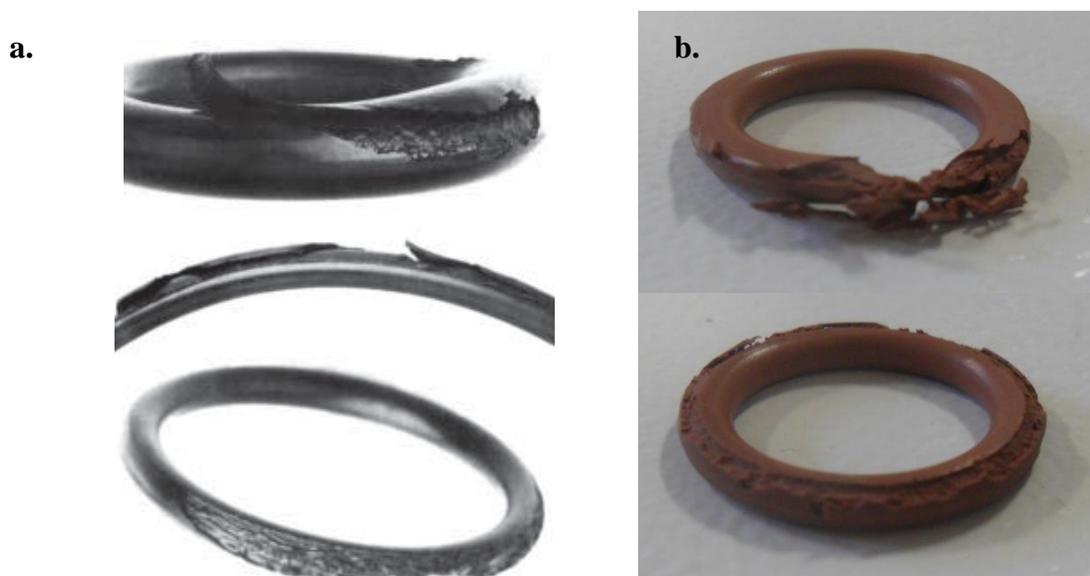


Figura 3.6 – **a.** Falha nos anéis de vedação (*o-ring*), sequencialmente de cima para baixo, descascado, extrudado e com mordeduras, Catálogo Parker 1997. **b.** Registro de falha de anel de FKM após o primeiro uso.

Com base nos materiais disponíveis, optou-se por testes com elastômeros de borracha nitrílica (NBR) com dureza elevada (Buna N-90). Onde até três ensaios podem ser executados sem que haja falha no anel de vedação.

Anéis rígidos de PTFE (Teflon®) são utilizados em outra junta para vedação de partes montáveis da célula de alta pressão. Estas são localizadas entre as janelas frontal e lateral de safira e o corpo da célula de alta pressão. Detalhes destes elementos são mostrados na vista explosiva da célula de alta pressão, Figura 3.7.

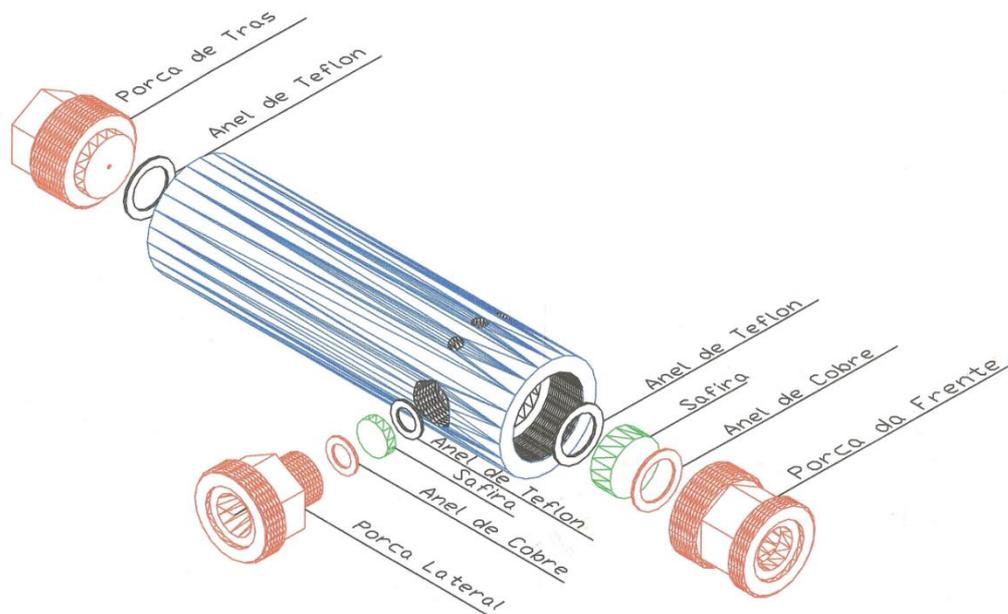


Figura 3.7 – Vista explosiva da célula de alta pressão.

Os anéis rígidos de PTFE possuem 16,0 e 26,0 mm de diâmetro externo. A seção do menor elemento possui altura de 2,0mm e largura de 3,0 mm, enquanto que o maior elemento possui seção quadrada de 3,4 mm. Os anéis de cobre possuem as mesmas dimensões dos anéis de PTFE, com a única diferença para a altura da seção do maior elemento, possuindo 1,7 mm de altura. O anel de PTFE utilizado na vedação da porca traseira possui as mesmas dimensões daquele utilizado na porca frontal.

3.1.2.4. Bomba Seringa

O equipamento utilizado para a introdução controlada de gases para estudos no aparato PVT é a bomba seringa, modelo 260D, Teledyne Isco. Algumas características técnicas desse equipamento são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Características técnicas da bomba seringa utilizada.

Característica	Valor
Precisão de fluxo	0,50%
Resolução de deslocamento	1,0 μ l/min
Faixa de Pressão	0,7 - 517,1 bar
Resolução da Pressão	0,06895 Bar
Acurácia de Pressão	$\pm 0,5\%$ do total da escala
Repetitividade da Pressão	$\pm 0,5\%$ do total da escala em 48h
Temperatura Ambiente de Operação	De 5 - 40°C
Temperatura da Camisa	De -50 a 100 °C
Capacidade do Cilindro	266,05 ml
Volume Morto	2,10 \pm 0,020 ml

Esta bomba possui característica peculiar quanto ao seu funcionamento, que permite o uso de conteúdo líquido, gasoso e líquido-gasoso, isso se deve ao fato de que a bomba é constituída de um pistão operado por motor. Os limites, para pistão em posição máxima e mínima, são atuados por indicadores óticos para desativação do motor de deslocamento do pistão.

A Figura 3.8 ilustra um esquema de montagem para a utilização de gases na bomba seringa. No Laboratório de Alta Pressão – LAP/GPTA, onde o sistema PVT encontra-se instalado, dispõe-se de um quadro de conexões e válvulas para mudança do gás de confinamento para outros estudos, metano, nitrogênio e dióxido de carbono estão disponíveis.

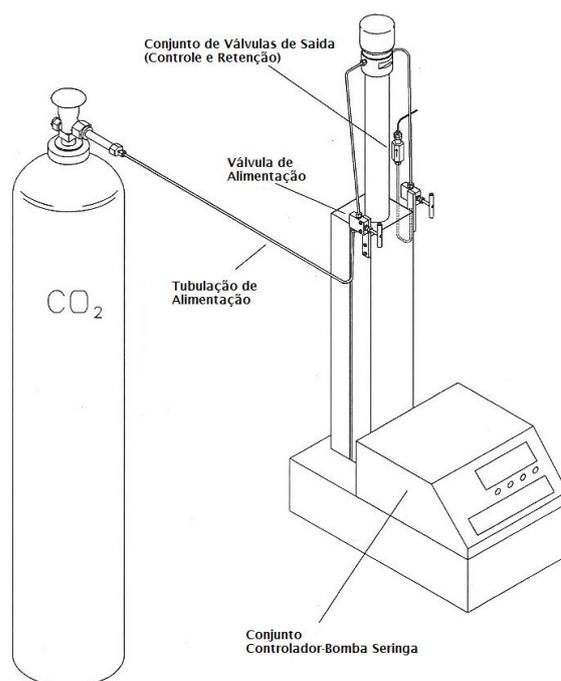


Figura 3.8. - Esquema de montagem simplificado da bomba seringa.

3.1.2.5. Aquisição de Dados

Para aquisição de dados do sistema, um registrador eletrônico Novus Logbox-AA, que possui duas entradas para variáveis de aquisição. O sistema foi montado de forma que os dados oriundos do transmissor de pressão fossem adquiridos pelo registrador e fossem mostrados em um indicador, Novus 480i. Para que isso fosse possível, o sinal transmitido pelo medidor de pressão (4-20 mA) passasse em série pelas entradas do indicador e registrador.

O registrador eletrônico permite que a fonte do indicador seja utilizada para alimentação do próprio registrador e do transmissor de pressão, para isso, a ligação registrador-transmissor-indicador é feita de modo direto, conforme recomendação da Novus, sendo necessária somente uma fonte 110 V para alimentação do sistema de controle de pressão, temperatura e aquisição de dados.

Outro indicador Novus 480i foi utilizado para visualização da temperatura no interior da célula, via termopar tipo T de 1/16" anilhado com sistema Gland e Sleeve HIP, de referências 15-2AM1 e 15-2A1, respectivamente. A posição de fixação do sleeve do termopar foi de tal forma que o mesmo estivesse à 2/3 imerso dentro da célula, garantindo que a temperatura medida seria a do interior da célula e não de sua parede. A Figura 3.9 ilustra a montagem elétrica do aparato PVT.

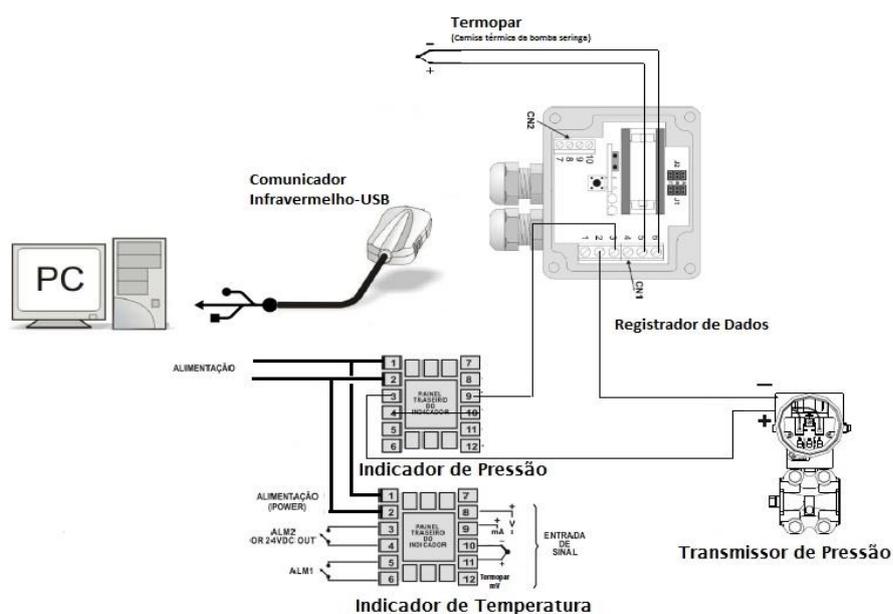


Figura 3.9. – Diagrama esquemático do sistema elétrico de registro, transmissão e indicação de pressão e temperatura.

3.2. Métodos

Nesta seção as metodologias para os testes executados para construção, montagem e o procedimento experimental avaliado no desenvolvimento do trabalho são detalhados e esquematizados.

3.2.1. Testes de Construção

Os testes de construção são divididos em duas classes, a primeira, com objetivo de verificar a sinergia entre o sistema de medição de temperatura e pressão para um sistema puro (dióxido de carbono). Em uma segunda etapa, o teste tem como objetivo verificar a sinergia de outro fator para a metodologia a ser desenvolvida, desta vez, além dos fatores relacionados a medição de temperatura e pressão, a injeção de componentes líquidos nas condições ambientes por gravimetria, utilizando pesagem em seringas de 10 ml com agulha e balança Shimatzu AUX-220, com capacidade de 220 g e resolução de 0,1 mg.

3.2.1.1. Teste de pressão de vapor para dióxido de carbono.

Para diferentes temperaturas (25,0; 26,0; 27,0 e 28,0 °C) a pressão de vapor para uma quantidade determinada de dióxido de carbono, que após ser pressurizada, era então despressurizada pelo movimento do pistão comandado pela bomba manual. Pela análise das curvas de Pressão vs. Número de voltas pôde-se encontrar o ponto de região de transição de fases.

3.2.1.2. Teste de equilíbrio de fases sistema Etanol + CO₂, 40 °C.

Para o teste com o sistema binário, certa quantidade de álcool era inserida dentro da célula, já montada e previamente testada quanto a vazamentos, logo em seguida, a célula era fechada e a quantidade de CO₂ calculada era adicionada para obtenção da composição desejada. Após a adição do CO₂, prossegue-se com a montagem da cuba de controle térmico e posterior estabilização da temperatura da célula (40 °C). O sistema é então comprimido com a atuação a bomba manual e depois de anotada a condição inicial, segue-se ao alívio da pressão por sucessivas voltas na bomba manual.

3.2.2. Testes de montagem

Para a avaliação da montagem do equipamento, a cada experimento, segue-se a limpeza, o que requer que a célula seja completamente desmontada, fato que pode gerar vazamentos quando na seguinte montagem para novo experimento. Assim, antes de cada corrida experimental, pressuriza-se a célula completamente montada e procura-se vazamentos nas conexões do termopar, transmissor de pressão e bomba seringa, locais mais prováveis de vazamento. Outro ponto onde se deve verificar a estanqueidade do sistema é nas roscas das janelas de safira, e rosca de trás da célula.

3.2.3. Procedimento Experimental

Após sucessivas modificações na metodologia, visando melhorias na rotina experimental e economia de tempo, obteve-se o seguinte procedimento descrito abaixo e sumarizado em fluxograma na Figura 3.10.

Montagem da célula: encaixe dos anéis do pistão, aperto de $\frac{1}{4}$ de volta dos parafusos do pistão, posicionar pistão no fundo da célula. Montagem da rosca lateral, duas voltas de veda-rosca, encaixe do anel de cobre, visor de safira e anel de PTFE. Montagem da rosca traseira com duas voltas de veda-rosca e encaixe do anel de PTFE. Adição do “peixinho”. Montagem da roca frontal, com duas voltas de veda-rosca, encaixe do anel de cobre, visor de safira e anel de PTFE. Todas as roscas da célula devem sofrer aperto de $\frac{1}{2}$ volta. As conexões do termopar, bomba seringa, bomba manual e transmissor de pressão devem ser revestidas com duas voltas de veda-rosca e sofrerem aperto de $\frac{1}{4}$ de volta.

Montagem da cuba térmica: alinhamento nas roscas de bronze e aperto manual. Adição de cinco litros de fluido térmico e encaixe do controlador Julabo EH-13. Verificação do correto posicionamento das tubulações de entrada na célula para que não limitem a movimentação da boia de nível do controlador do banho.

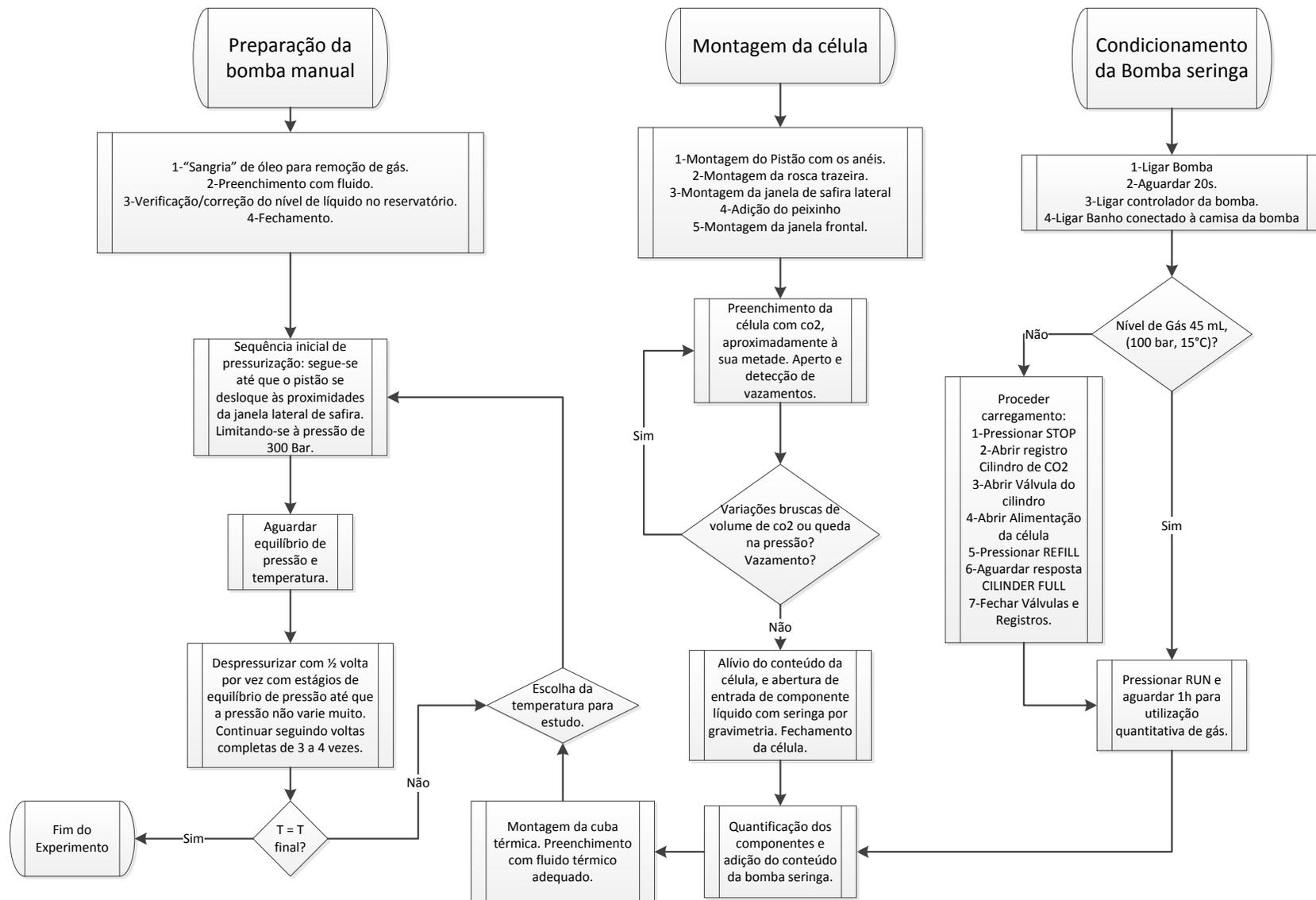


Figura 3.10. – Rotina experimental desenvolvida.

Bomba seringa: deve-se respeitar a ordem de inicialização, sendo esta, ligar primeiro a bomba, aguardar cerca de cinco segundos, e então ligar o controlador. Esta ordem deve ser respeitada para que haja o reconhecimento da bomba por parte do controlador. Após a inicialização da bomba, deve-se verificar o modo de operação da mesma, se a pressão constante ou vazão constante. No modo de pressão constante deve-se programar a pressão para o estado padrão de 100 Bar e o banho responsável pelo controle de temperatura deve ser ajustado para 15,0 °C. Nestas condições, o dióxido de carbono possui densidade de 0,89010 g/cm³ (NIST *webBook*).

A composição presente na célula é calculada como fração mássica da quantidade de gás adicionado, obtido a partir do volume deslocado pela bomba seringa e a densidade nas condições ajustadas inicialmente, em relação à quantidade total presente na célula, que é a massa de gás e a de líquidos adicionados nas condições ambientes por meio da diferença do peso de uma seringa antes e depois de adicionar os líquidos à célula.

Bomba manual: verificar a existência de ar/gás na tubulação de fluido de pressurização do pistão deslocando fluido por voltas no volante no sentido horário até que fluido de pressurização (neste trabalho, óleo mineral marcado com azul de bromotimol para visualização, no caso de um possível vazamento), fechamento das válvulas contrapostas, abertura da válvula do reservatório e carregamento do fuso de deslocamento de óleo com voltas no sentido anti-horário. Caso não sejam fechadas as válvulas contrapostas, existirá uma quantidade de ar/gás muito grande na zona de deslocamento do pistão, fazendo com que o equilíbrio das pressões, anterior, no fluido de pressurização e posterior, no fluido de análise, seja mais difícil de ser obtido. Após o completo carregamento do fuso, fechar o reservatório e quando as conexões estiverem devidamente montadas e o conteúdo da célula esteja adequadamente disposto, deve-se prosseguir com a pressurização não excedendo o limite de 20 voltas no volante. A partir da vigésima volta a proximidade do pistão no interior da célula com o termopar põe em risco a operação do aparato e a integridade física dos componentes da célula. Em todos os experimentos realizados neste trabalho, após a adição dos componentes do sistema em estudo e estabilização da temperatura, pressuriza-se o sistema até que a taxa de aumento da pressão indique uma região de menor compressibilidade, indiretamente indicada por maiores aumentos de pressão por volta. Lembrando-se de não exceder quinze voltas, por motivos de segurança. Com a estabilização da pressão e temperatura

segue-se uma sequência de expansões de meia volta na bomba manual, com pausas para estabilização entre cada expansão. Ao completar duas voltas, as expansões seguem com uma volta completa por vez até a obtenção de cinco voltas.

Gráficos de pressão em relação ao volume relativo devem ser preparados conforme Figura 3.11 para obtenção a pressão de transição de fase.

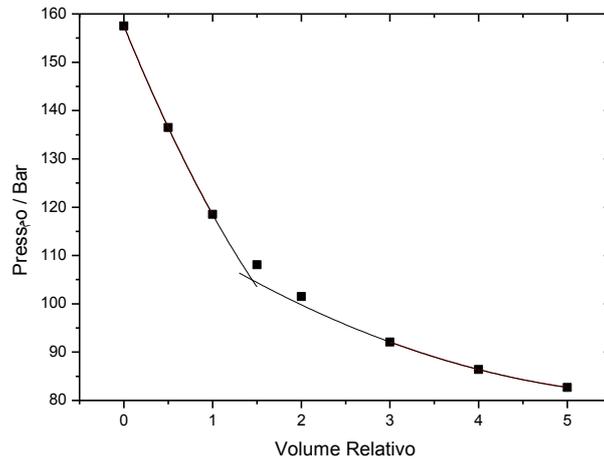
Os trabalhos que referenciam a etapa de cálculo da pressão de transição em sistemas que utilizam a metodologia estática sintética volumétrica (KIM, 2010; ATOLINI, 2008; MONTEIRO, 2007), normalmente, fazem uso em paralelo de dados de pressão obtidos visualmente para determinação de regiões de fase incompressível e compressível em gráfico de pressão versus volume relativo, seguindo-se para o ajuste de curvas polinomiais de segundo grau. A pressão calculada é então obtida pela intercepção das duas curvas, exemplo na Figura 3.11.a.

O problema relatado pelos autores que utilizam esta técnica é que nem sempre é possível ajustar curvas polinomiais de segundo grau e obter uma intercepção, principalmente quando altas concentrações de gás são utilizadas ou as condições de pressão e temperatura se aproximam do ponto crítico.

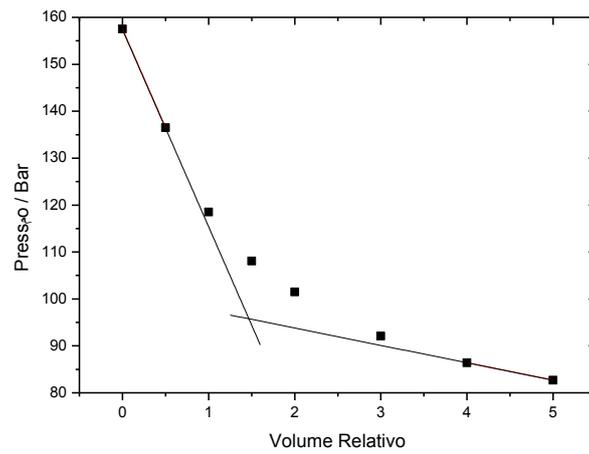
Uma solução para este problema é o uso de retas para representação da extrapolação das fases compressíveis e incompressíveis, mas os dados obtidos desta forma podem não ser consistentes termodinamicamente, quanto mais distinta for a inclinação das duas retas, maior será a diferença do ponto de encontro das mesmas em relação a curva de sequência de dados, fazendo com que o sentido termodinâmico da medida esteja comprometido. Ver Figura 3.11.b.

Neste trabalho, para o cálculo da pressão de transição de fase, ajusta-se uma reta para os dois pontos iniciais, região considerada como fase incompressível, e outra reta é ajustada para dois pontos que estejam depois do primeiro ponto fora da reta de fase incompressível, percorrendo o sentido de redução de volume relativo, Figura 3.11.c.

a.



b.



c.

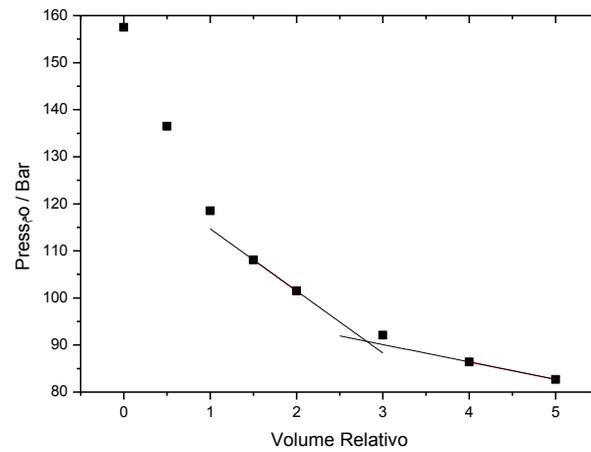


Figura 3.11. Determinação da pressão de transição de fase por interpolação das regiões com diferentes compressibilidades. **a.** Polinômios de segundo grau. **b.** Retas ajustadas aos extremos dos dados coletados. **c.** Metodologia utilizada neste trabalho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados para os sistemas estudados e dos testes de construção, quanto ao equilíbrio de fases em altas pressões, óleo de víscera ou de milho + dióxido de carbono e óleo de víscera ou milho + etanol + dióxido de carbono.

4.1. Resultados dos testes de construção

4.1.1. Teste de pressão de vapor para dióxido de carbono.

Para a verificação da reprodutibilidade de dados nos equipamento montado, comparou-se dados experimentais para o ponto de bolha do dióxido de carbono em diferentes temperaturas (25,0; 26,0; 27,0; e 28,0 °C). A comparação dos dados foi feita com o trabalho de Favareto (2006), que utiliza a célula de alta pressão com construção similar, mas operando em metodologia de detecção diferente daquela apresentada neste trabalho. A Tabela 4.1 compara os dados obtidos.

Tabela 4.1. Comparação de dados experimentais para o ponto de bolha do CO₂ em diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	25,0	26,0	27,0	28,0
Pressão medida neste trabalho [bar]	64,2	66,0	67,3	69,7
Pressão por Favareto (2006) [bar]	64,6	66,3	67,7	69,3

Para este conjunto de medidas pode-se concluir que o conjunto experimental apresenta boa concordância de desvios (na ordem de 0,4 bar), sendo um aparato hábil à reprodução de dados experimentais de sistemas puros.

4.1.2. Teste de equilíbrio de fases sistema etanol-CO₂, 40 °C.

Quanto aos testes relativos à avaliação da metodologia de dosagem de dois componentes, seguiu-se a metodologia descrita previamente neste trabalho em relação ao sistema de etanol-CO₂. A Figura 4.1 mostra a comparação dos dados obtidos neste trabalho com os encontrados na literatura. Foram obtidos desvios médios da ordem de 0,8 Bar e erro percentual médio de 2,5 %. Através deste teste pode-se assegurar a capacidade da metodologia em reproduzir dados da literatura, já que segundo Dohn et al (2010), erros desta magnitude podem ser considerados adequados quando se trata de metodologias experimentais para equilíbrio de fases em pressões elevadas.

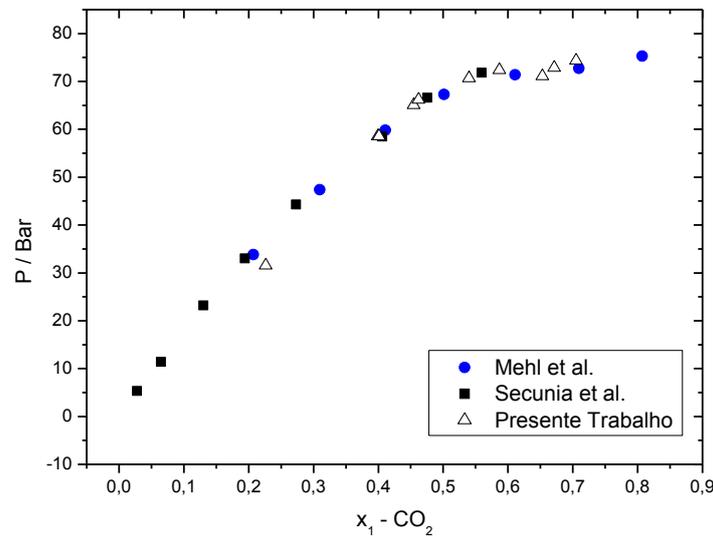


Figura 4.1. Comparativo entre os dados da literatura e os obtidos neste trabalho. Legendas na Figura.

4.2. Sistemas: Óleo de víscera de peixe + CO₂ e óleo de milho + CO₂

Seguindo a metodologia experimental desenvolvida, estudos para os sistemas de óleos e dióxido de carbono foram conduzidos com o intuito de se obter dados de equilíbrio de fases em altas pressões. A faixa de composições estudada foi de 0,339 (m/m) à 0,911 (m/m) para o sistema que contém óleo de milho. Para o sistema óleo de víscera de peixe + CO₂, a faixa de composições de estudo está compreendida entre 0,301 e 0,991 (m/m). As temperaturas utilizadas foram de 40, 50, 60 70, 80, 90 e 110 °C. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os dados de composição, pressão e tipo de transição obtida com os experimentos. Os dados apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 foram obtidos por interpolação dos dados experimentais representados por gráficos do tipo Pressão *versus* Volume relativo, Figuras 4.2 e 4.3, sistema de óleo de milho, e Figuras 4.4 e 4.5, sistemas de óleo de víscera.

Durante a realização dos experimentos, após a montagem da célula e durante o aumento da temperatura ambiente para a de 40 °C pode-se observar que três fases coexistiam, com o aumento da temperatura, as duas fases superiores tornavam-se uma só. Esse efeito pode ser observado para todos os experimentos de sistemas contendo óleo e dióxido de carbono.

Outro ponto a ser destacado é que com o aumento da temperatura, pode-se perceber uma menor nitidez na detecção de fases através da medida indireta de compressibilidade (inclinação das curvas Pressão vs Volume Relativo). Fato que pode ser notado na diferença de inclinações dos gráficos nas Figuras 4.2.a e 4.3.c para o sistema de óleo de milho e CO₂, e para o sistema de óleo de víscera de peixe e CO₂, nas Figuras 4.4.a e 4.5.c.

A classificação dos dados experimentais para ambos os sistemas (víscera-CO₂ e milho-CO₂) quanto aos critérios de Van Konynenburg e Scott (1980) para sistemas binários, pode ser do tipo IV, por se caracterizar de linhas de transição do tipo líquido-líquido para líquido-gás. Conforme indicado por Florusse et al (2004), sistemas que possuem triglicerídeos apresentaram-se em uma classificação intermediária entre sistemas do tipo IV ou V. Para a completa classificação desse sistema, que, vale ressaltar, é um pseudo-binário, pois os óleos empregados encontram-se em misturas de triglicerídeos, fazem-se necessário experimentos em temperaturas inferiores aquelas

encontradas neste trabalho, não realizados por limitações no controle de temperatura da célula de alta pressão.

Tabela 4.2. Dados experimentais para o sistema Óleo de Milho + CO₂

w ₁ - (m/m)	P (bar) Transição							
	T = 40 °C		T = 50 °C		T = 60 °C		T = 70 °C	
0,307	61,9	LL - LV	64,7	LL - LV	74,4	LL - LV	82,2	LL - LV
0,430	64,6	LL - LV	73,8	LL - LV	78,1	LL - LV	84,5	LL - LV
0,588	88,5	LL - LV	103,8	LL - LV	116,4	LL - LV	123,9	LL - LV
0,755	99,1	LL - LV	118,0	LL - LV	133,8	LL - LV	149,6	LL - LV
0,829	96,2	LL - LV	119,1	LL - LV	136,0	LL - LV	152,6	LL - LV
0,940	95,1	LL - LV	112,7	LL - LV	124,9	LL - LV	154,9	LL - LV
0,991	98,3	LL - LV	118,1	LL - LV	135,5	LL - LV	148,1	LL - LV
	T = 80 °C		T = 90 °C		T = 110 °C			
0,307	87,3	LL - LV	87,7	LL - LV	93,2	LL - LV		
0,430	89,5	LL - LV	94,4	LL - LV	107,2	LL - LV		
0,588	133	LL - LV	142,8	LL - LV	155,4	LL - LV		
0,755	162,2	LL - LV	172,0	LL - LV	195,3	LL - LV		
0,829	168,3	LL - LV	179,4	LL - LV	198,7	LL - LV		
0,940	166,8	LL - LV	176,2	LL - LV	190,8	LL - LV		
0,991	160,7	LL - LV	171,4	LL - LV	187,1	LL - LV		

Tabela 4.3. Dados experimentais para o sistema óleo de víscera de peixe + CO₂

w ₁ - (m/m)	P (bar) Transição							
	T = 40 °C		T = 50 °C		T = 60 °C		T = 70 °C	
0,339	64,7	LL - LV	66,7	LL - LV	68,5	LL - LV	69,7	LL - LV
0,406	68,5	LL - LV	64,5	LL - LV	73,5	LL - LV	80,7	LL - LV
0,504	71,8	LL - LV	76,5	LL - LV	88,3	LL - LV	92,5	LL - LV
0,668	87,8	LL - LV	90	LL - LV	91,7	LL - LV	94,3	LL - LV
0,750	69,9	LL - LV	78,2	LL - LV	78,3	LL - LV	79,6	LL - LV
0,842	88,7	LL - LV	95,8	LL - LV	98,7	LL - LV	97,6	LL - LV
0,911	129,9	LL - LV	142,3	LL - LV	152,7	LL - LV	181,6	LL - LV
	T = 80 °C		T = 90 °C		T = 110 °C			
0,339	72,8	LL - LV	73,6	LL - LV	82,9	LL - LV		
0,406	81,9	LL - LV	87,3	LL - LV	96,9	LL - LV		
0,504	101,9	LL - LV	107,1	LL - LV	110,9	LL - LV		
0,668	101,1	LL - LV	107,1	LL - LV	114,6	LL - LV		
0,750	87,4	LL - LV	90,6	LL - LV	96,1	LL - LV		
0,842	102,4	LL - LV	101,4	LL - LV	105,4	LL - LV		
0,911	196,6	LL - LV	210,4	LL - LV	233,9	LL - LV		

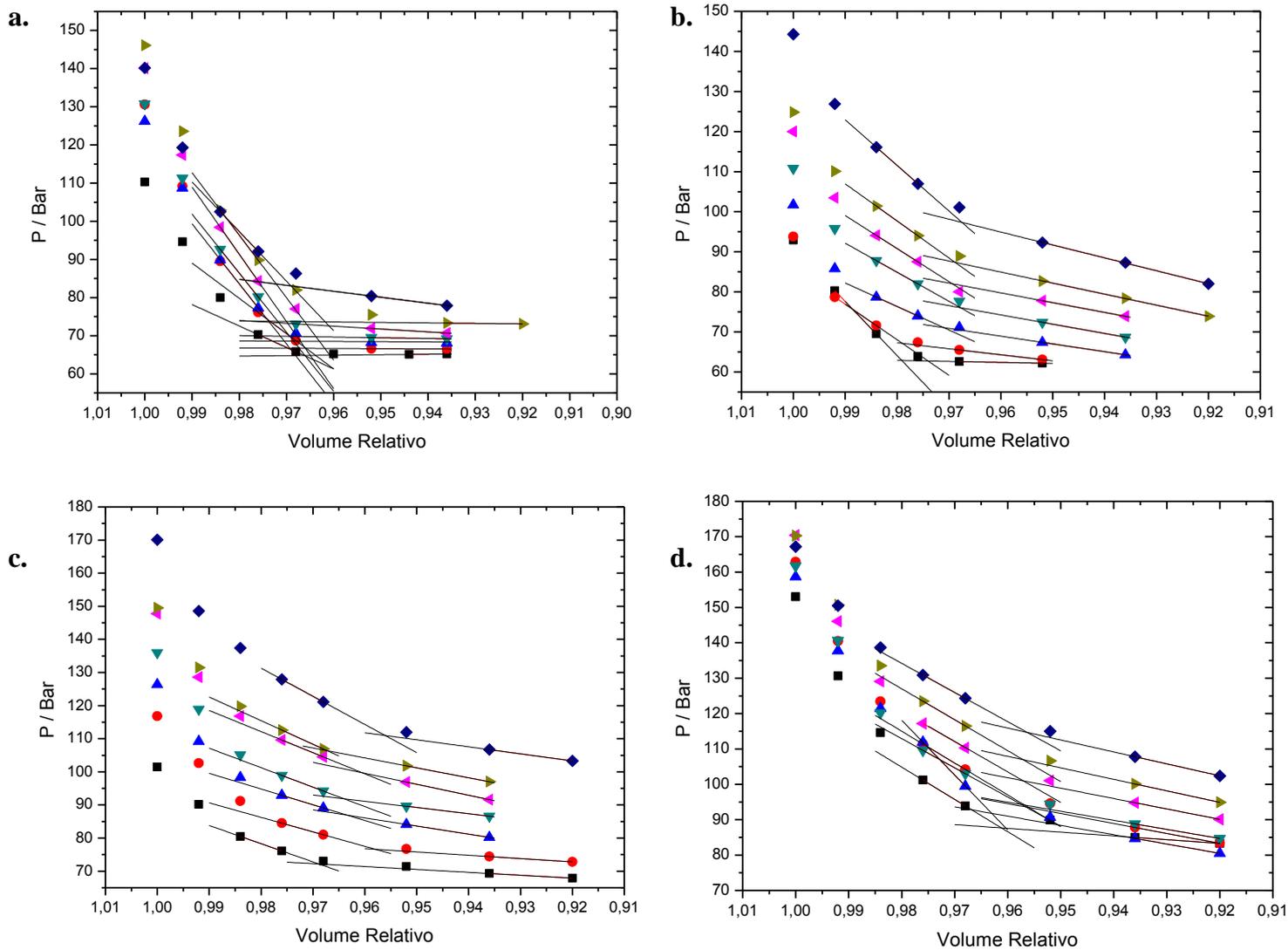


Figura 4.2. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,339; b) 0,406; c) 0,504; d) 0,668. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◄) 80 °C; (►) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de milho + CO₂.

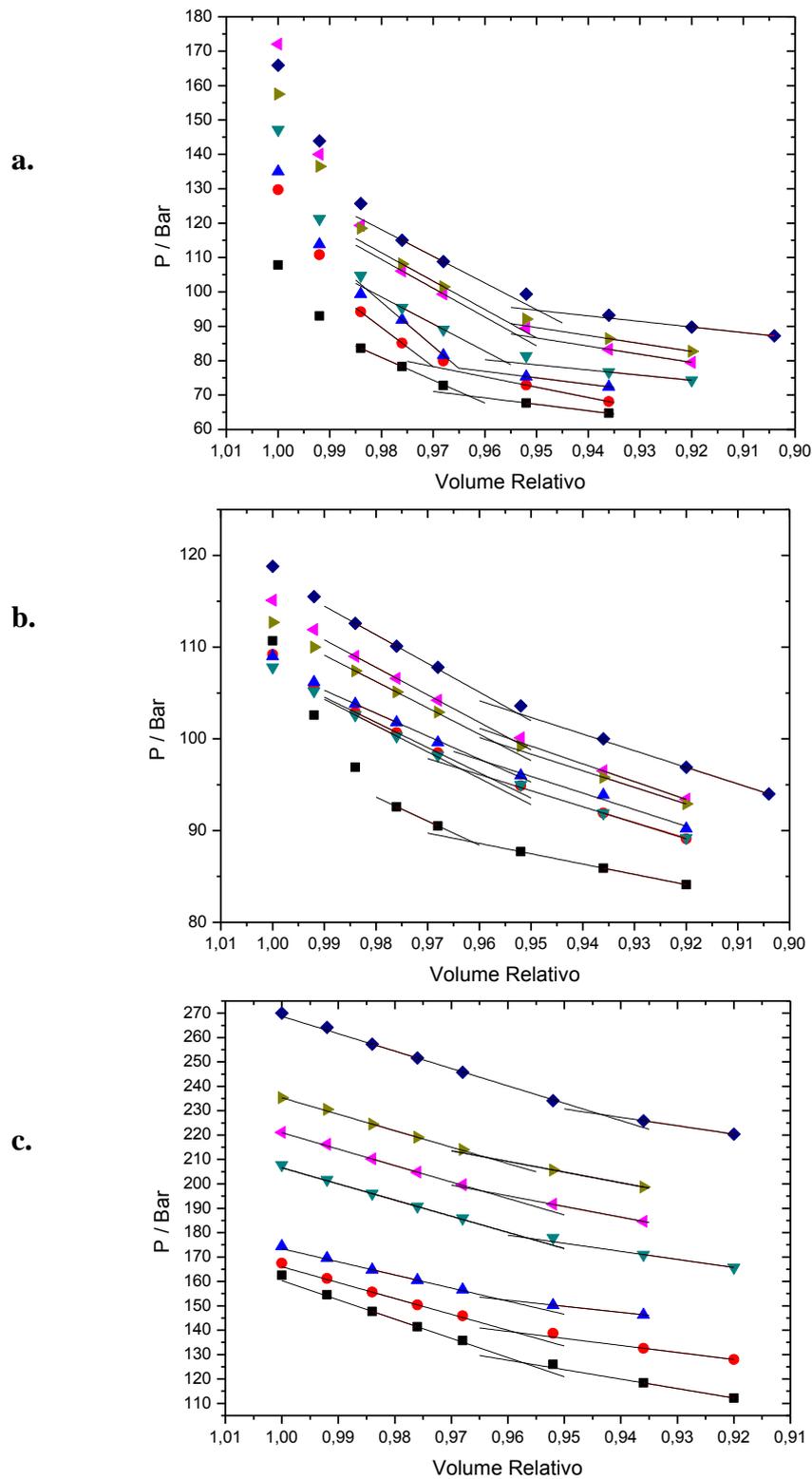


Figura 4.3. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,750; b) 0,842; c) 0,911; Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◄) 80 °C; (►) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de milho + CO₂.

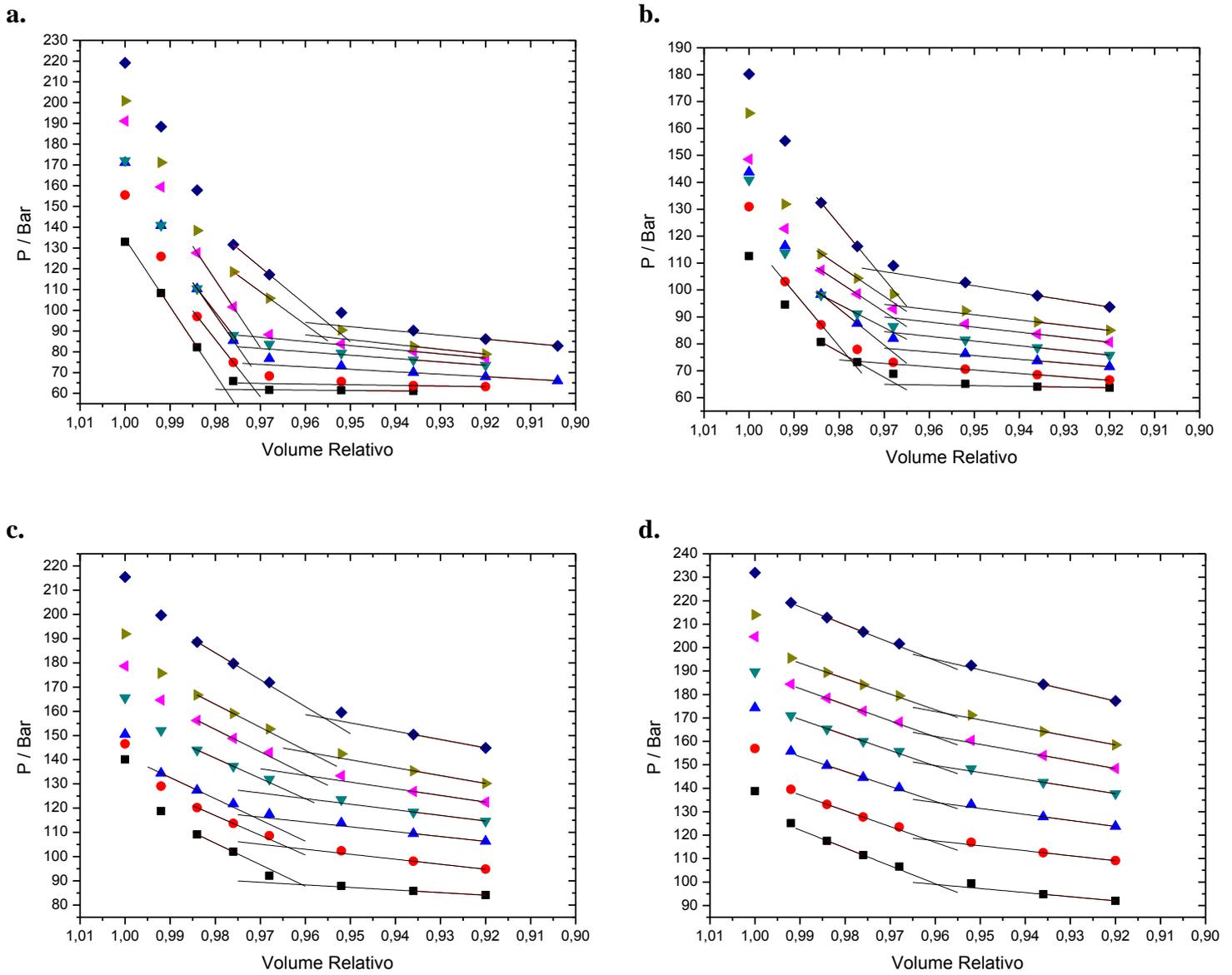


Figura 4.4. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,307; b) 0,430; c) 0,588; d) 0,755. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◀) 80 °C; (▶) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de víscera + CO₂.

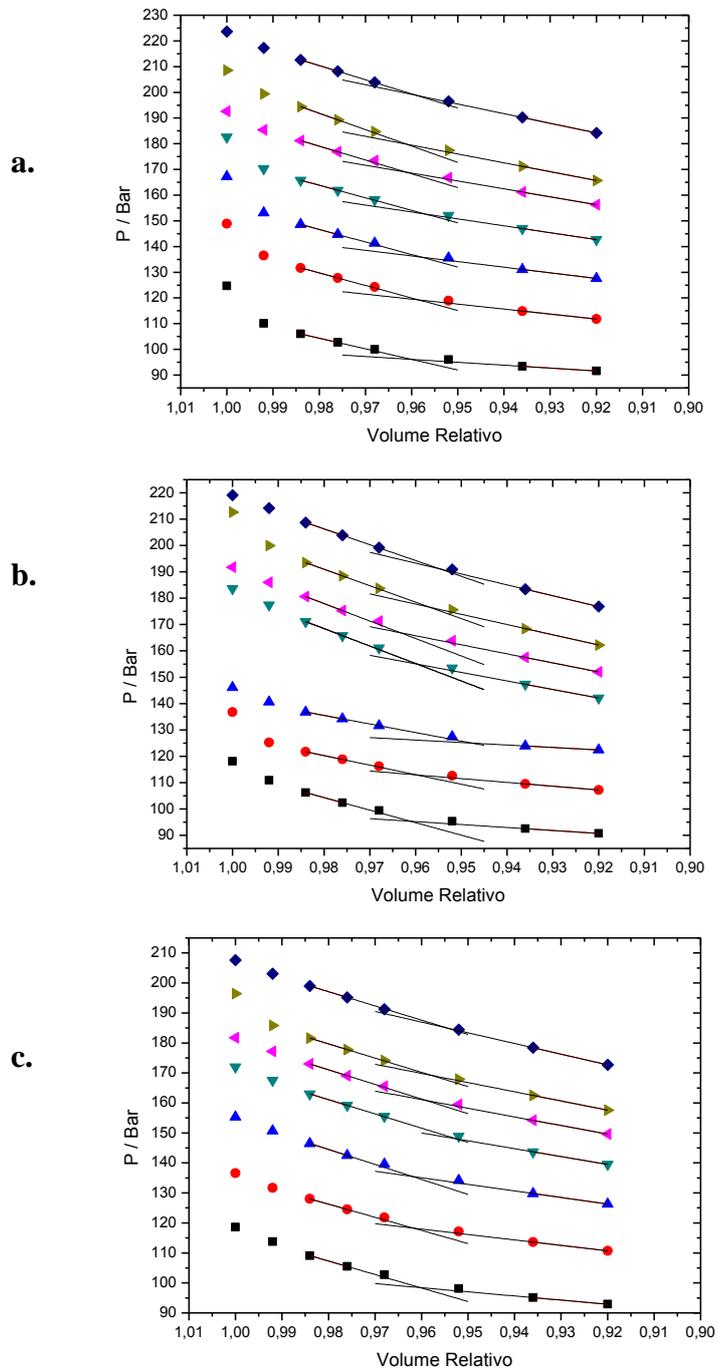


Figura 4.5. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,829; b) 0,940; c) 0,991; Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 50 °C; (◆) 60 °C; (▼) 70°C; (◀) 80 °C; (▶) 90 °C; (▲) 110 °C. Óleo de víscera + CO₂.

A Figura 4.6 mostra os resultados das interpolações dos gráficos de pressão vs volume relativo para ambos os sistemas. Comparativamente, o sistema de óleo de víscera de peixe e dióxido de carbono possui uma região de Líquido-Vapor em equilíbrio maior que a encontrada no sistema de óleo de milho e dióxido de carbono. Pôde-se confirmar que as transições de fases observadas para os dois sistemas se tratavam de transições do tipo Líquido-Líquido para Líquido-Fase Vapor por dois fatores: primeiro, a visualização das fases nas condições iniciais de experimento e, segundo, a diferença de compressibilidade entre as fases, podendo ser avaliada nas curvas de pressão em relação ao volume relativo.

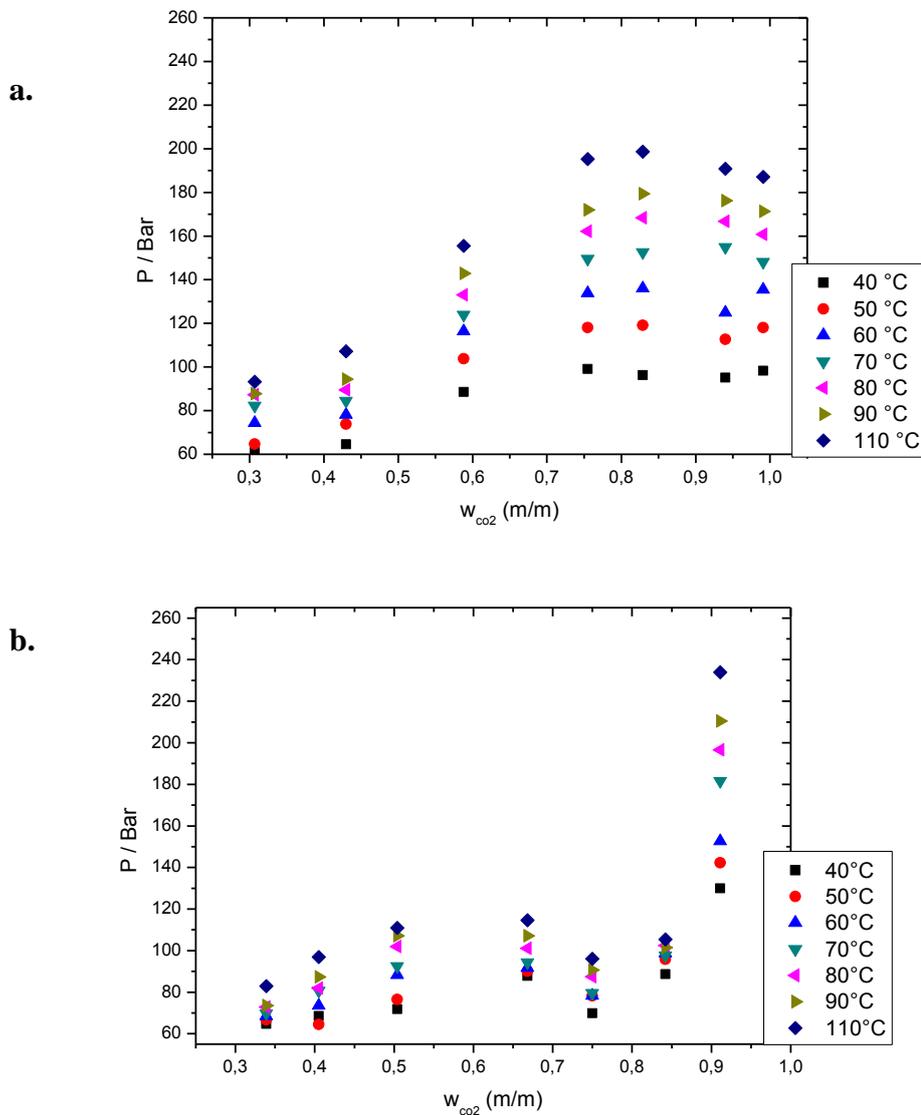


Figura 4.6. – Comportamento de fases para os sistemas estudados. **a.** óleo de víscera de peixe + CO₂. **b.** óleo de milho + CO₂.

4.3. Sistemas: óleo de víscera+etanol+CO₂ ou óleo de milho+etanol+CO₂

Os dados obtidos para o sistema de óleo de milho+etanol+CO₂ estão compreendidos entre as frações de 0,407 e 0,951 (m/m) de dióxido de carbono em relação massa total presente na célula, a razão molar entre o etanol e o óleo foi mantida em 3:1. As temperaturas para esses experimentos foram de 40, 60, 80 e 110 °C. Para o sistema óleo de víscera de peixe – CO₂, a faixa de composição estudada está compreendida entre 0,441 e 0,952 (m/m) de dióxido de carbono em relação ao óleo. As temperaturas durante os experimentos foram as mesmas utilizadas durante os trabalhos com óleo de milho. As transições obtidas foram similares àquelas obtidas com os sistemas que não possuem álcool como constituinte, LL-LV. Nas tabelas 4.4 e 4.5 estão relacionados às pressões de transição, o tipo de transição e a composição total presente na célula.

Tabela 4.4. – Dados experimentais do sistema Óleo de Víscera+Etanol+CO₂.

W _{CO₂} - (m/m)	P (bar)	Transição	P (bar)	Transição	P (bar)	Transição	P (bar)	Transição
	T = 40 °C		T = 60 °C		T = 80 °C		T = 110 °C	
0,441	63,3	LL - LV	75,4	LL - LV	75,2	LL - LV	107,4	LL - LV
0,497	74,5	LL - LV	87,1	LL - LV	104,7	LL - LV	124,9	LL - LV
0,578	78,6	LL - LV	90,8	LL - LV	104,9	LL - LV	120,9	LL - LV
0,653	71,4	LL - LV	86,6	LL - LV	100,5	LL - LV	123,4	LL - LV
0,731	81,8	LL - LV	96,7	LL - LV	110,8	LL - LV	128,2	LL - LV
0,762	86,1	LL - LV	124,7	LL - LV	155,5	LL - LV	195,4	LL - LV
0,803	94,8	LL - LV	132,9	LL - LV	164,7	LL - LV	206,5	LL - LV
0,913	96,3	LL - LV	135,3	LL - LV	165,4	LL - LV	196,2	LL - LV
0,952	88,6	LL - LV	114,2	LL - LV	138,2	LL - LV	153,1	LL - LV

Tabela 4.5. – Dados experimentais do sistema Óleo de viscera+Etanol+CO₂.

W _{CO₂} - (m/m)	P (bar)	Transição	P (bar)	Transição	P (bar)	Transição	P (bar)	Transição
	T = 40 °C		T = 60 °C		T = 80 °C		T = 110 °C	
0,392	64,9	LL - LV	65,2	LL - LV	65,4	LL - LV	67,8	LL - LV
0,515	65,3	LL - LV	67,3	LL - LV	78,6	LL - LV	89,9	LL - LV
0,644	80,3	LL - LV	96,1	LL - LV	118,5	LL - LV	138,4	LL - LV
0,772	87,4	LL - LV	126,9	LL - LV	161,8	LL - LV	212,0	LL - LV
0,849	101,9	LL - LV	141,7	LL - LV	182,9	LL - LV	226,1	LL - LV
0,930	87,3	LL - LV	118,8	LL - LV	142,1	LL - LV	166,9	LL - LV
0,958	84,8	LL - LV	96,8	LL - LV	108,2	LL - LV	118,9	LL - LV

Na Figura 4.7, são mostrados o comportamento de fases dos sistemas de óleo de víscera, etanol e CO₂, e óleo de milho, etanol e CO₂. Durante a estabilização da temperatura três fases foram visualizadas, o que com o aumento da temperatura até 40 °C percebe-se que apenas duas fases estavam presentes, mesmo efeito que aquele observado nos estudos sem álcool etílico.

Similarmente aos resultados anteriores, a classificação de Von Konynenburg e Scott para estes sistemas é melhor indicada, com base nos resultados observados, pelo sistema do tipo IV. Esta classificação só deve ser aplicada a esse sistema considerando-se o pseudo-binário: dióxido de carbono + óleo/álcool.

A variação do formato da curva de envelope de fases é um ponto a ser destacado. Com a adição do etanol aos sistemas com óleo de víscera percebe-se que a pressão máxima do envelope de fases nas composições estudadas é de cerca de 230 Bar, enquanto que sem a adição do álcool esse pico de pressão não excede 200 Bar, mostrando que a presença do álcool influenciou no comportamento de fase do sistema. Outra alteração no envelope de fase é a existência de um patamar de pressão no nível de 120 Bar nas composições compreendidas na região de frações mássicas de CO₂ de 0,5 até 0,7.

Nos sistemas com óleo de milho, a anomalia da redução da pressão nas composições compreendidas entre as frações de dióxido de carbono de 0,65 e 0,85, não é notada e a pressão aumenta com o enriquecimento de CO₂ até a fração mássica de 0,849, onde mesmo com o aumento da quantidade de dióxido de carbono em mistura a pressão é reduzida.

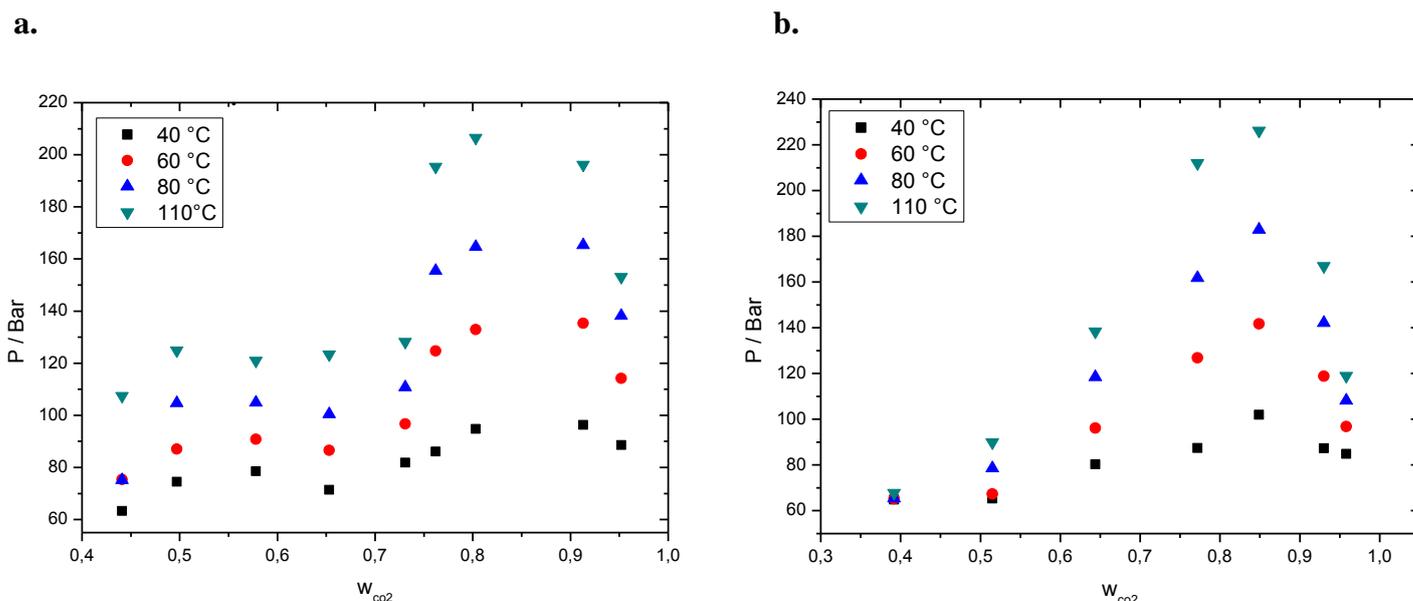


Figura 4.7. – Comportamento de fases dos sistemas estudados. Pressão vs Fração Mássica de dióxido de carbono. **a.** óleo de víscera de peixe + etanol + CO_2 . **b.** óleo de milho + etanol + CO_2 .

Os gráficos de pressão versus volume relativo para os sistemas estudados podem ser observados nas Figuras 4.8.-4.9. e 4.10. – 4.11, respectivamente para os sistemas de óleo de víscera de peixe + álcool + CO_2 e óleo de milho + álcool + CO_2 .

O comportamento das curvas de pressão vs volume reduzido é similar ao encontrado para os sistemas sem o terceiro componente, etanol. Quanto maior a quantidade de gás e a temperatura, menor é a diferença entre os coeficientes angulares das retas ajustadas, o que dificulta a determinação do ponto de transição de fase. Nestas condições, diferentes métodos na literatura (MEHL, 2009; SILVA, 2011 e FARVARETO, 2006) e até mesmo estudos com a mesma metodologia (KIM, 2010; ATOLINI, 2008 e MONTEIRO, 2007) relatam a mesma dificuldade, que neste trabalho foi parcialmente mitigada pela modificação na metodologia de interpolação da pressão de transição de fase.

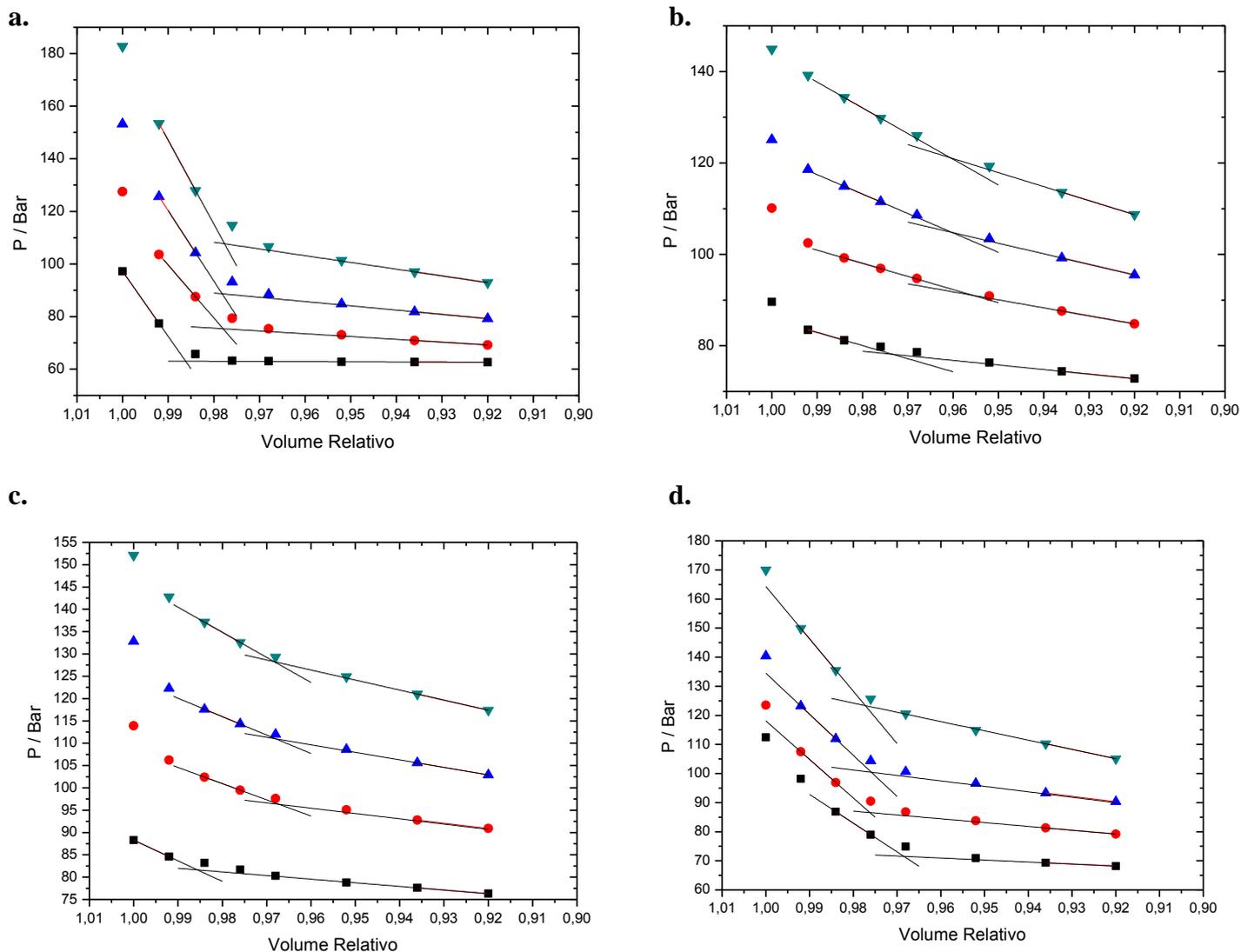


Figura 4.8. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,441; b) 0,578; c) 0,653; d) 0,731. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de víscera + Etanol + CO₂.

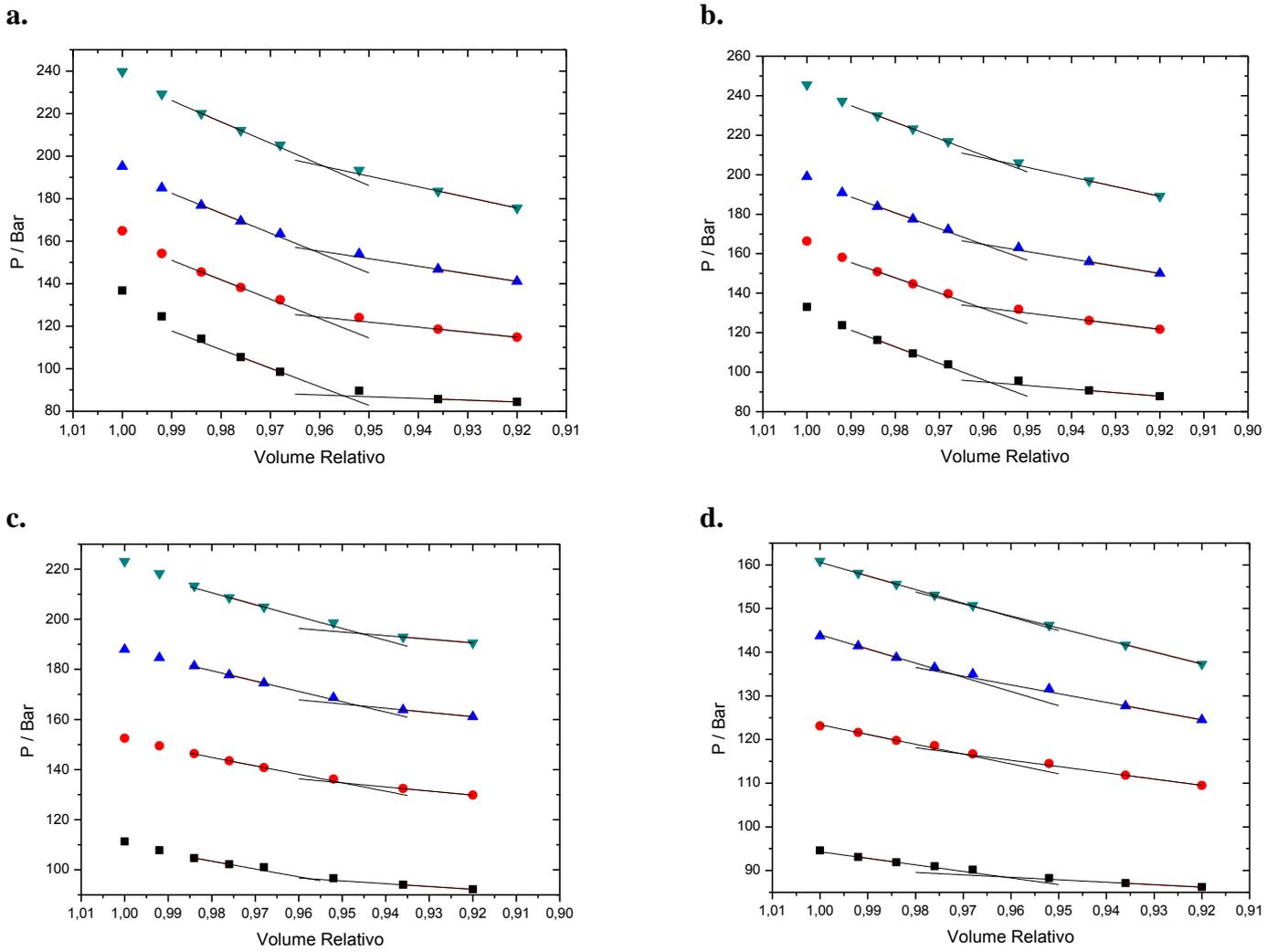


Figura 4.9. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,762; b) 0,803; c) 0,913; d) 0,952. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de víscera + Etanol + CO₂.

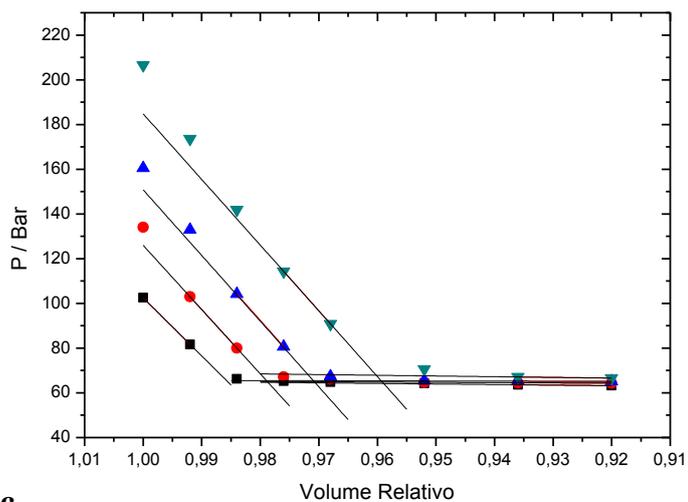
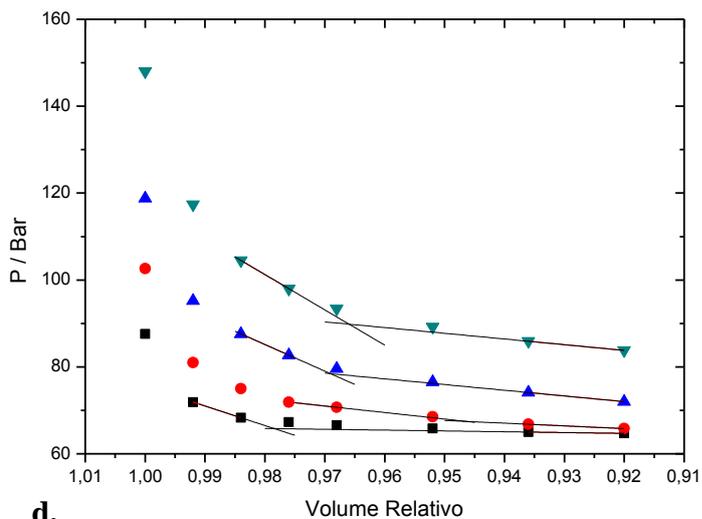
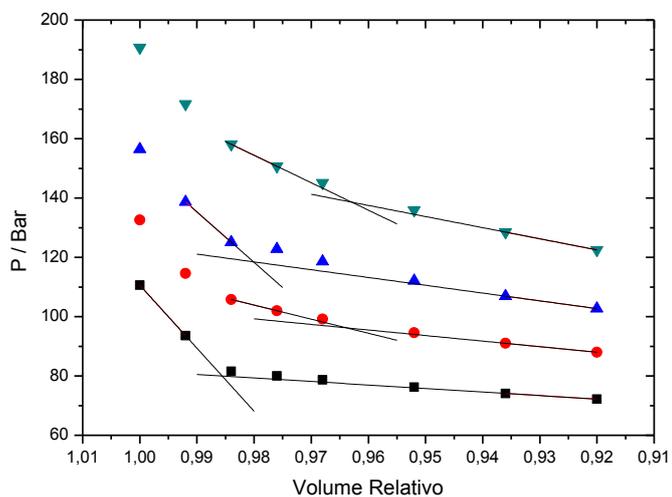
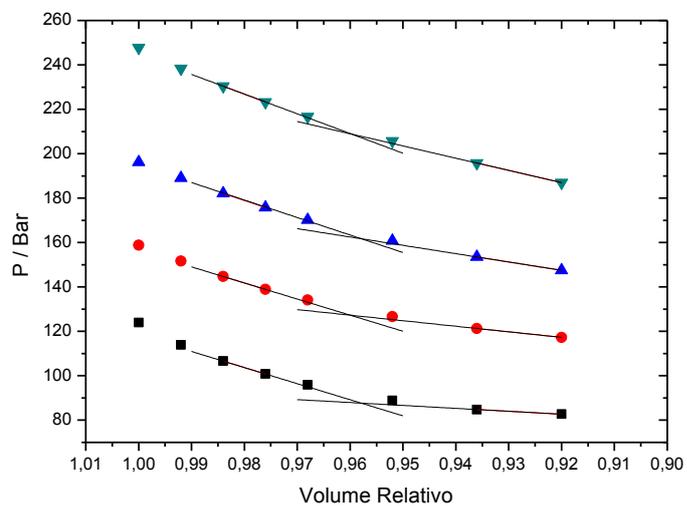
a.**b.****c.****d.**

Figura 4.10. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,392; b) 0,515; c) 0,644; d) 0,772. Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de milho + Etanol + CO₂.

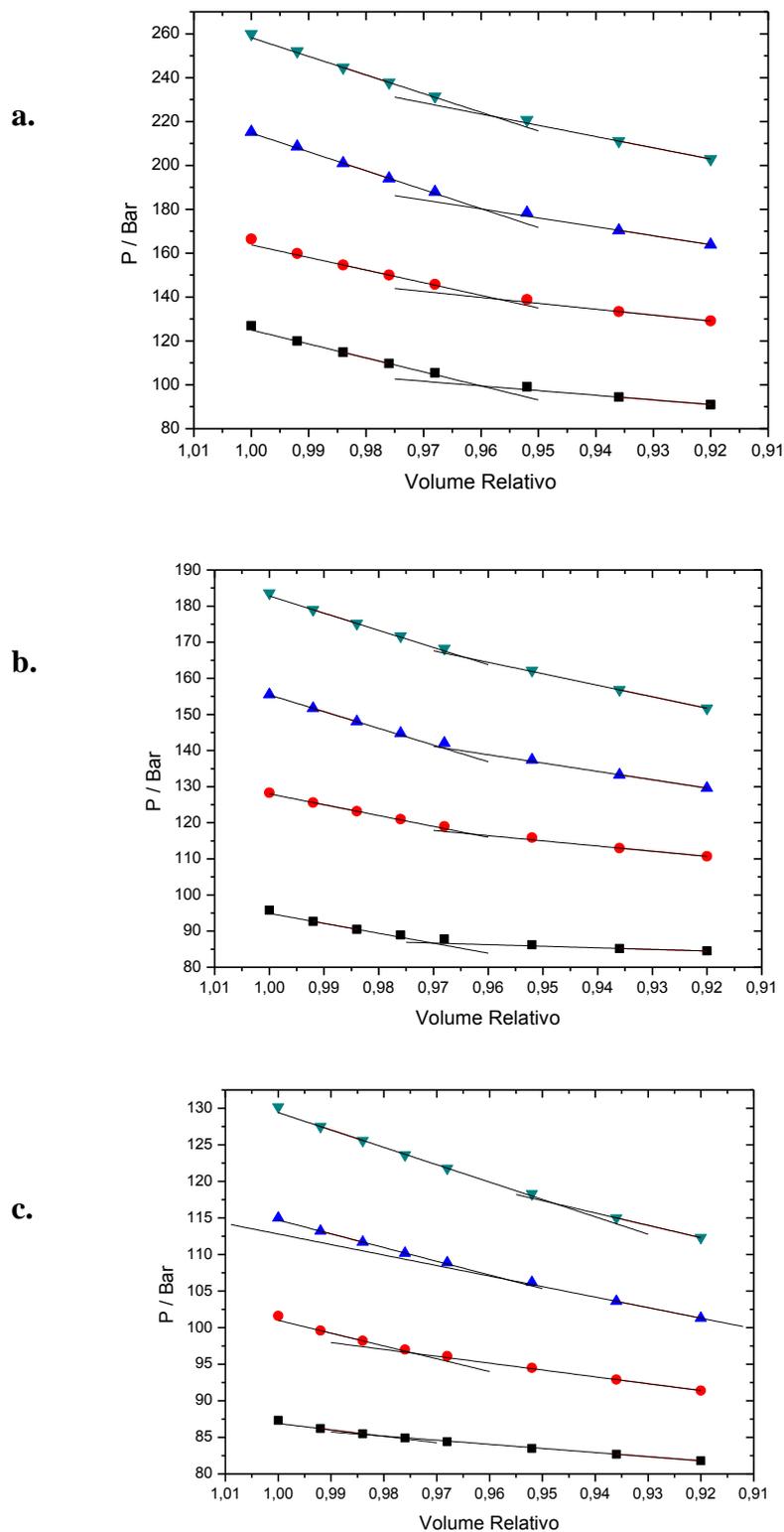


Figura 4.11. Gráficos Pressão vs Volume Relativo para as composições de CO₂ (m/m): a) 0,849; b) 0,930; c) 0,958; Temperaturas: (■) 40 °C; (●) 60 °C; (◆) 70 °C; (▼) 80°C; Para todas as composições estudadas foi mantida a razão Etanol/óleo em 3:1, molar. Sistema: Óleo de milho + Etanol + CO₂.

5. CONCLUSÕES

Os testes realizados com o equipamento montado mostraram que a metodologia desenvolvida foi capaz de reproduzir dados para o dióxido de carbono puro e em mistura com um componente líquido às condições ambientes (álcool etílico) fornecendo desvio padrão de 0,4 e 0,8 Bar respectivamente. Esses dados apresentaram-se satisfatórios quando comparados com outros testes de metodologia apresentados na literatura (MEHL, 2009 e FAVARETO, 2006).

Novos dados para equilíbrio de fases em altas pressões para os sistemas: óleo de víscera de peixe-CO₂, óleo de víscera de peixe + etanol + CO₂, óleo de milho + CO₂ e óleo de milho + etanol + CO₂ foram obtidos e se mostraram condizentes com os resultados presentes na literatura de equilíbrio de fases em altas pressões para triglicerídeos similares. Todos os sistemas se mostraram como sistemas pseudo-binários próximos à sistemas do tipo IV na classificação de Von Konynenburg e Scott.

Nos estudos observou-se a influência do etanol no formado do envelope de fase para sistemas de triglicerídeos e CO₂, mesmo assim, as transições de fase visualizadas foram todas de duas fases líquidas em equilíbrio para duas fases, sendo uma líquida e a outra vapor, com a redução da pressão.

A dificuldade para a determinação do envelope de fases para condições de temperatura e composição de dióxido de carbono encontradas na literatura foram notadas no desenvolvimento deste trabalho. O que, contrariamente ao que ocorre em trabalhos que utilizam a metodologia estática sintética volumétrica que fazem uso de equações de segundo grau na interpolação da pressão de transição em gráficos de pressão vs volume, a metodologia apresentada foi capaz de, para todos os pontos estudados, determinar um valor de pressão de transição. Mesmo com essa vantagem, o processamento dos dados é laborioso e depende de programas gráficos para padronização do procedimento.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A unidade experimental pode fornecer dados de densidade com razoável precisão caso seja utilizada uma bomba manual que opere com controle preciso de volume, o que pode ser encontrado no mercado.

Para a ampliação da faixa de pressão de trabalho, novas válvulas, com maiores pressões nominais devem ser adquiridas. As linhas de conexões devem ser substituídas por linhas que suportem maiores pressões, desde que a pressão final de projeto não exceda a pressão nominal de trabalho da célula, 300 Bar para temperaturas de até 150 °C.

Outras opções de detecção de transições de fases podem ser consideradas para ampliação da quantidade de sistemas em que o aparato experimental e a metodologia desenvolvida possam ser aplicados com certas modificações, por exemplo, detecção de fases sólidas por ultrassom ou difração de luz.

Modificações no controle de temperatura da célula que permitam estudos em temperaturas menores que a ambiente podem ajudar na confirmação da classificação dos dados de transição de fase segundo critério para os sistemas binários apresentados.

Estudos que mostrem a influência da ocorrência de múltiplas fases em etapas de separação/reação de sistemas de triglicerídeos, álcool e dióxido de carbono pressurizado podem mostrar de maneira prática a importância do levantamento de novos dados experimentais para estes sistemas.

7. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, O.A.S.; SILVA, F.R.; RAMOS, L.P.; LENZI, M.K.; NDIAYE, P.M.; CORAZZA, M.L.; Phase behaviour measurements for the system (carbon dioxide + biodiesel + ethanol) at high pressures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 47, p. 412–419, 2012.

ATOLINI, T.M., **Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano em Emulsões Base N-Parafina a Altas Temperaturas, Pressões e Concentrações de Metano**, 125 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2008.

BARATH, R. INOMATA, H., ADSCHIRI, T., ARAI, K. Phase equilibrium study for the separation and fractionation of fatty oil components using supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 81, p. 307-320, 1992.

BARATH, R., YAMANE, S., INOMATA, H., ADSCHIRI, T., ARAI, K. Phase Equilibria of Supercritical CO₂ - Fatty oil Component Binary Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 83, p. 183-192, 1993.

BORCH-JENSEN, C. MOLLERUP, J. Phase equilibria of carbon dioxide and tricaprilyn. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 10, p. 87-93, 1997.

BRUNNER, G. **Gas Extraction**, Prentice Hall inc. 1ª Ed. 1994.

DALMOLIN, I.A.L.; **Utilização de resíduo da agroindústria vinícola - emprego de tecnologia supercríticas**. 137 f. Teses (Doutorado em engenharia de alimentos), Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas-SP, 2013.

DARIVA, C. **Equilíbrio de Fases a Altas Pressões em sistemas com Polipropilenos: Dados Experimentais e Modelagem SAFT**. Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

DAY, C.Y; CHANG, C. J.; CHEN, C. Y. Phase equilibrium of ethanol + CO₂ and acetone + CO₂ at elevated pressures **J. Chem. Eng. Data**, v. 41, p. 839– 843, 1996.

DOHRN, R; FONSECA, T.M.S.; PEPER, S; Experimental methods for phase equilibria at high pressures. **Anual Rev. Chem. Biomol. Eng.**, v. 3, p. 346-367, 2012.

FAVARETO, R.; **EQUILÍBRIO DE FASES DE PROGESTERONA EM GASES COMPRIMIDOS**. 76 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2006.

FLORUSSE, L.J., FORNARI, T., BOTTINI, B., PETERS, C.J. Phase behavior of carbon dioxide—low-molecular weight triglycerides binary systems: measurements and thermodynamic modeling. **J. of Supercritical Fluids**, v. 31, p. 123–132, 2004.

HEGEL, P., MABE, G., ZABALOY, M., PEREDA, S. BRIGNOLE, E.A. Phase equilibria of near critical CO₂ + propane mixtures with fixed oils in the LV, LL and LLV region. **J. of Supercritical Fluids**, v. 37, p. 316–322, 2006.

HEGEL, P., MABE, G., ZABALOY, M., PEREDA, S. BRIGNOLE, E.A. Liquid-Liquid-Supercritical Fluid Equilibria for Systems Containing Carbon Dioxide, Propane, and Triglycerides. **J. Chem. Eng. Data**, v. 54, p. 2085–2089, 2009.

HONG, S., KIM, J., KIM, J., KANG, J.W., KANG, I. Phase equilibria of palm oil, palm kernel oil, and oleic acid + supercritical carbon dioxide and modeling using Peng–Robinson EOS. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, p. 859–865, 2010.

KIM, N. R., **Estudo do comportamento PVT de misturas de metano e fluidos de perfuração base éster**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, 2010.

LAKE, L; **Enhanced Oil Recovery**, Prattice Hall, 1^a Ed, 1996.

LOVFALL, B. T. **THE CLASSIFICATION OF PHASE BEHAVIOUR ACCORDING TO VAN KONNYNENBURG AND SCOTT**. 18 de Dezembro de 2008. Apresentação NTNU.

MATHIAS, P.M. COPEMAN, T.W., PRAUSNITZ, J.M. Phase Equilibria For Supercritical Extraction Of Lemon Flavors And Palm Oils With Carbon Dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 29, p. 545-554, 1986.

MEHL, A; NASCIMENTO, F. P; FALCÃO, P, W; PESSOA, F. L. P; CARDOZZO, L.; Vapor-Liquid Equilibrium of Carbon Dioxide + Ethanol: Experimental Measurements with Acoustic Method and Thermodynamic Modeling.; **J. Therm.**, v. 2011, p. 11, 2011.

MEHL, A. **Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO₂ supercrítico.** Tese de Doutorado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

MONTEIRO, E.N., **Estudo do Comportamento PVT de Misturas de Metano e Fluidos de Perfuração Base N-Parafina**, 96 p., Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, SP, 2007.

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

PERKO, T. KNEZ, Z. ŠKERGET, M. Phase Equilibria of Glycerol Tristearate and Glycerol Trioleate in Carbon Dioxide and Sulfur Hexafluoride. **J. Chem. Eng. Data.** ASAP. 2012.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER,. R.N. and AZEVEDO, E.G., **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria;**. Prentice Hall Inc. 1986.

VAN KONYNENBURG, P. H.; SCOTT, R. L.; Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. **Philos. Trans. R. Soc. London**, Ser. A, v. 298, p. 495–540, 1980.

SECUIANU, C; FEROIU, V; GEANA, D; Phase behavior for carbon dioxide + ethanol system: Experimental measurements and modeling with a cubic equation of state. **J. Chem. Eng. Data**, v. 47 (2), p. 109-116, 2008.

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

STOLD, J., BRUNNER, G. Phase equilibrium measurements in complex systems of fats, fat compounds and supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 146, p. 269-295. 1998.

WEBER, W., PETKOV, S., BRUNNER, G.; Vapour–liquid-equilibria and calculations using the Redlich–Kwong-Aspen-equation of state for tristearin, tripalmitin, and triolein in CO and propane. **Fluid Phase Equilibria**, v. 160, p. 695-706, 1999.

YOKOZEKIA, A. SHIFLETTB, M.B. The solubility of CO₂ and N₂O in olive oil. **Fluid Phase Equilibria**, v. 305, p. 127–131, 2007.

APÊNDICE

Listagem De Acessórios

Na Figura 3.1 são indicados os seguintes componentes: VAN: Válvulas agulha, total de duas. Válvulas utilizadas para controle de carga/descarga, VA1 e VA2, respectivamente, da bomba seringa. Marca HIP, Modelo 15-11AF2. VR1: Válvula de retenção que previne o retorno do fluido sendo analisado para o interior da bomba seringa. CP de 2 psi. Marca HOKE, 1/8 NPT. VGn: Válvula de esfera. Controle das linhas por bloqueio de passagem do fluido. VG1 e VG2, respectivamente, são responsáveis por controlar a entrada de gás na célula e exaustão/alívio de pressão. VG3 e VG4 são válvulas para garantir o bloqueio efetivo da transmissão de fluido de pressurização.

As válvulas utilizadas, HOKE 7155G2Y 414 Bar nominal, 1/8 NPT, possuem a característica de serem unidirecionais, ou seja, permitem a estanqueidade somente no sentido de contra fluxo, por essa razão, foram utilizadas duas válvulas em sentidos opostos, possibilitando a estanqueidade da linha de comunicação com a bomba manual.

BTn: Banhos termostáticos. BT1 e BT2 são respectivamente os banhos termostáticos para controle de temperatura da camisa da bomba seringa, que contém a fase gasosa para estudo, neste trabalho, dióxido de carbono, e controle de temperatura da cuba onde fica encaixada a célula de alta pressão. BT1 é um banho Julabo MP-12 com estabilidade de temperatura de $\pm 0,03$ °C e faixa de temperatura de trabalho de -28,0 °C até 150,0 °C. BT2 é também fabricado pela Julabo, modelo EH-13. Controle de temperatura de $\pm 0,03$ °C e faixa de trabalho de ambiente à 150,0°C.

TD: Transdutor de pressão, SMAR LD301 modelo M6 com range de operação de 0 a 400 Bar e precisão de 0,1% da escala, ligado a mostrador digital NOVUS N480i.

TI: Temopar tipo T. Com precisão de $\pm 1,0$ °C. Ligado à mostrador digital NOVUS N480i.

AM, JL e JF: respectivamente, agitador magnético, e as janelas de safira laterais e frontais, SWISS JEWEL, seguidamente, modelos W16.00 e W26.90.

BS: Bomba seringa ISCO, modelo 260D com capacidade de 260,00 ml operação de 0,68 à 517,1 Bar, e possibilidade de operação com temperaturas da camisa entre -1 e 70 °C e resolução de pressão de 6,895 kPa. BM: Bomba manual (calibração de manômetros por comparação), SALCAS, modelo 6000. Com manômetro de calibração rastreável e capacidade de operação de até 400 Bar.