

MODELAGEM DO EQUILÍBRIO DE FASES ENTRE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEO DE PEIXE COM DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO.

M. P. SILVA¹, A.L. GONÇALVES¹, J. V. M. LOPES², N. T. MACHADO²
M. E. ARAÚJO²

¹Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Química, Laboratório de
Simulação de Processos e Termodinâmica Aplicada
E-mail para contato:meaaraujo@gmail.com

RESUMO –As equações de estado são os modelos mais utilizados para o cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da capacidade de predição do equilíbrio de fases entre ésteres de ácidos graxos/CO₂ de óleo de peixe, das equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals (quadrática), Mathias-Klotz-Prausnitz e das equações de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson modificadas com as regras de mistura de Kwak-Mansoori. Os parâmetros de interação binária foram determinados empregando os programas Edeflash e PE. Ambas as equações apresentaram precisão na correlação dos dados experimentais demonstrando que as regras de mistura mostraram-se adequadas para a descrição do equilíbrio dos sistemas estudados.

1. INTRODUÇÃO

O processamento em escala industrial de produtos da pesca gera uma grande quantidade de óleo de peixe de descarte. A composição majoritária dos óleos de peixe são triglicerídeos os quais são formados por diferentes cadeias de ácidos graxos. Os mais importantes ácidos graxos poliinsaturados ($\omega 3$) de cadeia longa presentes nos óleos de peixe são o eicosapentanoico, C20:5 $\omega 3$ (EPA) e docosahexaenoico, C22:6 $\omega 3$, (DHA) por apresentarem características nutraceuticas para aplicações em alimentos funcionais, suplementos dietéticos e fármacos (Devi *et al.*, 2008).

A tecnologia com CO₂ supercrítico em colunas de multiestágios em contracorrente apresenta-se como um processo importante para o fracionamento desses subprodutos da indústria por ser conduzida em condições mais suaves, evitando a degradação térmica principalmente dos ácidos graxos insaturados. Os estudos experimentais descritos na literatura utilizam para aumentar a concentração de EPA e DHA, a corrente de alimentação na forma de ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe, principalmente como ésteres etílicos (FOEE) (Maschietti e Pedacchia, 2014, Gironi e Maschietti, 2006, Riha e Brunner, 1999, 2000). A simulação desses processos requer informações sobre o equilíbrio de fases dos compostos envolvidos.

As equações de estado são os modelos mais utilizados para o cálculo do equilíbrio de fases a altas pressões. Dados experimentais de ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe em CO₂

supercrítico são escassos. Bharath *et al.* (1989) mediram dados de equilíbrio líquido-vapor de cinco sistemas binários envolvendo ácidos graxos/CO₂ e ésteres de ácidos graxos/CO₂ de óleo de peixe, e correlacionaram os dados experimentais com a equação de Peng-Robinson com a regra de mistura quadrática de van der Waals com dois parâmetros de interação binária. Chang *et al.* (2005), apresentaram dados experimentais de equilíbrio para quatro misturas binárias de ésteres dentre eles os ésteres etílicos dos ácidos eicosapentanóico, eC20:5ω3 (EPAEE) e docosahexaenóico, C22:6ω3 (DHAEE) com CO₂ supercrítico. Os dados foram correlacionados com as equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong com as regras de mistura quadrática com dois parâmetros de interação, Panagiotopoulos-Reid e Adachi-Sugie com três parâmetros de interação.

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da capacidade de predição do equilíbrio de fases entre ésteres de ácidos graxos de óleo de peixe com CO₂ supercrítico, das equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) com as regras de mistura de van der Waals (quadrática) com dois parâmetros de interação binária e a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) com três e com dois parâmetros de interação binária e, das equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) modificadas com a regra de mistura com três parâmetros de interação de Kwak-Mansoori (KM1).

2. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

As equações de estado e as regras de mistura utilizadas para a modelagem termodinâmica dos sistemas binários, realizada com os programas PE (Pfohl *et al.*, 2000) e Edeflash (Araújo, *et al.*, 2006) estão apresentadas na Tabela 1. Os parâmetros a , b e d são determinados a partir das propriedades termofísicas das substâncias puras (T_c , P_c e ω), com as interações entre os componentes da mistura representadas pelos parâmetros de interação binária.

Para a determinação dos parâmetros de interação binária os programas utilizam o procedimento PT flash e o método matemático Simplex modificado de Nelder e Mead (1965) para a minimização da seguinte função objetivo (FO):

$$FO = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^e - x_i^c}{x_i^e} \right)^2 + \left(\frac{y_i^e - y_i^c}{y_i^e} \right)^2} \quad (1)$$

Para a correlação de dados foram utilizadas as propriedades críticas (P_c, T_c), e os fatores acêntricos (ω) publicadas pelos autores dos dados experimentais. Na Tabela 2 são apresentados os valores das propriedades termofísicas dos compostos puros utilizados neste trabalho. Na Tabela 3 estão descritas as fontes dos dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor dos sistemas binários da literatura correlacionados neste trabalho.

Tabela 1-Equações de estado e regras de mistura

EQUAÇÕES	
Soave-Redlich-Kwong (1972)	Peng-Robinson (1976)
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$
Regras de mistura	
van der Waals (quadrática)	$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$ $a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij})$ $b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$ $b_{ij} = \frac{(b_{ii} b_{jj})}{2} (1 - l_{ij})$
Mathias-Klotz-Prausnitz, (1991) (MKP) 3 parâmetros: k_{ij} , l_{ij} , λ_{ij} 2 parâmetros: k_{ij} , $l_{ij}=0$, λ_{ij}	$a = \sum_i \sum_j z_i z_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left(\sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} \lambda_{ij})^{\frac{1}{3}} \right)^3$ $k_{ij} = k_{ji} \text{ e } \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ $b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad b_m = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$
Soave-Redlich-Kwong (Modificada)	Peng-Robinson (Modificada)
$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b)}$	$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a + RTd - 2\sqrt{adRT}}{V(V+b) + b(V-b)}$
Kwak-Mansoori(1986), 3 parâmetros: k_{ij} , λ_{ij} , l_{ij}	$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b_{ij} = 0,5[b_i(1 - l_i) + b_j(1 - l_j)]$ $d_{ij} = 0,5(d_i^{1/3} + d_j^{1/3})^3 (1 - \lambda_{ij})$

Tabela 2 – Propriedades físicas das substâncias puras

Substâncias	CAS	M(g/mol)	Tb(K)	Tc (K)	Pc (bar)	ω
CO ₂	124-38-9	44	-	304,1	73,8	0,225
e18-0	111-61-5	312,53	594,3	761,8	16,17	0,887
e18-1 ω 9	111-62-6	310,5	631,4	782	12,10	0,992
e18-2 ω 6	544-35-4	308,5	630,8	783,7	12,64	1,082
m18-1 ω 9	112-62-9	296,5	700,7	875,31	11,22	1,0797
m18-2 ω 6	112-63-0	94,5	696,5	866,9	11,62	0,9835
EPAEE(e20-5 ω 3)	94-70-2	302,46	671,5	833,8	11,81	1,013
DHAEE(e22-6 ω 3)	73310-11-9	356,5	702,5	867,1	11,02	0,990

Tabela 3- Fonte dos dados experimentais de equilíbrio dos sistemas binários

Sistemas CO ₂ +	Faixa de T (K)	P (bar)	Pontos. Exp	Referências
e18-0	313,15 – 333,15	14,7 - 182,6	9 - 11	
e18-1ω9	313,15 – 333,15	11,4 - 186,2	9 - 16	
e-18-2ω6	313,15 – 333,15	19,7 – 169,7	8 - 13	Bharath
EPAEE (e20-5ω3)	313,15 – 333,15	20 - 200	7	<i>et al.</i> (1989)
DHAEE (e22-6ω3)	313,15 – 333,15	18,7 – 210,7	4 - 8	
m18-1ω9	313 - 333	28,6 – 180,3	12 - 13	
m18-2ω6	313 - 333	28,6 – 180,3	12 - 14	Chang
EPAEE (e20-5ω3)	313 - 333	28,6 – 207,9	13 - 14	<i>et al.</i> (2005)
DHAEE (e22-6ω3)	313 - 333	42,4 – 235,4	13 - 14	

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos parâmetros de interação binária, as FO e os valores dos erros médios absolutos (Δx e Δy) determinados pelo programa Edeflash, empregando as equações de SRK e PR modificadas com a regra de mistura Kwak-Mansoori (KM1). Na Tabela 5 estão apresentados os valores dos parâmetros de interação binária, as FO e os valores dos erros médios absolutos (Δx e Δy) determinados pelo programa PE, empregando as equações de SRK e PR combinadas com a regra de mistura de van der Waals quadrática com dois parâmetros de interação, com a regra de mistura Mathias-Klotz-Prausnitz com dois e três parâmetros.

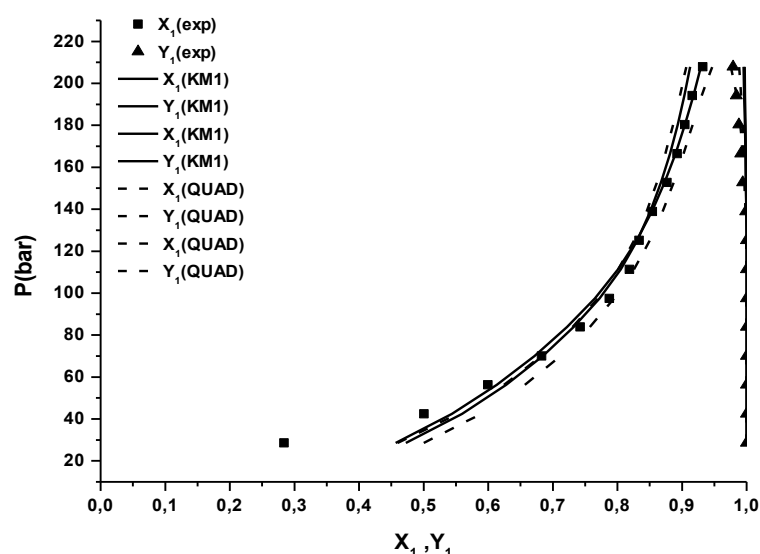


Figura 1 – Equilíbrio líquido-vapor para o sistema EPAEE/ CO₂ a 333 K.

Tabela 4 – Parâmetros de interação binária e os valores dos erros médios absolutos (Δx e Δy) para as equações SRK e PR modificadas com a regra de mistura KM1 utilizando o programa Edeflash

Sistemas CO_2 +	Soave-Redlich-Kwong KM1							Peng-Robinson KM1					
	T (K)	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	k_{ij}	l_{ij}	λ_{ij}	FO	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
e18-0	313,15	-0,19824	-0,38236	0,12124	1,77	1,90	0,05	-0,19624	-0,38236	0,12053	1,54	1,81	0,06
	323,15	-0,20373	-0,35168	0,12188	0,98	2,93	0,03	-0,20193	-0,36955	0,12086	0,79	3,02	0,03
	333,15	-0,21010	-0,34049	0,12271	1,68	2,27	0,05	-0,20770	-0,35931	0,12177	1,40	2,53	0,04
e18-2 ω 6	313,15	-0,09358	-0,33901	0,12521	28,15	38,4	0,35	-0,07798	-0,33901	0,12522	28,13	35,18	0,35
	323,15	-0,11028	-0,35015	0,12227	29,56	38,29	0,49	-0,33014	-0,51475	0,11039	3,71	4,50	0,36
	333,15	-0,34632	-0,50802	0,11101	5,06	5,10	0,17	-0,33999	-0,53677	0,11062	4,54	5,83	0,15
m18-1 ω 9	313	-0,32695	-0,49996	0,11294	9,79	2,47	0,24	-0,32254	-0,51060	0,11211	9,68	1,58	0,25
	333	-0,34219	-0,47199	0,11478	10,44	1,69	0,42	-0,33486	-0,46517	0,11466	10,64	1,01	0,45
m18-2 ω 6	313	-0,32486	-0,50991	0,11241	9,99	3,56	0,24	-0,31945	-0,51332	0,11200	9,71	2,08	0,25
	333	-0,34046	-0,47414	0,11460	10,50	1,91	0,42	-0,33463	-0,44201	0,11599	10,71	1,23	0,46
EPAEE (Chang <i>et al.</i>)	313	-0,28562	-0,35970	0,12098	12,37	2,74	0,42	-0,27398	-0,36306	0,12086	13,21	3,48	0,44
	333	-0,30823	-0,39340	0,11893	10,82	2,26	0,36	-0,29670	-0,38688	0,11945	11,56	2,76	0,39
EPAEE (Bharath <i>et al.</i>)	313,15	-0,30713	-0,53374	0,10953	2,86	4,25	0,45	-0,30574	-0,56913	-0,30574	2,98	4,55	0,52
	323,15	-0,31268	-0,52461	0,11087	2,00	4,04	0,09	-0,30975	-0,55378	-0,30975	1,70	3,66	0,12
	333,15	-0,31804	-0,50369	0,11124	1,07	3,04	0,10	-0,31311	-0,54604	0,10942	0,87	2,78	0,13
DHAEE (Chang <i>et al.</i>)	313	-0,34048	-0,42467	0,11735	9,77	1,36	0,42	-0,33229	-0,41176	0,11808	10,57	2,01	0,45
	333	-0,34139	-0,38778	0,11872	11,32	2,51	0,36	-0,32868	-0,37493	0,11954	11,13	2,03	0,37
DHAEE (Bharath <i>et al.</i>)	313,15	-0,31895	-0,35813	0,12114	7,80	3,37	0,51	-0,35977	-0,47222	0,11512	5,57	8,09	0,17
	323,15	-0,36513	-0,52203	0,11182	2,20	7,82	0,08	-0,35251	-0,61779	0,10662	1,51	4,73	0,19
	333,15	-0,36526	-0,58598	0,10641	0,83	4,62	0,10	-0,35908	-0,63045	0,10401	0,84	4,06	0,14

Tabela 5 – Erros médios absolutos determinados pelo programa PE, empregando as equações de estado SRK e PR, combinadas com as regras de mistura quadrática, MKP3 e MKP2

Sistemas CO_2 +	T (K)	Soave-Redlich-Kwong						Peng-Robinson					
		QUAD		MKP3		MKP2		QUAD		MKP3		MKP2	
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta y\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
e18-0	313,15	4,75	0,03	14,89	0,20	2,67	0,03	3,17	0,17	0,66	0,003	19,58	0,21
	323,15	4,27	0,13	2,99	0,13	5,22	0,14	3,81	0,14	3,22	0,14	6,59	0,17
	333,15	5,78	0,12	3,01	0,11	5,84	0,11	2,99	0,12	4,99	0,12	8,51	0,13
e18-1ω9	313,15	1,65	0,07	1,73	0,08	3,75	0,18	2,86	0,09	3,23	0,09	6,41	0,21
	323,15	5,20	0,19	9,06	0,33	8,23	0,32	1,98	0,19	3,74	0,21	6,76	0,22
	333,15	2,98	0,16	1,81	0,21	3,58	0,19	1,73	0,20	3,44	0,19	4,19	0,16
e18-2ω6	313,15	3,08	0,07	2,71	0,07	1,83	0,14	4,47	0,09	4,80	0,09	5,05	0,11
	323,15	1,69	0,16	5,30	0,19	5,35	0,19	5,61	0,21	5,52	0,21	6,36	0,21
	333,15	1,66	0,18	3,18	0,13	2,93	0,12	7,17	0,14	5,59	0,14	7,35	0,14
m18-1ω9	333	4,97	0,24	4,06	0,21	3,81	0,21	2,91	0,11	6,17	0,24	6,22	0,25
m18-2ω6	333	2,59	0,17	2,91	0,19	2,66	0,18	3,09	0,18	3,47	0,11	4,84	0,22
EPAEE(Chang <i>et al.</i>)	313	1,83	0,19	0,59	0,27	4,42	0,23	3,81	0,24	1,33	0,21	1,71	0,69
	333	2,95	0,22	1,86	0,08	2,46	0,05	3,66	0,09	2,99	0,12	2,54	0,09
	313,15	2,44	0,11	0,49	0,13	0,60	0,23	0,55	0,16	0,74	0,18	9,13	0,77
EPAEE(Bharath <i>et al.</i>)	323,15	1,02	0,05	0,44	0,03	0,85	0,04	0,76	0,02	0,77	0,03	0,59	0,02
	333,15	0,77	0,06	1,68	0,04	0,63	0,06	0,45	0,03	0,36	0,02	0,29	0,02
DHAEE (Chang <i>et al.</i>)	313	2,76	0,19	1,60	0,64	1,03	0,66	1,50	0,71	2,80	0,33	4,12	0,19
	333	1,62	0,17	2,48	0,13	4,35	0,16	1,64	0,39	1,31	0,19	1,69	0,23

A Figura 1 apresenta os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor de Chang *et. al.* (2005) para o sistema EPAEE/ CO₂ a 333 K comparados com os valores preditos pela equação de SRK com a regra de mistura quadrática com o programa PE e pela equação de SRK modificada com a regra de mistura Kwak-Mansoori (KM1) com o programa Edeflash.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores calculados dos desvios médios absolutos ($\Delta x\%$, $\Delta y\%$), para os sistemas EPAEE/ CO₂ e DHAEE/ CO₂ publicados por Chang *et. al.* (2005) e os valores determinados neste trabalho, com a equação de estado Soave-Redlich-Kwong com a regra de mistura quadrática, empregando o programa PE. Vale destacar que Chang *et. al.* (2005) utilizou a função objetivo soma dos erros absolutos de ambas as fases, enquanto que neste trabalho foi utilizada a função objetivo soma dos quadrados dos erros relativos de ambas as fases.

Tabela 5. –Comparação dos erros médios absolutos determinados pelo programa PE, empregando a equação de SRK, com a regra de mistura quadrática.

		Soave-Redlich-Kwong			
		Chang <i>et al.</i> (2005)		Este trabalho	
Sistemas CO ₂ +	T (K)	QUADRÁTICA			
		$\Delta x\%$	$\Delta y\%$	$\Delta x\%$	$\Delta y\%$
EPAEE	313	1,193	0,188	1,83	0,19
	333	4,076	0,117	2,95	0,22
DHAEE	313	3,113	0,087	2,76	0,19
	333	1,275	0,11	1,62	0,17

4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma revisão de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor da literatura de sistemas binários entre ésteres de ácidos graxos/CO₂ de óleo de peixe, e os correlacionou com as equações de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson com as regras de mistura de van der Waals (quadrática), com dois parâmetros de interação binária e a regra de mistura de Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) com três e com dois parâmetros de interação binária e, com as equações de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e Peng-Robinson (PR) modificadas com a regra de mistura com três parâmetros de interação de Kwak-Mansoori (KM1).

Os resultados mostraram que o uso das regras de mistura quadrática, MKP com dois parâmetros, MKP com três parâmetros e KM1 com três parâmetros de interação, descreveram quantitativamente os dados experimentais, não apresentando diferenças significativas em relação aos erros médios absolutos calculados.

5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, M. E.; AZEVEDO-JR., C. M.; SANTOS, J. L.; PENA, M. V.; MEIRELES, M. A. A. Programa Computacional para o Cálculo do Equilíbrio de Fases de Sistemas

- Multicomponentes empregando o Algoritmo Flash. *Proceedings of XXVII Iberian Latin American Congress on Computational Methods in Engineering*, CD-ROM, p. 1-19, setembro, 2006.
- BHARATH R., INOMATA H., ARAI K., SHOJI K., NOGUCHI Y. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Fatty Acid Ethyl Esters. *Fluid Phase Equilibria*, v. 50, p.315-327, 1989.
- CHANG, C. J.; LEE, M.; LI, B.; CHEN, P. Vapor-liquid equilibria and densities of CO₂ with four unsaturated fatty acid esters at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v.233, p.56-65, 2005.
- DEVI, P.; ZHANG, H.; DAMSTRUP, M.L.; GUO, Z.; ZHANG, L.; LUE, B.M.; XU, X. Enzymatic synthesis of designer lipids. *OCL*, v. 15, n. 3, p. 189-195, 2008.
- GIRONI, F.; MASCHIETTI, M. Separation of fish oils ethyl esters by means of supercritical carbon dioxide: Thermodynamic analysis and process modeling. *Chemical Engineering Science*, v.61, p.5114-5126, 2006.
- KWAK, T. Y., MANSOORI, G. A. Van der Waals Mixing Rules for Cubic Equations of State. Applications for Supercritical Fluid Extraction Modeling. *Chemical Engineering Science*, v. 41, p. 1303, 1986.
- MASCHIETTI, M.; PEDACCHIA, A. Supercritical carbon dioxide separation of fish oil ethyl esters by means of a continuous countercurrent process with an internal reflux. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.86, p.76-84, 2014.
- MATHIAS, P.M.; KLOTZ, H.C.; PRAUSNITZ, J.M. Equation-of-State Mixing Rules for Multicomponent Mixtures: The Problem of Invariance. *Fluid Phase Equilibria*, v. 67, p. 31, 1991.
- NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*, v. 7, pp. 308-313, 1965.
- PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemical Fundamental*, v.15, p.59-64, 1976.
- PFOHL, O.; PETKOV, S.; BRUNER, G. *PE 200: A Powerful Tool to Correlate Phase Equilibria*; Herbert Utz: Munich, 2000; ISBN 3-89675-751-2.
- RIHA, V.; BRUNNER, G. Phase equilibrium of fish ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.15, p.33-50, 1999.
- RIHA, V.; BRUNNER, G. Separation of fish oil ethyl esters with supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.17, p.55-64, 2000.
- SOAVE, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science*, v.27, p. 1192-1203, 1972.